REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSENGNEMENT SUPERIEUR ET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Thèse présentée par :

Mr. BENALI Mohamed Amine

Pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat 3^{éme} cycle en : Electronique

Spécialité : MATERIAUX AVANCES POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

Intitulé de la thèse :

Etude comparative entre mesures expérimentales et calculs théoriques de paramètres optiques et électriques de films composites d'oxydes semi-conducteurs pour une application photovoltaïque.

Présenté devant le jury :

Président	**Pr TIZI Schahrazed (UDL)**
Directeur de thèse	**Pr TABET-DERRAZ Hind (UDL)**
Examinateur	**Dr NOUAR Souad (UDL)**
Examinateur	**Pr ARBOUCHE Omar (Université de Saida)**
Examinateur	**Pr BENTOUAF Ali (Université de Saida)**
Invité	**Dr CHEKROUN Mohamed Zoheir (UDL)**

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

En préambule de ce mémoire, je tiens tout d'abord à remercier DIEU le Tout Clément de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce mémoire présente les travaux de recherche menés à la Faculté de Génie Electrique de l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes au sein du laboratoire d'élaboration et caractérisation des matériaux (LECM).

Une thèse, bien qu'elle soit un travail personnel, est une expérience humaine qui s'enrichit par des multiples échanges collectifs. En effet, ce travail de thèse ne serait jamais arrivé à terme sans l'aide précieuse des personnes que je tiens à remercier très chaleureusement.

C'est pour moi un devoir agréable de témoigner ma profonde reconnaissance tout d'abord mes premiers remerciements vont en premier lieu à ma directrice de thèse, Mme Tabet-Derraz Hind de m'avoir fourni un sujet de travail intéressant et passionnant. Merci pour votre confiance en moi, votre clairvoyance et votre grande rigueur scientifique. Votre encadrement et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail, tout comme la grande liberté dont j'ai pu bénéficier durant ces années. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés tout au long de la réalisation de cette présente thèse, sans vos encouragements,votre expérience du terrain, vos connaissances scientifiques ainsi que vos précieuses directives, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements vont également à Monsieur BRUNO Gallas, Professeur à Institut des nanosciences de Paris (INSP-UMR 7588) _4 Place Jussieu , pour son hospitalité lors de mon séjour à Paris, merci pour sa générosité et sa précieuse aide et conseils, ainsi que sa confiance totale en ma personne en m'ouvrant les portes de son laboratoire à plein temps et sans aucune restriction pendant les 15 jours de mon stage. Je remercie aussi toute l'équipe de laboratoire Nanostructures et optique NANOPT, plus précisément le Professeur SERGE Berthier. Ce stage m'était d'une grande importance dans mon sujet de thèse, puisque j'ai pu -pour la

première fois- découvrir de près le banc de caractérisation par d'ellipsométrie et Spectrophotométrie et de faire toutes les caractérisations et mesures nécessaires sur plusieurs séries d'échantillons. Qu'il trouve ici l'expression de mon grand respect et toute ma reconnaissance.

Mes sincères remerciements sont adressés à Mme TIZI Schahrazed, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté de génie électrique de Sidi Bel Abbes, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur AMERI Mohamed, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences exactes de Sidi Bel Abbes, pour sa gentillesse et ses qualités scientifiques et humaines, pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail à travers ses conseils et son soutien, et avec qui j'ai eu l'honneur d'interagir durant cette thèse. Merci également pour les mesures.

Je désire également remercier Monsieur ARBOUCHE Omar, Professeur de l'enseignement supérieur à l'université de Saida, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au Dr. BENTOUAF Ali, à l'Université de Saida, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Mes remerciements s'adressent également au Dr NOUAR Souad à et Maître de Conférences (A) à l'Université de Djillali Liabes, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Je tiens à remercier monsieur CHEKROUN Mohamed Zoheir de l'université de Djillali Liabes, d'avoir accepté mon invitation. Sa présence apportera certainement d'autres horizons à mes travaux et recherches.

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du Laboratoire d'élaboration et caractérisation des matériaux (LECM) notamment: BOURGIG Amine, HAMRI Yazid, AMROUN Nhadir, SALIM Karim, MAKHLOUF Oussama.

Un grand merci à mes amis : YAHIAOUI Ihab Eddine, NEFFAH Aboubakar, BELMEHDI Meriem Zineb pour leur soutien moral. Durant toutes ces années, ils étaient présents à mes côtés, subissant mes périodes de découragement avec une grande gentillesse. Il n'y a pas de mots pour les remercier pour tout ce qu'ils ont fait.

Je souhaite profiter de cette page pour exprimer ma gratitude et ma sympathie à Monsieur BEKKAR DJELOUL SAYAH Zakaria qui m'a accueillie pendant mon séjour à Paris.

Je remercie aussi beaucoup Monsieur ABDELI Mahi-Eddine et sa femme pour leur gentillesse et leurs grandes qualités humaines et qui ont tout fait pour rendre mon séjour très agréable et inoubliable.

Je n'oublierais pas les personnes qui au hasard du parcours ont ouvert pour moi certaines portes, parmi elles le Pr HAMDADOU Necereddine, Dr CHAKROUN Zohir, AMERI Brahim, Dr SAHRAOUI Toufik, Pr HAMZAOUI Sâad du Laboratoire Microscopie Electronique et Science des Matériaux, qui m'a inspiré dans domaine des matériaux.

Finalement à ma famille qui pendant toute ma vie a été à mes côtés pour m'encourager à atteindre mes objectifs académiques et personnels.

Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

A mon père et ma mère pour leurs affections et amours,
A mes sœurs et mon frère pour leurs encouragements et leurs soutiens,
A mon neveu Abderahim,
A ma nièce Marwa,
A Toute ma famille,
A tous mes amis,
A tous mes enseignants,
A tous ceux qui me sont chers.

Abstract:

As part of this thesis, we developed thin films of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ and ZnO-Na on glass substrates. These were chemically developed using spray pyrolysis techniques for photovoltaic and optoelectronic applications. In the first part of this work, an effort was developed to set up the experiment. A series of films were prepared in order to optimize the technique and to prepare adapted films dedicated to the structural, morphological and optical studies. In the second part the optical results were used for the prediction with the models of the effective mediums. The dielectric constants of our materials are efficiently deduced using the efficient medium theories of Maxwell-Garnett, Bruggman, Looyenga and Kim; they are compared to the experimental spectra. The third part of our work consists in the implementation of a simulation model based on the transfer matrix (Abélès matrix). We used itto predict stacks having high transmittances. The study of the effect of the thickness and the angle of incidence (according to the two polarizations s and p) and the type of glass allowedus to further validate our calculation model. The results obtained are very promising and therefore this computational method can be used for the modeling of thin-film devices intended for optical and optoelectronic applications in the visible region.

Keywords: Structural study, Optoelectronics, Photovoltaic, Spray Pyrolysis.

Résumé :

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé des couches minces de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ et ZnO-Na sur des substrats de verre. Celles-ci ont été développées chimiquement en utilisant la technique de spray pyrolyse pour des applications photovoltaïque et optoélectroniques. Dans la première partie de ce travail, un effort a été développé afin de mettre en place l'expérimentation. Une série de films ont été préparés afin d'optimiser la technique et de préparer des films adaptés à l'étude structurale, morphologique et optique. Dans la deuxième partie les résultats optiques ont été utilisés pour la prédiction avec les modèles des milieux effectifs. Les constantes diélectriques de nos matériaux sont déduites efficacement enutilisant les théories du milieu efficace de Maxwell-Garnett, Bruggman, Looyenga et Kim, elles sont comparées aux spectres expérimentaux. La troisième partie de notre travail consiste à la mise en en œuvre d'un modèle de simulation qui repose sur la matrice de transfère (matrice d'Abélès) que nous avons utilisé pour prédire des empilements ayant des transmittances élevées. L'étude de l'effet de l'épaisseur et de l'angle d'incidence (selon les deux polarisations s et p) et le type de verre nous ont permis de valider d'avantage notre

modèle de calcul. Les résultats obtenus sont très prometteux et par conséquent on peut utiliser cette méthode de calcul pour la modélisation des dispositifs en couches minces destinés à des applications optiques et optoélectroniques dans la région du visible.

Mots clés: Etude structurale, Optoélectronique, Photovoltaïque, Spray Pyrolysis.

الملخص:

كجزء من هذه الأطروحة، قمنا بتطوير أغشية رقيقة من (SnO2)x(ZnO)1-x و ZnO-Na **على ركائز زجاجية** ، تم تطويرها كيميائيًا باستخدام تقنيات الانحلال الحراري بالرش للتطبيقات الكهروضوئية والإلكترونية الضوئية. في الجزء الأول من هذا العمل، تم تطوير الجهد لإعداد التجربة . سلسلة من الأغشية تم إعدادها من أجل تحسين التقنية وإعداد أغشية ملائمة مخصصة للدراسة الهيكلية والمرفولوجية والبصرية .في الجزء الثاني،استخدمت النتائج البصرية للتنبؤ بنماذج الوسائط الفعالة. الثوابت العازلة لموادنا تم استنتاجها و بكفاءة باستخدام نظريات الوسط الفعال لماكسويل-غارنيت ، وبروغمان ، ولورينجا ، وكيم ؛ ومن ثم مقارنتها مع الأطياف التجريبية. بالنسبة للجزء الثالث من عملنا، فيتمثل في تنفيذ نموذج محاكاة يعتمد على مصفوفة النقل)مصفوفة Abélès(التي استخدمناها للتنبؤ بالطبقات ذات نفاذية عالية. سمحت لنا دراسة تأثير السُمك وزاوية السقوط)وفقًا للاستقطابين S و P (ونوع الزجاج بمزيد من التحقق من صحة نموذج الحساب الخاص بنا. النتائج التي تم الحصول عليها واعدة للغاية ، وبالتالي يمكن استخدام هذه الطريقة الحسابية لنمذجة أجهزة الأغشية الرقيقة المخصصة للتطبيقات الضوئية والإلكترونية الضوئية في المنطقة المرئية.

الكلمات المفتاحية :
الدراسة الإنشائية ، الإلكترونيات الضوئية ، الخلايا الكهروضوئية ، الانحلال الحراري

Table des Matières

Introduction Générale 2

Chapitre I : Outils & Méthodologies 5

I.1 Introduction 6

I.2 Modèles et Lois de Mélange pour les Composite et composés 6

I.2.1 Introduction 6

I.2.2 Phénomène de Polarisation 7

I.2.2.1 La polarisation électronique 8

I.2.2.2 Polarisation atomique (ou ionique) 8

I.2.2.3 Polarisation dipolaire (d'orientation) 8

I.2.2.4 Polarisation interfaciale 8

I.2.3 Lois de mélanges 9

I.2.3.1 Théories du champ électrique local 9

I.2.3.2 Le champ de Lorentz 10

I.2.4 Permittivité effective 12

I.2.5 Théories des milieux effectifs 16

I.2.5.1 La théorie de Maxwell Garnett 16

I.2.5.2 La théorie de Bruggeman 17

I.2.5.3 Le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales orientées. 18

I.2.5.4 Le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées 19

I.2.5.5 Particules sphériques enrobées 19

I.2.5.6 Particules ellipsoïdales orientées 20

I.2.5.7 Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées 21

I.2.6 Exemples des lois de mélanges 21

I.2.6.1 Lois de Looyenga 21

I.2.6.2 Lois deBöttcher 21

I.2.6.3 Loi de Kim 22

I.2.6.4 Lois de Lichtenecker 22

I.3 Méthodes numériques pour la simulation Optiques des multicouches 22

I.3.1 Rappel théorique 22

I.3.2 Calcul des spectres de réflectance et transmittance pour des couches minces 23
I.3.2.1 Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie 23
I.3.3 Le code de calcul Wien2k 26
I.3.3.1 Detail de calcul 26
I.3.4 Représentation de l'application M I Physics 28
I.4 Bibliographies 30
Chapitre II : Les techniques de dépôt 33
II.1 Introduction 34
II.2 Les techniques de dépôt par voie physique 35
II.2.1 Epitaxie par jet moléculaire (EJT ou MBE) 35
II.2.2 La Pulvérisation cathodique 36
II.2.3 Ablation laser 37
II.2.4 Evaporation sous vide 38
II.3 Les techniques de dépôt par voie chimique 39
II.3.1 Sol-Gel 39
II.3.1.1 Préparation de film mince 40
II.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 41
II.3.3 La technique SILAR 42
II.4 Conclusion 43
II.5 Bibliographies 44
Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches minces 48
III.1 Techniques de caractérisations utilisées 49
III.2 Diffraction des rayons X (DRX) 50
III.2.1 Principe de fonctionnement du diffractomètre 50
III.2.2 Loi de Bragg 51
III.2.3 Paramètre de maille 52
III.2.4 Taille des cristallites 52
III.3 Technique de caractérisation optique 53
III.4 Détermination de l'épaisseur 55
III.4.1 La profilomètrie (mesure mécanique) 55
III.5 Technique de caractérisation morphologique (MEB) 56
III.6 Microscope à force atomique (AFM) 58
III.6.1 Les modes d'opération en AFM: 59

III.6.1.1 Mode contact 59
III.6.1.2 Mode contact intermittent ou tapping 59
III.6.1.3 Mode non-contact 59
III.7 Conclusion 60
III.8 Bibliographies 61
Chapitre IV : La partie expérimentale 63
IV.1 Introduction 64
IV.2 Technique de dépôt par pulvérisation chimique Spray Pyrolyse 64
IV.2.1 Principe et dispositif du procédé spray pyrolyses 65
IV.2.2 Eléments du montage 66
IV.3 Les étapes de départ 67
IV.3.1 Précurseurs 68
IV.3.2 Solvant 68
IV.3.3 Température 68
IV.3.4 Décomposition du précurseur 68
IV.4 Préparation des solutions 69
IV.4.1 Préparation des solutions de précurseurs (SnO_2-ZnO) 69
IV.4.2 Préparation des solutions de précurseurs (ZnO-Na) 70
IV.5 Choix du substrat de dépôt 71
IV.5.1 Préparation du substrat 71
IV.6 Dépôt des couches minces 71
IV.7 Bibliographies 73
Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS 74
V.1 Propriétés structurales $(SnO_2)_x(ZnO)_{x-1}$ 75
V.1.1 La taille des grains 76
V.1.2 Propriétés structurales ZnO dopé Na 77
V.2 Propriétés optiques 80
V.2.1 Transmission et réflexion dans l'UV-Visible 80
V.2.2 Le gap optique 82
V.2.3 L'indice de réfraction et coefficient d'extinction 83
V.2.4 Propriétés optiques ZnO dopé Na 84
V.3 Propriétés morphologiques 87
V.4 Résultats de modulation - comparaison avec les résultats expérimentaux 90

V.5 Résultats et discussion –ab inition 97
V.6 Détermination des spectres de transmittance et de réflectance des couches minces pour différentes paramètres et comparaison avec l'expérimental 98
V.6.1 Effet du verre 99
V.6.2 Effet de l'épaisseur de la couche mince 100
V.6.3 Effet de l'angle incident 101
V.6.4 Effet de la polarisation 102
V.6.5 Comparaison avec expérimental 103
V.7 Conclusion 104
Conclusion Général 106

Introduction Générale

Introduction Générale :

Ces dernières années, des efforts importants ont été réalisés dans le domaine dudéveloppement des oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces, motivés par leurs propriétés structurelles, électriques et optiques particulières. Le dioxyde d'étain (SnO2) et le l'oxyde de zinc (ZnO) sont les oxydes transparents conducteurs (TCO) les plus couramment utilisés dans la technologie et on peut les trouves sous forme d'un matériau composite ou composé. En effet, leurs propriétés physiques remarquables sous forme de couches minces ont accru leur intérêt scientifique et industriel au cours des dernières décennies, plus particulièrement son caractère semi-conducteur et sa bonne transparenceoptique dans le domaine du visible qui dépasse les80 %. Ces propriétés font également de ces matériaux des candidats idéaux pour diverses applications pratiques telles que les capteurs de gaz, le photovoltaïque et la photocatalyse.

Plusieurs méthodes de dépôt sont couramment utilisées pour préparer des couches minces de SnO2-ZnO. Les méthodes de déposition par voie physique comme Sputring, Ablation laser pulvérisation cathodique et par voie chimique comme spray pyrolyse, électrodéposition, sol-gel. Parmi les méthodes d'élaboration des couches minces, notre choix s'est porté, dans le cadre de ce travail de thèse, sur la méthode de spray pyrolysis à cause des nombreux avantages offerts par cette méthode:simplicité, moindre coût, bonne homogénéité des couchesmincesfabriqués.

Le succès des composites tient à la possibilité d'obtenir des propriétés très différentes selon les caractéristiques des phases constituantes, dans notre cas le (SnO_2) et (ZnO). Les propriétés effectives des composites sont déterminées non seulement par les propriétés physiques de leurs constituants, mais par d'autres paramètres tel que la géométrie des particules de système hétérogène, la forme des inclusions, la répartition au sein de la matrice les fractions volumiques (concentrations) et leurs orientations par rapport aux charges extérieures, ces facteurs déterminentla fonction des propriétés effectives du matériau.

Pour fabriquer des matériaux composites à base des oxydes, une analyse de leurs comportements est nécessaire.

La possibilité de traiter de telles hétérostructures avec des paramètres effectifs et l'effet de l'inhomogénéité sur le comportement du champ électrique est essentielle dans certaines applications, telles que la télédétection, les applications industrielles et médicales des micro-ondes et la science des matériaux. La permittivité effective des hétérostructures, représente la

réponse du matériau diélectrique à une excitation du champ électrique, et décrivant ainsi les relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques des composites. Elle estdécrite par de nombreuses formules analytiques et théories, appelées « lois de mélange ». Les premières lois ont été proposées il y déjà plus de 150 ans ; il s'agit des célèbres formules de Claussius-Mossotti, de Maxwell Garnett et de Bruggeman en 1934. Cependant, les travaux surles lois de mélange se poursuivent encore, ce dont témoigne l'abondance de la bibliographie consacrée à ce sujet et la multitude de modèles proposés dans la littérature, notamment ceux basés sur la théorie des milieux effectifs EMT, à titre d'exemple on peut citer les travaux de Birchak (1974), de Wakino (1994), de Bottreau (1998), de Stölzle (1999), de Kim (2006) et récemment ceux de He (2014) qui a utilisé une version modifiée de la loi de Lichtenecker, ainsi, les lois de Looyonga et Kim semblent représentatives des résultats expérimentaux pour la série de nos couches $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ et ZnO dopé Na a différentes concentrations. Pour concevoir des nouveaux dispositifs optiques cela nécessite l'ajout de plusieurs couches minces pour améliorer la transmittance dans le domaine des cellules solaires ou encore des couches antireflets et les filtres.

Parallèlement à cette importante évolution technologique, les outils de simulation numérique évoluent en permanence pour mieux traiter la complexité des matériaux. Une discussion sur les outils de simulation ne peut se faire sans mentionner un intérêt particulier pour lesméthodes dites ab-initio.Cet intérêt est motivé par la particularité de ne pas s'appuyer sur des paramètres accordables de propriétés connues expérimentalement, mais uniquement sur des propriétés fondamentales des éléments (masse, nombre de charge, structure atomique, etc.).Ce calcul nous a servi pour l'obtention des paramètres optiques de nos échantillons, qui une fois analysé et corrigé, nous fournira les données de base pour une modélisation numérique.

Le but de la modélisation de la transmittance et la réflectance d'un empilement multicouche par la méthode d'Abelèsest double. D'une part, il permet la compréhension théorique des couches modélisés et comprendre le comportement local de ces systèmes, d'autre part, pour prédirele comportement des matériaux dans des conditions spécifiques (angle incident, épaisseur).. Depuis le début des années 1990, l'informatique (langages de programmation, processeurs, clusters de calcul, etc.), et les simulations numériques sont bien avancées. Il devient un outil majeur dans la recherche scientifique actuelle, notamment en couches minces.La modélisation, qui décrit le comportement optique des empilements ne remplace certes pas les méthodes expérimentales, mais fournit des outils complémentaires pour comprendre et améliorez nos dispositifs et prédire des propriétés optiques spécifiques.

Dans ce contexte, la thèse est orientée selon trois axes.

Dans le premier axe nous détaillons l'élaboration et la caractérisation des couches minces à base d'oxydes réalisées par de la méthode de spray pyrolysis, où notre étude a montré que l'ajout de ZnO sur le SnO2 permet d'ajuster les paramètres structurales, optiques et morphologiques afin d'obtenir des couches transparentes fiables.

Dans le deuxième axe, l'utilisation des lois de mélanges usuelles améliorées donc, plus adaptées pour la prédiction de la valeur et/ou l'évolution de la constante diélectrique dans un matériau composite, en fonction de la concentration des différentes inclusions dans la matrice à l'aide des modèles comme Maxwell-Garnett, Bruggeman, Looyenga et Kim.

La validation du modèle proposé est faite en utilisant des résultats expérimentaux extraits de nos expériences.

Dans le troisième axe nous proposons le formalisme d'Abelès qui permettre la description de la propagation d'une onde électromagnétique dans un empilement des couches minces.

Inspiré par la possibilité d'optimiser, de concevoir et de proposer des empilements multicouches aux performances élevées et aux propriétés optiques bien définies selon leur domaine d'application. Nous nous intéressons particulièrement à l'étude des propriétés optiques des systèmes multicouches pour une meilleure compréhension des applications dece système.

Chapitre I

Outils & Méthodologies

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes numériques nécessaires à notre étude optique sur les composites et les composés. On focalisera en premier temps sur les modèles des lois de mélanges et le fondement théorique pour la détermination des constantes optiques d'un milieu hétérogène. Après nous présenterons un outil qui permette de concevoir et de comprendre le fonctionnement des empilements multicouches dans le domaine UV-Visible, qui est basé sur une méthode matricielle introduit par Abelès. Enfin, nous présenterons le code de calcule WIEN2K que nous avons utilisé pour avoir les indicesoptiques de nosmatériaux en massif.

I.2 Modèles et Lois de Mélange pour les Composite et composés

I.2.1 Introduction

L'étude du transport d'une onde électromagnétique dans les systèmes hétérogènes est devenue une thématique majeure depuis plusieurs décennies dans le but de concevoir des matériaux une fonctionnalité spécifique.

La propagation d'une onde électromagnétique dans une hétéro-structure est généralement compliquée à décrire théoriquement, ceci est dû à la nature des fluctuations spatiales locales associées aux inhomogénéités.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire le comportement macroscopique des matériaux composites et composés. Dans la plupart de ces modèles,l'étude des propriétés de polarisation a été basée sur une approche quasi-statique, c'est-à-dire caractérisée par l'interaction d'un champ de grande longueur d'onde avec le matériau composite. Cependant dans le cadre d'une description grande longueur d'onde, où l'on évacue les petites échelles, la notion de milieu effectif prend tout son sens et permet de décrire la réponsediélectrique de l'hétéro-structure par une moyenne définie sur un volume représentatifdu matériau.

Visant à exprimer la permittivité d'un mélange hétérogène en fonction des permittivités et des fractions volumiques des constituants. Cependant, ces lois ne prennent pas en compte la physique des interactions entre inclusions, ainsi que celle associée aux interactions inclusion/matrice, et ne contiennent généralement que très peu d'information sur la structure du matériau.

De nombreux travaux ont été réalisés dans le cadre des lois des mélanges visant à exprimer la fonction diélectrique effective d'un milieu hétérogène en fonction des permittivités et des fractions volumiques des constituants.

On a les lois de Maxwell-Garnett (MG) [1]ou de Bruggemann (BG) [2] ont été proposées pour trouver un support théorique en termes de premiers principes manquant dans des lois de mélange. D'autres méthodes sont apparues en parallèle : Looyenga, Böttcher, Kim et Lichtenecker.

Les théories du milieu effectif (EMT), ont été développées à partir de l'électrodynamique basée sur les notions de champ local et moyen [3, 4] Apparaissant superficiellement différentes, elles sont souvent mathématiquement équivalentes..

L'objectif de ce qui suit est de rappeler les concepts de base essentiels à l'analyse des propriétés de matériaux composites et composés. Nous présentons en premier lieu, le principe de polarisation électrique qui sous-entend le principe de base de l'étude suivante: la fonction diélectrique. En seconde partie, nous donnerons quelques théories des milieux effectifs utilisées plus tard comme moyens de comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus.

I.2.2 Phénomènes de Polarisation

La connaissance de l'origine des différentes contributions à la polarisation dans le matériau est fondamentale pour la compréhension des propriétés électriques.

Les phénomènes de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu possédantles propriétés électriques (caractérisées par la permittivité ε) et magnétiques (caractérisées par la perméabilité μ) peuvent être étudiés dans le cadre de l'électrodynamique classique. Selon la théorie de la réponse linéaire, lorsqu'un matériau donné est soumis à un champ électrique, l'induction électrique résultante est reliée à ce champ par une relation linéaire proportionnelle à ε, de façon analogue, s'il est soumis à un champ magnétique, l'induction magnétique résultante est reliée à ce champ par une relation linéaire proportionnelle à μ. Généralement, ces deux grandeurs sont des complexes, dont la partie réelle caractérise la capacité du matériau à stocker l'énergie, et la partie imaginaire caractérise la dissipation de cette énergie.

La polarisation est définie comme la réponse du matériau à l'application d'un champ extérieur. Cette réponse est caractérisée par une redistribution des charges et une réorientation des dipôles internes. Il existe plusieurs types de polarisations (Figure I.1). [5-7]

I.2.2.1. La polarisation électronique :

Elle existe dans tous les matériaux diélectriques sans exception. Elle est due à l'oscillation du barycentre du nuage des charges électroniques par rapport au noyau de l'atome sous l'influence du champ électrique. Du fait de la faible masse des électrons, ces oscillations ont lieu à des fréquences très élevées, supérieures à [1015 −1016 Hz] (correspondant à deslongueurs d'onde comprise entre 0.3 et 0.03 μ m).

I.2.2.2. Polarisation atomique (ou ionique):

Résulte du mouvement des atomes liés par des liaisons ioniques. L'inertie correspondante se manifestera pour des fréquences bien inférieures aux fréquences optiques. Typiquement, Cette polarisabilité sera effective pour des fréquences de l'ordre de 10^{13} Hz (30 μ m) soit dans le domaine de l'infrarouge.

I.2.2.3. Polarisation dipolaire (d'orientation):

Elle concerne les molécules possédant un moment dipolaire permanent, la structurede ces molécules étant asymétrique : le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives (la molécule est un dipôle électrique). Les temps de réponse seront très divers, selon la force des interactions entre les molécules devant se réorienter. Ce type de polarisation s'observe dans ledomaine des ondes radio.

I.2.2.4. Polarisation interfaciale :

Est due à l'accumulation de charges libres aux interfaces entre des milieux différents. Ce type de polarisation s'observe aux très basses fréquences en dessous de 10^8 Hz,il est important dans les systèmes ayant une forte densité d'interfaces.

La Fig. I.1, résume les différents types de polarisations exposés ci-dessus en fonction de leur domaine de fréquence relevant. Tous les phénomènes dans les matériaux soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structuredu matériau. Si le matériau est soumis à un champ de fréquences variables, ces polarisations apparaissent dans des domaines spacieux bien séparés. A basse fréquence, toutes les charges suivent les variations du champ. Lorsqu'on augmente la fréquence, les charges les plus liées ne peuvent plus suivre ces variations. Il apparaît donc un retard et des pertes d'énergie représentées par la partie imaginaire de la permittivité.

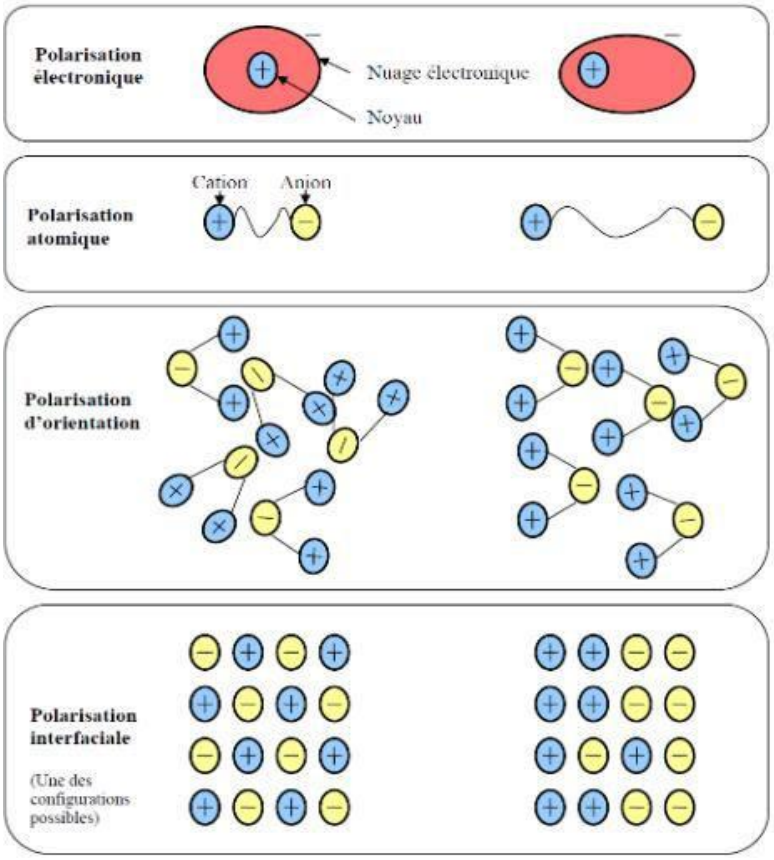


Figure I.1 Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation [7]

I.2.3. Lois de mélanges

I.2.3.1. Théories du champ électrique local :

L'approche théorique du problème de la permittivité diélectrique des mélanges nécessite le calcul de la polarisabilité et des moments dipolaires des inclusions composant le mélange. Ceci conduit au calcul du champ local au niveau de chaque inclusion.

Nous le savons à présent, un champ local $\vec{E_l}$ est le champ régnant à l'emplacement d'un dipôle i donné. Ce champ est la somme du champ macroscopique $\vec{E}$ et des champs $\vec{E_l}$ des différents dipôles constituant le matériau [8-9]. Il s'écrit :

$$(\vec{E_l})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} E_j \qquad (I.1)$$

Considérons un matériau se trouvant dans un champ électrique $\vec{E}$ et les particules se trouvant

dans une cavité macroscopique sphérique, comme le montre la figure I.2 ci-dessous:

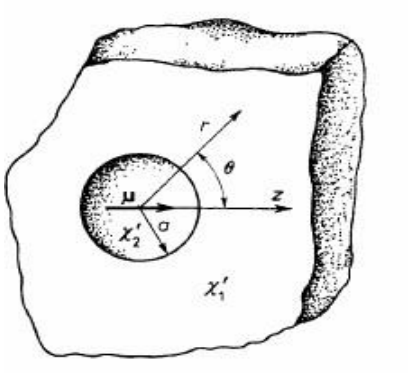


Figure I.2 Cavité macroscopique située dans un champ électrique externe $\vec{E}$ [10].

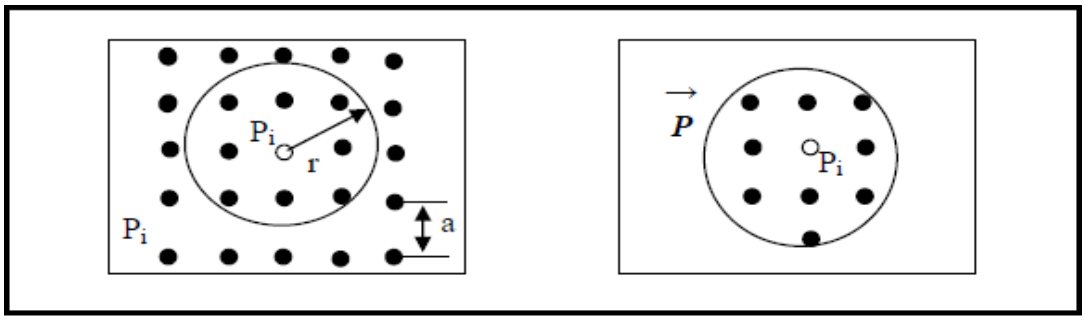
Le milieu dans lequel se trouve cette cavité est considéré comme homogène. Le champ régnant à l'intérieur de la cavité sera la somme du champ macroscopique extérieure$\vec{E}$, du champ macroscopique $\vec{E}_1$ provenant des charges induites sur la surface de la cavité qui est un milieu continu uniformément polarisé par $\vec{P}$ et du champ $\vec{E}_2$ représentant la résultante des champs individuels des n particules situées dans la cavité.
L'équation (I.1) devient :

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E} \quad + \sum_i \sum_{i \neq j} N_i \alpha_i \vec{E} \qquad \text{(I.2)}$$

Le premier terme de la somme représente l'interaction de tous les dipôles avec le champ$\vec{E}$, le deuxième terme est l'interaction de tous les dipôles.

I.2.3.2. Le champ de Lorentz :

Une cavité sphérique centrée sur un dipôle de référence i sépare l'espace en deux régions. Les charges proches 'à l'intérieur de la cavité' agissent individuellement sur i alors que lescharges éloignées 'extérieures à la cavité' agissent comme un continuum caractérisé par des densités .Figure I.3



$$\vec{E}_l = \vec{E} + \sum_i \vec{E}_i \qquad \vec{E}_l = \vec{E} + \vec{E}_{ind} + \vec{E}_{cont}$$

Figure I.3 Cavité de Lorentz distinguant les contributions des régions éloignées du dipôle des régions proches relativement à la dimension du dipôle et à la distance moyenne entre les dipôles [11].

$\vec{E}$ étant le champ électrique extérieur appliqué au matériau. Le champ local s'écrit alors :

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \vec{E}_{ind} + \vec{E}_{cont} \qquad (I.3)$$

$\vec{E}_{cont}$: est le champ créé par le milieu extérieur à l'ensemble des dipôles de la sphère, représentant un continuum uniformément polarisé. Il s'écrit alors selon Lorentz (1880) [12]:

$$\vec{E}_{cont} = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \qquad (I.4)$$

$\vec{E}_{ind}$: est la somme des champs créés par les dipôles individuels constituant la cavité sphérique. Ce terme peut s'annuler pour des raisons différentes, que l'on soit dans le cas des structures cristallines (cubiques pour des raisons de symétrie) ou aléatoires (car la somme des champs statiques aléatoire est nulle) ou bien des inclusions ne possédant pas de moments dipolaires permanents ou encore distribuées de manière désordonnée. On écrit :

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \qquad (I.5)$$

Le modèle du champ local de Lorentz n'est applicable que dans le cas des diélectriques non polaires avec des particules sphériques. On ne peut jamais négliger le champ $\vec{E}_{ind}$ provenant du voisinage le plus proche de l'inclusion dans le cas des gaz condensés ou des liquides avec

des particules dipolaires.

I.2.4. Permittivité effective:

La permittivité effective, ou la permittivité macroscopique,$_{eff}$, ne dépend pas des variables de l'espace, elle conserve la même valeur en tout point du matériau. Ceci n'est pas le cas d'un milieu hétérogène.

Cependant si la taille des hétérogénéités est petite devant la longueur d'onde du champ extérieur, le milieu peut être représenté par une permittivité moyenne ou effective ε_{eff}, le milieu est dit homogénéisable (Figure I.4). Le problème qui se pose alors est de relier cette grandeur moyenne aux différents constituants. Cette quantité dépend de certaines propriétés, morphologie, orientation, fractions volumiques, formes et tailles des inclusions.

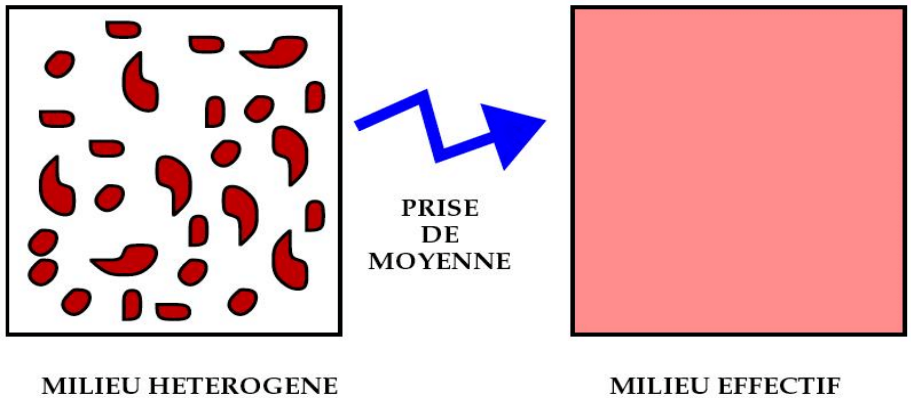


Figure I.4 Représentation d'un milieu hétérogène et de son équivalent homogène[13]

La permittivité effective du milieu homogénéisé ε_{eff} est définie comme le rapport du champ de déplacement et de champ électrique dans ce milieu.

$$\vec{D} = \varepsilon_{eff}\vec{E}_{int} \qquad \text{(I.6)}$$

Le déplacement $\vec{D}$ dépend de la polarisation $\vec{P}$ dans ce matériau:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}\vec{E}_{int} + \vec{P} = \varepsilon_{eff}\vec{E}_{int} \qquad \text{(I.7)}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}_{int} + \vec{P} = \varepsilon_{eff}\vec{E}_{int} \qquad \text{(I.8)}$$

Selon ce principe on peut dire que pour un composite homogénéisé décrit par une permittivité effective notéeε_{eff} . La polarisation macroscopique induite dans ce composite est :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - 1)\vec{E}_{int} \qquad (I.9)$$

Si, on suppose que le composite est constitué de k type d'inclusions. Par définition, la polarisation $\vec{P}$ est la somme de tous les moments multipolaires induits.

Elle peut être reliée à une caractéristique des constituants microscopiques du milieu que l'on appelle polarisabilité notée $\tilde{\alpha}_k$. La relation reliant $\vec{P}$ et $\tilde{\alpha}$ est donnée comme:

$$\vec{P} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \varepsilon_0 (\vec{E})_k \qquad (I.10)$$

La sommation s'effectue sur tous les différents types d'inclusions (dipôles), N_k représente la densité volumique des inclusions K et $(\vec{E})_k$ le champ vu par l'inclusion k.Cette expression permet de relier les caractéristiques macroscopiques $(\vec{P})$ et microscopiques $(\tilde{\alpha})$ du milieu.

En supposant que le champ $\vec{E}$ est assez uniforme et agit de la même façon sur toutes les inclusions, alors le champs $(\vec{E})_k$ vus par toutes les inclusions de type k sont identiques à $\vec{E}$, donc:

$$\vec{P} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \varepsilon_0 \vec{E} \qquad (I.11)$$

En substituant $\vec{P}$ (Eq. (I.9)) dans la relation (I.11), on aura:

$$(\varepsilon_{eff} - 1)\vec{E}_{int} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \vec{E} \qquad (I.12)$$

Cette dernière relation montre le passage micro-macro, où la permittivité effective du milieu dépend du nombre de dipôles, de la polarisabilité de la microstructure, du champ local macroscopique et du champ interne. Le champ interne sera donc influencé par la présence et la condensation des dipôles. Ici aussi, on fait apparaître le passage entre deux échelles macroscopique et mésoscopique, c'est-à-dire qu'il y'a une relation entre le champ

macroscopique local $\vec{E}$ au voisinage des dipôles et le champ interne $\vec{E}_{int}$

$$\vec{E}_{int} = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right)\vec{E} \qquad (I.13)$$

Pour avoir l'équation de Clausius-Mossotti en injecte l'expression du champ interne (I.13) dans la relation (I.12) on trouve :

$$(\varepsilon_{eff} - 1)\frac{3\vec{E}}{(2+s_{eFF})} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \vec{E} \qquad (I.14)$$

Après simplification, on obtient la relation connue sous le nom de la relation de Clausius Mossotti [14]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \frac{1}{3}\sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \qquad (I.15)$$

Dans l'équation (I.15), la polarisabilité α est la somme de toutes les polarisabilités: électronique, ionique, dipolaire et inter-faciale.
La relation de Clausius-Mossotti exprime aussi la liaison entre la grandeur macroscopique ε_{eff} caractéristique du milieu homogénéisé et la polarisabilité $\tilde{\alpha}_k$ caractérisant ses constituants élémentaires.

A partir de cette relation unique de Claussius-Mossotti, on peut retrouver toutes les grandes théories classiques de la fonction diélectrique du milieu effectif. Il suffit, pour chacuned'elles, de définir le milieu dans lequel baignent les inclusions[15].

L'établissement d'une relation entre les grandeurs macroscopiques et microscopiques est d'une grande complexité et nécessite souvent de nombreuses approximations.
La polarisabilité $\tilde{\alpha}_k$ des inclusions k du composite caractérisées par la permittivité ε_k, s'applique aussi bien au cas des molécules et des atomes, qu'à celui de l'inclusion de plusieurs centaines d'Angström (ordre du nanomètre).

Il faut donc que l'approximation dipolaire est valable aussi bien pour l'atome que pour l'inclusion, et le champ est uniforme sur le dipôle ce qui limite la taille supérieure del'inclusion (approximation quasi-statique). Dans ces conditions on reprend le raisonnement pour passer de

l’échelle méso-micro (Figure I.5) pour aboutir à:

$$(\varepsilon_k\text{-}1)\vec{E}_{int} = N_{ak}\tilde{\alpha}_k\vec{E}_{mk} \qquad \text{(I.16)}$$

$$\frac{s_k-1}{s_k+2} = \frac{1}{3} N_{ak}\tilde{\alpha}_k \qquad \text{(I.17)}$$

$\vec{E}_{mk}$ est le champ polarisant l'atome, N_{ak} est le nombre d'atomes par unité de volume de l'inclusion k.

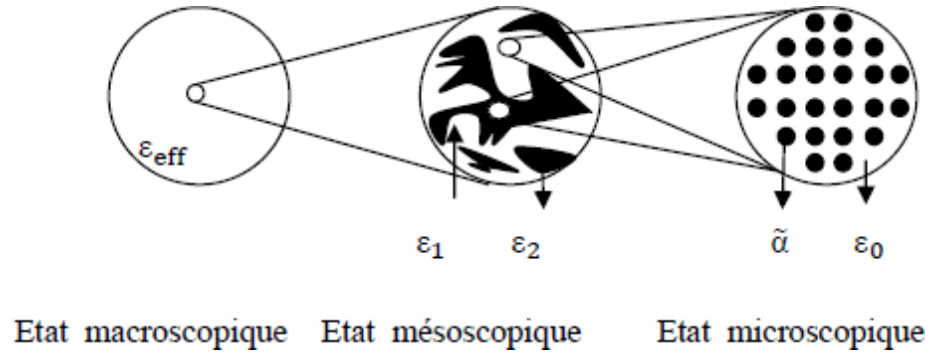


Figure I.5 Principe de l'analyse multi-échelle du passage du macroscopique au microscopique [16]

En remplaçant l'expression de la polarisabilité $\tilde{\alpha}$ (Eq. (I.17)), dans l'équation (I.15), la relation de passage macro-micro est trouvée être:

$$\frac{\varepsilon_{eff}-1}{\varepsilon_{eff}+2} = \sum_k \frac{N_k}{N_{ak}} \frac{\varepsilon_k-1}{\varepsilon_k+2} \qquad \text{(I.18)}$$

N_k/N_{ak} est égal à la fraction volumique $\emptyset_k$ occupée par l'inclusion k dans le composite.
La relation finale est:

$$\frac{\varepsilon_{eff}-1}{\varepsilon_{eff}+2} = \sum_k \emptyset_k \frac{\varepsilon_k-1}{\varepsilon_k+2} \qquad \text{(I.19)}$$

I.2.5. Théories des milieux effectifs :

Les théories du milieu effectif sont des théories d'homogénéisation, permettant de déduire le comportement macroscopique moyen d'un matériau à partir d'une connaissance de sa réponse microscopique. Il existe plusieurs théories du milieu effectif, parmi lesquelles celle de Clausius-Mossotti.

Pour des structures composites présentant des hétérogénéités à une échelle plus grande que l'atome ou la molécule, les modèles souvent utilisés sont ceux de Bruggeman[17]et de Maxwell Garnett[18].

I.2.5.1. La théorie de Maxwell Garnett :

La théorie établie par Maxwell Garnett est dérivée à partir de la relation de Clausius-Mossotti (I.15) elle est basée sur la polarisation induite par un champ uniforme externe sur des inclusions sphériques isolées, placées dans le matériau hôte. La formule célèbre établie par Maxwell-Garnett en 1904 [19] a pour expression:

$$\frac{s_{eFF}-s_m}{s_{eFF}+2s_m} = \emptyset\frac{s_i-s_m}{s_i+2s_m} \qquad (I.20)$$

Où le constituant décrit par $\varepsilon_m$constitue une matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions ε_k (ou ε_i s'il s'agit d'un seul type d'inclusions), ε_{eff} étant la permittivité effective du milieu. L'application de cette théorie est basée sur l'ensemble des inclusions supposées équivalentes à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles (Figure I.6). Les inclusions sont sans interactions car les fractions volumiques sont assez faibles et donc les particules sont très éloignées les unes des autres.

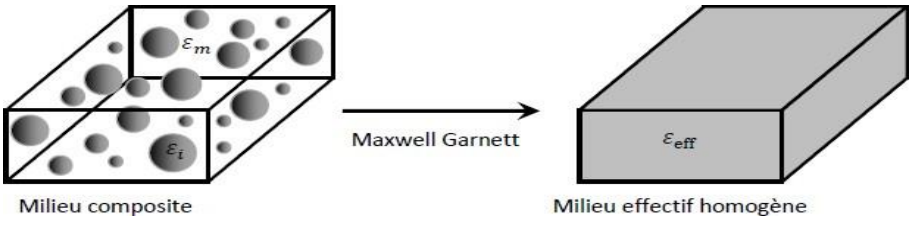


Figure I.6 Le milieu composite représenté par la théorie de Maxwell Garnett. Toutes les inclusions (modélisées par des sphères) sont ramenées à une inclusion unique [20].

Le modèle de Maxwell-Garnett est incertain pour les concentrations d'inclusions supérieures à 50% [21-22].

Puisque dans ce modèle, toutes les inclusions sont ramenées à une inclusion unique, cela explique le fait de ne pas avoir de phénomène de percolation, du moment qu'aucune interaction n'est observée.

I.2.5.2. La théorie de Bruggeman :

Pour traiter le problème des fortes concentrations volumiques, on utilise le modèle de Bruggeman[2, 23], (ou EMA : Effective Model Approximation), l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée.

Au lieu de cela, les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange ε_{eff}que l'on essaye de trouver (figure I.7). Ainsi ε_{eff}doit être déterminée à partir de la relation suivante [4]:

$$(1-\emptyset)\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m+2\varepsilon_{eff}}+\emptyset\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i+2\varepsilon_{eff}}=0 \qquad (I.21)$$

En supposant des inclusions sphériques (ε_i) avec la fraction volumique$\emptyset$, baignant dans un environnement homogène (ε_m).

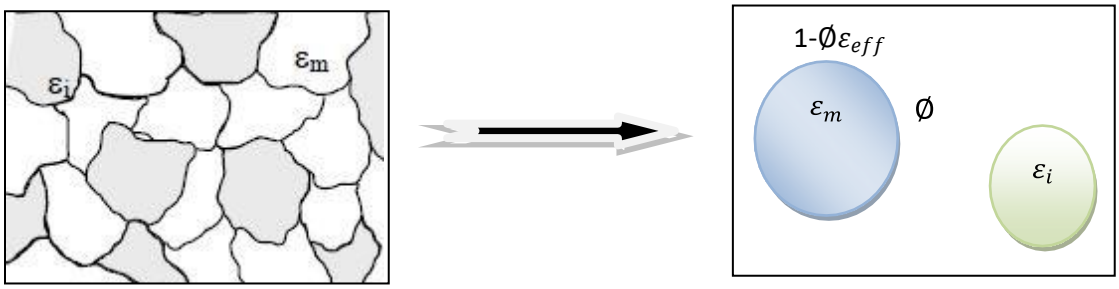


Figure I.7 Cellule unité d'après le modèle de Bruggeman [24].

Pour les faibles fractions volumiques, les deux théories MG et BG donnent des résultats proches pour la permittivité effective. Cependant, le modèle de Bruggeman assure la validité

aux fractions volumiques plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique.

Grace a ces deux modèles d'autres théories plus récentes, qui tiennent compte de la forme des inclusions (ellipsoïdales,) et font intervenir à ce moment un facteur nouveau appelé facteur de dépolarisation noté par A ou L.

La formule de Maxwell-Garnett prendra la forme suivante :

$$\frac{s_{eFF}-s_m}{s_{eFF}+A(s_{eFF}-s_m)} = \emptyset \frac{s_i-s_m}{s_m+A(s_i-s_m)} \qquad (I.22)$$

L'équation de Bruggeman peut elle aussi contenir le facteur de dépolarisation. Elle s'écrira alors sous sa forme généralisée:

$$(1-\emptyset)\frac{s_m-s_{eff}}{s_{eff}+A_m(s_m-s_{eff})} + \emptyset \frac{s_{eff}-s_i}{s_i+A_i(s_{eff}-s_i)} = 0 \qquad (I.23)$$

La deuxième hypothèse des modèles prend en compte la géométrie de la particule, car d'habitude on suppose qu'elles sont sphériques.

I.2.5.3. Le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales orientées

$$\frac{s_{eff}-s_m}{Ls_{eff}+(1-L)s_m} = \frac{s_i-s_m}{L_{si}+(1-L)s_m} \qquad (I.24)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{Ls_i+(1-L)s_m+f(1-L)(s_i-s_m)}{Ls_i+(1-L)s_h-fL(s_i-s_m)} \qquad (I.25)$$

Ce modèle a été notamment utilisé pour l'étude de films formés de métaux granulaires (argent, or) sur un substrat de silice

I.2.5.4. Le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées

Quand il n'existe pas d'orientation préférentielle, il faut prendre en compte tous les axes des ellipsoïdes. Modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + \frac{\sum_{i=1}^{3} \frac{(s_i - s_m)m}{3(s_m + L(s_i - s_m))}}{1 - f\sum_{i=1}^{3} \frac{L(s_i - s_m)}{3(s_m + L_i(s_i - s_m))}} \qquad \text{(I.26)}$$

I.2.5.5. Particules sphériques enrobées :

Pour des particules sphériques enrobées Sihvola a proposé l'extension du modèle symétrique de Bruggeman. Le principe est de garder la géométrie des sphères enrobées (figure I.8), en faisant l'hypothèse de milieu effectif. Les sphères enrobées sont alors entourées du milieu effectif de permittivité ε(et non plus du milieu hôte de permittivité ε_h).

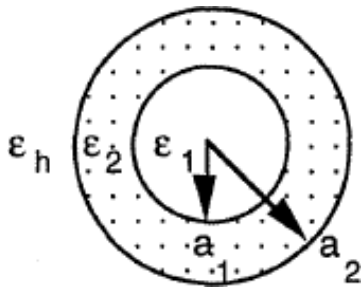


Figure I.8 Inclusion sphérique enrobée [25]

Ces inclusions sont formées d'un cœur de permittivité $\varepsilon_1$et de rayon a_1 et d'une couronne de permittivité ε_2 et de rayon extérieur a_2· On utilise les notations suivantes:

a_1 = aet a_2 = a + Δa.

Le paramètre décrivant l'importance de la couronne est l'épaisseur relative Δa/a. L'inclusion composite est entourée du milieu hôte de permittivité ε_h· L'équation proposée par Sihvola :

$$\frac{s_m - s_h}{3s_m} = (f_1 + f_2)\frac{f_1 3s_2(s_1 - s_h) + f_2(s_1 + 2s_2)(s_2 - s_h)}{f_1 3s_2(s_1 + 2s_m) + f_2(s_1 + 2\varepsilon_2)(s_2 + 2s_m)} \qquad \text{(I.27)}$$

f_1 et f_2 sont les fractions volumiques des phases 1 et 2 au sein de la sphère enrobée.

$$f_1 = \frac{f}{(1+\frac{\Delta a}{a})^3}, f_2 = 1 - \frac{1}{(1+\frac{\Delta a}{a})^3} \qquad \text{(I.28)}$$

I.2.5.6. Particules ellipsoïdales orientées :

La généralisation de l'équation établie pour les particules sphériques au cas des particules ellipsoïdales orientées est possible en envisageant une cellule-unité légèrement différente :

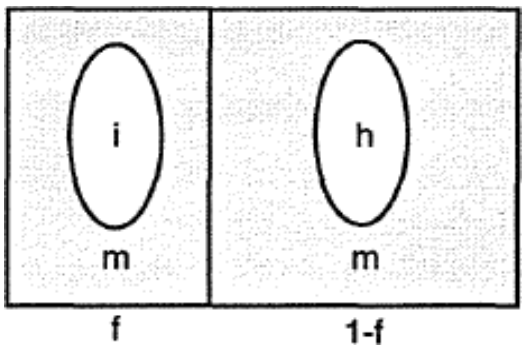


Figure I.9 Cellule-unité (modèle symétrique de Bruggeman, particules ellipsoïdales orientées) [25]

L'équation correspondante est alors :

$$f\frac{s_i - s_m}{s_m + (s_i - s_m)} + (1-f)\frac{s_h - s_m}{s_m + A(s_h - s_m)} = 0 \qquad \text{(I.29)}$$

A : facteur de dépolarisation.

Cette équation (I.29) suppose implicitement que les particules conductrices et isolantes ont la

même forme (même facteur de dépolarisation A).

En 1986 Brouers à proposer la généralisation du modèle au cas où les particules conductrices et isolantes n'ont pas la même forme :

$$f\frac{s_i - s_m}{s_m + A(s_i - s_m)} + (1-f)\frac{s_h - s_m}{s_m + A_h(s_h - s_m)} = 0 \qquad \text{(I.30)}$$

$A_i$est le facteur de dépolarisation des particules conductrices, et A_h le facteur de dépolarisation des particules isolantes.

I.2.5.7. Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées

Lal et Parshad (1973) ont développé le modèle de Bruggeman, et proposent l'équation suivante :

$$f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{s_m + A(s_i - s_m)} + (1-f)(\varepsilon_h - \varepsilon_m)\sum_{k=1}^{3}\frac{1}{s_m + A(s_h - s_m)} = 0 \qquad \text{(I.31)}$$

La permittivité du composite se calcule aisément avec cette équation, en utilisant une méthode itérative.

I.2.6. Exemples des lois de mélanges

I.2.6.1. Lois de Looyenga :

Le modèle de Looyenga suppose que les inclusions ont une forme sphérique et on ne tient pas compte des interactions. Les deux constituants sont supposées avoir des permittivités proches l'une à l'autre :$_m = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}et\varepsilon = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}$[26]

La loi de Looyenga est exprimée par la formule suivante :

$$\varepsilon_{eff} = \left[\varepsilon^{1/3} + (\varepsilon_m^{1/3} - \varepsilon^{1/3})\right]^3 \qquad \text{(I.32)}$$

I.2.6.2. Lois de Böttcher :

Böttcher a proposé cette formule qui permet de retrouver la permittivité effective de milieux pour lesquels la concentration des particules est si forte que chaque particule est entourée par le mélange plutôt que par un composant donné. Cette loi est exprimée par la relationsuivante

[27] :

$$\frac{s_{eff}-s_i}{s_{eff}} = 3f\frac{(s_m-s_i)}{s_m+2s_{eff}} \qquad \text{(I.33)}$$

I.2.6.3 Loi de Kim :

Wakino[28] et Kim [29]ont proposé une loi exponentielle où le terme de l'exposant varie linéairement avec la fraction volumique, exprimée par une loi de la forme :

$$\varepsilon_{eff} = f\varepsilon_m^{1.65f+0.265} + (1-f)_m^{1.65f+0.265} \qquad \text{(I.34)}$$

I.2.6.4 Lois de Lichtenecker :

Lichtenecker[30] a considéré que les inclusions sont dispersées d'une manière aléatoire, son expression est donnée par:

$$ln\varepsilon = f ln\, \varepsilon(1-f) ln\, \varepsilon_m \qquad \text{(I.35)}$$

Dans la loi logarithmique, la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange ne se base pas sur des considérations géométriques des inclusions [31].

I.3 Méthodes numériques pour la simulation Optiques des multicouches

Après un petit rappel théorique, nous montrons l'outil qui permet de concevoir et comprendre le fonctionnement des empilements multicouches dans un domaine optique bien définit. Nous montrons ensuite l'application qu'on a développé qui est basé sur la méthode matrice de transfert pour simulé et étudie des multicouches.

II.3.1. Rappel théorique :

Nombreux travaux comme MacLeod [32] montrent les détails du calcul de la réflectance et la transmittance d'un empilement multicouche.

On trouve aussi la méthode matricielle qui est basé sur un formalisme introduit par Abelès en 1950 [33] et détaillé par B.Pardo et al en 1988 [34]. Ce formalisme a l'avantage de réduire le

temps de calcul si on calcule des empilements avec un nombre de périodes élevé ou pour trouver le meilleur matériau pour une application donnée.

Généralement la structure de la multicouche est rarement parfaitement périodique (l'oxydation de la surface, des défauts dans les matériaux, présence de couche protectrice,etc). Nous avons développé notre propre application de simulation et d'optimisation d'empilement multicouche sous le nom «M.I.Physics » Mathematic and Informatic for physics elle est basée sur la méthode d'Abelès mis en œuvre par le progiciel Python [35].

Le but de ce paragraphe n'est pas de décrire la théorie de manière exhaustive, mais d'introduire un certain nombre de grandeurs physiques et de notions qui nous serons utiles plus tard.

Nous étudions uniquement le cas de la réflexion d'une onde par un empilement multicouches en incidence normale. Après une brève description de la matrice, nous rappellerons les expressions de la polarisation s et p puis le calcul de la réflectance et la transmittance d'un empilement des couches mince.

II.3.2. Calcul des spectres de réflectance et transmittance pour des couches minces

II.3.2.1. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie :

Généralement, une couche mince d'indice n a une épaisseur finie d et déposé sur un substrat semi infinie d'indice ns, des réflexions et des transmissions vont se produire dans ce milieu.

En raison de la présence des interfaces milieu 0/milieu1 et milieu 1/milieu2, les rayons réfléchis sont le résultat d'interférences provenant de l'infinité des rayons réfléchis. Ce calcul est compliqué dans le cas ou plusieurs juxtapositions des milieux (empilement de plusieurs couches minces) nécessitant des expressions lourdes et difficiles à exploiter. Il convient alors de déterminer la réponse optique d'un tel système par le formalisme d'Abelès [36], bien adaptée à un traitement numérique sur ordinateur.

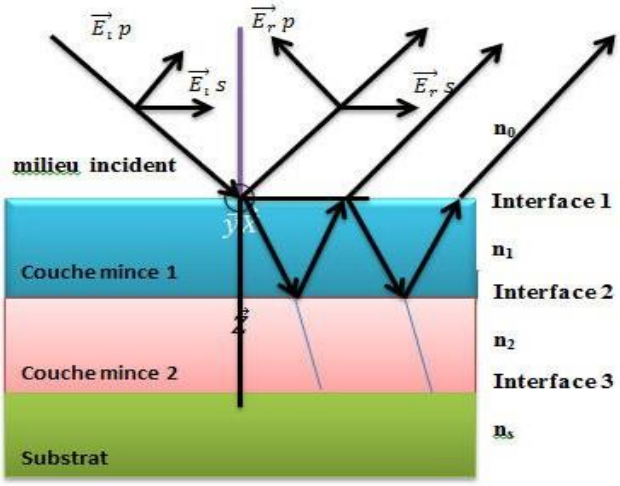


Figure I.10 Schéma d'un système bicouche.

Dans ce formalisme, la couche mince (milieu 1) est représentée par une matrice carrée (2x2) cette représentation représente la transformation des champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$ lors du passage d'une couche mince d'épaisseur d. Dans le cas d'une multicouche d'épaisseur d, le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{B}$ pour le j[ieme] couches sont liés par la matrice d'Abelès.

$$\begin{pmatrix} E(Z) \\ B(Z) \end{pmatrix} = M(d) \begin{pmatrix} E(Z+d) \\ B(Z+d) \end{pmatrix} \qquad (I.36)$$

Ou M(d) c'est la matrice de transfert, elle s'exprime comme :

$$M(d) = \begin{pmatrix} \cos\beta_j & \frac{i}{n_j}\sin\beta_j \\ in_j \sin\beta_j & \cos\beta_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m11 & m12 \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \qquad (I.37)$$

n_j est l'impédance optique de la j[iéme] couche ($\tilde{n}_j, d_j$)

β_j le déphasage, il est donné par

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j d_j \cos\Phi_j \qquad (I.38)$$

$\tilde{n}_j$: est l'indice de réfraction complexe, d_j l'épaisseur et Φ l'angle d'incidence du j[ième] couche,

λ: la longueur d'onde du faisceau lumineux incident.

Le champ électrique $\vec{E}r$ et le champ magnétique $\vec{B}r$ d'une onde réfléchie, peuvent être décomposé en deux composantes ($\vec{E}r, p, \vec{E}r, s$) et ($\vec{B}r, p, \vec{B}r, s$).

Le faisceau lumineux incident est divisé par réflexion à la surface, Absorption et/ou transmission à travers les couches (Figure II.1).

Le rapport entre le champ électrique réfléchi et incident représente la réflectance du milieu, et le rapport entre le champ électrique transmis et incident représente la transmittance. Cela peut être traduit par les deux formules suivantes :

$$r = \frac{\vec{E}r}{\vec{E}i} = \frac{y_0(m_{11}+y_s m_{12})-(m_{21}+y_s m_{22})}{y_0(m_{11}+y_s m_{12})+(m_{21}+y_s m_{22})} \qquad \text{(I.39)}$$

$$t = \frac{\vec{E}t}{\vec{E}i} = \frac{2\,y_0}{y_0(m_{11}+y_s m_{12})+(m_{21}+y_s m_{22})} \qquad \text{(I.40)}$$

Avec, η_0 et η_s sont les valeurs des impédances optiques du milieu 0 et du milieu 2 respectivement (voir figure II-1).

Notez que les termes de réflectance et de transmittance changent en fonction de la polarisation s ou p du faisceau incident. Pour tenir compte des effets de polarisation, il faut remplacer l'impédance optique η_j dans l'équation (II-2) par

$$\eta_j = \tilde{\eta}_j \cos\Phi_j \quad \text{(Polarisation s)} \qquad \text{(I.41)}$$

$$\eta_j = \frac{\tilde{\eta}_j}{\cos\Phi_j} \quad \text{(Polarisation p)} \qquad \text{(I.42)}$$

L'absorption A est déterminée en tant qu'une partie de l'énergie de l'onde incidente absorbée dans la première couche

$$A = 1 - R - T \qquad \text{(I.43)}$$

Nous donnons dans la figure (II.2) les démarches de notre application de calcul numérique

développé durant ce travail pour l'obtention des propriétés optiques de nos empilements des couches minces.

I.3.3. Le code de calcul Wien2k

Le code wien2k est un programme sensé de calculer les propriétés structura, électronique, optique et magnétique sur les systèmes cristallins périodiques. Il utilise un ensemble d'équation basé sur la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [37].

Dans notre travail nous avons utilisé le code Wien2k afin d'obtenir les propriétés optique de nos matériaux SnO_2-ZnO et ZnO dopé Na a l'état massif pour les injectés dans l'application M.I.Physics et avoir les propriétés optique des empilements des couches minces.



Figure I.11Le code Wien2k

I.3.3.1. Détails de calcul :

La description quantique d'un système cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger,

La simplification de cette dernière nécessite diverses approximations telles que LDA, GGA. Il existe plusieurs méthodes de calculs, qui sont classées en trois principaux types.

- les méthodes ab initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.
- les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales, c'est le cas qu'on a utilisé.
- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

Dans notre cas le calcul de paramètre d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de Gradient généralisé (GGA) [38] et trans-blaha-modified Becke-Johnson (TB-MBJ) pour la correction du gap [39].

Pour obtenir la convergence de l'énergie totale nous avons pris R_{MT}* K_{max}= 7 où K_{max} est le rayon maximal de longueur d'onde dans le réseau réciproque et R_{MT} c'est le petit rayon muffin-tin dans la cellule élémentaire. L'énergie de séparation égale -6 Ryd et le critère de convergence 10^{-4}Ry et 1000 nombres de points K_{gen} utilisé à l'intégration dans la zone de Brillouin.

Pour les paramètres de maille nous avons introduit nos paramètres expérimentaux pour avoir une modélisation plus proche.

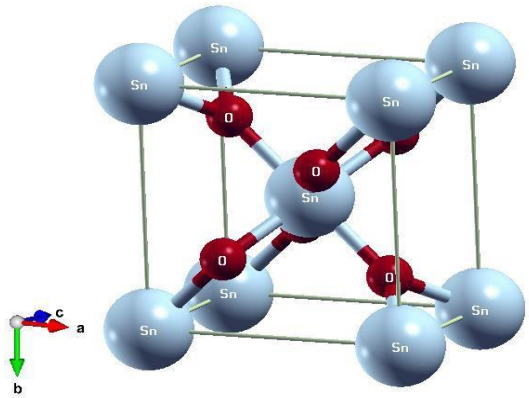


Figure I.12 Représentation schématique de la structure de SnO_2

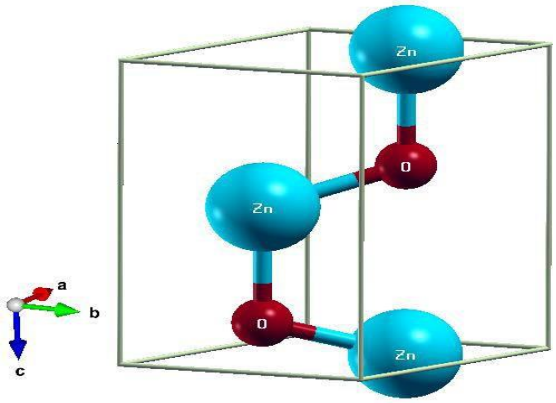


Figure I.13 Représentation schématique de la structure de ZnO

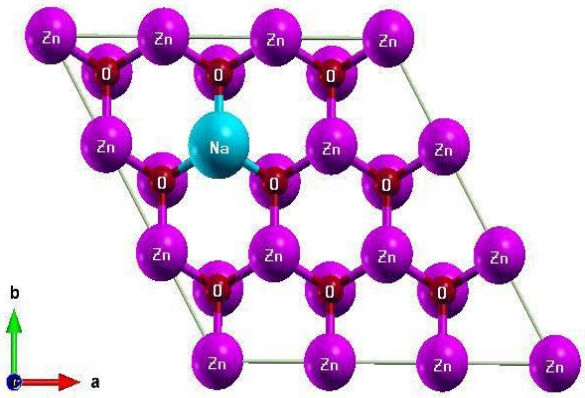


Figure I.14 Représentation schématique de la structure de ZnO dopé Na

I.3.4. Représentation de l'application M I Physics :

M I Physics est une application de modélisation qui permet de prédire des propriétés optiques des couches minces, basé sur la méthode d'Abelès, écrite par le langage Python[40]. En dehors de notre programme tmm, il existe de nombreux autres programmes de calcule. On a effectué quelques vérifications de cohérence entre notre programme et les autres et ils ont tendance à s'accorder parfaitement.

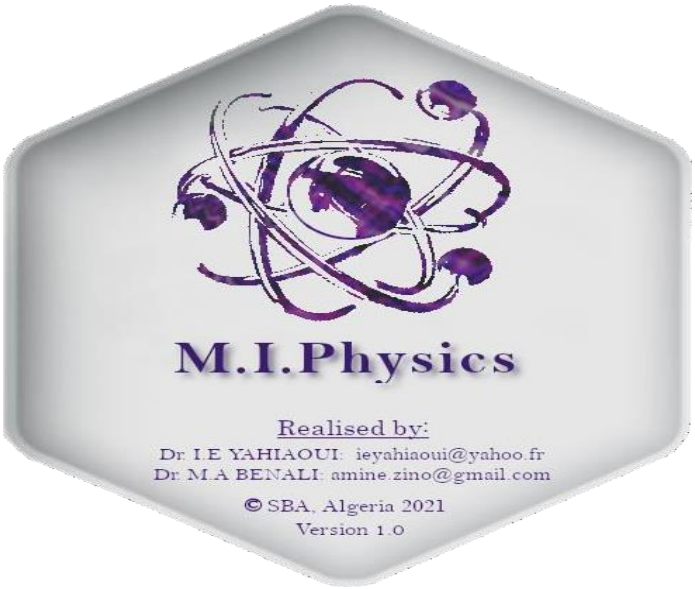


Figure I.15. L'interface de l'application

L'utilisation de cette application suit les étapes indiquées sur la figure (I.16)

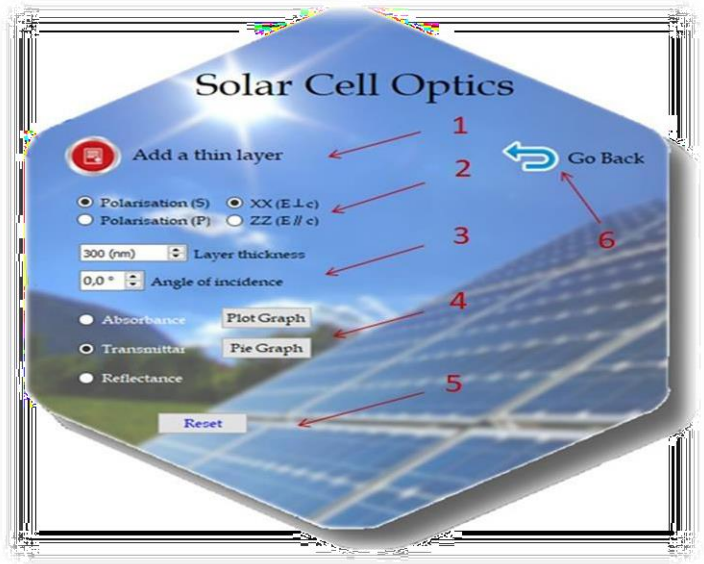


Figure I.16 les étapes d'utilisation de M.I. Physics

1/ Importé le fichier data des indices n et k de l'état massif (théorique ou expérimental).

2/ Sélection de type de polarisation (S ou P) selon la structure cristalline.

3/ Introduire l'angle d'incidence des photons et les épaisseurs des couches minces de la cellule solaire.

4/Affichage des graphes de transmittance, réflectance et absorbance en fonction de la longueur d'onde.

5/ Initialisation pour nouveau calcul.

6/ Quitté l'application.

I.4 Bibliographies:

[1] MAXWELL-GARNETT, J.C.(1904). Colors in metal glasses and in metallic films. Phil. Trans. R. Soc. Lond, A, 203 385-420.

[2] Bruggeman,V.D.(1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogen substanzen .I. Dielektrizirats konstanten und leitfahigkeiten aus istropen substazen. Annalen der physik, 416 (7), 636-664.

[3] Kanaun, S.K & LevinV. (2007). Self-Consistent Methods for Composites: Vol. 1: Static Problems, Springer Science & Business Media.

[4] Pecharromán,C & IglesiasJ.E (1994). Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles. Physical Review B, 49 (11), 7137.

[5] Orlowska, S. (2003). Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lyon).

[6] Berthier, S., & Guyon, E. (1993). Optique des milieux composites.

[7] Omar, H. A. R. R. O. U. Z. (2013). Analyse de la relaxation dans les espèces végétales àdifférente températures à partir des spectres (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi).

[8] Berthier, S., & Guyon, E. (1993). Optique des milieux composites.

[9] Gilormini, P. (1995). Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique dematériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences: lois de mélange, lois de changement d'échelle et équations du milieu effectif généralisé (Doctoral dissertation, InstitutNational Polytechnique de Lorraine).

[10] Orlowska, S. (2003). Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lyon).

[11] Lorentz, H. A. (1880). Ueber die Beziehung zwischen derFortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte. Annalen der Physik,245(4), 641-665.

[12] Ü.d.B.-g.d.L. H. A. Lorentz, Annalen der PhysikundChemie 9, (1880), pp. 641-665.

[13] Rishmany, J. (2007). Comportement statique et dynamique d'unestructure périodique 3d d'un echangeur aeronautique: étudeexperimentale, modelisation et simulations numeriques (Doctoraldissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).

[14] Eyges, L. (2012). The classical electromagnetic field. Courier Corporation.

[15] Prinkey, M. T., Lakhtakia, A., & Shanker, B. (1994). On the Extended Maxwell-Garnettand the Extended Burggeman approaches for dielectric-in-dielectric composites. Optik (Jena),96(1), 25-30.

[16] T. A. Medjdoubi, Univ. Bretagne Oct. (2007).

[17] Moreau, E. (2000). Restitution de paramètres atmosphériques par radio métrie hyperfréquence spatiale: utilisation de méthodes neuronales (Doctoral dissertation, Paris 7).

[18] Viteau, M., Chotia, A., Allegrini, M., Bouloufa, N., Dulieu, O., Comparat, D., & Pillet,P. (2008). Optical pumping and vibrational cooling of molecules. Science, 321(5886), 232-234.

[19] J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metalic films, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203, (1904), pp. 38-420.

[20] Khouni, H. (2017). Modélisation et Simulation Numérique de Mélanges de Matériaux Diélectriques binaire et ternaire (Doctoral dissertation, Université de M'sila).

[21] Michel, B., & Lakhtakia, A. (1996). On the application of the strong property fluctuationtheory for homogenizing chiral-in-chiral composites. Journal of Physics D: Applied Physics,29(6), 1431.

[22] Calame, J. P., Birman, A., Carmel, Y., Gershon, D., Levush, B., Sorokin, A. A., ... &Rosen, M. (1996). A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries.Journal of applied physics, 80(7), 3992-4000.

[23] Bruggeman, V. D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. Annalen der physik, 416(7), 636-664.

[24] Pecharromán, C., & Iglesias, J. E. (1994). Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles. Physical Review B, 49(11), 7137.

[25] Gilormini, P. (1995). Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique de matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences: lois de mélange, lois de changement d'échelle et équations du milieu effectif généralisé (Doctoral dissertation, InstitutNational Polytechnique de Lorraine).

[26] Looyenga, H. (1965). Dielectric constants of heterogeneous mixtures. Physica, 31(3), 401-406.

[27] Böttcher, C. J. F., van Belle, O. C., Bordewijk, P., Rip, A., & Yue, D. D. (1974). Theoryof electric polarization. Journal of The Electrochemical Society, 121(6), 211Ca.

[28] Wakino, K. (1994, August). A new proposal on mixing rule of the dielectric constant of

mixture. In Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (pp. 33-38). IEEE.

[29] Kim, J. B., Kim, T. W., & Kim, C. G. (2006). Simulation method for complex permittivities of carbon black/epoxy composites at microwave frequency band. Journal of applied polymer science, 100(3), 2189-2195.

[30] Maron, N., & Maron, O. (2005). On the mixing rules for astrophysical inhomogeneousgrains. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 357(3), 873-880.

[31] Capsal, J. F. (2008). Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques (Doctoral dissertation, Toulouse 3).

[32] Heavens, O. S. (1986). Thin-film optical filters. Optica Acta: International Journal of Optics, 33(11), 1336-1336.

[33] Abelès, F. (1950). Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés-Application aux couches minces. In Annales de physique (Vol. 12, No. 5, pp. 596-640). EDP Sciences.

[34] Pardo, B., Megademini, T., & André, J. M. (1988). X-UV synthetic interference mirrors:theoretical approach. Revue de physique appliquée, 23(10), 1579-1597.

[35] https://www.python.org/

[36] Abelès, F. (1950). La détermination de l'indice et de l'épaisseur des couches mincestransparentes. J. phys. radium, 11(7), 310-314.

[37] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. Anaugmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60.

[38] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical Review Letters, 80(4), 891.

[39] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with asemilocal exchange-correlation potential. Physical review letters, 102(22), 226401.

[40] https://www.researchgate.net/publication/362350346_MIPhysics_v10

Chapitre II

Les techniques de dépôt

II.1. Introduction

Dans cette partie, nous exposerons quelques techniques d'élaboration des couches minces car il existe une grande variété de techniques de dépôts.

La méthode de dépôt a une grande influence sur les propriétés des couches élaborées et sur le prix de revient des dispositifs. Les couches minces $(SnO_2)_x(ZnO)_{X-1}$ et ZnO-Na sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. On peut citer la méthode bain chimique [1-6], l'évaporation sous vide[7, 8], l'ablation laser [9-11], La pulvérisation cathodique [12-16],et la méthode spray pyrolyse [17-23]

Pour avoir un bon dépôt, il faut satisfaire aux exigences suivantes :

1. Une méthode facile à mettre en œuvre.

2. Un taux de dépôt raisonnable pour des raisons économiques.

3. Un bon contrôle de la composition des couches minces permettant d'obtenir des dépôts de type p ou n de façon reproductible avec les propriétés désirées.

4. La contamination des couches par le système de dépôt doit être minimale.

Les principales techniques de dépôt employées pour préparer les couches minces peuvent être classées en deux familles. Nous avons les méthodes de dépôt par voie chimique et par voie physique. La classification de ces méthodes est présentée dans la figure II.1.

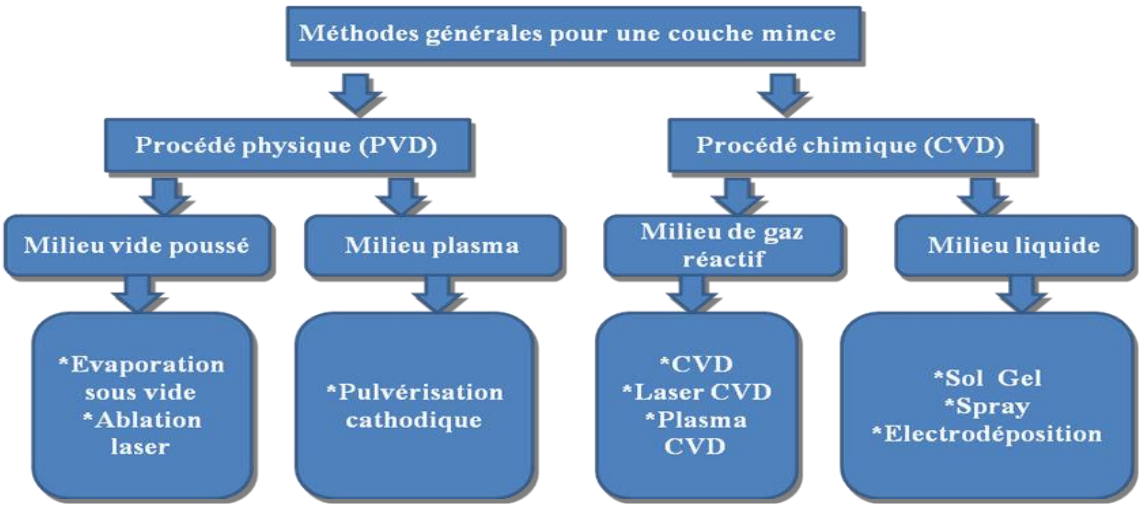


Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces

II.2. Les techniques de dépôt par voie physique

II.2.1. Epitaxie par jet moléculaire (EJT ou MBE)

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. Il s'agit de déposé sur un support monocristallin un matériau qui sera lui aussi monocristallin, pour cela on utilise un dispositif comme indiqué sur la figure II.2 appelée chambre épitaxiale par jet moléculaire [24-25].

Ce dispositif permet de déposer des couches monocristallines avec quelques plans atomiques d'épaisseur.

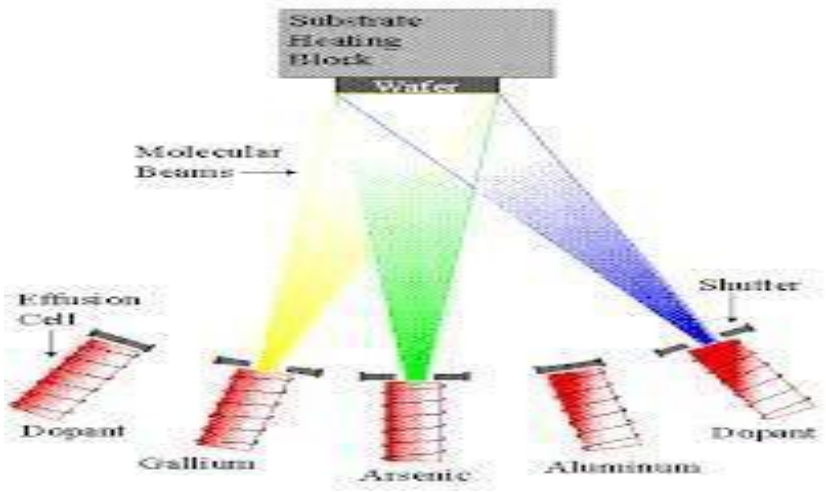


Figure II.2. Schéma de la méthode de dépôt par EJT [26].

Le principe est simple on peut comparer avec une casserole remplie d'eau chauffée surlaquelle on va déposer un couvercle. Dans cette casserole l'eau sous l'action de la source de chaleur va passer de l'état liquide à l'état gazeux et s'évapore. Les molécules d'eau vont venir heurter le couvercle qui lui a une température ambiante, lorsque l'eau gazeuse entre en contactavec le couvercle qui est refroidi. Elle passe de l'état gazeux à l'état liquide sur le couvercle enforme de petites gouttes. Là, on parle de condensation.

Dans ce dispositif basé sur un jet moléculaire, le même principe est observé sauf que des matériaux comme le Silicium, le Fer,…ont remplacé l'eau et une source de chaleur appropriée a remplacé la flamme sous l'ustensile de cuisine. Cette nouvelle source peut être un chauffage par effet de joule, par rayonnement ou par bombardement électronique.

Une fois la température atteinte, les atomes du matériau vont s'évaporer dans l'enceinte et ils vont se déposer partout et plus particulièrement sur nos échantillons qui lui remplacent le couvercle posé sur la casserole.

Le substrat doit être monocristallin pour que les atomes se déposent de façon ordonnée. On dit alors qu'il s'épitaxie. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. Pour que le processus fonctionne bien il faut que les atomes qui arrivent sur les substrats puissent se déplacer rapidement pour atteindre leur position.

II.2.2. La Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement (Ar+), sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée des matériaux cibles à déposer [27-28].

Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon(Ar+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure. II.3.Les techniquesde pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux. Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche avec une forte adhérence au substrat et elle permet un bon contrôle de la stœchiométrie des couches minces sur de grandes surfaces.

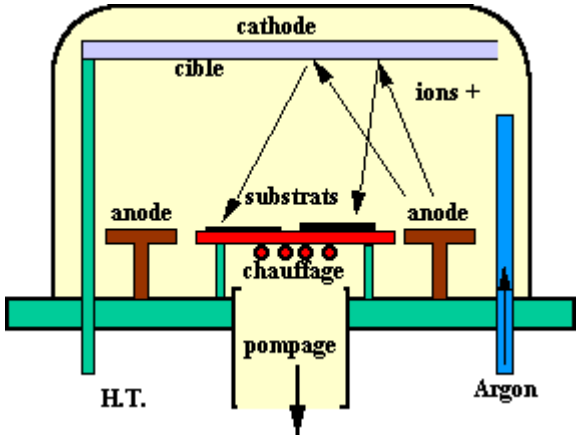


Figure II.3 Schéma de la méthode « pulvérisation cathodique » [29].

Dans le cas particulier de la formation de ZnO et SnO_2, on utilise une cible de zinc et d'étain, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc et d'étain pour former des molécules de ZnO et SnO_2

II.2.3. Ablation laser :

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple voir figure II.4. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

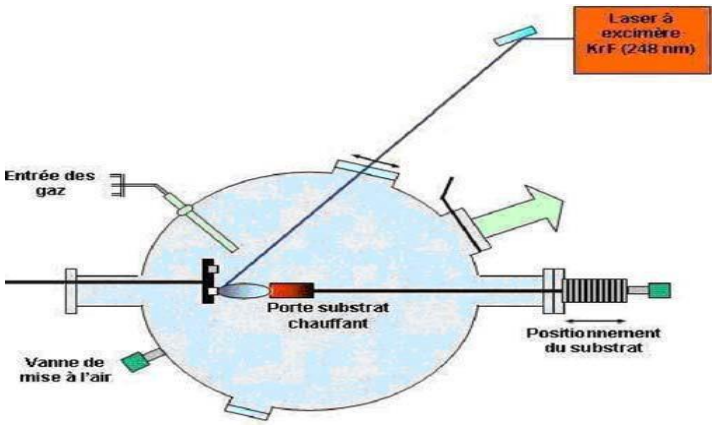


Figure II.4. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé[30]

Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra-violet (λ =193 nm) à l'infrarouge (λ =10.6 μm). On peut résumer les principaux avantages de cette technique, utilisé dans le présent travail, comme suit:

*simplicité de la technique,

* transfert stœchiométrique de la cible au substrat,

* possibilité de déposer des hétérostructures,

Le dépôt de couches minces des oxydes par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [31]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [32].

II.2.4. Evaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmentation la vitesse de croissance du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10-3 à 10-4 Pa) [33].Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur voir figure .II.5[34].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

*la dissociation des oxydes.

*la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.

*les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.

* la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

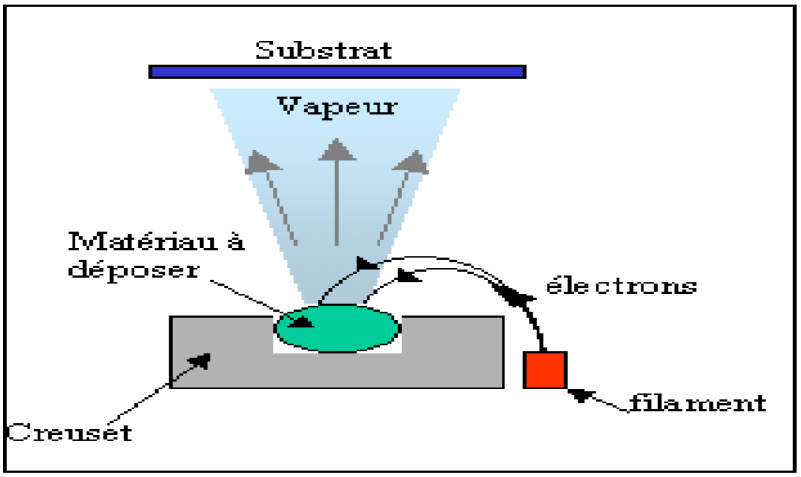


Figure. II.5 Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [35].

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore des matériaux très purs

II.3. Les techniques de dépôt par voie chimique:

II.3.1. Sol-Gel

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Ce procédé permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration des matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Une des particularités de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire atomique[36].

On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide.

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating) ils sont représentés sur la figure. II.6, tous les deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

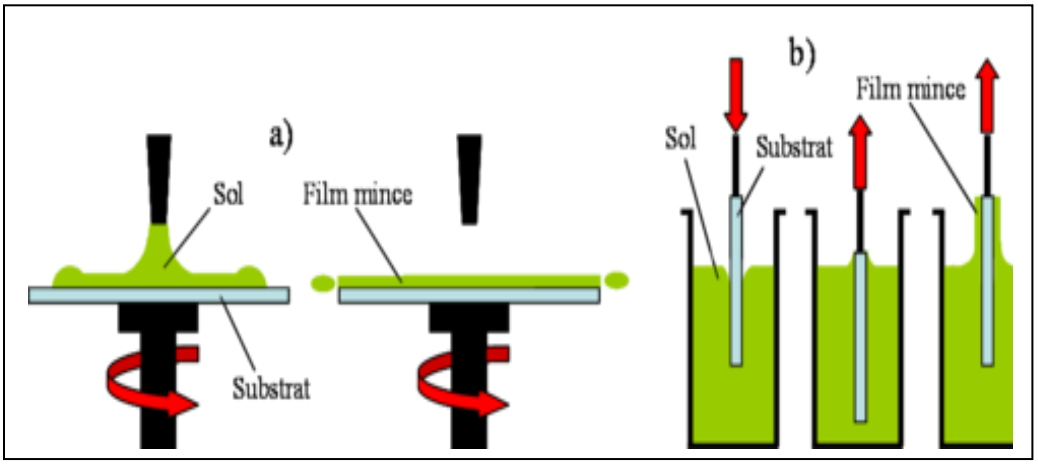


Figure II.6. Schéma représentant le principe a) : de la centrifugation et b) du trempage pour la préparation de film mince [37].

Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m^2. L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

Dans le cas des dépôts à la tournette (spin-coating), les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage et l'état xérogel est atteint en quelques minutes. Le sol-gel 'étant souvent pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes, qui peuvent être ensuite transformés en verres par traitement thermique.

II.3.1.1. Préparation de film mince :

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, d'une façon relativement simple en phase sol.

II.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

La CVD est une technique utilisée pour des dépôts de couches minces et des revêtements sur la surface d'une pièce. Selon cette technique, la pièce à recouvrir est positionnée dans la zone chauffée d'un réacteur[38, 39].

Une phase gazeuse contenant des molécules (précurseurs CVD) avec des éléments à déposer, est introduite dans le réacteur. La chaleur (l'énergie thermique) fournie**,** permet la décomposition des précurseurs au voisinage de la pièce ou sur sa surface.

Les produits volatils résultant des réactions sont évacués du réacteur à l'aide d'un système de pompage approprié. Voir figure II.7.

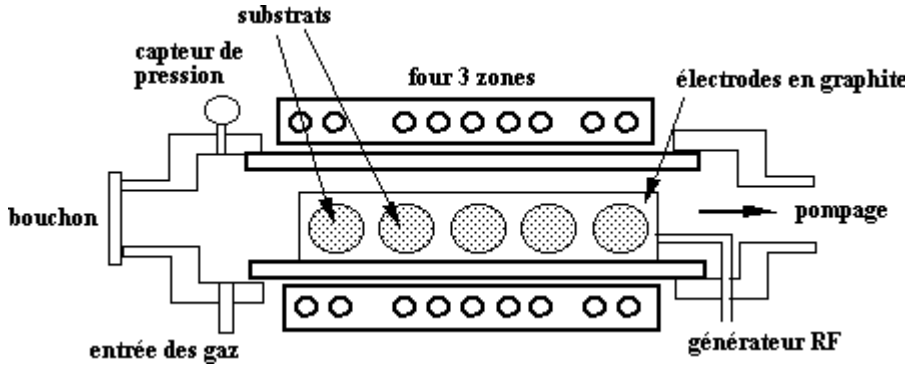


Figure II.7: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.[40]

On trouve trois parties dans le procédé CVD :

- La première partie concerne la conception et la sélection des précurseurs, et les différents modes de la formation des vapeurs de précurseurs et leur introduction dans la zone de dépôt.

- La deuxième partie concerne la conception et la configuration du réacteur CVD.

- La troisième partie traite des différents phénomènes qui se produisent pendant le dépôt. Ceux-ci concernent notamment les réactions dans la phase gazeuse et sur la surface, ladiffusion, l'adsorption et la désorption des molécules, la nucléation et la croissance du film.

Les choix physiques, chimiques et techniques pour chacune de ces parties influencent la performance du procédé, par exemple le rendement et la vitesse de croissance, ils influencent également les caractéristiques du matériaux obtenu, à savoir sa microstructure, sa composition

élémentaire et la nature des phases présentes dans le film ainsi que les interactions avec le substrat et donc son adhérence à celui-ci.

II.3.3. La technique SILAR

La technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) comme son nom l'indique est basé sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution précurseur pour former une couche mince. Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des cations, rincé, puis immergé dans une solution contenant les anionspuis rincé une deuxième fois (Fig. II.8). Ce cycle nous donne théoriquement une monocouche.On répète ce cycle plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur du film désirée. L'étape de rinçage est importante pour empêcher la précipitation homogène (homogeneous pricipitation) dans la solution, et pour empêcher la formation des clusters du semi-conducteur et non pas une couche mince.

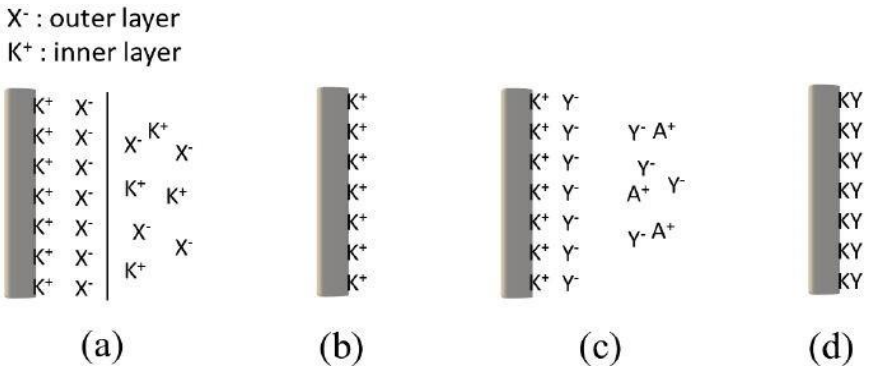


Figure II.8 : Principe du SILAR : (a) adsorption de K+ X- et formation d'une double barrière électrique, (b) premier rinçage éliminant le surplus et les espèces non-adsorbées K+ et X-, (c) réaction des anions Y- avec les cations K+ adsorbés et (d) deuxième rinçage et formation de la couche solide KY (schémas tirés de [41].

La répétition des cycles SILAR amène l'élaboration d'une couche sur le substrat avec un contrôle de l'épaisseur grâce à une adaptation du nombre de cycles constituant le procédé entier. Ceci est l'un des avantages du SILAR. D'autres avantages de la technique peuvent également être cités[42].

* Croissance sur des substrats à haut rapport de forme ;
* Procédé simple et peu coûteux (en comparaison avec les procédés d'épitaxie) ;
*Faible température: diminution de la corrosion ou de l'oxydation ;

* Pas de croissance homogène en solution (en comparaison au dépôt en bain chimique) ;
* Un grand nombre de matériaux peuvent être utilisé comme substrat ;

II.4. Conclusion

Nous avons décrit dans cette partie les techniques de dépôt utilisés pour l'élaboration des couches minces. La maitrise de ces dépôts, est indispensable afin de contrôler les performances des couches minces. Nous présentons en détail la technique de spray pyrolysis dans la partie expérimentale.

1.5 Bibliographies

[1] Martínez, D. T., Pérez, R. C., Delgado, G. T., & Ángel, O. Z. (2012). Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO_2 thin films prepared by the sol–gel technique. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 235, 49-55.

[2] Tab, A., Abderrahmane, A., Bakha, Y., Hamzaoui, S., & Zerdali, M. (2019). Investigation on the optical transmission in UV range of sol-gel spin coated zinc oxide nanofilms deposited on glass. Optik, 194, 163073.

[3] Ganchev, M., Katerski, A., Stankova, S., Eensalu, J. S., Terziyska, P., Gergova, R., ... & Vitanov, P. (2019, February). Tin dioxide thin films deposited by sol–gel technique. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2075, No. 1, p. 140001). AIP Publishing LLC.

[4] Haouanoh, D., TalaIghil, R. Z., Toubane, M., Bensouici, F., & Mokeddem, K. (2019). Effects of thermal treatment and layers' number on SnO_2 thin films properties prepared by sol-gel technique. Materials Research Express, 6(8), 086422.

[5] Ilican, S. (2013). Effect of Na doping on the microstructures and optical properties of ZnO nanorods. Journal of Alloys and Compounds, 553, 225-232.

[6] Zargar, R. A., Bhat, M. A., Parrey, I. R., Arora, M., Kumar, J., & Hafiz, A. K. (2016). Optical properties of ZnO/SnO_2 composite coated film. Optik, 127(17), 6997-7001.

[7] Karthik, T. V. K., Martinez, L., & Agarwal, V. (2018). Porous silicon ZnO/SnO_2 structures for CO2 detection. Journal of alloys and Compounds, 731, 853-863.

[8] Çetinörgü, E., Goldsmith, S., & Boxman, R. L. (2006). Air annealing effects on the optical properties of ZnO–SnO_2 thin films deposited by a filtered vacuum arc deposition system. Semiconductor science and technology, 21(3), 364.

[9] Lee, S. J., Hwang, C. S., Pi, J. E., Ryu, M. K., Oh, H., Cho, S. H., ... & Chu, H. Y. (2014). Characterization of ZnO–SnO_2 nanocomposite thin films deposited by pulsed laser ablation and their field effect electronic properties. Materials Letters, 122, 94-97.

[10] Sinha, S. K., Rakshit, T., Ray, S. K., & Manna, I. (2011). Characterization of ZnO–SnO_2 thin film composites prepared by pulsed laser deposition. Applied surface science, 257(24), 10551-10556.

[11] Sinha, K. (2016). Tunable structural, optical and electrical properties of annealed ZnO-SnO_2 composite thin films deposited by pulsed laser deposition. Advanced Materials Letters, 7(4), 319-324.

[12] Liang, L., Huang, Z., Cai, L., Chen, W., Wang, B., Chen, K., ... & Fan, B. (2014). Magnetron sputtered zinc oxide nanorods as thickness-insensitive cathode interlayer for perovskite planar-heterojunction solar cells. ACS applied materials & interfaces, 6(23), 20585-20589.

[13] Jouane, Y., Colis, S., Schmerber, G., Dinia, A., Lévêque, P., Heiser, T., & Chapuis, Y. A. (2013). Influence of flexible substrates on inverted organic solar cells using sputtered ZnO as cathode interfacial layer. Organic Electronics, 14(7), 1861-1868.

[14] Hong, R., & Xu, S. (2010). ZnO: Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering with rotating cathode. Journal of Materials Science & Technology, 26(10), 872-877.

[15] Mientus, R., Weise, M., Seeger, S., Heller, R., & Ellmer, K. (2020). Electrical and optical properties of amorphous SnO_2: Ta films, prepared by dc and rf magnetron sputtering: a systematic study of the influence of the type of the reactive gas. Coatings, 10(3), 204.

[16] Yu, S., Zhang, W., Li, L., Xu, D., Dong, H., & Jin, Y. (2013). Transparent conductive Sb-doped SnO_2/Ag multilayer films fabricated by magnetron sputtering for flexible electronics. Acta materialia, 61(14), 5429-5436.

[17] Benramdane, N., Murad, W. A., Misho, R. H., Ziane, M., & Kebbab, Z. (1997). A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO. Materials Chemistry and Physics, 48(2), 119-123.

[18] Tabet-Derraz, H., Benramdane, N., Nacer, D., Bouzidi, A., & Medles, M. (2002). Investigations on ZnxCd1− xO thin films obtained by spray pyrolysis. Solar energy materials and solar cells, 73(3), 249-259.

[19] Kebbab, Z., Benramdane, N., Medles, M., Bouzidi, A., & Tabet-Derraz, H. (2002). Optical and photoelectrical properties of Bi2S3 thin films obtained by spray pyrolysis technique. Solar energy materials and solar cells, 71(4), 449-457.

[20] Benramdane, N., Bouzidi, A., Tabet-Derraz, H., Kebbab, Z., & Latreche, M. (2000). Optical constants of InSe and In4Se3 thin films in the far infrared region. Microelectronic Engineering, 51, 645-657.

[21] Sadananda Kumar, N., Bangera, K. V., & Shivakumar, G. K. (2014). Effect of annealing on the properties of zinc oxide nanofiber thin films grown by spray pyrolysis technique. Applied Nanoscience, 4(2), 209-216.

[22] Martinez, A. I., & Acosta, D. R. (2005). Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO_2 and ZnO–SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis. Thin solid films, 483(1-2), 107-113.

[23] Atay, F., Akyuz, I., Durmaz, D., & Kose, S. (2019). Characterization of ZnO-SnO_2 oxide systems produced by ultrasonic spray pyrolysis. Solar Energy, 193, 666-675.

[24] Louahadj, L. (2014). Développement de l'épitaxie par jets moléculaires pour la croissance d'oxydes fonctionnels sur semiconducteurs (Doctoral dissertation, Ecully, Ecole centrale de Lyon).

[25] Tourbot, G. (2012). Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN (Doctoral dissertation, Grenoble).

[26] McClanahan, E. D., & Laegreid, N. (1991). Production of thin films by controlled deposition of sputtered material. Sputtering by Particle Bombardment III, 339-377.

[27] Edon, V. (2007). Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron: corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés (Doctoral dissertation, Paris 11).

[28] Chapelle, A. (2012). Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO2 (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, UniversitéToulouse III-Paul Sabatier).

[29] https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm

[30] Taabouche, A. (2010). Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser (Doctoral dissertation, Université de Constantine 1).

[31] Demiryont, H., & Nietering, K. E. (1989). Structure and optical properties of tin oxide films. Solar Energy Materials, 19(1-2), 79-94.

[32]https://www.memoireonline.com/04/12/5608/m_Contribution--l-etude-structurale-et-microstructurale-de-films-ZnO-obtenus-par-ablation-laser14.html

[33] Giacomo, P., Roizen-Dossier, B., & Roizen, S. (1964). Préparation, par évaporation sous vide, d'apodiseurs circulaires. Journal de Physique, 25(1-2), 285-290.

[34] Chu, T. L., & Chu, S. S. (1995). Thin film II–VI photovoltaics. Solid-State Electronics, 38(3), 533-549.

[35] Bourezg, A., & Belkaibech, M. (2022). ÉTUDE PAR SIMULATION DES PERFORMANCES D'UNE CELLULE SOLAIRE COUCHE MINCE A BASE DE CZTS (Doctoral dissertation, university of M'sila).

[36] Bachelet, R. (2006). Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt (Doctoral dissertation, Limoges).

[37] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier SpinDipSolGel.png

[38] Sin, N. M., Shafura, A. K., Malek, M. F., Mamat, M. H., & Rusop, M. (2015, May). Structural properties of ZnO/SnO_2-composite-nanorod deposited using thermal chemical vapour deposition. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 83, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.

[39] Lu, J. G., Kawaharamura, T., Nishinaka, H., Kamada, Y., Ohshima, T., & Fujita, S. (2007). ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition. Journal of Crystal Growth, 299(1), 1-10.

[40] Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2005). Influence of the growth temperature on the atomic distribution of TEOS deposited Si O 2 films. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 23(5), 1956-1963.

[41] Pathan, H. M., & Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin filmsby successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bulletin of Materials Science, 27(2), 85-111.

[42] Tolstoy, V. P. (2006). Successive ionic layer deposition. The use in nanotechnology. Russian chemical reviews, 75(2), 161.

Chapitre III

Techniques de caractérisation des couches minces

III.1. Techniques de caractérisations utilisées :

Dans notre étude des couches minces il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations pour optimiser et observer l'influence des paramètres de dépôts.

Dans ce but**,** nos échantillons ont été analysés par différentes techniques de caractérisations.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser nos échantillons.

- La diffraction de rayons X(DRX), pour la caractérisation structurale.
- Le MEB pour analyse morphologique.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour l'étude optique.
- Microscope à force atomique (AFM).

III.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Depuis leurs découvertes en 1895 les rayons X sont beaucoup utilisés pour percer les secrets de la matière. Alors pourquoi les rayons X ? , parce qu'ils ont une longueur d'onde de l'ordre de millième de micro qui correspond tout à fait aux dimensions qu'on va vouloir étudier dans les matériaux.

L'observation au rayon X de la matière est le seul moyen d'obtenir des informationsà l'échelle d'Angström de la structure interne et son degré d'organisation.

Les propriétés de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ et ZnO-Na dépend de sa structure cristalline ; dans notre étude nous avons élaboré des couches cristalline En vue de certaines propriétés après nous avons caractérisé les structures de nos échantillons,

III.2.1. Principe de fonctionnement du diffractomètre :

La détermination de la structure cristalline est fondée sur l'analyse des figures des diffractions obtenus lord de l'éclairement d'un échantillon de matière par un faisceau des rayons X monochromatique. Cette mesure est effectuée par un diffractomètre dont le principe de fonctionnement est montré sur la figure III.1. Les rayons X invisibles à l'œilnu sont visualisés à l'aide d'une pastille pour contrôler la zone d'irradiation, L'échantillon est fixé sur une platine de tube à RX et le détecteur effectuent chacun une rotation d'angle θ relativement à l'échantillon qui est maintenu dans la position horizontale sur la platine du goniomètre.

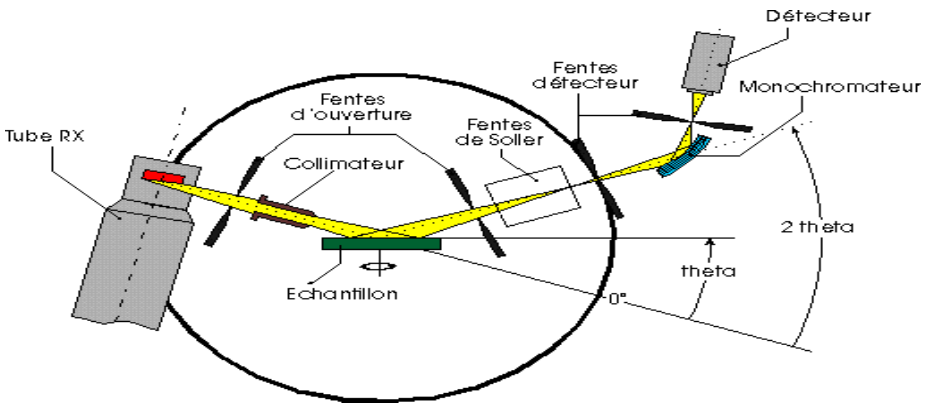


Figure III.1 : Schéma d'un diffractomètre [1]

Le dispositif utilisé est un diffractomètre (RigakuMiniflex 600 XRD, USA) (photographie de la figure III.2) disponible au laboratoire L.P.C.M.A de l'université de Sidi Bel-Abbès



Figure III.2 : photographies du diffractomètre RigakuMiniflex 600 XRD.

III.2.2. Loi de Bragg :

La loi de Bragg permet de décrypter les figures de diffractions. Elle relie l'angle de faisceau diffracté àla distance qui sépare les plans atomiques dans un réseau cristallin voir figure III.3. La loi est définie par la relation :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \qquad \text{(III.1)}$$

n : représente l'ordre de diffraction ;

d_{hkl}: La distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller h, k, l ;

θ : est l'angle que fait le faisceau incident de rayons X avec les plans (hkl) (Figure III.3) ;

λ : la longueur d'onde des photons X ;

Ce mode de diffraction consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement de l'échantillon et du détecteur simultanément et respectivement avec un angle θ et 2θ. Les

rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuKα de longueur d'onde λ = 1.54056Å.

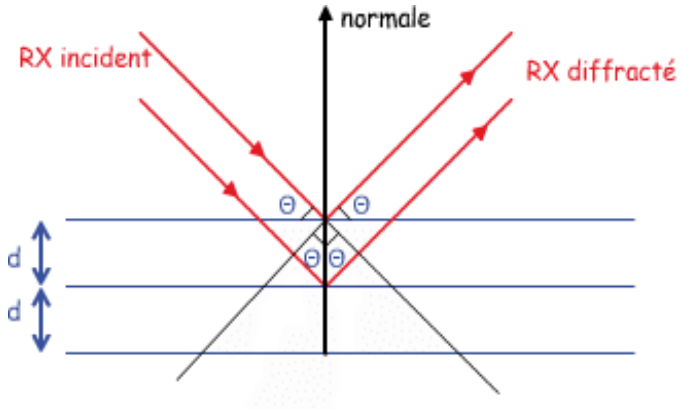


Figure III.3: Représentation des conditions de Bragg dans un cristal [2]

III.2.3. Paramètre de maille :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. On peut les déterminer à partir des indices de Miller (hkl).

Le calcul des paramètres de maille (a et c) du SnO_2[3][4] tétragonale

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

Pour ZnO hexagonale la relation [5][6]

$$\frac{l}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad \text{(III.3)}$$

III.2.4. Taille des cristallites :

Pour le calcul de la taille des grains de nos échantillons on utilise la largeur à mi-hauteur d'un pic (hkl) de graphe de DRX qui permet de donner une estimation de la taille des grains en utilisant la formule de Debye-Scherrer [7-10]

$$D = \frac{0.9h}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(III.4)}$$

III.3. Technique de caractérisation optique :

La spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui est fondée sur l'interaction entre la lumière émise et la matière. Elle permet de fournir des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé ; comme la transmission de la lumière, le seuil d'absorption optique et l'estimation du gap optique. De plus, en exploitant le spectre de transmission, il est possible dans certains cas d'estimer l'épaisseur de l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux sur toute la gamme UV-Visible et à mesurer l'intensité du rayon transmis.

Les courbes de transmission et de réflexion des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur type UV (Ultra-violet)-Visible JASCO type V- 570 double-beam spectrophotometer piloté par ordinateur.(Figure III.4)



Figure III.4 : Photographie du spectromètre UV-VIS JASCO type V-570 double-beam spectrophotometer

La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde λ =200 nm à 2500 nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance et la réflectance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde.

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption α et d'extinction k du matériaux constituant la couche en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer[11]:

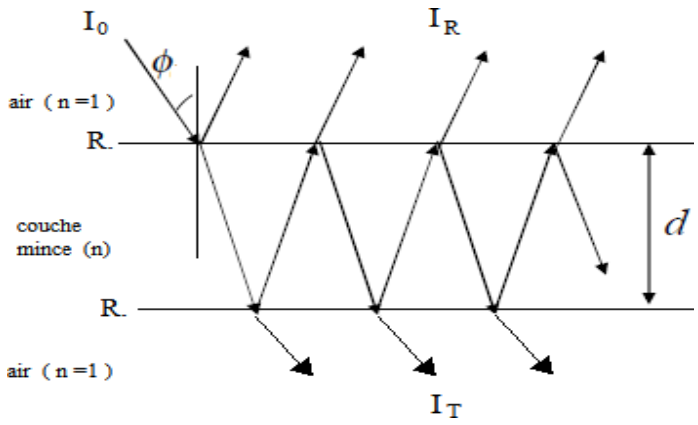


Figure III.5 : Réflexions multiples aux deux interfaces air-couche mince

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \qquad \text{(III.5)}$$

On exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \frac{1}{T} \qquad \text{(III.6)}$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \text{(III.7)}$$

Le gap optique peut être calculé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe [12-13]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad \text{(III.8)}$$

La valeur du gap est déterminée en traçant $(h\alpha\nu)^2$ en fonction de hν et en extrapolant la courbe jusqu'à $(h\,\alpha\nu)^{1/2}=0$ (Figure III.6).

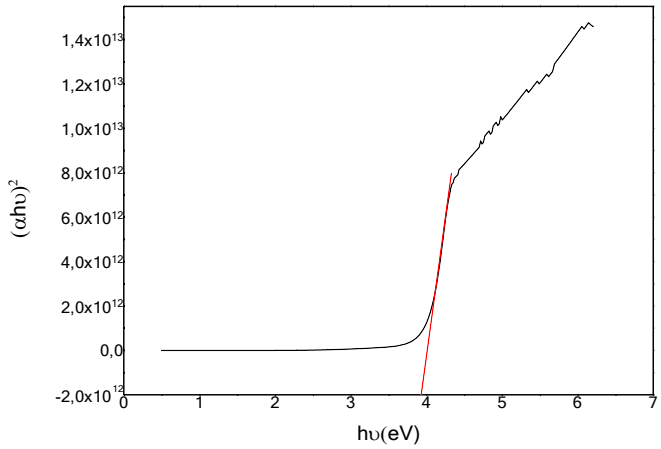


Figure III.6 Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\upsilon)^2$en fonction de hυ.

III.4.Détermination de l'épaisseur :

Il existe différentes méthodes pour mesurer l'épaisseur parmi ces méthodes :

III.4.1.La profilomètrie (mesure mécanique) :

La profilomètrie est une technique constituée d'un palpeur (pointe de diamant) qui se déplace horizontalement au contact de la surface de l'échantillon, ce qui permet l'enregistrement des variations de hauteur de la pointe et d'obtenir le profil de l'échantillon.

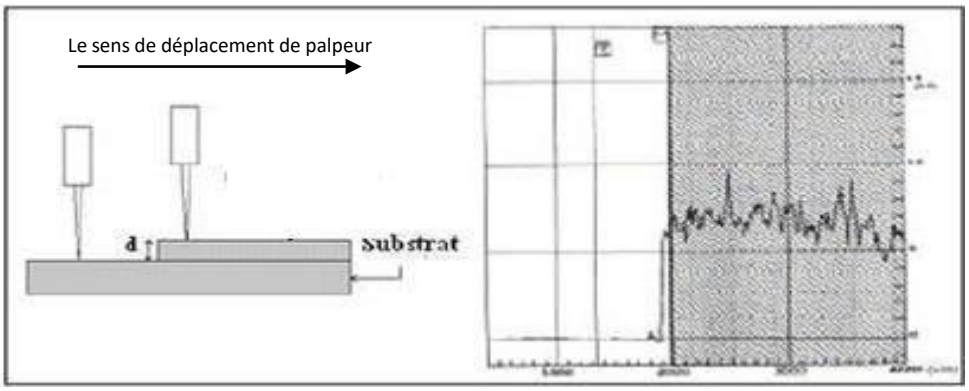


Figure III.7. Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètrie [14].

Avant de mesurer l'épaisseur par cette méthode, il est nécessaire de créer une marche sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone recouverte de la couche et une zone du substrat nu (figure III.7). La

profondeur de cette marche permet d'évaluer l'épaisseur de la couche. Le profilomètrie utilisé est : DektakXT. La figure (III.8) représente à quoi ressemble l'échantillon après le dépôt.

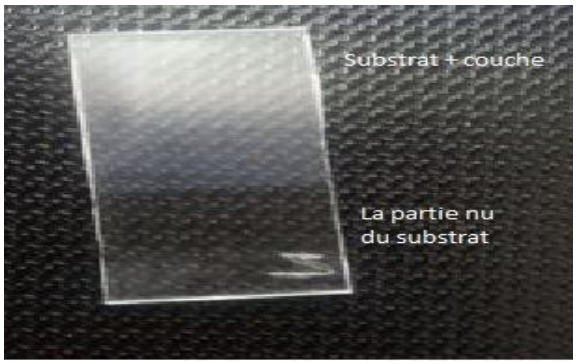


Figure III.8.La marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt.

III.5. Technique de caractérisation morphologique (MEB) :

Ce type de microscope a été mis en point dans les années 60. Il est utilisé dans nombreuses disciplines (physique, biologie, médecine, etc.) et capable de produire des images à l'échelle nanométrique de la morphologie des matériaux. Généralement il est adapté pour des échantillons qui sont épais ou qui sont opaques. Le MEB est un instrument indispensable pour faire le lien entre les conditions de croissance et la structure réellement obtenue, et nous permet à cette échelle, d'avoir une vision directe de la surface de la structure de l'échantillon que nous fabriqué.

Le microscope utilise un faisceau d'électrons qui est de la grandeur du nanomètre de diamètre et se petit pinceau d'électrons il va balayer sur la surface de l'objet.

Cette interaction électron-matière provoque l'éjection des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et l'émission des rayons X (Figure III.9)

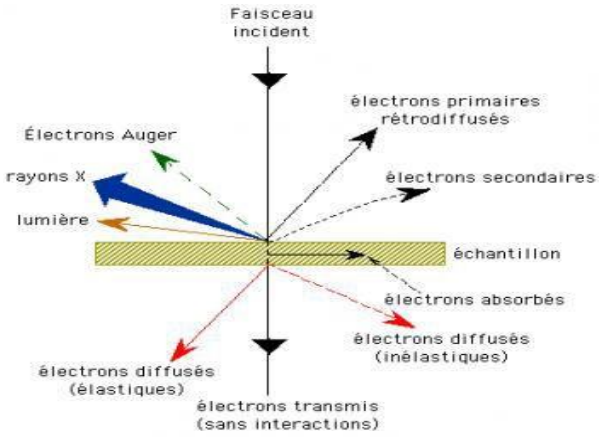


Figure III.9. Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon [15]

Chaque émission d'électrons ou de rayonnements possède sa propre énergie et donne des renseignements spécifiques sur le matériau.

Ces informations de chaque émission nécessitent l'utilisation d'un détecteur spécifique. Généralement dans ce type de microscopie, on trouve deux détecteurs, un qui collecte les électrons secondaires et l'autre des électrons rétrodiffusés (Figure III.10).

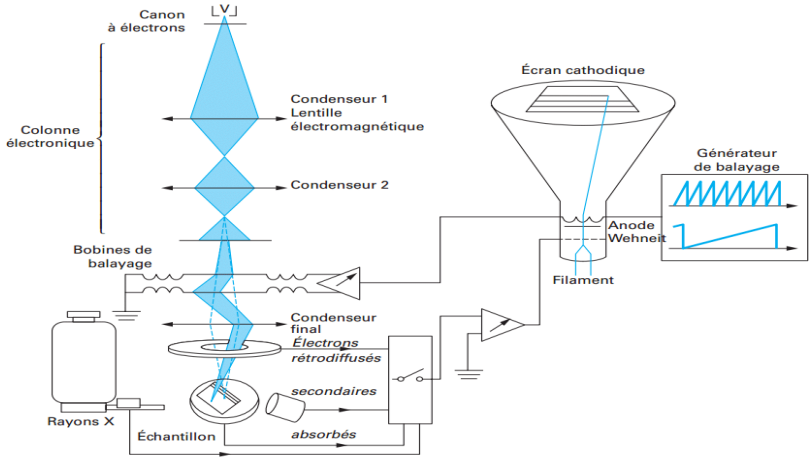


Figure III.10. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [16]

Ces détecteurs comptent le nombre des électrons recueillis et affichent sur l'écran une image de la zone balayée, en représentant chaque point par un pixel affiché en niveau de gris différent selon la quantité d'électrons détectée.

III.6. Microscope à force atomique (AFM) :

La microscopie a force atomique (AFM) a été inventée par Binning, Quate et Gerber en 1986 [17,18]. Cette méthode est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

Le microscope à force atomique appartient à la famille des sondes locales qui sont développé dans les années 80, ils ont la même résolution à celle de microscope électronique mais leurs principe est totalement diffèrent.

Le principe c'est de construire l'image point par point on balayait une sonde microscopique locale au-dessus de la surface[19].Cette sonde locale c'est une pointe à l'extrémité d'un bras de levé et le pouvoir résolution du microscope atomique sera d'autant plus grand que la courburede la pointe, le rayon de la pointe sera petit, la figure III.11.le montre très bien.

Il est intéressant à mentionner que les surfaces analysées par cette technique est de 2 à 3 µm de côté, le rayon de la pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du

levier varie de 0.5 à 0.006 N/m voir la figure III.11. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N.

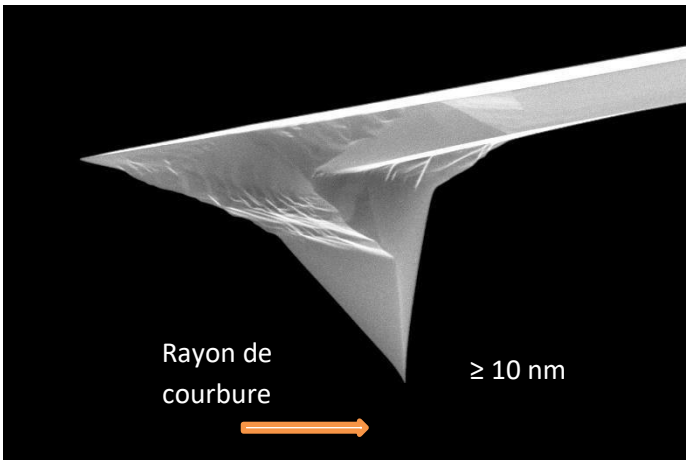


Figure III.11. Image d'une pointe AFM fabriquée en Si_3N_4[20]

On utilise pour construire l'image la force qui exerce les atomes de surface de l'échantillon sur les atomes de la pointe, alors cette force peut-être attractive ou répulsive selon la distanceà laquelle on positionne la pointe, alors on détecte le mouvement vertical de la pointe grasseà la réflexion d'un faisceau laser sur le bras de levier. Voir la figure III.12.

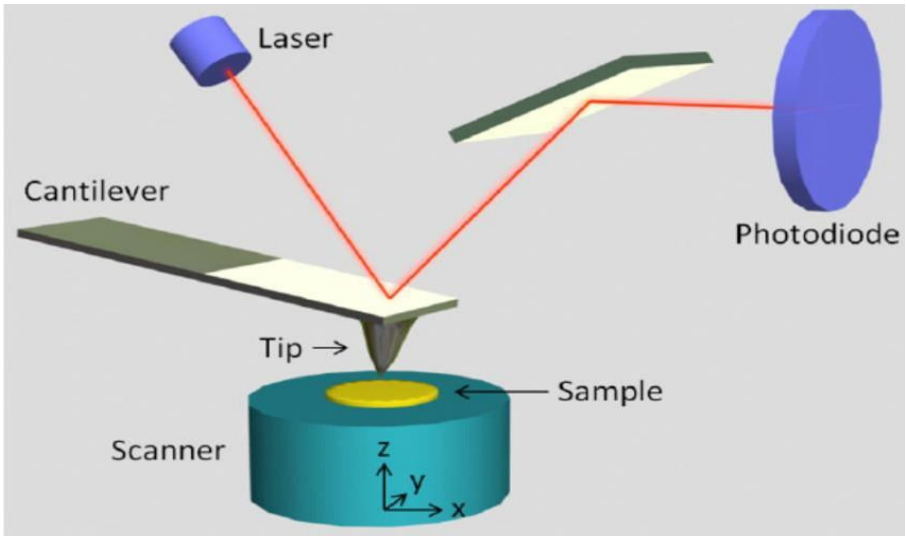


Figure.III.12. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) [21].

A chaque point, déplacer le support du bras de levier de la quantité exacte permet de ramenerle faisceau laser à sa position initiale, ce déplacement est égal au dénivelé de la surface, donc on reporte chaque point x, y se déplacement qui a été nécessaire pour construire une image.

III.6.1. Les modes d'opération en AFM:

III.6.1.1. Mode contact :

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillonen analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. L'interaction faible entre l'échantillon et la pointeest maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil cette variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

III.6.1.2. Mode contact intermittent ou tapping :

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et à une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une forced'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe.

III.6.1.3. Mode non-contact :

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillonde 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillonsur l'ensemble levier-pointe.

La mesure permet d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface et aussi il est possible de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité qui est un paramètre important lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle

R_a : est la moyenne des hauteurs mesurées. Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_i Z_i}{n} \qquad \text{(III.9)}$$

RMS (Root Mean Square) : c'est la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne. C'est le paramètre le plus utilisé car il décrit correctement les surfaces homogènes :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i Z_{i=1}^2 \ (Z-Zm)^2}{n-1}} \qquad \text{(III.10)}$$

Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

III.7. Conclusion :

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté une description des diverses techniques utilisées pour la caractérisation cristallographique, morphologique et optique des différentes couches minces réalisées.

Les techniques détaillées dans ce chapitre seront nécessaires pour caractériser nos couches minces. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude et l'interprétation des résultats obtenus.

III.8. Bibliographie

Miller, A., & Abrahams, E. (1960). Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, *120*(3), 745.

[1]Debray, J. (2010). Conception d'une expérience de topographie aux rayons X: application à l'étude de défauts intrinsèques et extrinsèques dans les cristaux.

[2] Xu, B., Ren, X. G., Gu, G. R., Lan, L. L., & Wu, B. J. (2016). Structural and optical properties of Zn-doped SnO_2 films prepared by DC and RF magnetron co-sputtering. Superlattices and Microstructures, 89, 34-42.

[3] Sahay, P. P., Mishra, R. K., Pandey, S. N., Jha, S., & Shamsuddin, M. (2013). Structural, dielectric and photoluminescence properties of co-precipitated Zn-doped SnO_2 nanoparticles. Current Applied Physics, 13(3), 479-486.

[4] Aoun, Y., Benhaoua, B., Benramache, S., & Gasmi, B. (2015). Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique. Optik, 126(24), 5407-5411.

[5] Benramache, S., & Benhaoua, B. (2012). Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique. Superlattices and Microstructures, 52(4), 807-815.

[6] Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials (p. 992).

[7] Charles, S. W. (1972). Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists.

[8] Zargar, R. A., Bhat, M. A., Parrey, I. R., Arora, M., Kumar, J., & Hafiz, A. K. (2016). Optical properties of ZnO/SnO_2 composite coated film. Optik, 127(17), 6997-7001.

[9] Benramache, S., Chabane, F., Benhaoua, B., & Lemmadi, F. Z. (2013). Influence of growth time on crystalline structure, conductivity and optical properties of ZnO thin films. Journal of Semiconductors, 34(2), 023001.

[10] Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In Kolloidchemie Ein Lehrbuch (pp. 387-409). Springer, Berlin, Heidelberg.

[11] Benali, M. A., Derraz, H. T., Ameri, I., Bourguig, A., Neffah, A., Miloua, R., ...& Al-Douri, Y. (2020). Synthesis and analysis of SnO_2/ZnO nanocomposites: Structural studies and optical investigations with Maxwell–Garnett model. Materials Chemistry and Physics, 240, 122254.

[12] Güngör, T., & Tolunay, H. (2001). Drift mobility measurements in a-SiNx: H. Journal of non-crystalline solids, 282(2-3), 197-202.

[13] Hafdallah, A. (2007). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique.

[14] Ouzaouit, K. (2007). Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite (Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var).

[15] Reimer, L. (1998). Electron scattering and diffusion. In Scanning Electron Microscopy (pp. 57-134). Springer, Berlin, Heidelberg.

[16] Frewin, C. (Ed.). (2012). Atomic Force Microscopy Investigations into Biology: From Cell to Protein. BoD–Books on Demand.

[17] Lampert, C. M. (1981). Heat mirror coatings for energy conserving windows. Solar Energy Materials, 6(1), 1-41.

[18] Borowik, Ł. (2009). Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide (Doctoral dissertation, Lille 1).

[19] https://www.scientec.es/produit/pointes-afm/.

[20] Zeng, G., Duan, Y., Besenbacher, F., & Dong, M. (2012). Nanomechanics of amyloid materials studied by atomic force microscopy. Atomic Force Microscopy Investigations into Biology-From Cell to Protein.

Chapitre IV

La partie expérimentale

IV.1. Introduction :

L'objectif fondamental de ce chapitre est de présenter toutes les démarches expérimentales qu'on a effectuées afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats enverre, le choix du précurseur et la préparation des solutions, ensuite nous allons présenter le principe de fonctionnement de la méthode de dépôt de spray pyrolysis. Pour minimiser le nombre de difficultés, les avantages et les inconvénients doivent être analysés avant d'appliquerune des étapes citées plus haut. Les décisions sont motivées par la faisabilité financière liée aux achats d'équipement et aux objectifs fixés.

IV.2. Technique de dépôt par pulvérisation chimique Spray Pyrolyse :

La technique Spray pyrolyse est une méthode de dépôt par voie chimique. Elle est très simple à réaliser et relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Cette méthode permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. Plusieurs produits peuvent être utilisés à la fois comme pour le dopage ou les composés ou bien dans l'obtention de matériaux composites. La technique assure une certainehomogénéité ce qui la rend techniquement industrialisable.L'épaisseur des couches peut être contrôlée "minces ou épaisse" par le nombre de spray et la durée de l'opération.
Nous avons utilisé cette méthode pour réaliser des couches minces de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, et ZnO dopé Na déposées sur des substrats de verre. Notre choix a été motivé par de nombreux avantagescomme :

1. La méthode Spray est facile à mettre en œuvre.

2. Le contrôle de la composition chimique du matériau que l'on souhaite obtenir.

3.Le dépôt peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte sous vide (ou bien dans une chambre de réaction).

4. Obtenir des couches minces ou épaisses, des films poreux, et également pour le revêtement des céramiques.

5. Le cout de la technique est faible.

6. L'obtention des couches de grande surface.

IV .2.1.Principe et dispositif du procédé spray pyrolysis :

Le spray pyrolyses est une technique particulière de dépôt elle est utilisée pour réaliser des couches minces ou épaisses, couches denses, poreuses.A la différence de beaucoup d'autrestechniques de dépôt. Le spray pyrolyses est une méthode qui consiste à envoyer une solution qui contient les éléments des matériaux capables de se combiner pour donner le composé désiré. La technique n'exige pas des produits chimiques de haute qualité.

Le principe général est basé sur la pulvérisation d'un brouillard d'une solution qui contient les éléments des matériauxà l'aide d'un atomiseurdéposé sur un substrat chauffé. Les petitesgouttelettes de la solution sont générées par un générateur d'aérosol(atomiseur) sous la pression d'un gaz neutre à une vitesse contrôlée,car la morphologie peut être également déterminée par la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

La température du substrat permet l'activation de la réaction entre les composés et assure aussi l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré.

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface chauffée (200-600°C), la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat.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. (Voir la figure IV.I).

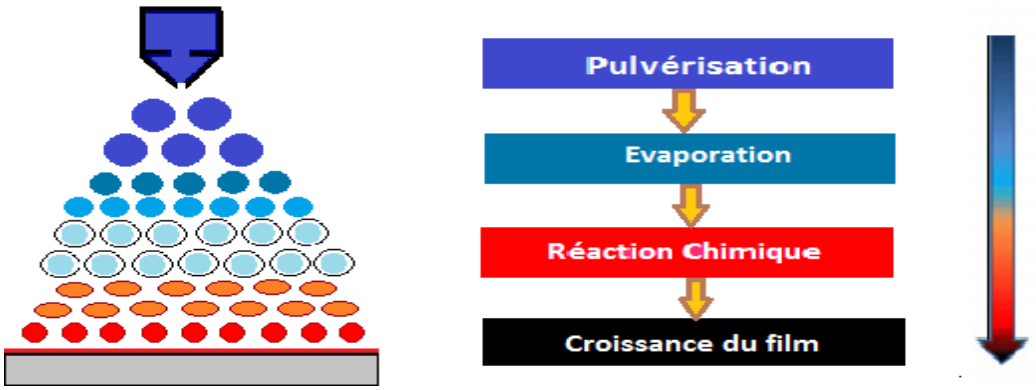


Figure IV.I. Représente le principe de la formation d'un film déposé sur un substrat par le spray pyrolyses

IV .2.2.Eléments du montage:

Le montage de dépôt par pyrolyse de Spray est schématisé sur la figure(IV.2)

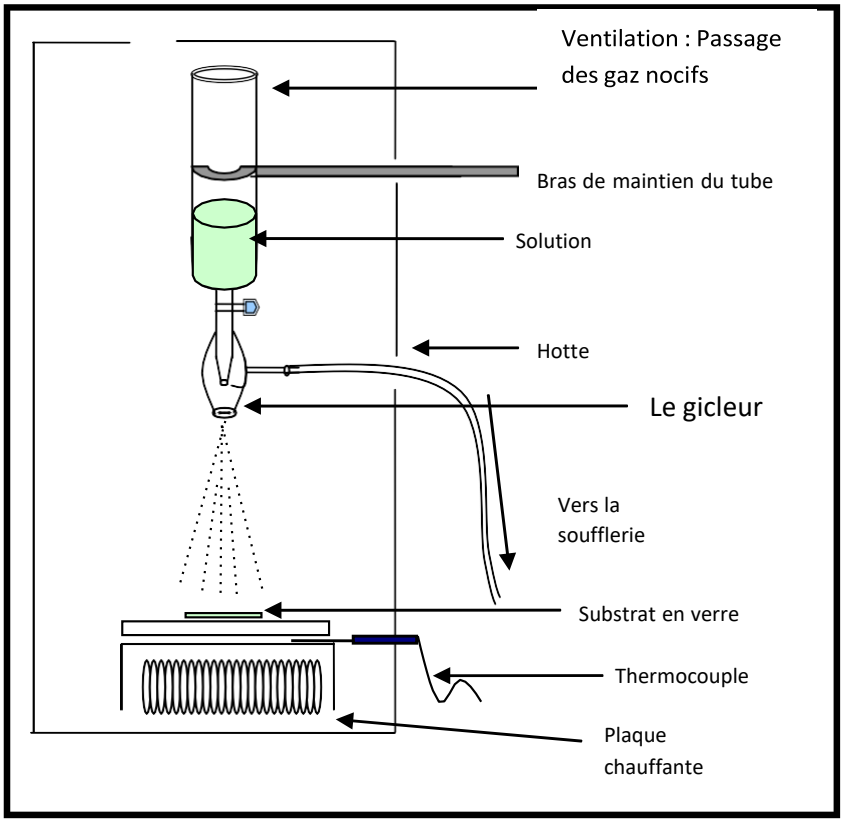


Figure IV.2. Schéma représentatif des composants du spray [1].

- **Une hotte** SIBM Plastec type HPV 760, munie d'une ventilation de gaz pour assurer l'évacuation des gaz issus des produits de réaction pendant toutes les opérations de dépôt.

- **Pompe à air**: SIDERIS modèle 25/190, permet l'envoie d'un flux d'air en tant que gaz porteur vers le gicleur.Nous avons utilisé une pompe à air avec un système de régulation pour contrôler le flux de l'air.
- **Un gicleur** ou un (bec) en verre pyrexest constitué de deux entrées, l'une pour la solution et l'autre pour le gaz. Ces deux entrées se rencontrent au niveau de la buse du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution en très fines gouttelettes.Il est fixéà une certaine hauteur par un bras métallique.

- **Thermocouplede contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, avec un intervalle de température allant de (-50°C à +1200°C) placé sur la plaque chauffante et relié à un voltmètre permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.

- **Un substrat** :Le dépôt de couche mince doit se faire sur des substrats très propres.Les substrats utilisés pour nos dépôts sont des lames de verre amorphede dimensions (76x26x1) mm^3qui doivent être d'une propreté rigoureuse afin d'éviter les problèmes de résidus de poussière qui sont en grandepartie responsables des trous (vides) dans nos couchesça peut empêcher ou freiner la croissance pendant la phase de dépôt.

- **La plaque métallique (chauffante):** C'est une plaque en acier chauffant par effet Joule sur laquelle seront disposées les substrats. Elle est munie d'un système derégulation qui minimise les différences de température provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur. Cette plaque doit être nettoyée après chaque utilisation pour éviter la contamination par des gaz indésirables pendant les prochains dépôtsde nos films

Autres composants :

- **Un thermomètre à affichage numérique** modèle LEHRMITTELBAU MAEY**.**
- **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

IV.3. Les étapes de départ :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches.

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray dépendent de plusieurs paramètres tels que, les propriétés des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilises, le type de substrat utilisé, le temps de dépôts, la distance gicleur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la température et la molarité de la solution sontles principaux paramètres.

IV.3.1. Précurseurs :

La composition du matériau est déterminée par le corps dissous dans le solvant. Comme précurseurs, on emploi des matériaux qui doivent satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stable à basse température et ne doivent pas être oxydés à l'air, et doivent être solubles dans l'eau distillée et peu couteux tels que les nitrates, les chlorures et les acétates.

IV.3.2.Solvant :

Parmi les solvants on trouve l'eau distillée ou l'alcool ils sont souvent employés 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 et limpides, nous préconisons d'ajouter pendant la préparation une petite quantité d'acide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

IV.3.3.Température :

Le préchauffage de la solution peut 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. La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Son contrôle est donc fondamental.

IV.3.4. Décomposition du précurseur

Viguie et Spitz ont avancé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [2] voir la figure IV.3:

i. Dans le régime de faible température (processus A), les gouttelettes de l'aérosol éclaboussent le substrat et se décomposent.

ii. A des températures plus élevées (processus B), le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où ils se décomposent et subissent les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.

iii. A des températures encore plus élevées (processus C), le solvant s'évapore également avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition. .Le précurseur se décompose et réagit avec les autres précurseurs pour former la couche mince.

iv. A des hautes températures (processus D), le précurseur se vaporise avant d'arriver sur le substrat. Les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur et déposées sur la surface du substrat.

Dans les deux cas (processus A) et (processus D) on obtient des particules creuseset une couche rugueuse et non adhérente. Le cas (processus C) est le cas le mieux adapté pour former un dépôt adhérent et homogène.

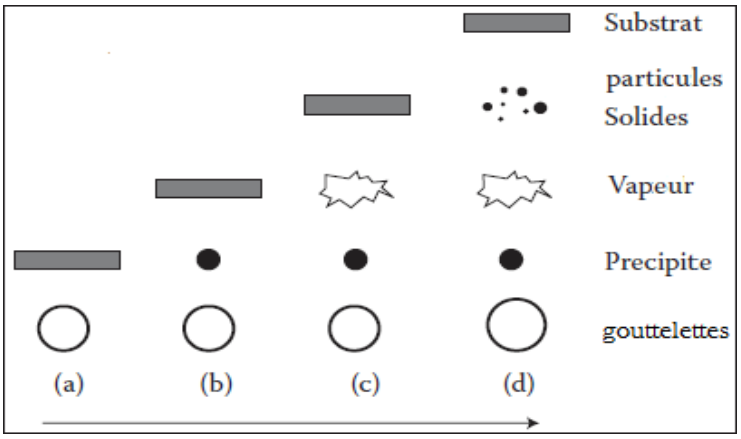


Figure IV.3.Présente les quatre scénarios possibles pour une gouttelette chargée avec le précurseur solide et arrivant à la surface du substrat [3].

IV.4. Préparation des solutions :

Le but de ce travail est d'étudier les effets de paramètres expérimentaux tels que la variation des concentrations sur les propriétés structurelles et optiques des couches minces de SnO_2- ZnO et ZnO-Na. A cet effet, une série d'échantillons en couche mince a été préparée. Les conditions expérimentales pour toutes les séries de dépôts de couches minces sont résumées ci-dessous.

IV.4.1.Préparation des solutions de précurseurs (SnO_2-ZnO) :

La sélection des meilleurs précurseurs et solutions à utiliser a été initialement déterminée par une recherche bibliographique.il existe plusieurs précurseurs pour le dépôt d'oxydes d'étain: le tétrachlorure d'étain $SnCl_4$, le dichlorure d'étain $SnCl_2$ el le acétyle-acétonate d'étain ($Sn(CH_3)_4$). Selon la littérature, le plus répandu et le plus utilisé est le dichloride d'étain $SnCl_2$ car la substitution entre l'oxygène et le chlore et beaucoup plus favorisée pour $SnCl_2$ que d'autres précurseurs, Idem pour le précurseurs d'oxyde de zinc pour lequel nous avons utilisé

le chlorure de zinc $ZnCl_2$,Ce choix provient des études antérieures faites par notre équipe de recherche sur le dépôt de ZnO pur, à partir de différents mélanges solvants-précurseurs, qui ont permis de sélectionner la solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$.

Précurseur 1:Chlorure de zinc hydraté : $ZnCl_2$, $2H_2O$ (98%), Masse molaire :

M= 136,286 g/mol. Il est obtenu en le dissolvant dans l'eau bi-distillée uniquement.

$$ZnCl_2 + H_2O \longrightarrow ZnO + 2\ HCl$$

Précurseur 2:Chlorure d'étainhydraté:$SnCl_2$,$2H_2O$ (99.98%), Masse molaire: M= 225.646 g/mol.Il est obtenu en dissolvant du $SnCl_2$ dans un rapport volumique de 1:1 de méthanol et d'eau bi-distillée selon une concentration molaire de la solution de 0,1 M pour le chlorure d'étain en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl).

$$SnCl_2 + H_2O \longrightarrow SnO_2 + 2HCl$$

Ces deux matériaux ont été dilués pour obtenir une molarité de 0,1 mole pour un volume de 100 ml de solution. On chauffe le mélange en remuant.Une fois les solutions préparées, nous faisons des mélanges à des proportions différentes de façon à obtenir la concentration finale désirée.

IV.4.2.Préparation des solutions de précurseurs (ZnO-Na) :

Le choix des précurseurs chimiques du dopant et leurs concentrations dans la solution mère ont une forte influence sur la qualité des films obtenus. Les solutions pulvérisées sont obtenues en dissolvant les chlorure de zinc (ZnCl2) dans l'eau bi-distillée à une molarité de 0,1 M pour un volume de 100 ml.

En ce qui concerne le dopant nous avons utilisé comme précurseur le chlorure de sodium NaCl pour une molarité de 0.1M. La concentration de dopant Na varie de (1à 3,5%) afin d'étudier l'effet de la concentration de Na sur les propriétés de nos couches minces.Nous n'avons observé aucune précipitation dans les solutions.

IV.5. Choix du substrat de dépôt :

Le type de substrat a un impact significatif sur les propriétés physiques des couches minces déposées par rapport à celles du même matériau massif. Les propriétés physiques des couches minces varient selon qu'elles sont déposées sur un substrat isolant amorphe (structure atomique désordonnée comme le verre) ou sur un substrat monocristallin (structure atomique ordonnée comme un monocristal de silicium). Dans cette étude nous nous intéressons aux couches $(SnO_2)_x(ZnO_{x-1})$ et ZnO:Na, déposées sur substrat en verre

IV.5.1. Préparation du substrat :

Le dépôt de couche mince doit se faire sur des substrats très propres.Le procédé de nettoyage de substrats est primordial pour obtenir des couches minces homogènes et de bonne qualité.

Les substrats en verre sont découpés par un stylo à pointe en diamant et sont nettoyés en suivant les étapes suivantes :

* Vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni défaut de planéité.
* Laver ces substrats avec de l'eau distillée pendant cinq minutes afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur leur surface.
* Dégraisser les substrats avec de l'acétone durant quinze minutes dans un bain ultrasonique puis les rincer une seconde fois avec de l'eau distillée.

Il est important de savoir que la surface du substrat ne doit pas être touchée afin d'éviter toute contamination. Ce traitement sert à purifier le substrat de toute trace de graisse et de poussière pour ne pas freiner la croissance pendant la phase de dépôt**.**

IV.6. Dépôt des couches minces :

Avant de procéder aux dépôts des couches minces, nous avons commencé par une mise au point du banc de dépôt. Pour chaque dispositif du système, un essai de fonctionnement et parfois son étalonnage afin d'optimiser notre système.

Une fois la préparation des substrats et de la solution effectuée, la procédure de dépôtest enclenchée. Cette dernière se déroule en plusieurs étapes, comme suit :

Dans le premier temps, nous plaçons les substrats nettoyés à distance de 29 cm du bec sur une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température.

Pour éviter le choc thermique, le chauffage des substrats se fait progressivement, allant de la température ambiante à la température de dépôt qui est 350 °C.

Une fois cette température atteinte, la solution de précurseur est véhiculée jusqu'au bec à l'aide d'un compresseur SIDERIS modèle 25/190 réglé à 2 bars. L'air (propre et déshuilé) le gradient de pression entre ce dernier et l'atmosphère provoque un mouvement de la solution jusqu'au bec. Ce dernier pulvérise, mécaniquement le liquide en fines gouttelettes et donne au jet la forme et l'angle optimums pour l'application souhaitée (voir la figure IV.4.)

Le pourcentage de rapport massique du SnO_2 par rapport au ZnO Sn/Zn est varié dans la gamme 25-50-75%. Le dépôt de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ s'effectuera sur les mêmes substrats, en respectant les mêmes conditions de préparations.

Pour le dopage du ZnO, nous avons ajouté des doses de 1,3, et 5% de Na à la solution de ZnO en respectant les mêmes conditions pour chaque concentration.

Et finalement, après que le dépôt soit réalisé durant le temps estimé de 3 min, nous arrêtons le chauffage et les substrats vont être progressivement refroidis jusqu'à atteindrela température ambiante

Certains des échantillons réalisés étaient de mauvaise qualité. Ceci était dû soit à la mauvaise qualité des substrats fissurés à cause de la température élevé, soit à inhomogénéité de la température de la plaque chauffante, soit à la taille trop grande des gouttelettes, c'est pour cela que nous augmentons la température de la plaque progressivement et on garde la même pression de la pompe à air. Pour la réalisation des couches transparentes nous avons choisi bien entendu les échantillons le mieux réussis.

Conclusion :

En conclusion, la partie expérimentale a été essentielle pour notre étude, car elle nous a permis de recueillir des données tangibles. Grâce à des protocoles rigoureux nous avons pu obtenir des résultats fiables et pertinents. Cependant, il est important de souligner que toute expérimentation comporte des limites. Nous avons fait de notre mieux pour minimiser les biais expérimentaux et contrôler les variables indépendantes, mais il peut toujours exister des facteurs non identifiés qui ont influencé nos résultats. Ces limitations doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats et de leur généralisation. En somme, cette partie expérimentale a été un pilier central de notre étude, ouvrant la voie à de nouvelles connaissances et à des pistes de recherche futures. Les résultats obtenus constituent une base solide pour approfondir notre compréhension du sujet étudié et pour orienter des actions ou des décisions dans ce domaine des composites.

IV .7. Bibliographie :

[1] Boureguig, K. M. E. A. (2021). Etude du comportement optique et électrique de composites semi-conducteurs obtenus sous forme de couches minces par la technique de spray pyrolysis (Doctoral dissertation).

[2] Siefert, W. (1984). Corona spray pyrolysis: a new coating technique with an extremely enhanced de position efficiency. Thin Solid Films, 120(4), 267-274.

[3] KADRI, L. (2014). Mise en oeuvre d'un réacteur de dépôt pyrosol (Doctoral dissertation, Université mohamed boudiaf des sciences et de la technologie d'oran).

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1.Propriétés structurales $(SnO_2)_x(ZnO)_{x-1}$:

Pour l'étude des propriétés structurales, nos échantillons sont caractérisés au moyen de la diffraction des rayons X. La figure V.1montre les spectres obtenus à différentes concentrations, x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1. Pour l'identification des différents pics de diffraction, nous nous sommes basés sur un spectre de diffraction du rayon X de SnO_2 et ZnO stœchiométrique, standard, selon la table ASTM 41-1445 et 36-1451.

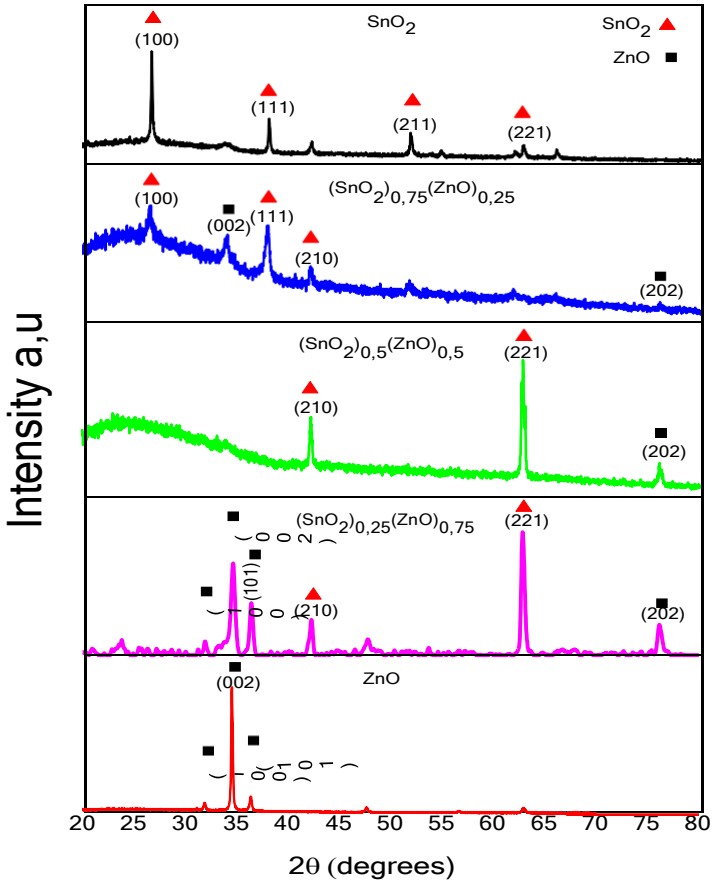


Figure V.1 Spectre de diffraction du couches minces de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$

Le spectre de diffraction des rayons X de la couche mine de SnO_2 pure présente plusieurspics, à 2θ =26.7°, 33.8°, 37.8° et 2θ =51.7° correspondent respectivement aux plans (100), (111), (210), (211) et (221). Ces pics trouvés sont en bonne accord avec les données du fichierJCPDS références (N°, 41-1445) qui confirmera la structure tétragonale (rutile) de nos couches minces.

Par ailleurs le film ZnO pure de notre cas est fortement texturé on retrouve un bon nombre d'orientations(100),(002), (101), (102) et (103) qui sont en accord avec la fiche JCPDSréférence (N°, 36-1451) et qui confirme la structure hexagonal (wurtzite).

Le changement préférentiel des orientations du SnO_2 (111) et (221) au lieu de (100) pour les concentrations x = 0.25 ,0.5 et 0.75 est possiblement dû à la nucléation causée par la présence de l'atome de Zn au départ de la croissance des couches minces déposées sur le substrat.

Deux séries de pics de diffraction sont détectées dans le composite $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$, ce qui confirme qu'il s'agit d'une combinaison de rutile SnO_2 et de ZnO hexagonal; cependant, il n'a pas été possible d'observer des pics d'impuretés ou d'autres phases.

Les pics de diffraction (100) de SnO_2 et (002) de ZnO pour la concentration 0.25 ont une faible intensité, ceci indique une diminution de la qualité cristalline de nos couches minces. Ces résultats traduisent la diminution de la taille des grains de nos échantillons et confirment qu'il y a une mauvaise cristallinité.

On remarque que la taille des grains des couches minces de SnO_2 diminue avec l'augmentation de la concentration de Zn.

Les couches minces pures présentent des grains de taille plus grande, caractérisée ainsipar une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches des composites.

A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'inclusion de l'atome Zn n'affecte pas la structure de réseau de SnO_2.

V.1.1. La taille des grains :

L'analyse des raies de nos couches minces a permis d'estimer la taille des grains, en utilisant la formule de Debye Scherrer.

$$D = \frac{0.9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (V.1)$$

D est la taille des grains, λ la longueur d'onde du faisceau (0.15406 nm pour Cu Kα), β la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (mesurée en θ radians), θ est l'angle de diffraction du pic.

Nous remarquons que l'évolution de la taille des grains elle est affectée par la concentration de Zn, elle décroit à partir de 38.33 nm pour atteindre 2.81 nm. Ces résultats prouvent que les atomes de Zn introduisent une importante contrainte dans le réseau de SnO_2.

Les variations de taille des grains et des paramètres de maille cristallites en fonction de concentration de Zn sont récapitulées dans le tableau V.1.

TableauV.1: Différents paramètres structuraux de $(SnO_2)_x (ZnO)_{1-x}$ couches minces.

	2θ	hkl	FWHM	Crystallite size D (nm)	Lattice constant a,c(Å)	Strain, ε ($\times10^{-1}$lines^{-2}m^{-4})	Dislocation density, δ ($\times10^{-4}$ lines m^{-2})
SnO2	(100)	26.9	0.2167	38.33	4.738, 3.187	0.9034	6.795
25:75	(100)	26.9	0.2362	21.56	3.242, 5.194	0.9878	8.121
50:50	(221)	63.8	0.2368	7.75	3.232, 5.190	0.9031	6.788
75:25	(221)	63.8	0.2165	2.81	3.238, 5.173	0.8985	6.719
ZnO	(002)	34.8	0.2154	41.81	3.248 5.212	0.9854	8.081

V.1.2. Propriétés structurales ZnO dopé Na :

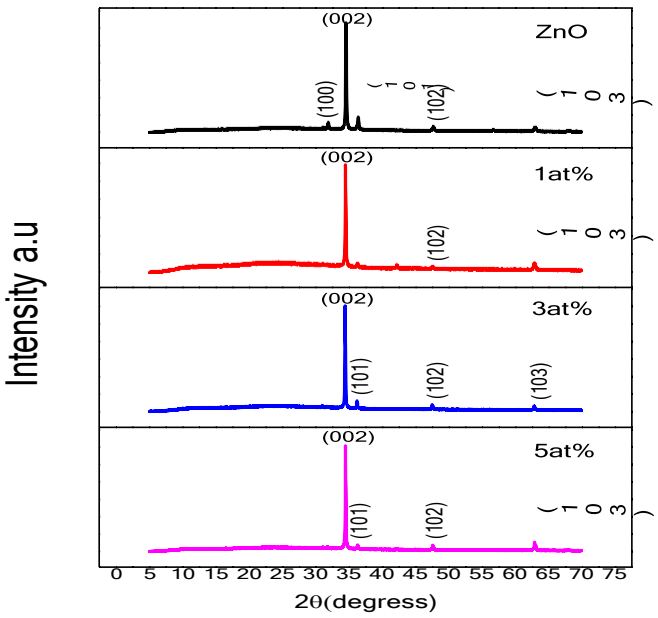


Figure. V.2 Spectre de diffraction des couches minces de ZnO dopé Na

La figure V.2 illustre les diagrammes de rayons X d'un film mince de ZnO non dopé et dopé Na (x = 0,01, 0,03 et 0,05), ce qui montre que tous les échantillons obtenus croissent dans la phase hexagonale würtzite et une bonne cristallisation donne l'orientation préférentielle dans le sens (002).Cependant, d'autres pics dominants apparaissent dans (100), (101), (102) et (103) würtzite en accord avec les données de diffraction standard (carte JCPDS : 36-1451).L'ajout de Na affecte la qualité cristalline du ZnO. Nous avons remarqué que le pic le plus intense pour tous les échantillons se situe autour de 34°, comme nous avons observé l'absence de pics correspondant à la phase de NaO_2 ou d'autres phases de Na**.** Les résultats confirment qu'il y a bien une incorporation de dopant Na comme ion de substitution dans le réseau ZnO.

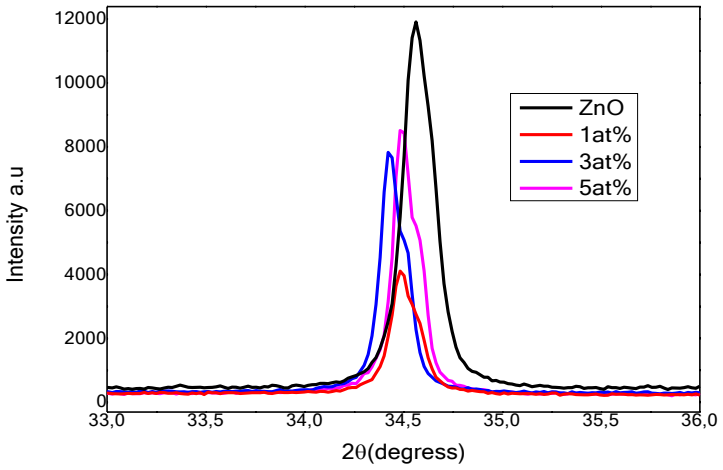


Figure V.3. Le décalage du pic (002) pour différentes concentrations

Le déplacement du pic (002) du spectre XRD vers la direction 2θ inférieure (Fig. V.3) est causé par le remplacement des ions Zn qui ont un rayon ionique (0,74Å) par des ions Na qui ont un rayon ionique plus grand (1,02Å). Nous avons également observé à partir de la fig. V.3que l'intensité maximale de (002) augmente lorsque la concentration de dopant Na augmente de 1% à 5%, ce qui suggère que l'échantillon avec la concentration de 5% donne unemeilleure qualité cristalline. Ainsi, ce changement d'intensité maximale est affecté par le dopage de Na.

L'équation de Sherrer (1) a été utilisée pour calculer la taille moyenne des cristallites de la nanoparticule. Le résultat montre que la taille du ZnO vierge est de 43,87 nm, tandis que pour

le dopage au Na avec une concentration de 3 %, la taille moyenne a augmenté à 50,13 nm. Nous avons clairement observé que la taille des nanoparticules augmente à mesure que la concentration de Na augmente.

Tableau V.2: Différents paramètres structuraux de ZnO dopé Na en couches minces.

Dopant x (wt%)	Pure ZnO	ZnO :1%Na	ZnO :3%Na	ZnO :5%Na
2θ of (002) peak (Deg)	34.61	34.54	34.48	34.55
a(Å)	3.23	3.31	3.317	3.239
c(Å)	5.17	5.19	5.198	5.187
c/a ratio	1.60	1.56	1.56	1.60
V(Å)^3	46.71	49.24	49.52	47.12
APF (%)	75.50	77.07	77.14	75.47
Volume of the particles(nm)^3	44185	51740	65928	53781
(R)degree of crystal lattice distortion	1.0221	1.0331	1.0337	1.0116
Strain (ε) (10^{-3})	7.87	7.40	4.77	5.25
Dislocation (δ) (10^{-4})	5.19	4.67	3.97	4.55

Les autres paramètres structurels, y compris, a (Å), c (Å), rapport c/a, volume de cellule unitaire v (Å^3), degré de distorsion du réseau cristallin (R), volume de particules V (nm^3) et remplissage atomique(%) sont calculés à l'aide des équations suivantes, les valeurs sontrépertoriées dans le tableau 1.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (V.2)$$

$$V = 0.866\, a^2\, c \qquad (V.3)$$

$$R = 2a \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} / c \qquad (V.4)$$

$$V = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \qquad (V.5)$$

$$APF = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3c}} * 100 \qquad (V.6)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (V.7)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta cos\theta}{4} \qquad (V.8)$$

Il est remarquable que l'augmentation de la constante de réseau et du volume de cellule unitaire puisse être due à la substitution de l'ion Na à la place de l'ion Zn. De plus, le rapport c/a diminué. On observe que le facteur de garnissage atomique (APF) augmente à mesure que la teneur en Na augmente. Ces résultats confirment la substitution des ions Na à la place du site de l'atome de Zn dans la structure ZnO.

V.2. Propriétés optiques:

V.2.1. Transmission et réflexion dans l'UV-Visible :

Sur la figure V.5, nous avons reporté les spectres de transmittance et la réflectance obtenus sur des films $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ préparés à la température de substrat Ts =350°C et traités à différentes concentrations .La transmittance (T) et la réflectance (R) sont un élan pour étudier les caractéristiques optiques des $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ en couches minces qui sont calculées dans la gamme de 200 à 2500 nm. Il faut noter que ces films ont une forte transmittance.

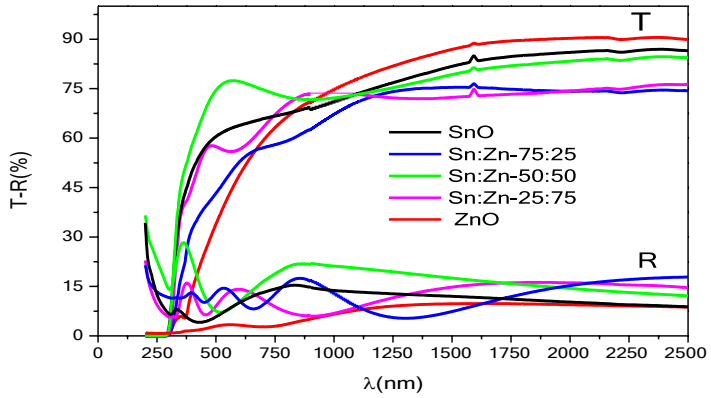


Figure .V.5 représente les spectres de transmittance et la réflectance obtenus sur des films $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ à la température de substrat Ts=350°C

On peut facilement noter que le la transmittance moyenne est supérieure à 70% pour toutes les concentrations. De plus, on observe que les $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites présentent une bonne transparence. Par exemple, à x = 0,5 la couche mince présente une transmittance supérieure à 70% dans la région visible. Notez que la transmittance augmente à mesure que la concentration de Zn augmente dans la gamme 350-1000 nm pour Zn (0.5 – 0.75).On remarque une chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm, qui correspond à l'absorption dans le $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ suite à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

L'ensemble des spectres de transmission obtenus dans nos échantillons contiennent trois régions :

1) une région de forte absorption dans les faibles longueurs d'onde, cette région est exploitée pour mesurée le coefficient d'absorption des couches minces et leurs gaps optiques dans la gamme (250 à 400 nm) (Figure V.6).

2) une région de forte transmittance située vers les grandes longueurs d'onde dans la gamme de (1000 à 2500 nm).

3) une troisième région de plus faible transmittance située dans le visible (450 à 800 nm). La réduction de la transmittance est due à l'absorption des photons par les électrons libres.

V.2.2. Le gap optique :

A partir du spectre de transmission de nos couches minces on peut calculer le coefficient d'absorption et son gap optique, en utilisant les deux relations citées dans le chapitre III. (III.6) et (III.8).Sur la figure V.6, nous avons reporté la variation du gap optique des couches minces $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$.

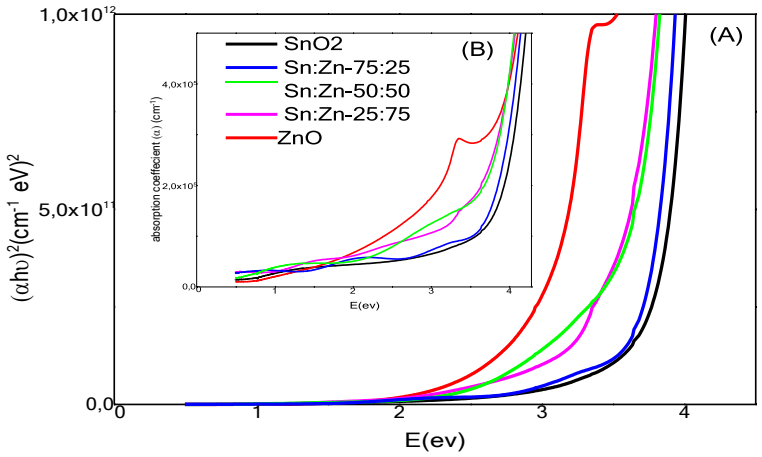


Figure .V.6 représente la variation du gap en fonction de la concentration

A partir du tracé de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie. On peut aisément déduire le gap optique en interpolant la branche de la courbe située vers les grandes énergies avec l'axe des énergies, l'intersection est égale au gap optique. Dans notre étude nous avons utilisé l'exposant ½, car nos matériaux possèdent un gap direct.

Il a été constaté que lorsque la concentration prend les valeurs de 0.25, 050 et 075 le gap est respectivement de 3.67, 3.36 et 3.14 eV.

On remarque que le gap diminue avec l'augmentation de l'atome de Zn. Cela est expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite de SnO2 qui est dus aux défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel du zinc qui apparaissent lorsque la concentration augmente.

Le gap des couches minces (SnO_2) diminue avec l'augmentation du taux de Zn. La diminution de Eg peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui diminue avec l'augmentation de la concentration du zinc. Les valeurs de la bande interdite dans nos couchesde $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ se situent entre 3,78et 3,04 eV. La figure V.7 illustre l'influence de l'atome de Zn sur le SnO_2.

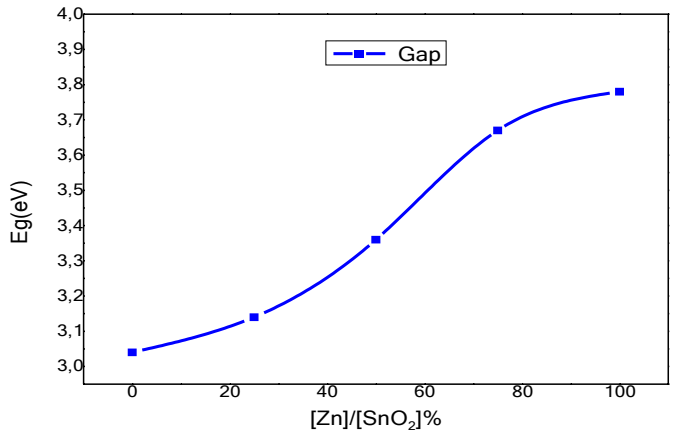


Figure .V.7 La variation d'énergie de gap en fonction de taux de Zn

V.2.3. L'indice de réfraction et coefficient d'extinction :

Les indices de réfractions et les coefficients d'extinctions dans nos couches minces ont été mesurés sur des échantillons élaborés sur un substrat de verre. Sur les courbes V.8, nous avons rapporté la variation de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction dela concentration de zinc.

Les valeurs obtenues de n sont situées entre 1.1 et 1.6 pour les échantillons SnO_2 et ZnO.On remarque des fluctuations sur le graphe.

Il est important de rappeler qu'un faible indice de réfraction est attribué à la présence d'impuretés, de défauts et de réflexions internes successives.

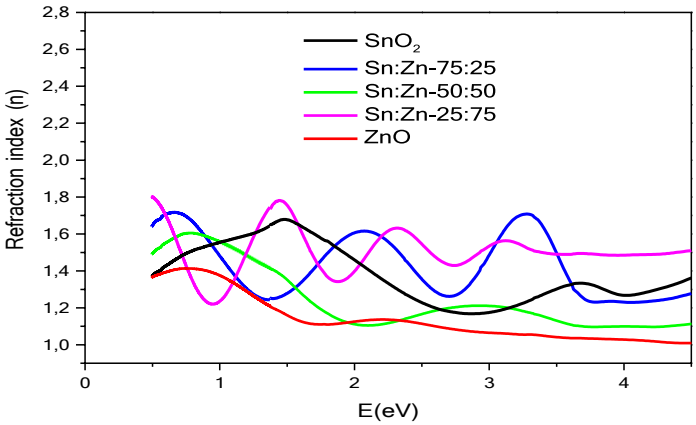


Figure .V.8 représente l'indice de réfraction $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$

L'évolution de l'indice de réfraction avec la concentration de Zn est en accord avec celle du gap (voir figure V.8). Nous avons constaté quela valeur du gap diminue par contre l'indice

de réfraction augmente, car il faut savoir que plus le matériau est isolant (gap élevé) plus l'indice de réfraction est faible.

On remarque l'effet de l'interférence sur les concentrations les concentrations x = 0.25, 0.5, 0.75 qui est liée aux réflexions multiples aux interfaces des couches minces donc les spectres est attribué à la morphologie imparfaite des couches minces.

En outre, la figure V.9 indique que le coefficient d'extinction augmente à mesure que la concentration de l'atome de Zn augmente.

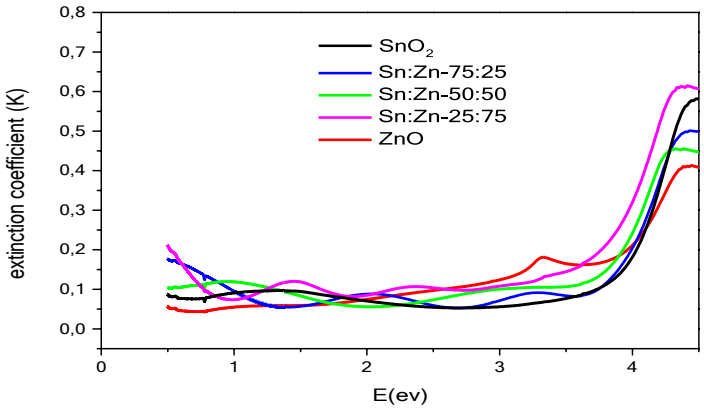


Figure .V.9 représente le coefficient d'extinction $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$

En effet, l'extinction moyenne le coefficient (k) s'avère être d'environ 0,12 dans la zone visible. On peut clairement remarquer que la valeur k est faible cela confirme la transparence des échantillons. Cela indique que notre composite se comporte comme un absorbeur dans la gamme UV

V.2.4. Propriétés optiques ZnO dopé Na :

La figure V.10représente les propriétés de transmission et de réflectance du ZnO non dopé et dopé au Na pour différentes compositions. Nous avons clairement observé une amélioration de transmittance dans la région visible tout en augmentant les concentrations de métaux alcalins. Quant aux valeurs de réflectance, elles restent dans la même gamme.

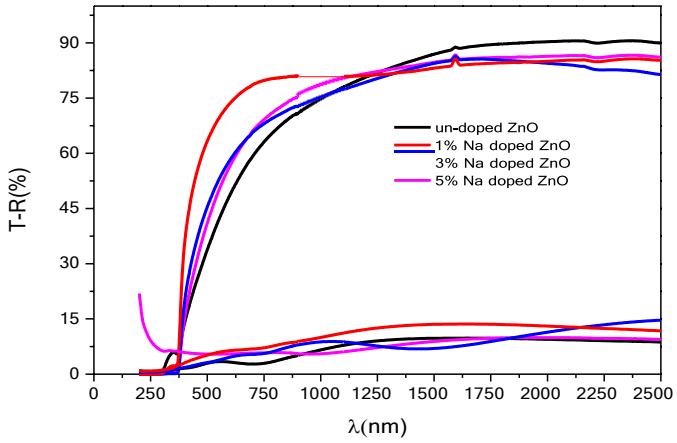


Figure .V.10 La transmittance et la réflectance obtenus sur des films ZnO dopé Na

On peut voir sur la figure V.11 que le gap augmente lorsque la teneur en dopage augmente. Il convient de noter que la valeur de la bande interdite passe de 3,02 eV (pour le ZnO pur) à 3,21 eV (pour 1 at.% NZA). Après cela, il diminue à 3,11 et 3,07 pour Na 3% et 5%, respectivement. L'expansion de la bande interdite du film de Na dopé au ZnO peut être attribuée à la diminution de la concentration en porteurs de type N, qui s'explique par la diminution de la densité des lacunes en oxygène (VO) [59, 60] et l'effet d'augmenter la densitéde substitution Na.

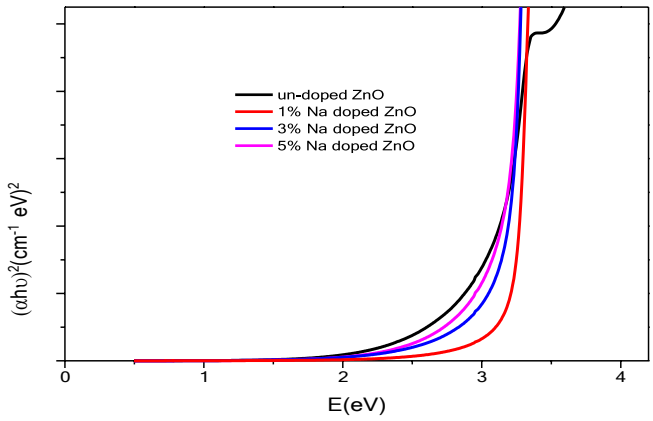


Figure .V.11 représente la variation du gap en fonction de dopage

Pour le ZnO- Na sous forme de couche mince l'indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration il aune valeur qui varie entre 1,2 et1.4 (voir la figure V.12).L'amélioration de l'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents

conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. On utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage.

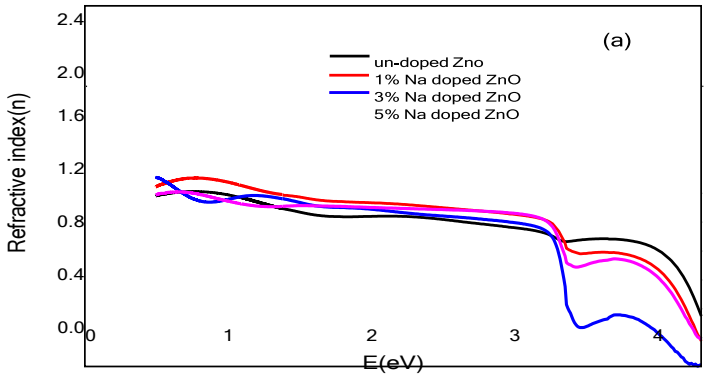


Figure .V.12 l'indice de réfraction de ZnO dopé Na

Le coefficient d'extinction (k) est une constante optique essentielle, qui montre la fraction de lumière perdue par unité de distance dans nos échantillons.

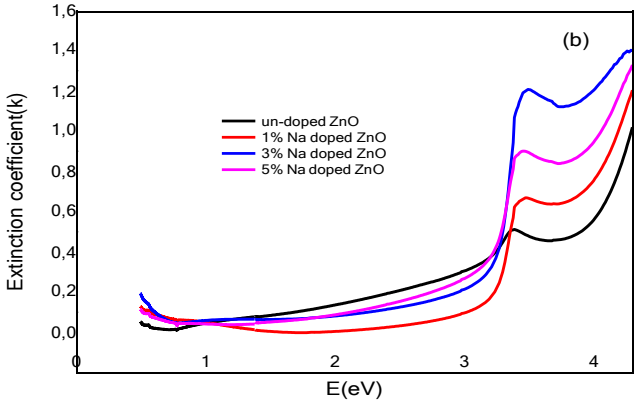


Figure .V.13 Le coefficient d'extinction de ZnO dopé Na

La figure V.13 montre que les valeurs du coefficient d'extinction k pour les films sont très faibles, indiquant que le ZnO dopé Na réalisé est exceptionnellement transparent

V.3. Propriétés morphologiques :

L'étude morphologique des échantillons $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ ont été faite par le microscope électronique à balayage (MEB) puis par microscope à force atomiques (AFM). La figure (V.14) montre les images MEB de la surface des couches minces de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ avec x= 0, 0.25,0.50 ,0.75 et 1% de l'atome de Zn.

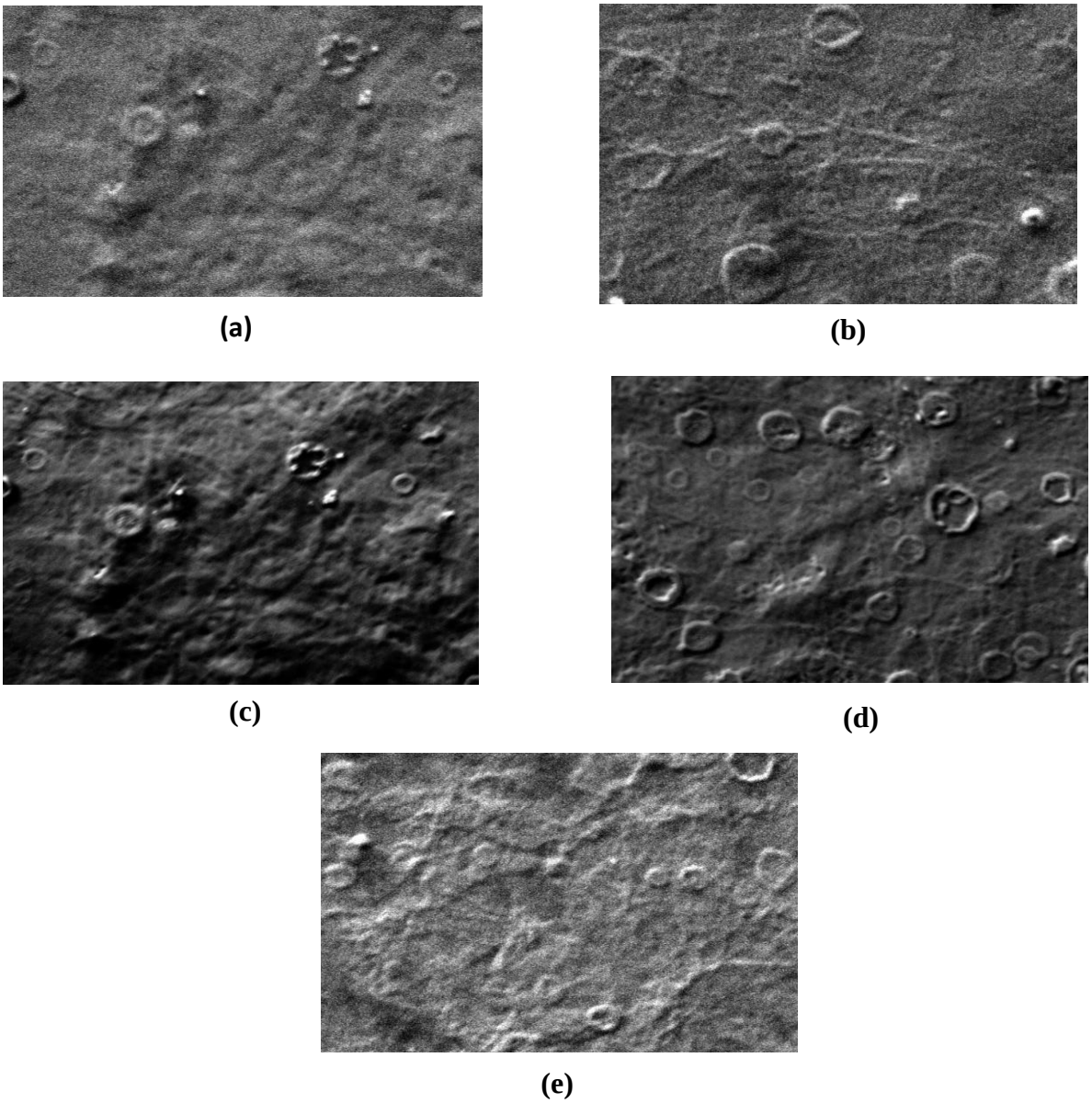


Figure V.14 Images MEB des couches minces $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$:pour différents concentrations : (a) 0 %,(b) 25% ,(c) 50% ,(d) 75% et (e) 100%

La topographie de la surface des couches minces dépend fortement du réarrangement des particules formées lors de la décomposition pyrolytique des gouttelettes de la solution pulvérisée pour le dépôt.

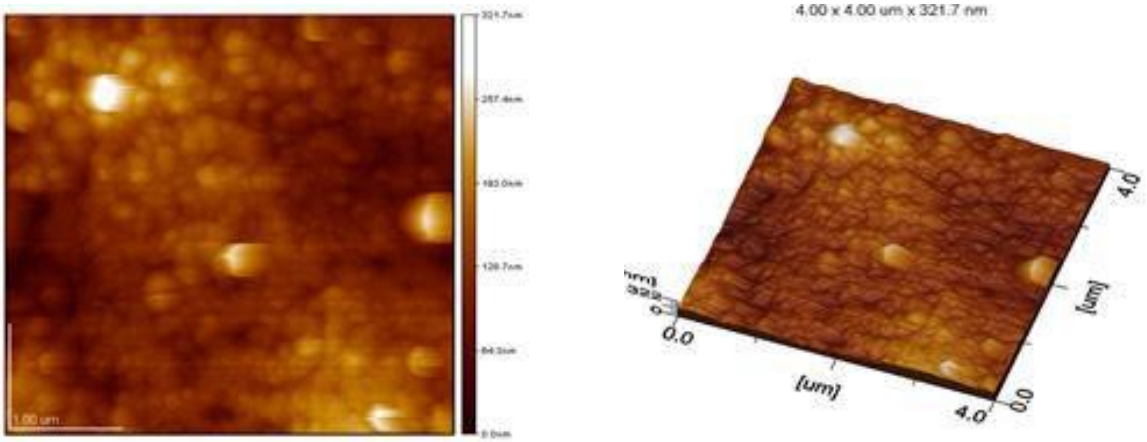
Les couches de SnO_2 et ZnO pures sont lisses et les particules distribués uniformément. Pour la morphologie de surface de la figure (b),(c) et (d).Il semble que l'addition de l'atome de Znà tendance à rende la surface non uniforme de plus en plus.

On constate que l'augmentation de la concentration del'atome de Zn provoque un changement sur l'état de surface due à l'agglomération d'agrégats.

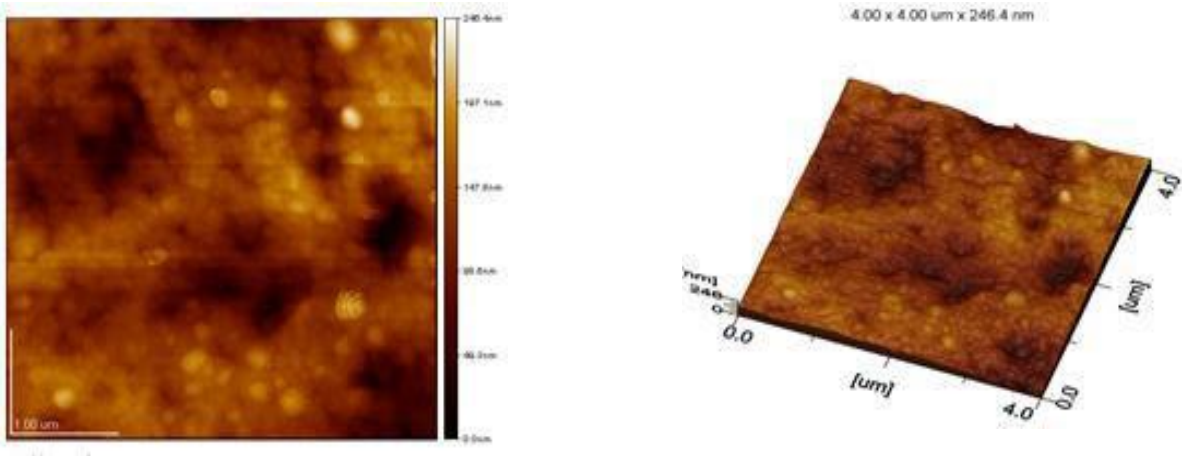
Des grains de grandes tailles et bien distincts sur la surface des couches minces apparaissent pour les concentrations x= 0.25, 0.50 et 0.75. Ceci peut être attribué à la ségrégation de ZnO à la surface de nos couches et la méthode de dépôt favorise l'apparition de ces agglomérations de différentes tailles.

L'effet de la concentration de l'atome de Zn sur la topographie des couches minces $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ également été étudié par AFM. Une description détaillée du fonctionnement de l'AFM est présentée dans le chapitre (III).

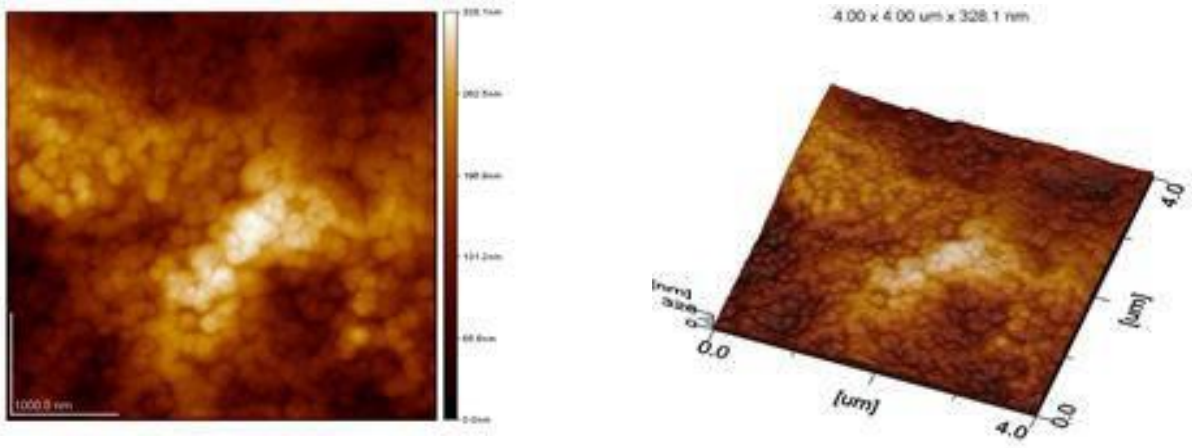
La figure (V-15) montre les images AFM 2D et 3D des couches minces. Elles confirment la formation des nanostructures sur la surface, avec des formes et dimensions influencées par la concentration de l'atome de Zn. Nos couches minces contiennent des petits grains de cristallites de forme et taille similaire.



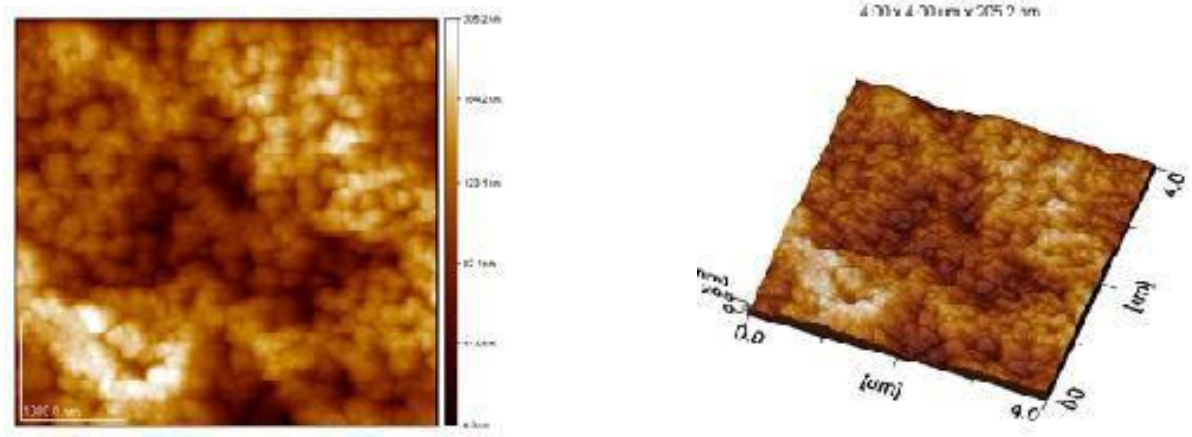
(a)


4.00 x 4.00 um x 246.4 nm
[um]
[um]
0.0
4.0
4.0
0.0

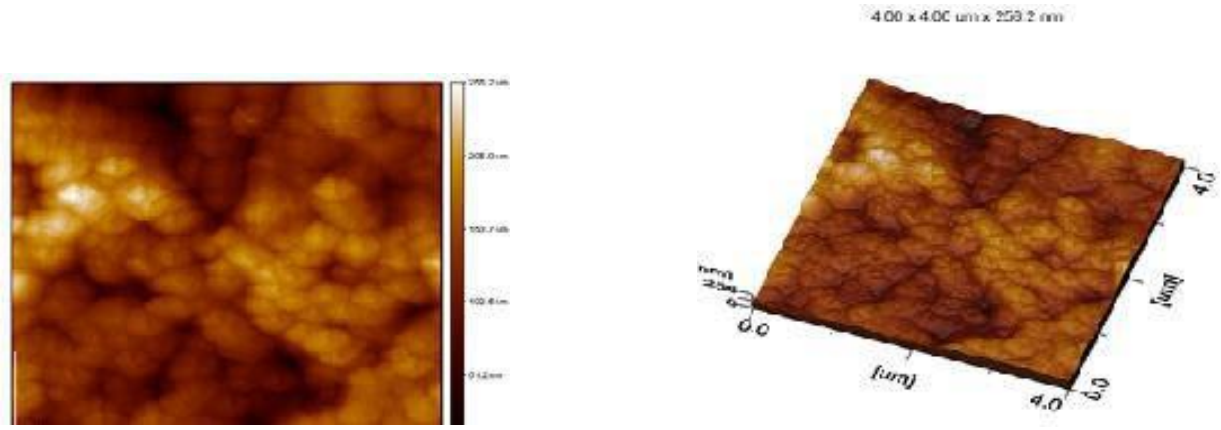
(b)


4.00 x 4.00 um x 328.1 nm
[um]
[um]
0.0
4.0
4.0
0.0

(c)


[um]
[um]
0.0
4.0
4.0
0.0

(d)



(e)

Figure V.15Images AFM des couches minces $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$:pour différents concentrations : (a) 0 %,(b) 25% ,(c) 50% ,(d) 75% et (e) 100%

V.4. Résultats de modulation - comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour illustrer les lois de mélanges, nous considérons en premier lieu que les particules de nos échantillons ont une forme sphérique. Nous considérons une cellule contenant une inclusion l'atome de Zn placée dans une matrice hôte le SnO_2, se caractérisant chacune par une fonction diélectrique, ces paramètres serviraient… à décrire les fonctions optiques des modèles utilisés. Donc, après avoir calculé les parties réelles et imaginaires des constantes diélectriques relatives à SnO_2 et ZnO en se basant sur les l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction que nous avons tracées. Cela nous permet de démarrer les calculs pour les concentrations intermédiaires x allant de 0.25 à 0.75.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des matériaux composites $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ peuvent être calculées facilement à partir des relations données dans le chapitre des modèles de calculs. On porte les résultats expérimentaux obtenus sur le même graphe des prédictions de Maxwell -Garnett, Bruggeman, Looyenga et Kim.(Voir la figure V.16). Les spectres en fonction de l'énergie des photons sont de la partie réelle de la fonction diélectrique illustrés par les figures V.16.(a,b et c).La figure V.16.a montre que le modèle de Looyenga possède la même allure que l'expérimental dans la gamme d'énergie 0.5 a 1.5 eV. Pour les autres modèles on remarque une sous-estimation des valeurs dans la gamme

d'énergie de 0.9 jusqu'à 1.75 eV. Sur la figure V.16.b. on note une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les modèles. Pour le modèle de Looyenga nous constatons l'apparition d'un l'épaulement. Cela est dû à l'exciton de ZnO. Pour la concentration x= 0.75, la figure V.16.c. montre qu'en augmentant le taux du l'atome de Zn la permittivité effective, celle-ci est plus élevée pour les modèles de Looyenge et Kim, ce qui montre l'importance de l'effet de la fraction sur la fonction diélectrique du composite. Pour le modèle de Bruggemanil est très proche des résultats expérimentaux. On remarque quand on passe d'une faible concentration une concentration élevée. L'effet apparaît sur le modèle de Looyenga, plus la fraction augmente plus l'écart est significative, par contre le model de Bruggeman en bon accord avec les données expérimentaux.

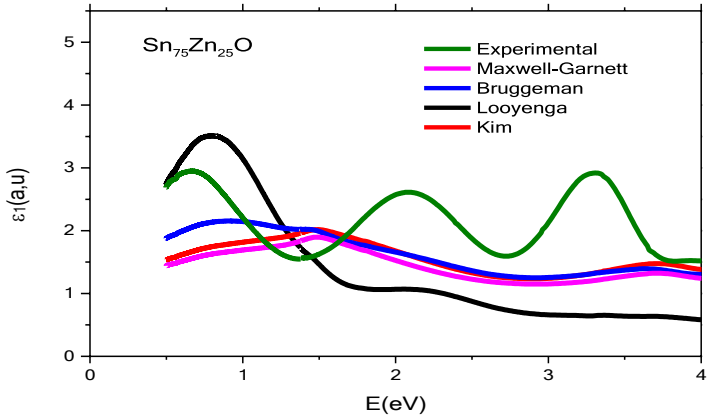


Figure V.16.a Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie réelle" pour x = 0.25

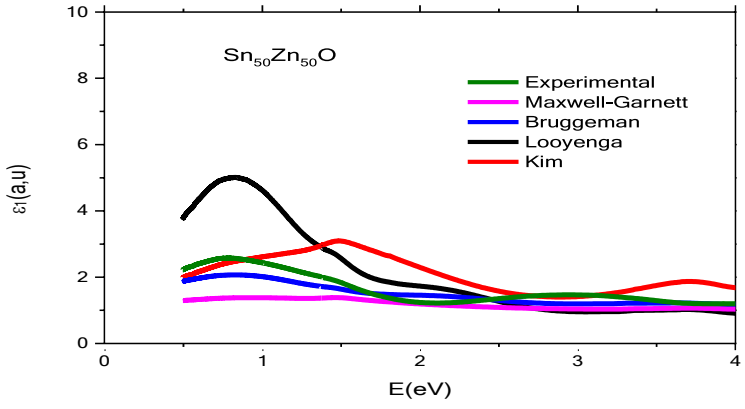


Figure V.16.b Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie réelle" pour x = 0.5

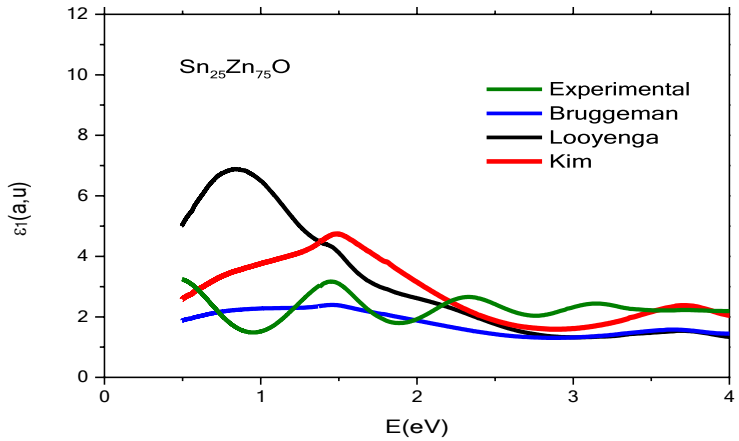


Figure V.16.c Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie réelle" pour x = 0.75

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique on remarque pour x = 0.25,que les modèles de Kim et Bruggeman sont les plus proches de l'expérimental par contre le modèle deMG et Looyenga donnent des résultats légèrement décalés par rapport à l'expérimental.

Pour x = 0.5 le modèle de MG il est proche de l'expérimental, mais dans la gamme d'énergie 2 jusqu'a 3.4 eV on remarque que l'épaulement augmente, donc l'effet du l'atome de Zn est remarquable.

Pour la concentration x = 0.75, on remarque une sous-estimation pour tous les modèles, donc l'effet de la fraction influx inversement sur nos modèles. Voir la figure V.16. (e,f et i).

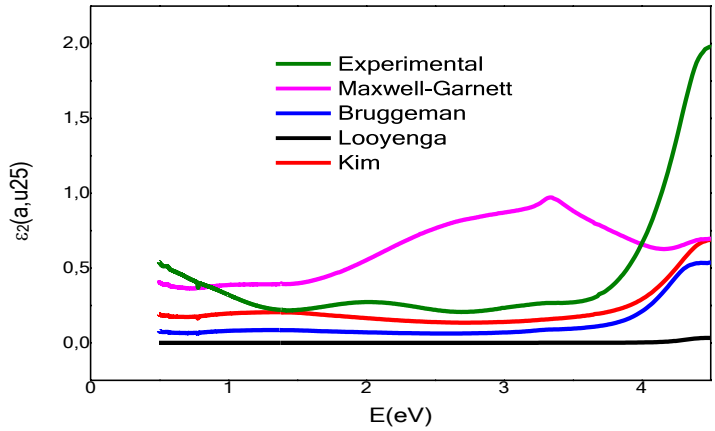


Figure V.16.e Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie imaginaire" pour x = 0.25

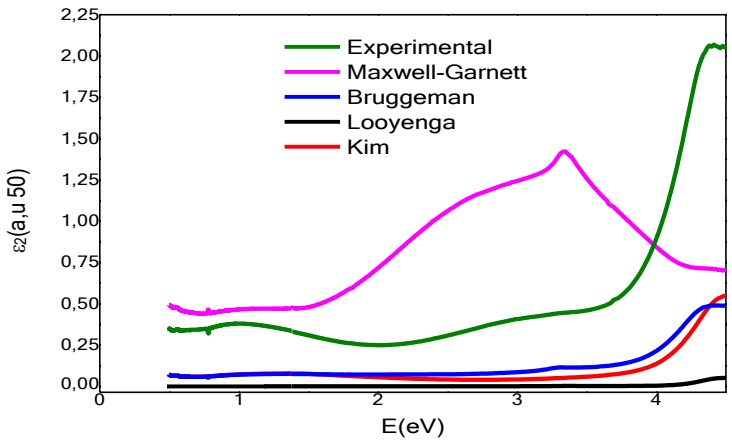


Figure V.16.f Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie imaginaire" pour x = 0.5

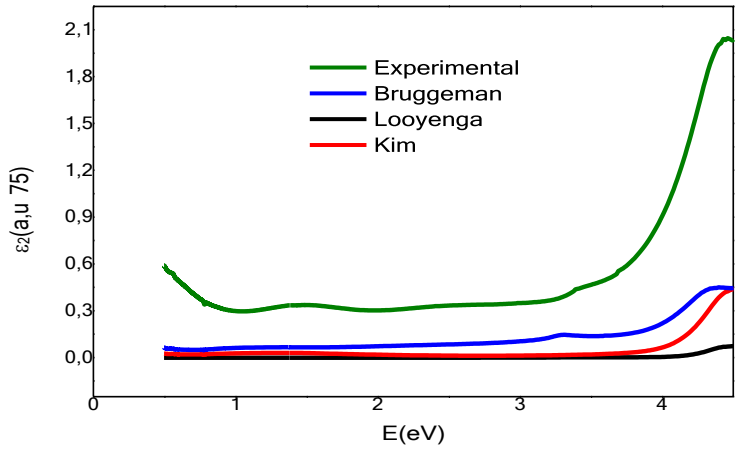


Figure V.16.i Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales " partie imaginaire" pour x = 0.75.

On s'intéresse au calcul de la permittivité effective de ZnO dopé Na. Les figures V.17.a, V.17.b, V.17.c, sont une illustration de calcul de la permittivité effective des matériauxcomposés. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les lois de Maxwell-Garnett, Looyenga et Kim.les valeurs de la permittivité effective pour le sodium sont obtenues de la base 'Refractive index database'.

Les lois de mélange de Maxwell-Garnett, Looyenga et Kim ont des différentes valeurs sur l'intervalle d'étude. Pour la partie réel de la fonction diélectrique le modèle de Looyenga est inapproprié à prévoir le comportement de la permittivité effective de ZnO dopé Na et sa courbe présente des valeurs plus faibles que les valeurs de l'expérimental. Nous constatons que le modèle de Maxwell-Garnett est plus adapté à prédire avec plus de précision la

permittivité effective du composé dans la plage [1,3 et 5%]. La formulation de ce modèle est basée sur l'hypothèse que les inclusions sont supposées sphériques, isolées, sans interactions et immergées dans une matrice homogène. La courbe de la loi de Kim est en accord, sur le même intervalle [1, 3,5%], avec les résultats de l'expérimental des composés ZnO-Na.

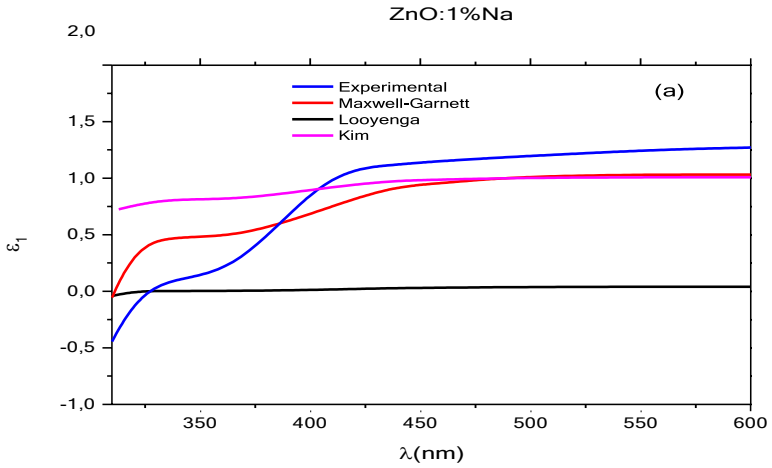


Figure V.17.a. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour ZnO dopé 1% Na 'partie réelle'

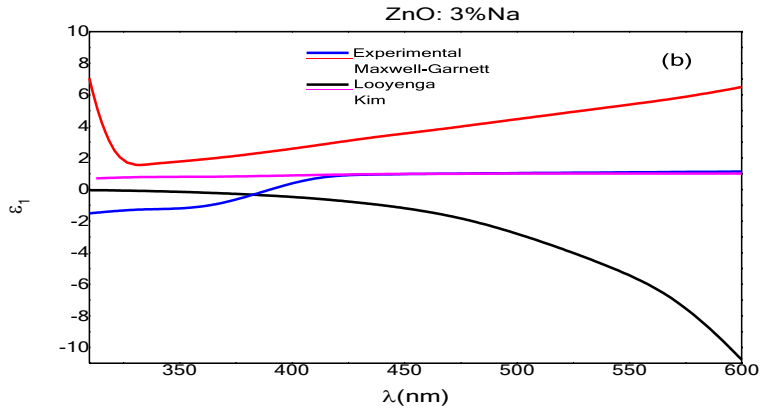


Figure V.17.b. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour ZnO dopé 3% Na 'partie réelle'

Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique on remarque que le modèle de Kim c'est le plus proche de l'expérimental (voir les figures V.17.d, V.17.e, V.17.f)

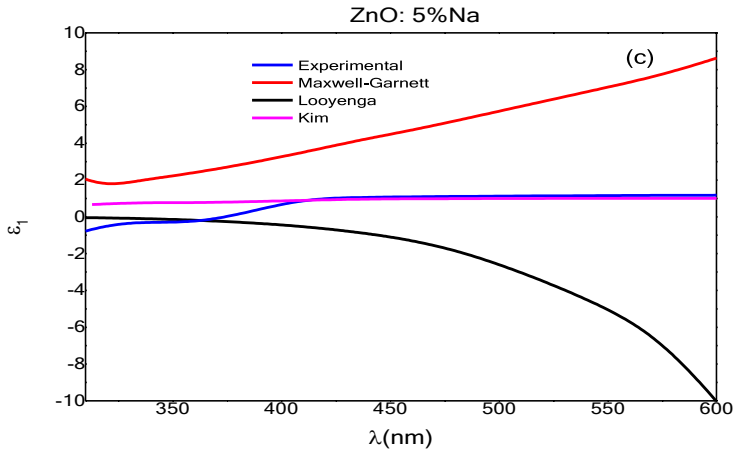


Figure V.17.c. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour ZnO dopé 5% Na 'partie réelle'

Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique on remarque que le model de Kim c'est le plus proche de l'expérimental ainsi que le model de Maxwell-Garnett pour la concentration de 1 % Na, voir les figures V.17.d, V.17.e, V.17.f.

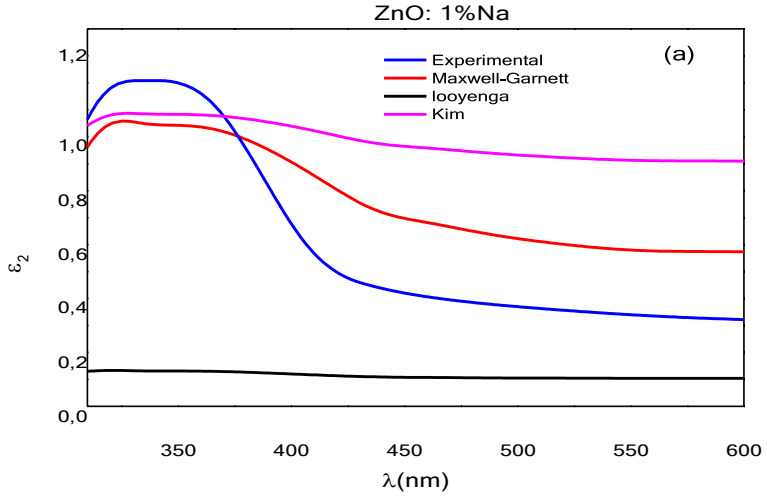


Figure V.17.d. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour ZnO dopé 1% Na 'partie imaginaire'

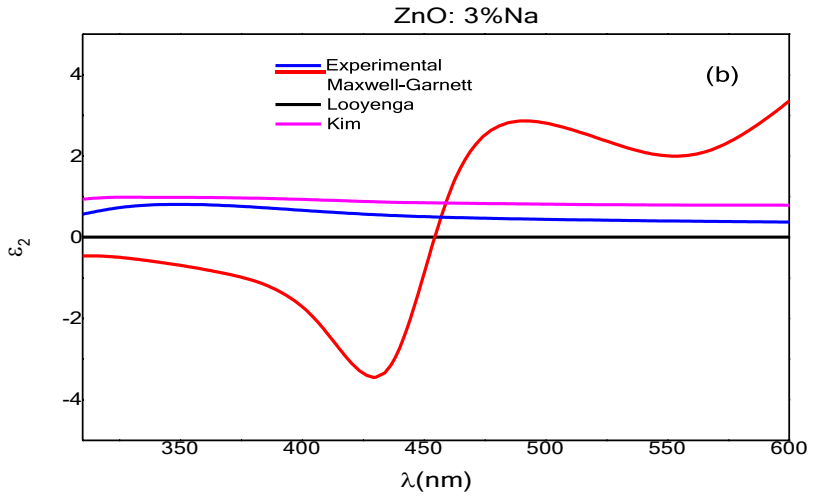


Figure V.17.e. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour ZnO dopé 3% Na 'partie imaginaire'

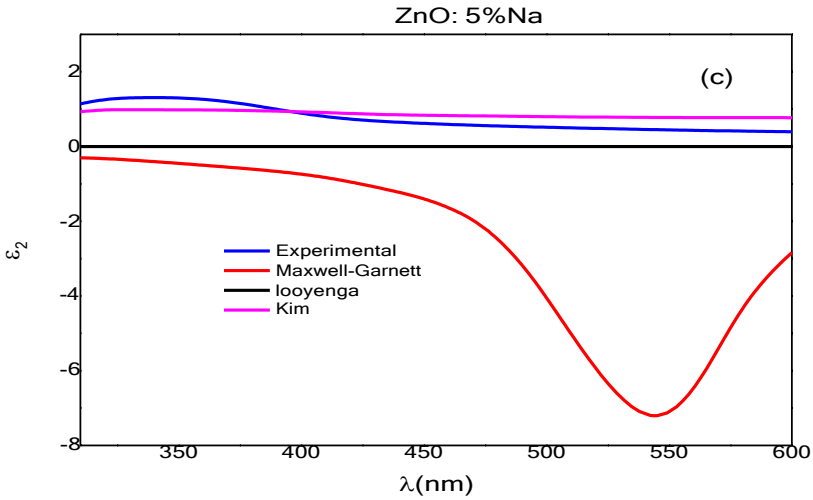


Figure V.17.f. Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentalespour ZnO dopé 5% Na 'partie imaginaire'

Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique on remarque que le model de Kim est le plus proche de l'expérimental voir les figures V.17.d, V.17.e,V.17.f.

D'un point de vue général, l'ensemble des résultats l'expérimental est d'une grande importance dans l'acceptation ou le rejet d'une telle ou telle loi de mélange

V.5. Résultats et discussion –ab inition :

Dans cette partie nous nous intéressons uniquement par l'étude optique de nos matériaux simulés par le code Wien2k. L'objectif est d'obtenir l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de nos matériaux SnO_2, ZnO et ZnO-Na pour les injecter dans la matrice d'Abelès.

Différentes données sont présentées dans la figure V. 18.a, V.18.b, V.18.c. L'analyse optique est généralement consacrée à la détermination de constantes optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des matériaux. Elle fournit des informations essentielles pour les applications technologiques, liées aux propriétés structurales et électroniques.

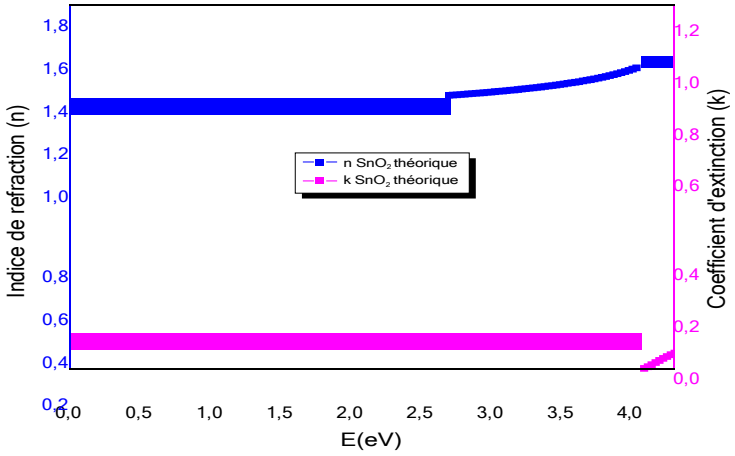


Figure V.18.a. Indice de réfraction et coefficient d'extinction de SnO_2 en massif.

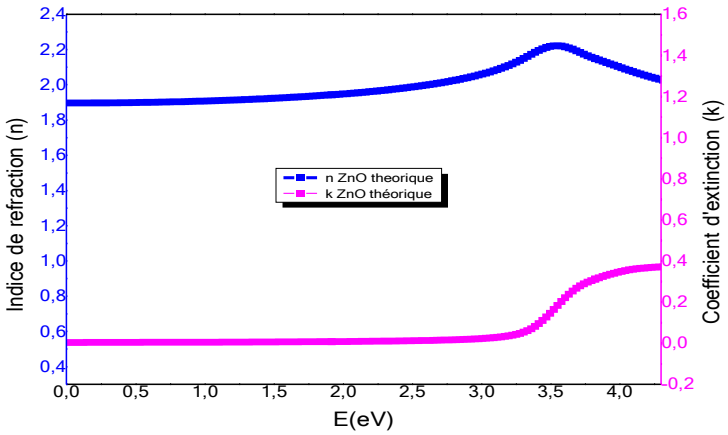


Figure V.18.b Indice de réfraction et coefficient d'extinction de ZnO en massif

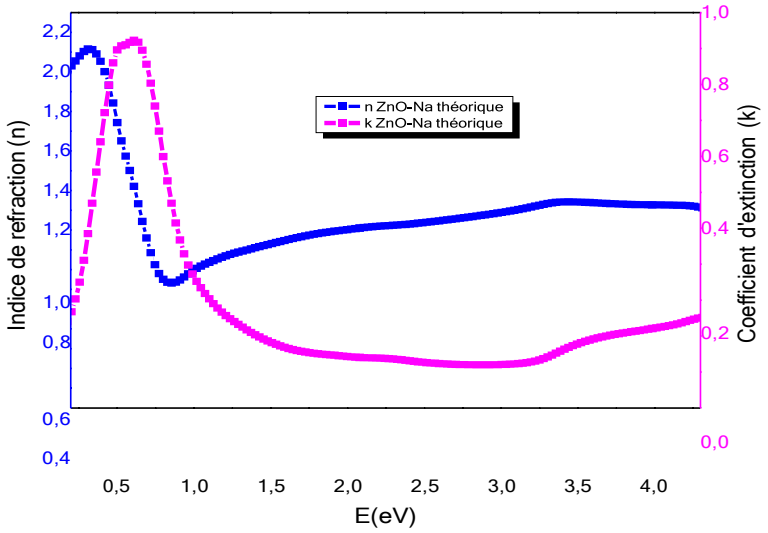


Figure V.18.c Indice de réfraction et coefficient d'extinction de ZnO-Na en massif.

L'indice de réfraction en fonction de l'énergie varie dans une plage allant de1.42 à 1.63 pour le SnO_2 pure , 1.89 à 2.2 pour le ZnO pure et 2.11–1.32 pour le ZnO-Na.

L'indices de réfractions de film mince dopé ZnO:Na, il est montrée sur la figure V.18.c. Ces variations montrent que l'indice de réfraction diminue avec l'ajout de Na. Cette diminution de l'indice de réfraction peut être principalement attribuée à une augmentation de laconcentration des porteurs dans les films ZnO:Na.

Le dopant Na peut agir comme un donateur efficace par suite la substitution de Na dans le Zn ou incorporation de Na ions dans les places interstitielles et produire des porteurs libres. Avec la concentration du dopant, la concentration des porteurs dans les couches minces ZnO:Na est augmentée. Par conséquent, l'indice de réfraction est diminué.

Concernant Les valeurs du coefficient d'extinction k sont très faibles dans les faibles énergies et augmentent avec l'augmentation de l'énergie du photon. Cela confirme que toutes les couches du SnO_2 et ZnO étudiées sont très homogènes et transparentes, sauf pour le cas de ZnO-Na où on remarque une augmentation dans la partie IR elle due au l'effet du dopant Na.

V.6. Détermination des spectres de transmittance et de réflectance des couches minces pour différentes paramètres et comparaison avec l'expérimental :

L'objectif de cette partie de nos recherches est de mettre au point un modèle théorique permettant de concevoir des empilements transparents dans la partie visible et de comparer avec

les résultats expérimentaux. Ces empilements sont conçus en utilisant le formalisme

d'Abelès. Les matériaux utilisés pour la formation des couches avec un taux de transmittance très élevé sont (SnO_2, ZnO, ZnO-Na). Par conséquent, il convient bien sûr également aux applications photovoltaïques. Il s'agit donc de déterminer l'épaisseur optimale appropriée, l'angle incident et le type de polarisation pour augmenter la transmittance tout en gardant une objectivité vis-à-vis des limites techniques.

Deux types de substrats ont été utilisés :

Un verre ordinaire (n= 1.45 et k= $43x10^{-4}$, épaisseur 1 mm) Sont les verres utilisés dans le laboratoire.

Un verre : le N-BK7_(SCHOTT) Glass (n= 1,53et k = 0, épaisseur 1 mm) sont les principaux verres utilisés en optique trouvé dans le site '**Refractive index database'.**

V.6.1. Effet du verre :

Le spectre de transmittance de l'empilement SnO_2 [240] / ZnO (100nm) / N-BK7 est stable dans le visible (400-750nm) avec une transmittance moyenne de 92 % de 550-700 nm.

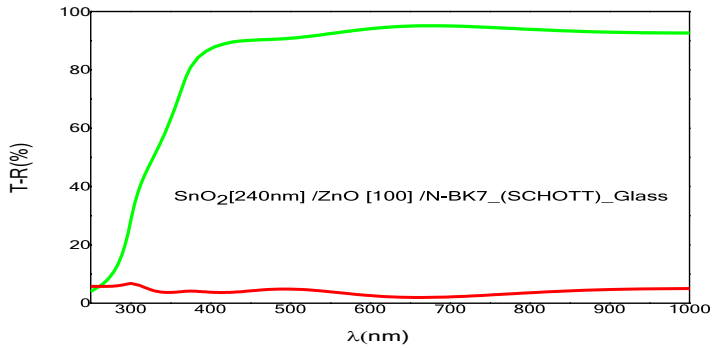


Figure .V.19.a Transmittance et réflectance de l'empilement SnO_2/N-BK7 Glass

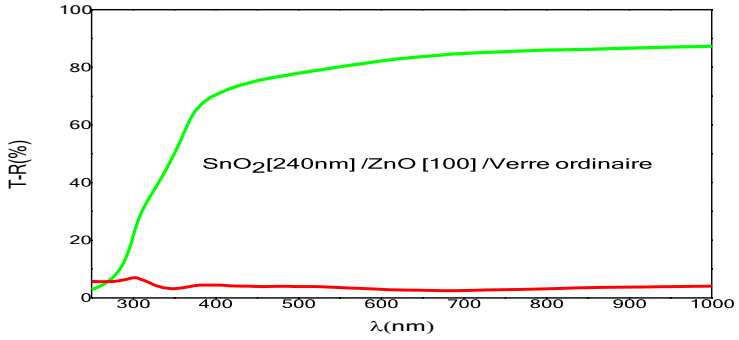


Figure. V.19.b Transmittance et réflectance de l'empilement SnO_2/ Verre ordinaire

La forme du spectre de transmittance pour SnO_2 [100]/ZnO (70nm)/verre ordinaire montre une moyenne d'environ 80% entre 550 et 700 nm avec une augmentation lente avant ces longueurs d'onde voir (V19.a et V19.b).De plus, la transmittance moyenne chute significativement de 10 % comparé au verre ordinaire. On peut conclure que ce substrat antireflet en verre N-BK7 a de meilleures performances dans la plage du visible.

V.6.2.Effet de l'épaisseur de la couche mince :

L'épaisseur de la couche a été variée sous une incidence normale de lumière. Ceci a été réalisé par l'algorithme caractéristique Abelès Matrix (TransferMatrix). Chaque couche est décrite par une matrice (2×2) contenant des longueurs d'onde et des indices de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k), fortement dépendants de l'épaisseur de la couche mince. Lavariation de la transmittance et de la réflectance en fonction de l'épaisseur de la couche minceest représentée sur les figures V-20 et V-21.

Les valeurs moyennes de la réflectance de nos couches minces, ne dépassant pas les 10% du fait de la transparence, elles sont relativement constantes dans la gamme de visible. les spectres de transmittance ils sont d'usage dans le domaine de photovoltaïque comme couche transparente, Ainsi nous avons jugé opportun de présenter les deux spectres (V-20-V21). On remarque sur les figures (V.20, V.21) que tous les films étudiés sont transparents dans la gamme du visible, expliquent que la transmittance et la réflectance des régions caractérisées par un faible coefficient d'absorption (400-1000 nm) sont indépendantes de l'épaisseur de la couche mince. Pour les régions de coefficient d'absorption élevée (250-375nm) latransmittance tend à s'annuler et la réflectance deviens presque dépendante des propriétés dela surface.

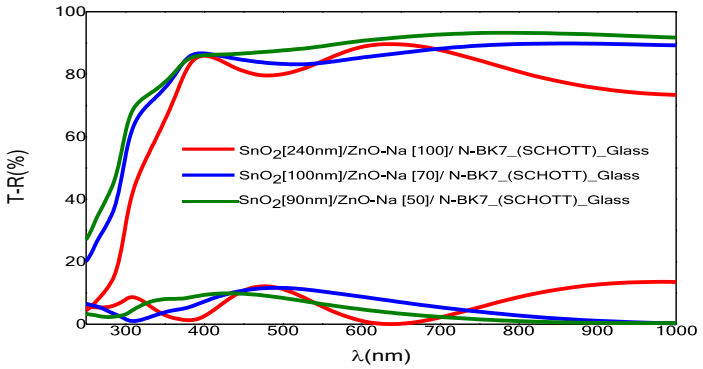


Figure V.20 Variations de la transmittance et de la réflectance des couches minces de pour différentes épaisseurs en fonction de la longueur d'ondes.

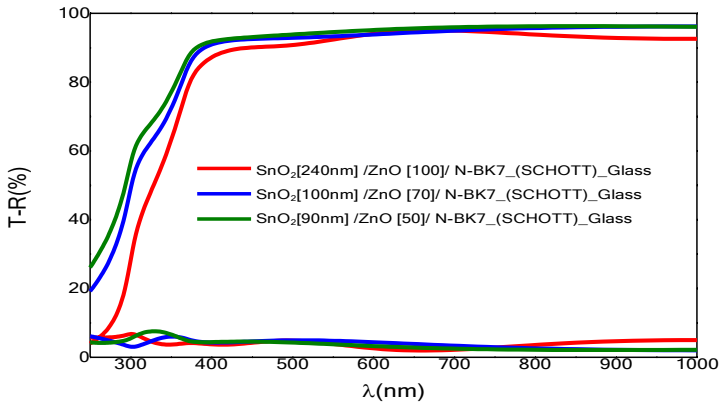


Figure V.21 Variations de la transmittance et de la réflectance des couches minces de pour différentes épaisseurs en fonction de la longueur d'ondes.

Nos spectres présentent des oscillations, dites franges d'interférence. Celles-ci sont dues aux multiples réflexions subies par le faisceau incident à l'intérieur de la couche mince. Du point de vue de l'onde, ces réflexions multiples s'accompagnent d'interférences tantôt constructives (maximum) tantôt destructrices (minimum) au niveau des spectres de réflexion et de transmission.

Les régions semi-transparentes sont caractérisées par des transmittances et réflectances fortement liées à l'épaisseur de la couche mince. Ceci est visible dans nos figures où la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces. En outre, pour les épaisseurs élevées, les franges d'interférence deviennent plus apparentes.

L'effet du matériau sur la transmittance et la réflectance des couches minces est présenté dans les figures (V.20-V.21).

Nos empilements présentent quantitativement en moyenne une transmittance assez similaire. Il est à signaler que les spectres de transmittances calculées de SnO2-ZnO-Na-N-BK7 en couches minces présentent un même comportement que celui trouvé pour la couche SnO2-ZnO-N-BK7 mais avec des intensités relativement faibles. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la concentration des sites d'absorption causée par la couche de ZnO dopé Na.

V.6.3.Effet de l'angle incident :

La transmittance de l'empilement SnO_2 [100] / ZnO (70nm)/N-BK7 Glass est simulé àdifférents angles d'incidence dans la gamme de longueurs d'onde de 250 à 1000 nm. Les résultats sont présentés à la Figure V.22.

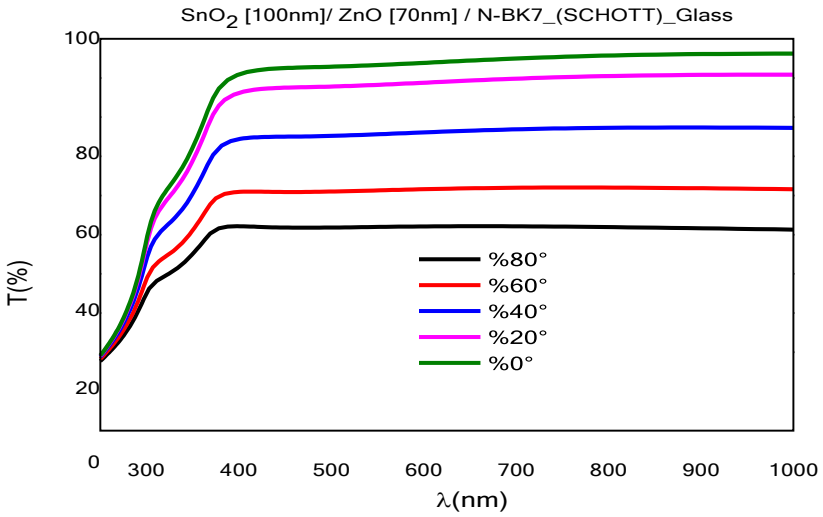


Figure. V.22 : Spectres de transmittance d'empilement SnO_2 [100nm]/ ZnO [70 nm]/N-BK7 Glass à différents angles d'incidence.

Le choix de l'empilement en raison de sa transparence supérieure par rapport aux autres piles En général, une transmittance élevée est obtenue à des faibles angles d'incidence. Elle diminue lorsque l'angle d'incidence augmente. En utilisant l'exemple de la transmission à 20°, le spectre simulé montre une transmission de près de 90 % dans la gamme 400-1000 nm. Enfin, on montre que l'épaisseur, l'angle d'incidence affectent le comportement des spectresde transmission de nos couches minces.

V.6.4.Effet de la polarisation :

La figure V.23 montre l'effet de l'angle d'incidence (selon les deux directions de polarisation différentes (s et p) sur la transmittance de l'empilement SnO_2 [100nm]/ ZnO [70 nm]/N- BK7 Glass. Nous rappelons qu'une lumière polarisée p est parallèle au plan d'incidence, et celle polarisée s est perpendiculaire au plan d'incidence. Les polarisations p et s sont également dénommées transverse magnétique (TM) et transverse électrique (TE), respectivement. La figure V.23 montre clairement que pour un angle d'incidence 20°, la transmittance est plus élevée en polarisation P.

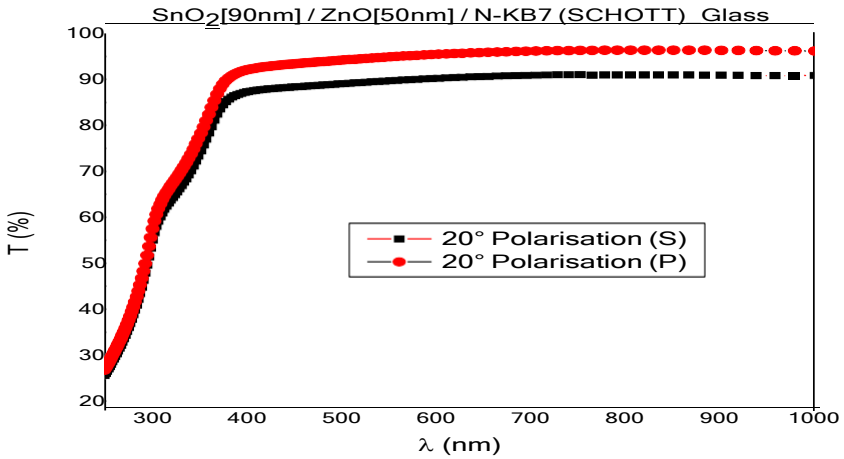


Figure. V.23 Transmittance de l'empilement SnO_2 [100nm]/ ZnO [70 nm]/N-BK7 Glass pour les polarisations S et P avec un angle d'incidence de 20◦.

Il est à noter aussi que la transmittance pour une polarisation p décroit avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Cet effet est généralement exploité pour produire les couches fenêtres (couches fenêtre sans perte de transmission) ou des polariseurs de lumière.

V.6.5.Comparaison avec expérimental :

Dans cette partie, nous modélisons nos échantillons expérimentaux SnO_2, ZnO et ZnO-Na déposés sur des substrats courants utilisés dans notre laboratoire.

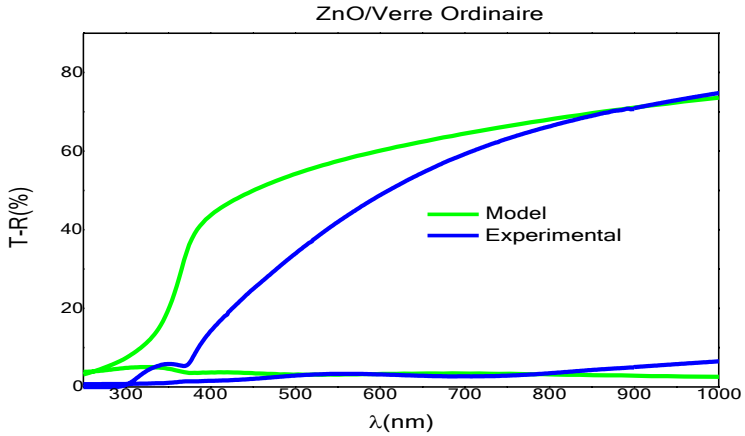


Figure. V.24 Transmittance et réflectance de l'empilement ZnO [240 nm]/Verre ordinaire expérimental et modélisation

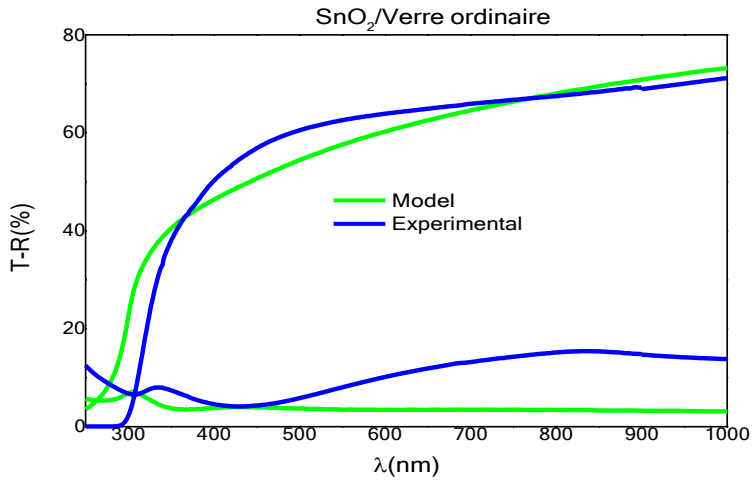


Figure. V.25: Transmittance et réflectance de l'empilement SnO_2 [240 nm]/Verre ordinaire expérimental et modélisation

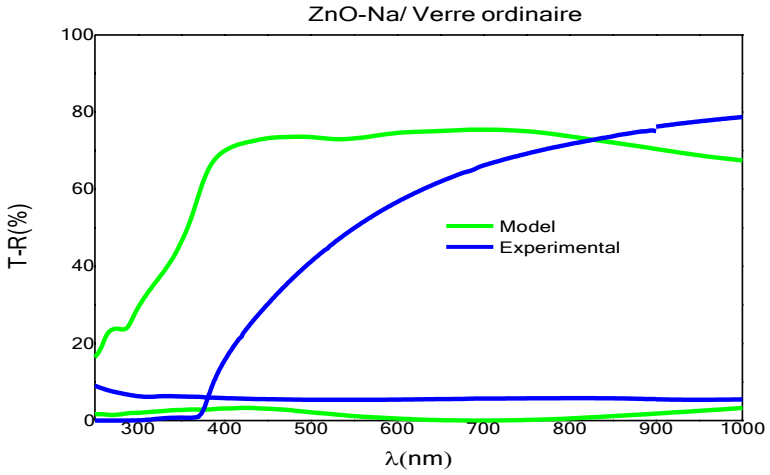


Figure. V.26: Transmittance et réflectance de l'empilement ZnO-Na [170 nm]/Verre ordinaire expérimental et modélisation

Les résultats obtenus montrent que la méthode d`Abelès fonctionne bien dans notre modèle voir les figures (V.24, V.25, V.26), ce qui est très instructif pour l'expérimentateur. A noter le bon accord entre l'expérience et la modalisation de la réflectance sur toute la gamme spectrale.

V.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, à partir de la première partie nous avons conclût qu'il est possible de synthétiser par la technique spray pyrolysis des couches minces de $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ et du ZnO dopé Na transparentes. Les analyses DRX montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans les structures b et hexagonale à 350°C. A partir des caractérisations optiques effectuées par UV-Visible et spectroscopie, ces couches sont transparentes dans le visible.

L'état de surface est constaté par le microscope électronique balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) et montrent que nos couches ont une certaine rugosité qui est due à l'insertion de l'atome Zn.

La deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté différentes lois de mélange tel que Maxwell-Garnett, Bruggeman, Looyenga et Kim. La prédiction de la permittivité effective des matériaux. Les résultats correspondant aux différentes lois de mélange sont testés sur différentes concentrations d'inclusions disposées aléatoirement dans la matrice de SnO2., le Na dans le ZnO.

Appliquer aux différentes concentrations de notre composite, le modèle de Bruggeman s'est avérée très puissant pour la détermination des permittivités des composites. Le bon accord des courbes aux données expérimentales et le faible écart que présente une loi de mélange, sont tous les deux aussi importants pour un bon choix de la loi qui calcule et prédit la constante diélectrique du matériau composite. Le modèle de Maxwell-Garnett, Looyenga et Kim présentent aussi des résultats proches de l'expérimentale mais avec une sous-estimation des valeurs. Finalement la loi de Bruggeman choisie est très prometteuse pour la modélisation diélectrique des composites.

La troisième partie sur la base de nos résultats expérimentaux et théoriques, nous avons proposé d'utiliser un modèle théorique capable de simuler la réponse optique des structures multicouches. Pour cette raison, nous avons développé un programme qui nous permet de calculer la transmission et la réflexion de tels matériaux en utilisant la méthode Abelès. Ces réponses ont été corrélées avec différents paramètres caractérisant les couches de l'empilement (épaisseur de couche, type de polarisation, angle d'incidence, nombre de couches). Nous avons ensuite montré l'effet de ces paramètres sur les propriétés optiques de l'empilement. Enfin, il est important de souligner que notre approche est originale et évolutive. Il peut également être appliqué à d'autres types de structures.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les couches minces, en particulier les composites et les composés, représentent une classe de matériaux de plus en plus utilisés dans divers domaines de l'industrie, de la science et même de la vie quotidienne, remplaçant de nombreux matériaux conventionnels tels que le verre, le bois, etc.

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient nombreux, Parmi lesquels la synthèse desmatériaux semi-conducteurs en couches minces de type composites à base de (SnO2)x(ZnO)1-x et de composés à base de ZnO dopé Na à des concentrations variables parla méthode de spray pyrolysis disponible au niveau du laboratoire d'élaboration et caractérisations des matériaux prenant en compte tous les paramètres physiques et chimiques, en particulier le milieu de synthèse et la température de dépôt et cela afin d'obtenir des matériaux plus performants.

Après la synthèse et la caractérisation de nos échantillons on a remarqué que :

-Les couches minces obtenues présentent une bonne qualité morphologique pour la distance buse-substrat de 29cm.

- L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les couches élaborées ont une bonne cristallinité avec l'absence des phases secondaires.

-L'effet de la concentration a permis de constater que l'joue de Zn diminue de la taille des grains et l'intensité des pics. Par contre le dopage par le sodium augmente la taille des particules.

-La caractérisation morphologique a révélé que les couches ont une bonne adhérence avec une certaine homogénéité.

-L'observation au AFM a permis d'observer que la rugosité a diminuée avec l'augmentation de la concentration de la solution.

- La caractérisation optique a montré que nos couches minces ont une transmittance élevée qui dépasse 70%. Le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration il varie de 3.02 à 3.87 eV.

Dans la deuxième étape en utilisant les lois des mélanges, toutes ces mesures optiques sont utilisées pour prédire les valeurs optiques des composites et des composés obtenus à partir des différents mélanges ci-dessus (plus haut). Les modèles utilisés pour le calcul des milieux effectifs sont Maxwell-Garnett, Bruggeman, Looyenga et Kim. Ces calculs optiques vont être faits pour les comparer aux résultats expérimentaux, on a remarqué une bonne similitude pour ces modèles.

La troisième étape nous avons utilisé le code Wien2k afin d'obtenir les propriétés optiques de nos matériaux SnO_2-ZnO et ZnO dopé Na a l'état massif pour les injectés dans la matrice d'ables et avoir les propriétés optique des empilements des couches minces. On a introduit les données expérimentales pour le calcul tel que les paramètres de maille et on a utilisé trans-Blaha-Modified Becke-Johnson (TB-mBJ) pour la correction du gap. Les structures de bandes calculées pour ces composés SnO_2-ZnO et ZnO dopés Na confirment la nature de la bande interdite. Les valeurs de gap calculées pour ces composés sont proches des valeurs expérimentales.

La quatrième étape de notre travail consiste à la mise en œuvre d'un modèle qui repose sur la matrice de transfère (matrice d'Abelès). Nous avons utilisé ce modèle pour effectuer un empilement transparent optimale dans le domaine du visible. Nous avons pu exploiter ce modèle, en respectant l'enchainement suivant.

Un choix judicieux de données optimisées de nos couches minces par le code wien2k nous a permis d'extraire les différentes propriétés optiques allant de l'indice de réfraction complexe (n et k) en massif jusqu'aux spectres de transmittance, réflectance et absorbance des couches minces. Les spectres résultant des calculs sont très comparables avec les données expérimentales. L'étude de l'effet de l'épaisseur et de l'angle d'incidence (selon les deux polarisations s et p) et le type de verre nous ont permis de valider d'avantage notre modèle de calcul. Les résultats obtenus sont très prometteuses et par conséquent on peut utiliser cette méthode de calcul pour la modélisation des dispositifs en couches minces destinés à des applications optiques et optoélectroniques dans la région du visible.

Perspectives

Pour compléter ce travail de recherche, il serait bon de mener diverses investigations. A cet effet, il serait intéressant de mener des études supplémentaires qui seraient intéressant à réaliser comme :

A l’échelle des matériaux :

-Nous nous intéresserons à l'étude des matériaux organiques et inorganiques qui constituant le dispositif (fenêtre optique, couches active, absorbante, conductrice, tampon).

-Des mesures de rendement et de réponse spectrale seront effectuées sur le dispositif fini.

-Des caractérisations plus détaillé comme XPS, TEM, RAMAN, FTIR.

A l’échelle des modèles:

-amélioré les modèles en utilisant des différents forme d’inclusion, cylindrique, cubique.

-introduire ces modèles dans différents domaines.

A l’échelle de modélisation:

-Développer des programmes de simulation pour obtenir des empilements multi couches ayant des propriétés optiques bien définies selon le domaine d'application.

-On peut également envisager d'étudier les réponses optiques et électriques des structures multi couches en tenant compte du la nature des interfaces.

J Mater Sci: Mater Electron

Structural and optical study of thin films: application of effective medium theories to ZnO:Na mixtures

M. A. Benali[1,*], M. Z. Belmehdi[2], I. E. Yahiaoui[3], M. Z. Chekroun[4], A. Neffah[1], K. M. E. Boureguig[1], M. Debab[5], and H. Tabet-Derraz[1]

[1] Faculty of Electrical Engineering, University of Djilali Liabes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria
[2] Laboratory of Electron Microscopy and Materials Science (LMESM), USTO, BP 1505, El Mnaouer, 31000 Oran, Algeria
[3] Oran's Higher Teachers College (ENSO), 31000 Oran, Algeria
[4] Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, Physics Department, University of Sidi- Bel Abbes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria
[5] Relizane University, 48000 Relizane, Algeria

Received: 16 March 2022
Accepted: 21 July 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

ABSTRACT

The experiments and calculations presented are intended for photovoltaic and optoelectronic applications. This work deals with the effect of ZnO-doped Na with different concentrations (x = 0.01, 0.03, and 0.05) on the structural and optical properties. As an alternative to improve the optical properties, an alkali metal-doped TCO (transparent conducting oxide) layer is used. The ZnO films doped with Na are stable with p-type conduction behavior; they can be integrated into a pn junction to form a rectifier. The samples have been elaborated using the spray pyrolysis technique at a temperature of 350 °C. The structural properties of the thin films have been characterized using X-ray diffraction, which showed good crystallization in the wurtzite phase with a preferential peak at (002) orientation. The optical study is divided into two parts, namely experimental measurements and theoretical modeling. The experimental measurements are carried out using (a JASCO type V-570 double-beam spectrophotometer) in the range of 250–2500 nm. Transmittance and reflectance were measured, as well as other parameters were also discussed. For the theoretical calculation, several mixing equations were used (Maxwell–Garnett, Looyenga, and Kim) to determine the dielectric function of Na-doped ZnO. Mixture models have been used for the first time in oxide doping to predict optical properties. The dielectric function spectra of ZnO were calculated from experimental data in the 300–600 nm range. The experimental results show that Kim's model can accurately describe the dielectric properties of our samples.

Address correspondence to E-mail: amine-zino@hotmail.fr

https://doi.org/10.1007/s10854-022-08812-7
Published online: 05 August 2022

1 Introduction

ZnO is a semiconductor that is commonly used in a variety of applications, including thin-film solar cells [1, 2], sensors [3], LED technologies [4]; in the biological domain, it can be used for ultraviolet protection [5], and as a promoter in catalysis, due to its specific characteristic that makes it a promotional material for research, applications, and new devices such as lower toxicity, good transparency in the visible range, chemical stability, and band gap values (C 3.1 eV) [6]. Additionally, ZnO is widely used in glass applications; it can improve the quality of phosphate glass by enhancing the melting properties, chemical durability, and opacity of glass [7–12]. In contrast, there are a lot of defects in the growth of this material because of the zinc interstitials and oxygen vacancies. To eliminate the defect in ZnO, doping this material with alkaline metal has been made, such as sodium (Na) compound. Na atoms can replace the vacancies of the zinc and give the performance of the ZnO in optoelectronic devices. In addition, the ZnO thin films can be synthesized by many physical and chemical elaboration techniques, for instance, thermal evaporation [13], rf-magnetron sputtering [14], sol–gel [15], chemical vapor deposition [16], hydrothermal process [17], electro deposition [18], and ultrasonic spray pyrolysis [19, 20]. On the other hand, in order to improve the structural and optical properties of ZnO thin films, an intense study about doping ZnO with different elements was conducted by the scientific community. Xu et al. [21] have studied the electrical and optical properties of F-doped ZnO. Elbashar et al. [22] have reported the effect of ZnO doped on the UV transmittance enhancement of the glass where UVC, UVB, and UVA vary from 24 to above 55% and increase with the increasing ZnO dopant content. Amari et al. [23] have determined the effect of Mn-doped ZnO on the grain size and surface roughness of pure ZnO. Xu et al. [24] have confirmed that the K interstitials move into ZnO lattice sites, replacing Zn. Ramakrishna Reddy et al. [25] have studied the optical properties of Fe-doped ZnO. Nadeem et al. [26] have investigated the structural, optical, and morphological studies of Co, Ni co-doped ZnO nanorods. Lin et al. [27] have shown the increases in the chemical resistance and the heat stability of the ZnO thin films co-doped with (Al, Cr, and V). Hameed et al. [28] have reported the impact of alkaline metals on the properties of ZnO. In general, the efficiency of the dopant element depends on its electronegativity and the difference between the dopant ionic radius and zinc ionic radius.

Currently, the theoretical modeling of the optical properties of heterogeneous mixtures is very important because it is related to many applications: biosensors [29], new types of lasers [30], photovoltaic cells [31], surface science [32], etc. Several methods have been used to model mixtures, such as Maxwell–Garnett, Looyenga, and Kim.

The work aims to deposit thin layers of ZnO undoped and doped with alkali metal Na on glass substrates at 350 °C with different concentrations by the spray pyrolysis technique. The X-ray diffractometer (XRD) was used to analyze our thin films to demonstrate the population of the alkali metal, where it is situated in the vacancies or interstitial sites, as we measured the optical properties in the UV–Visible range. Thus, we studied the optical properties of our thin films using the effective medium approximation models of Maxwell–Garnett, Looyenga, and Kim, showing the model that corresponds well to the experimental results of our samples. The models quantitatively predict the electromagnetic behavior of ZnO–Na compounds. Therefore, the study shows the effect of the addition of Na included in a ZnO matrix. The models of the effective medium seem to be highly efficient from the standpoint of nanocompounds. There have been no reports to date on the study of doping in thin layers with effective media, while they have interesting advantages.

2 Experimental

ZnO undoped and doped with Na thin films have been grown by the Spray Pyrolysis technique. The sodium chloride (NaCl) (SIGMA-ALDRICH) was dissolved in deionized water and added to the zinc chloride ($ZnCl_2$) (Flukachemika) (purity: 99.98%) with 0.1 M. The mixture was paralyzed on the heated substrates at 350 °C, where the compressed air was about 2 bars at an 8 ml/min flow rate. All substrates were cleaned first with an acid solution and rinsed with deionized water. The X-ray structure was investigated in $h = 2h$ geometry using x-ray diffractometer (Bruker AXS D-8 advanced) with CuKa radiation (k = 1.5406 Å). The optical transmittance and reflectance were recorded in the wavelength range from 200 to 2500 nm using a UV (Ultra-Violet)–Visible JASCO type V-570 double-beam spectrophotometer.

2.1 The theory

There are several methods for predicting the effective permittivity of the mixture material. The mostfamous method is the Maxwell–Garnett formula, which is based on the polarization induced by an external uniform field on isolated spherical inclusionsplaced in the host material. It is considered that the Maxwell–Garnett approach can be used successfully to analyze the optical properties of the compound medium. In principle, the effective medium model allows us to find the effective parameters of the medium as a whole if the optical parameters of all thecomponents and their concentrations and forms are known. The famous formula established by Maxwell–Garnett for expression [33–36]:

$$\frac{e_{\text{eff}} - e_{\text{m}}}{e_{\text{eff}} + 2e_{\text{m}}} = f\frac{e_{\text{i}} - e_{\text{m}}}{e_{\text{i}} + 2e_{\text{m}}}; \quad (1)$$

where e_{m} and e_{i} represent the permittivity of environmental and material inclusion, respectively. f is the volume fraction of the inclusion, and e_{eff} is the effective permittivity of the mixture.

Another interesting equation was developed by Looyenga, the power law model, which gives the effective permittivity of the mixture as [37, 38]

$$e_{\text{eff}}^{b} = fe_{\text{i}}^{b} + (1 - f)e_{\text{m}}^{b}; \quad (2)$$

where $b = 1/3$.

The model is applicable to mixtures of irregularly shaped particles and semiconductor structures [39].

Then, Kim presents an exponential law where the exponent term varies linearly with the volume fraction, given by formula [40]

$$e_{\text{eff}} = fe_{\text{m}}^{1.65f+0.265} + (1 - f)e_{\text{m}}^{1.65f+0.265} \quad (3)$$

3 Results and discussions

3.1 Structural properties

Figure 1 illustrates the X-ray patterns of ZnO thinfilms undoped and doped with Na (x = 0.01, 0.03, and 0.05), which shows that all of the samples obtained grow in the hexagonal würtzite phase, and good crystallization gives the preferential orientationin the (002) direction. Although other dominant peaks appear in (100), (101), (102), and (103) würtzites in

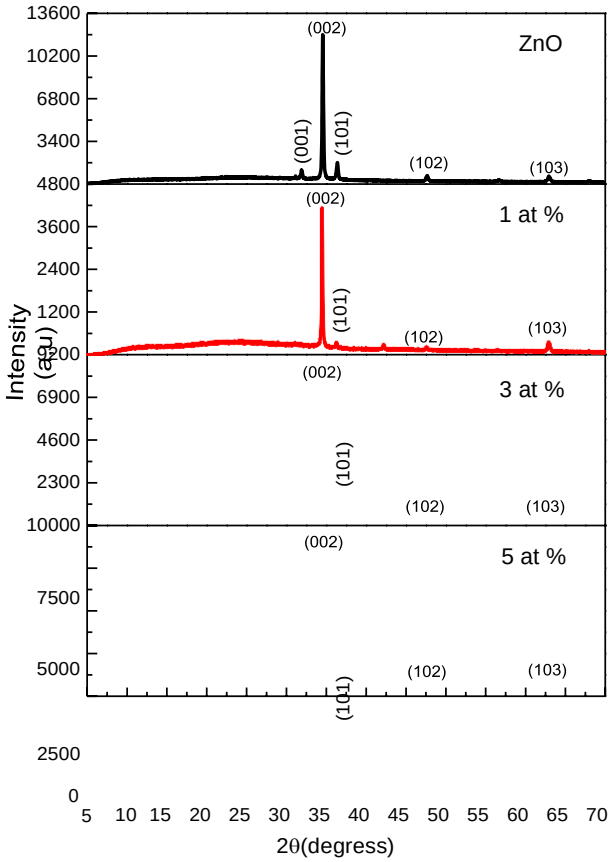
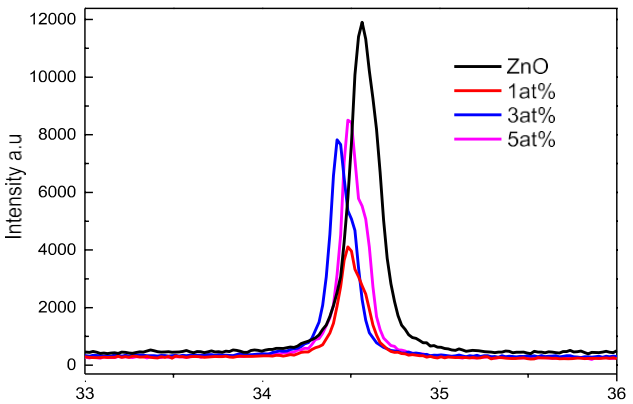


Fig. 1 X-ray patterns for ZnO:Na



agreement with standard diffraction data (JCPDS-card: 36-1451), the addition of Na affects the

Fig. 2 The shift of the peak (002) for different concentrations

crystalline quality of ZnO. We noticed that the most intense peak for all the samples is around 34°. As we observed the absence of peaks corresponding to the phase of NaO_2 or other phases of Na, the results confirm that there is an incorporation of Na dopant as a substitution ion into the ZnO lattice [41].

In Fig. 2, we show the peak shift in the X-ray diffraction spectrum of ZNA films. The slight shift of the XRD peaks toward lower angles with increasing concentration can be attributed to the microstrain due

to defects within the lattice, including vacancies, stacking faults, etc. Furthermore, the lattice substitution of Na in pure ZnO can cause peak shifts due to chemical mismatch, i.e., ionic radius of Na (1.02 Å) is different from that of $Zn^{2?}$ (0.74 Å) [42]. However, it is difficult to determine the dominant process from XRD data alone.

We also observed from Fig. 2 that the maximum intensity of (002) increases as the concentration of Na dopant increases from 1 to 5%, which suggests that the sample with a concentration of 5% gives better crystalline quality. Thus, this change in peak intensity is affected by the doping of Na. Ilican [43] has also reported the change in peak intensity caused by Na doping in the ZnO.

The average crystallite sizes of the nanoparticles were estimated from the basic Debye–Scherer's (D–S) equations as follows [44–46]:

$$D = \frac{kk}{b_D \cos h} \quad (4)$$

b_D is the full width at half maximum intensity of the Bragg reflection (FWHM) in radian or integral breadth [47], k = 0.15406 nm is the wavelength of the X-ray source, D is the crystallite size, and h is the peak position, and$K$ is the Scherrer constant depending on crystallite shape, K can have values anywhere from 0.62 to 2.08. In this paper, K = 0.94.

Additionally, the crystallite size and the strain can be calculated from XRD data using Williamson–Hal's (W–H) equations [48, 49], where the total broadening b_T of the peaks can be written as the sum of crystallite size broadening (b_D) and microstrain b strain broadening:

$$b_T = b_D + b_{strain} = b_T = \frac{kk}{D\cos h} + 4e\tan h; \quad (5)$$

b_T is the full width at half maximum (FWHM) of the XRD peaks, b_D can be extracted from Schererequation

$$D = \frac{kk}{b\cos h} \text{ or } b = \frac{kk}{D\cos h}$$

Multiplying both sides by cos$h$,

$$b_T \cos h = +4e \sin h: \quad (6)$$

Equation (6) represents a straight line; the strain e is the slope of the linear fitting data, and $\frac{kk}{D}$ is the y-intercept.

The estimated values of the crystallite size D and the strain e by using the W–H method are compared to those estimated by Scherer's equation and are presented in Table 1. The result shows that the average size of the nanoparticles calculated by the D-S method is smaller compared to the size calcu- lated by the W–H method, this is because the Scherer formulae consider the average crystallite size and neglect the lattice strain, while the Williamson-Hall plot takes into consideration the size and strain and also uses all XRD diffraction peaks in the calculation. In addition, we clearly observed from Table 1 that the size of nanoparticles calculated by both methods increases as the concentration of Na increases.

The other structural parameters, including a (Å), c (Å), c/a ratio, unit cell volume v (Å^3), degree of crystal lattice distortion (R), the volume of particles V (nm^3) dislocation, strain, and atomic packing factor (%), are calculated by using the following equations [50–53]. The values are listed in Table 2.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}\left(h^2 + hk + k^2\right) + \frac{l^2}{c^2}; \quad (7)$$

$$V = 0.866a^2c; \quad (8)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{D^2}}}; \quad (9)$$

$$e = \frac{\frac{b\cos h}{4}}{}; \quad (10)$$

Table 1 Comparison between average crystalline sizes obtained from DS Debye–Scherer's and DW Hall–Williamson's equations besides the lattice strain e

		ZnO pure	ZnO:1%Na	ZnO:3%Na	ZnO:5%Na
Debby–Scherer	Size (nm)	44	46	50	47
	Strain (e) (10^{-3})	77.87	7.40	4.77	5.25
Williamson–Hall	Size (nm)	61	63	71	64
	Strain (e) (10^{-3})	1.59	1.45	0.935	1.01

Springer

Table 2 Structural parameters of $Zn_{1-x}Na_xO$ thin films for different concentrations

Dopant *x* (wt%)	Pure ZnO	ZnO:1%Na	ZnO:3%Na	ZnO:5%Na
2*h* of (002) peak (°)	34:61	34:54	34.48	34:55
a(Å)	3:23	3:31	3.317	3:239
c(Å)	5:17	5:19	5.198	5:187
c/*a* ratio	1:60	1:56	1.56	1:60
V (Å)^3	46:71	49:24	49.52	47:12
APF (%)	75:50	77:07	77.14	75:47
Volume of the particles (nm)^3	44;185	51;740	65,928	53;781
(*R*) degree of crystal lattice distortion	1:0221	1:0331	1.0337	1:0116
Dislocation (*d*) (10^{-4})	5:19	4:67	3.97	4:55

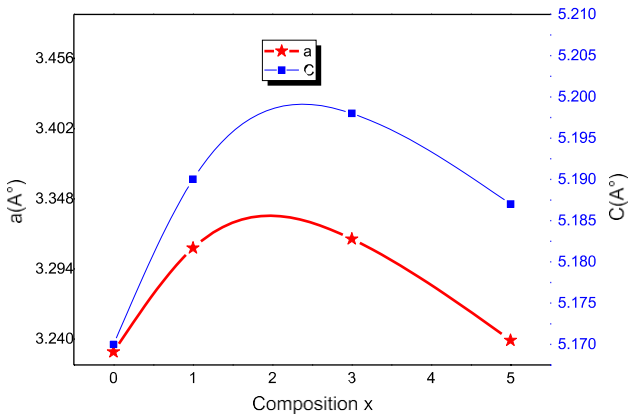


Fig. 3 Lattices parameters depend on *x* the composition

$$R = 2a\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} = c; \quad (11)$$

$$V = \frac{4}{3}p\left(\frac{D}{2}\right)^3; \quad (12)$$

$$\mathrm{APF} = \frac{2pa}{3c}\sqrt{3} \times 100: \quad (13)$$

It is remarkable that the increase in lattice constant (Fig. 3) and unit cell volume may be due to the substitution of the Na ion in place of the Zn ion. In addition, the ratio c/a decreases from 1.60 to 1.56 at 1 and 3% Na content, then increases to 1.60 at 5% Na content. It is observed that the atomic packing factor (APF) increases as the content of Na increases. This is probably due to the decrease in voids in the samples. The APF of the ideal hexagonal ZnO is 74%, but for our samples, ZnO and ZnO-doped Na (*x* = 0.01, 0.03, and 0.05) are, respectively, 75.50%, 77.07%, 77.14%, and 75.47%. This clearly indicates that the *APF* isgreater than bulk ZnO. These results confirm the substitution of Na ions in place of the Zn site in the ZnO structure.

It can be seen that the dislocation (*d*) also decreased from 5.19 × 10^{-4} to 3.97 × 10^{-4} with increasing Na concentration. This indicates that the lattice imperfection decreases as particle size increases. A similar phenomenon was found by Swapna et al. [54].Also, the microstrain (*e*) can vary between 7.87 × 10^{-3} and 4.77 × 10^{-3} when the Na content increases from 0 to 5%. In general, the variation of microstrain refers to an overall change in the lattice parameters caused by the addition of Na. The trapped atoms in the unbalanced position could move to a more balanced position. Hence, the microstrain (*e*) varies with the concentrations of Na. The observed decrease in microstrain (*e*) is attributed to the increase in crystal size. All values of calculated parameters are illustrated in Tables 1 and 2.

To strengthen XRD analysis, structure parameter including appositional parameter (*l*) (nm), bond length (*L*) [55], nearest-neighbor bond-length *b* (Å) along with *c*-direction, second nearest-neighbor bond-length (b^0_1 (nm), b^0_2 (nm)), b^0_2 is for the würtzite geometry [56].The values are shown in Table 3.

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25; \quad (14)$$

$$L = \sqrt{0.3a^2 + (0.5 - u)^2 c^2}; \quad (15)$$

$$b_1 = \left(\frac{a^2}{3} + \left(0.5 - \frac{a^2}{3c^2} + 0.25\right)^2 c^2\right); \quad (16)$$

$$b^0_1 = c(1 - u); \quad (17)$$

$$b^0_2 = a^2 + (uc)^2: \quad (18)$$

Here, '*u*' is known as an internal parameter (*z*-coordinate of the oxygen atoms) of the wurtzite structure, and '*a*' and '*c*' are lattice parameters.

Springer

Table 3 Structural parameters related to bond length

Dopant x (wt%)	U	L(Å)	Nearest-neighbor bond-length b (Å)	Second nearest-neighbor bond-length ($b^0$1 (nm)	Second nearest-neighbor bond-length, $b^0$2 (nm)
ZnO pure	0.38	1.96	1.9633	3.2054	3.7805
ZnO: 1%Na	0.38	2	2.0094	3.2178	3.8530
ZnO:3%Na	0.38	2.01	2.0122	3.2227	3.8605
ZnO:5%Na	0.38	1.98	1.9861	3.2159	3.7915

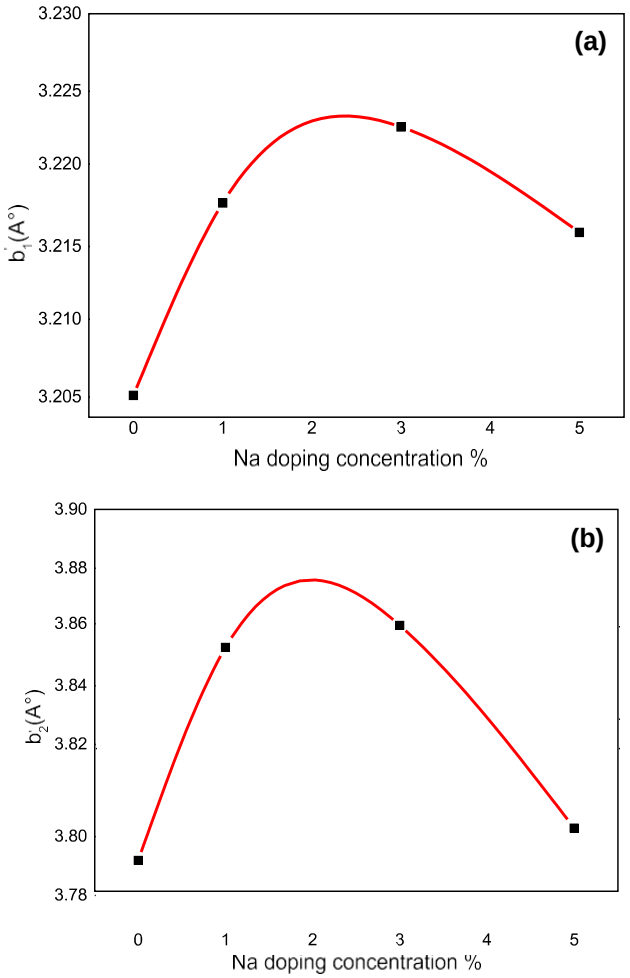


Fig. 4 a, b The second nearest neighbor distance versus Na doping concentration

The bond length is 1.96 Å for Zn–O and it increases to 2, 2.01, and 1.98 Å for (x = 0.01, 0.03, and 0.05), successively, confirming the substitution of Na in ZnO lattice. These changes in u and L after Na incorporation may be attributed to the differences between the atomic radii of the host material (ZnO) and the dopant Na.

As the doping concentration of Na increases, the distance from the second nearest neighbors also increases. This is due to the increased occupation of the dopant. Figure 4a, b shows the variation of the second nearest neighbor as a function of the Na doping concentration.

3.2 Optical properties

The transmittance and reflectance properties were measured by a JASCO type V-570 double-beam spectrophotometer in the range of [200–2500] nm. Figure 5 represents the transmittance and reflectance properties of ZnO undoped and doped with Na for different compositions. We clearly observed an enhancement in transmittances in the visible region while increasing alkaline metal concentrations. As for the reflectance values, they remain in the same range.

In the case of a direct transition, the band gap [57, 58] can be calculated using the following equation:

$$ahm \frac{1}{4} A\ hm - E_g{}^{m} \qquad \text{ð19Þ}$$

Here, a is the absorption coefficient, A is the constant for a transition, h is Planck's constant, and the exponent m depends on the nature of the transition, and m = 2 is for a direct allowed transition and m = 1/2 is for an indirect allowed transition. The values of the E_g optical band gap for different Na compositions are plotted as a function of $(ahm)^2$ (Fig. 6).

It can be seen from Fig. 6 that the gap increases when the doping content increases. It should be noted that the band gap value increases from 3.02 eV (for pure ZnO) to 3.21 eV (for 1 at.% NZA). Afterthat, it decreases to 3.11 and 3.07 for Na 3% and 5%, respectively.

The expansion of the band gap of the ZnO-doped Na film can be attributed to the decrease in N-type carrier concentration, which is explained by the decrease in the density of oxygen-vacancy (VO) [59, 60] and the effect of increasing the density of substitution Na. This was confirmed in the structural

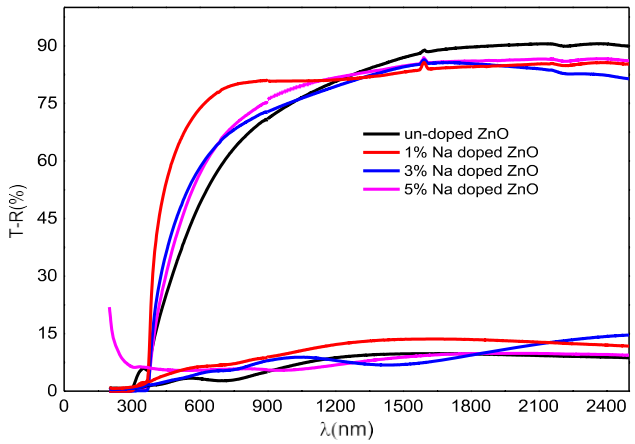


Fig. 5 Transmittance and reflectance of ZnO:Na thin films with different composition

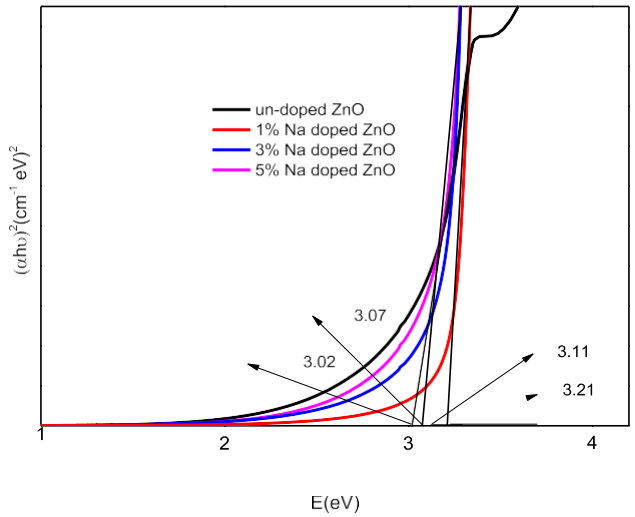


Fig. 6 Estimation of the band gaps for different compositions

study by the increase in second nearest neighbor and structural parameters (*a*, *c*).

The degree of disorder [61–63] for pure ZnO was around 0.65 eV, passing by 0.13 eV and 0.133 eV for 1% and 3%, respectively, and reaching 0.20 eV for 5%, as shown in Fig. 7.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) : \qquad (20)$$

In Fig. 7, we present the variation of the optical gap and the Urbach energy as a function of the *x*-component. It can be seen that the changes of E_g and E_u are very well correlated, indicating that the optical gap changes are mainly controlled by disorder in the film. We find that the Urbach energy has the highest value for $x = 0$, which indicates the presence of large

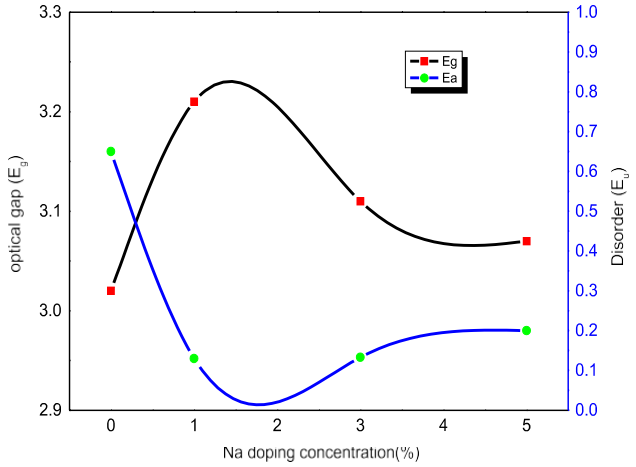


Fig. 7 Optical gap and Urbach's energy of ZNA vs the composition *x*

structural disorder, which is also confirmed by the high strain value.

3.2.1 Refractive index and extinction coefficient

The refractive index is a fundamental property of a material [64, 65], as it gives information about the electronic polarization of ions and the local field inside the material. The refractive index of ZnO:Na films can be determined from the following equation:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \qquad (21)$$

Figure 8a shows the variation of refractive index with Na content as a function of energy. It is observed that the refractive index (*n*) increases with the Na content throughout the visible range. The refractive index's behavior can be related to the structural inhomogeneities, such as amorphous and crystalline phases of various crystalline modifications [66]

The extinction coefficient, (*k*), is shown in Fig. 8b. It can be seen that the values (*k*) decrease with increasing doping content in the visible range.

The extinction coefficient (*k*) is an essential optical constant, which shows the fraction of light lost perunit distance in our samples. The extinction coeffi- cient (*k*) [67] can be determined by using the fol- lowing equation:

$$\alpha = 4\pi\frac{k}{\lambda} \text{ then } k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (22)$$

The skin depth [68] can be calculated by usingEq. (23). Figure 9 shows that as the energy increases the skin depth decreased exponentially.

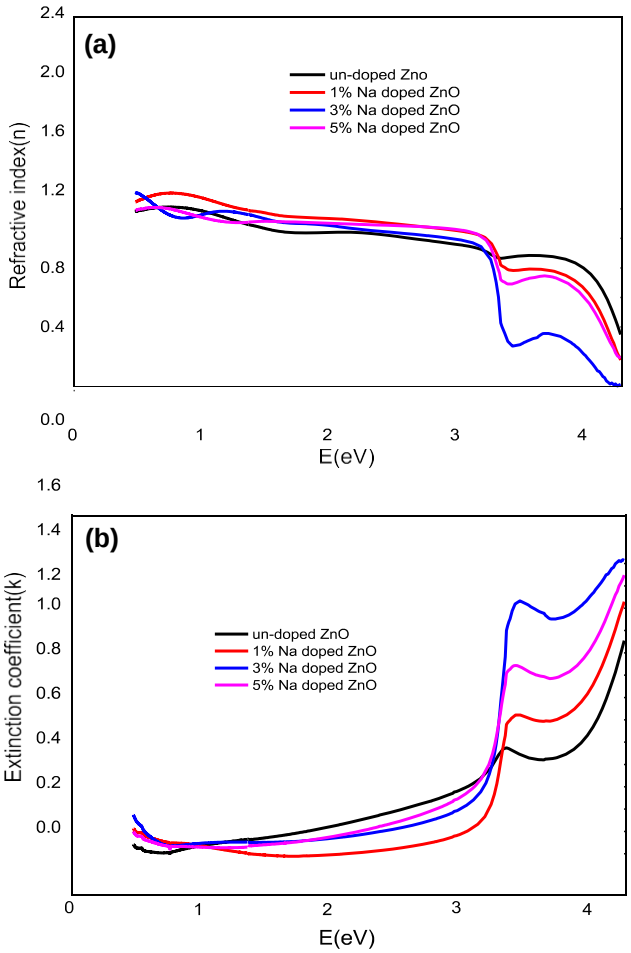


Fig. 8 a The refractive index, b the extinction coefficient for different concentration of sodium as function of the energy

$$d = \frac{1}{a}: \quad (23)$$

The optical density (OD) is proportional to the thickness of film samples and the concentration of the absorbing material Fig. 10. Therefore, the OD of the present ZnO and ZnO-doped Na thin films can be calculated and studied using this simple equation:

$$\mathrm{OD} = at; \quad (24)$$

where '*t*' is the film thickness [69].

The optical reaction of a material is mainly studied in terms of the optical conductivity (*r*) which can be measured using the relation [70, 71]:

$$r_{\mathrm{opt}} = \frac{anc}{4p} \quad (25)$$

where *n*, *c,* and *a* are the refractive index, speed of light, and absorption coefficient, respectively. The variation in optical conductivity as a function of energy is presented in Fig. 11. It can be observed that the value of r_{opt} depends on the amount of dopant Na. The optical conductivity of the thin films has a maximum value in high energy regions close to the gap, indicating that the grown products can be used in optical applications.

The real (e_r) and imaginary (e_i) part of dielectric constants are related to the *n* and *k* values.

The e_r and e_i were calculated using the formulas[72]:

$$e_r = n^2 - k^2 \quad (26)$$

$$e_i = 2nk \quad (27)$$

The dielectric constants for thin films are shown in Fig. 12. It can be observed that the real part (e_r) of

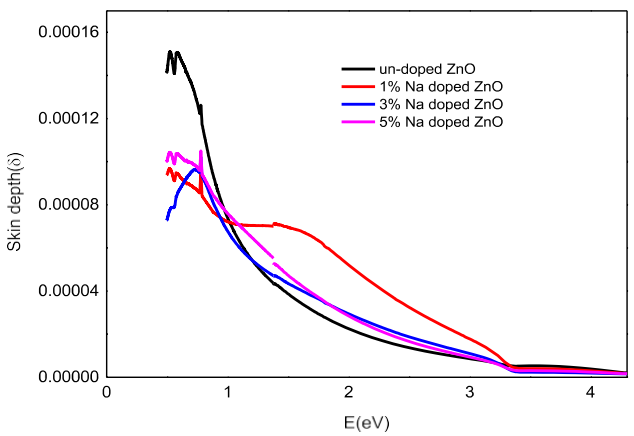


Fig. 9 Variation of skin depth with photon energy

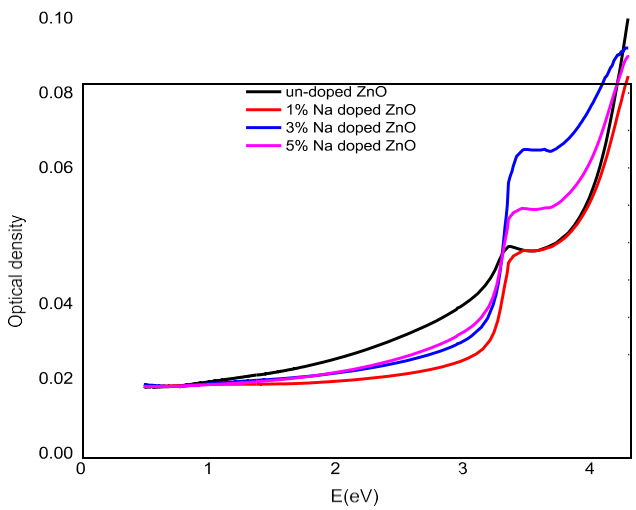


Fig. 10 Variation of the optical density with photon energy

Springer

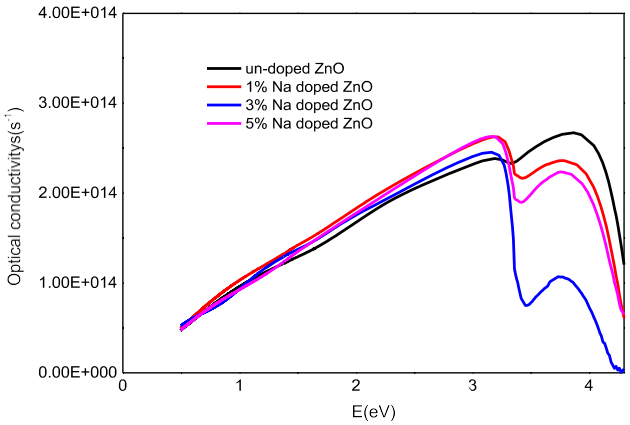


Fig. 11 Variation of the optical conductivity with photon energy

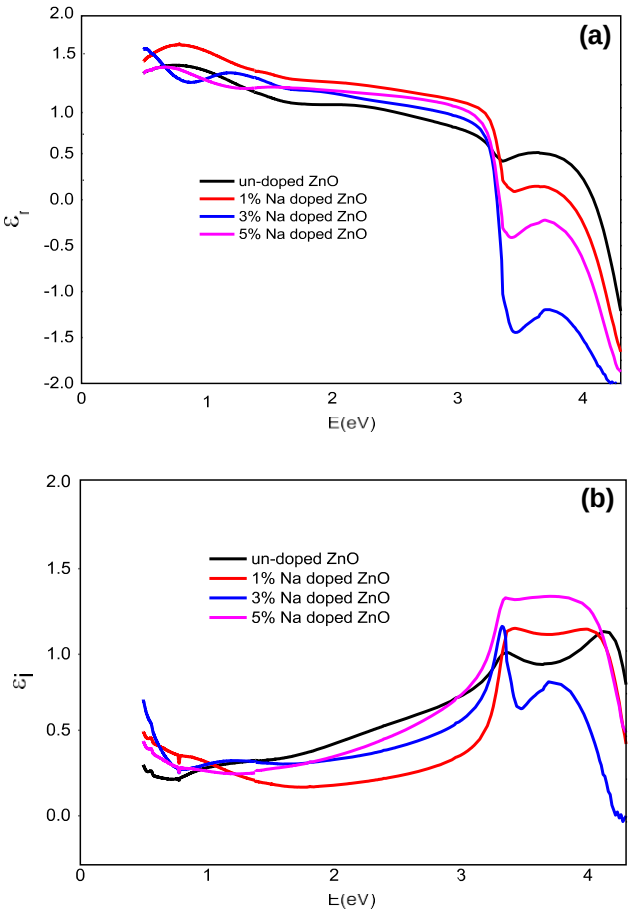


Fig. 12 The real part (a), and the imaginary part (b) of the dielectric constant

dielectric constants in Fig. 12a increases with increasing Na doping in the visible range. The imaginary part (e_i) decreases when the concentration of Na decreases, and it is shown in Fig. 12b.

3.3 Comparative analysis

Our results were intended to verify the accuracy and conformity of the mixing laws with the experimental results. The experimental data for the real and imaginary parts of the dielectric function of Na-doped ZnO are compared with the models of Maxwell–Garnett, Looyenga, and Kim that apply to compounds. The graphs in Figs. 13 and 14 clearly show that Kim's model satisfactorily describes the real and imaginary parts of the dielectric function in the whole studied range, especially for the concentrations of x = 3% Na and 5% Na. Meanwhile, the Maxwell–Garnett model only satisfies the values of x = 1% Na. In contrast, the Looyenga model values are inferior compared to the experimental ones.

4 Conclusion

Thin layers of ZnO and Na-doped ZnO implemented in optoelectronics and photovoltaics have been successfully formed by the spray pyrolysis method at 350 °C. XRD results showed that pure ZnO and Na- doped ZnO have a hexagonal wurtzite structure. The particle sizes were increased, while the Na concen- tration was increased. Such results actively demon- strate that the size of the nanoparticles can be controlled by varying the Na dopant concentrations. In addition, our doped samples have a high trans- mittance, greater than 70% in the visible and near IR. Optical band gap enlargement suggests improved visible light absorption by doping and makes Na- doped ZnO a good material for optoelectronic applications. The refractive index of ZNA thin films can be controlled by the Na doping content, which contributes to the applications in designing inte- grated optic devices. The dielectric functions of the doped thin films were determined by several efficientmedia approximations such as MG, Looyenga, and Kim. Our theoretical results were not studied by any researcher before, which showed that Kim's approx- imation provides a good theoretical model of theexperimental dielectric function due to its ability to

describe the influence of doping in the formed structure. The measured and calculated spectra agreed well. The approximations of Maxwell Garnett and Looyenga cannot be used for an interpretation of the values of the experimental dielectric function

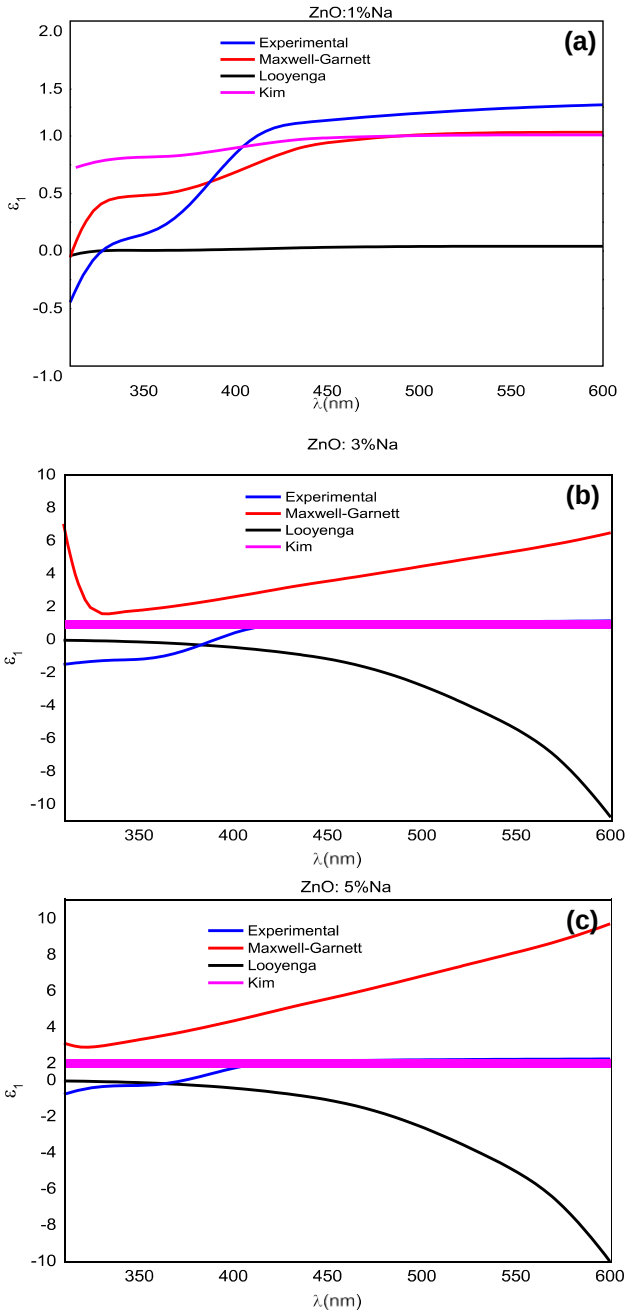


Fig. 13 Experimental results vs. theoretical values for the real part of the dielectric constant; Na fractions are shown. a 1% Na, b 3% Na, c 5% Na

because the assumptions of these models are not satisfied.

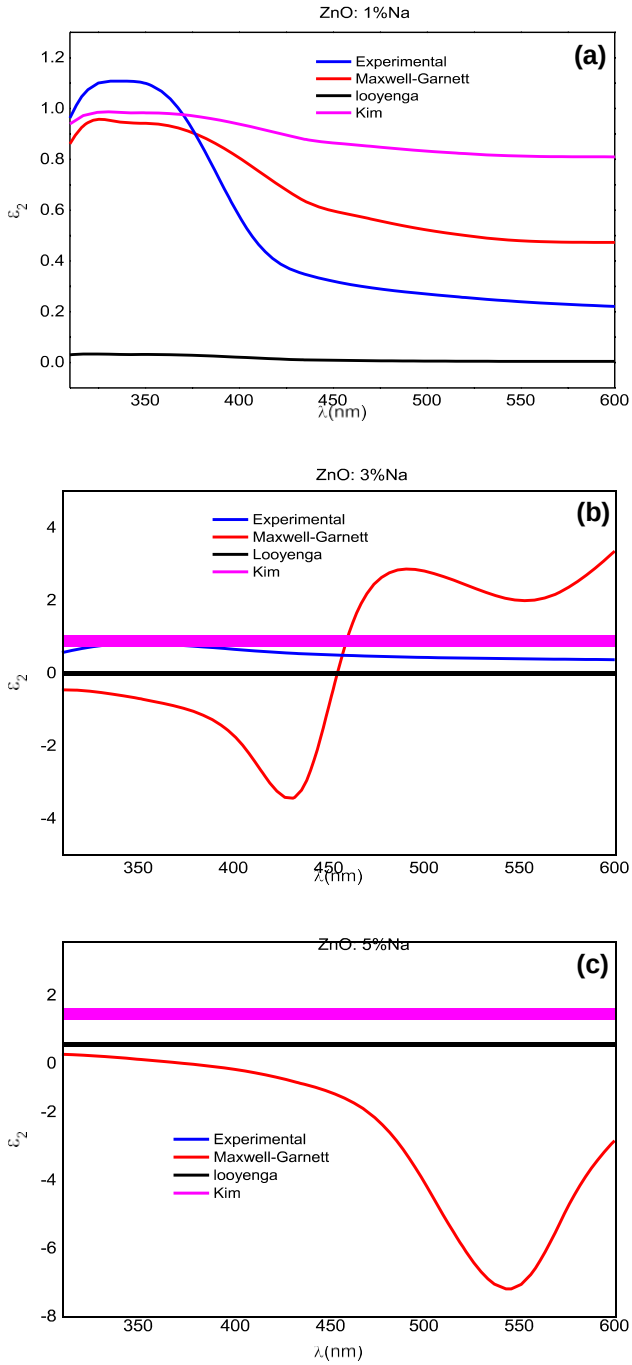


Fig. 14 Experimental results vs. theoretical values for the imaginary part of the dielectric constant; Na fractions are shown. a 1% Na, b 3% Na, c 5% Na

Acknowledgements

The authors would like to thank the University of Djilali Liabes,SidiBel Abbes, The Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, and

Directorate General for Scientific Research and Technological Development

Author contributions

All authors have contributed equally to this work. The study conception and design, preparation of the experimental and theoretical part were performed by BMA and he was responsible for communicating with the other authors about progress. YIE, CMZ, andDM made a substantial contribution to the concep- tion of the work such us Material preparing, data analysis, and interpretation. The manuscript was drafted and revised by BMZ, NA conceived the study and participated in material preparation part. BKME was contributed in the theoretical study conception. TDH approved the version to be published. We confirm that all authors have read and approved the final manuscript.

Funding

The authors declare that no funds, grants, or other support were received during the preparation of this manuscript.

Data availability

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Declarations

Conflict of interests The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

References

1. I. Polat, Effects of Na-doping on the efficiency of ZnO nanorods-based dye sensitized solar cells. J. Mater. Sci. 25(9), 3721–3726 (2014). https://doi.org/10.1007/s10854-014-2081-1
2. C. Lu, Z. Bao, C. Qin, L. Dai, A. Zhu, Facile fabrication of hetero structured cubic-Cu Fe_2O_4/ZnO nanofibers (c-CFZs) with enhanced visible-light photocatalytic activity and magnetic separation. RSC Adv. 6(111), 110155–110163 (2016). https://doi.org/10.1039/C6RA23970F
3. A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. Appl. Surf. Sci. 252(22), 7844–7848 (2006). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.048
4. H. Guo, Z. Lin, Z. Feng, L. Lin, J. Zhou, White-light-emitting diode based on ZnO nanotubes. J. Phys. Chem. C 113(28), 12546–12550 (2009). https://doi.org/10.1021/jp068485m
5. Y.H. Elbashar, W.A. Rashidy, J.A. Khaliel, D.I. Moubarak, A.S. Abdel-Rahaman, H.H. Hassan, Optical spectroscopic study of hard ultraviolet protection sunglasses. Nonlinear Opt. Quantum Opt. 51(3–4), 171–193 (2020)
6. P. Singh, A. Kaushal, D. Kaur, Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. J. Alloys Compd. 471(1–2), 11–15 (2009). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.123
7. Y.H. Elbashar, S.M. Hussien, J.A. Khaliel, D.I. Moubarak, A.S. Abdel-Rahaman, H.H. Hassan, Optical spectroscopic analysis of sodium zinc phosphate glass doped cadmiumoxide used for laser window protection. Phys. AUC 28, 57–72 (2018)
8. Y.H. Elbashar, R.A. Ibrahem, J.A. Khaliel, D. I. Moubarak, A.S. Abdel-Rahaman, H.H. Hassan, Optical spectroscopic analysis of bandpass absorption glass filter based on vanadium copper oxide for laser safety applications. Nonlinear Opt. Quantum Opt. 51, 195–212 (2020)
9. Y.H. Elbashar et al., Molecular and spectroscopic analysis of zinc oxide doped sodium phosphate glass. Nonlinear Opt. Quantum Opt. 52, 337–347 (2020)
10. Y.H. Elbashar et al., Infrared spectroscopic analysis of cadmium doped sodium zinc phosphate glass matrix. Nonlinear Opt. Quantum Opt. 54, 105–114 (2021)
11. Y.H. Elbashar et al., Molecular spectroscopic analysis of sodium phosphate zinc copper glass matrix doped magnesium. Nonlinear Opt. Quant. Opt. 54, 205–215 (2021)
12. Y.H. Elbashar et al., Infrared Spectroscopy analysis of vanadium oxide doped sodium zinc phosphate glass matrix. Nonlinear Opt. Quantum Opt. 54, 231–239 (2021)
13. M. Rashad, N.M. Shaalan, A.M. Abd-Elnaiem, Degradation enhancement of methylene blue on ZnO nanocombs synthesized by thermal evaporation technique. Desalin. Water Treat. 57(54), 26267–26273 (2016). https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1163511
14. X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. Appl. Phys. Lett. 83(9), 1875–1877 (2003). https://doi.org/10.1063/1.1605805
15. B. Karthikeyan, T. Pandiyarajan, K. Mangaiyarkarasi, Optical properties of sol–gel synthesized calcium doped ZnO nanostructures. Spectrochim. Acta Part A 82(1), 97–101 (2011). https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.005

16. P. Hu, N. Han, D. Zhang, J.C. Ho, Y. Chen, Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Sensors Actuat. B Chem. 169, 74–80 (2012). https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.03.035
17. X. Wu, Z. Wei, L. Zhang, X. Wang, H. Yang, J. Jiang, Optical and magnetic properties of Fe doped ZnO nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. J. Nanomater. (2014). https://doi.org/10.1155/2014/792102
18. M.A. Awawdeh, K. Al-Heuseen, I.M. Odeh, One-step synthesis of Fe-doped ZnO thin films by a convenient electrochemical technique at room temperature. Mod. Electron. Mater. 3, 76 (2014). https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001
19. H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, M. Medles, Investigations on $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films obtained by spray pyrolysis. Solar Energy Mater. Solar Cells 73(3), 249–259 (2002). https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00134-9
20. A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. Mater. Chem. Phys. 80(2), 438–445 (2003). https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00505-9
21. H.Y. Xu, Y.C. Liu, R. Mu, C.L. Shao, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films. Appl. Phys. Lett. (2005). https://doi.org/10.1063/1.1884256
22. Y.H. Elbashar, A.E. Omran, J.A. Khaliel, A.S. Abdel-Rahaman, H. Hassan, Ultraviolet transmitting glass matrix for low power laser lens. Nonlinear Opt. Quant. Opt. 49(3–4), 247–265 (2018)
23. R. Amari, B. Deghfel, A. Mahroug, A.A. Mohamad, A. Boukhari, N. Selmi, Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: an experimental and DFT ?U study. Phys. B Condens. Matter. (2020). https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411766
24. L. Xu, F. Gu, J. Su, Y. Chen, X. Li, X. Wang, The evolution behavior of structures and photoluminescence of K-doped ZnO thin films under different annealing temperatures.J. Alloys Compd. 509(6), 2942–2947 (2011). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.164
25. T. Srinivasulu, K. Saritha, K.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. Mod. Electron. Mater. 3(2), 76–85 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.164
26. M. Shahid Nadeem, T. Munawar, F. Mukhtar, M. Naveedur Rahman, M. Riaz, A. Hussain, F. Iqbal, Hydrothermally derived co, Ni co-doped ZnO nanorods; structural, optical, and morphological study. Opt. Mater. (2020). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110606
27. Y.C. Lin, C.H. Chang, C.H. Shen, P.W. Wang, Y.C. Lee, The characteristics of chemical and heat stability properties of chromium–vanadium–aluminum co-doped zinc oxide films for dye-sensitized solar cells. Thin Solid Films 518(21), 6055–6060 (2010). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.122
28. A.S.H. Hameed, C. Karthikeyan, S. Sasikumar, V.S. Kumar, S. Kumaresan, G. Ravi, Impact of alkaline metal ions Mg 2?, Ca 2?, Sr 2? and Ba 2? on the structural, optical, thermal and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared bythe co-precipitation method. J. Mater. Chem. B 1(43), 5950–5962 (2013). https://doi.org/10.1039/C3TB21068E
29. A.A. Lazarides, K.L. Kelly, T.R. Jensen, G.C. Schatz, Optical properties of metal nanoparticles and nanoparticle aggregates important in biosensors. J. Mol. Struct. 529(1–3), 59–63 (2000). https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00532-7
30. I.E. Protsenko, A.V. Uskov, O.A. Zaimidoroga, V.N. Samoilov, E.P. O'Reilly, Dipolenanolaser. Phys. Rev. A 71(6),63–812 (2005). https://doi.org/10.1103/PhysRevA.73.069902
31. I.E. Protsenko, N.F. Starodubtsev, V.M. Rudoy, O.V. Demen'tieva, N.N. Naumov, O.A. Zaimidoroga, V.N. Samoilov, Plasmonresonance, laser generation and photo-effect in thin heterogeneous layers and nanostructures. Photon Echo Coher. Spectrosc. (2006). https://doi.org/10.1117/12.675145
32. A.B. Evlyukhin, S.I. Bozhevolnyi, Surface plasmon polariton scattering by small ellipsoid particles. . Surf. Sci. 590(2–3), 173–180 (2005). https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.06.010
33. J.C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films. Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203, 38–420 (1904). https://doi.org/10.1098/rsta.1904.0024
34. H. Sadeghi, A. Zolanvar, A. Ranjgar, R. Norouzi, Terahertz dielectric properties of (ZnS and ZnO)/Si nano-structures. Optik 126(11–12), 1166–1170 (2015). https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.03.011
35. Liu, D. (2018). HAL Id: tel-02364954 https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02364954 Submitted on 15 Nov 2019 HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archiveouvertepluridisciplinaire HAL, estdestinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveaurecherche .... Ph. D. Thesis. https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2018PhDT 183L/abstract
36. M.A. Benali, H.T. Derraz, I. Ameri, A. Bourguig, A. Neffah, R. Miloua et al., Synthesis and analysis of SnO_2/ZnO nanocomposites: structural studies and optical investigations

with Maxwell-Garnett model. Mater. Chem. Phys. (2020). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122254
37. H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures. Physica 31(3), 401–406 (1965)
38. H. Looyenga, Dielectric constants of homogeneous mixture. Mol. Phys. 9(6), 501–511 (1965)
39. P. Costa, A. Al-Rjoub, L. Rebouta, N.K. Manninen, D. Alves, B. Almeida et al., Influence of Al/Si atomic ratio on optical and electrical properties of magnetron sputtered Al1-xSixOy coatings. Thin Solid Films 669, 475–481 (2019). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.036
40. J.B. Kim, T.W. Kim, C.G. Kim, Simulation method for complex permittivities of carbon black/epoxy composites at microwave frequency band. J. Appl. Polym. Sci. 100(3), 2189–2195 (2006)
41. A. Tabib, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Férid, Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of Na doped ZnO synthesized from sol gel method. J. Alloys Compd. 622, 687–694 (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.092
42. X.P. Yang, J.G. Lu, H.H. Zhang, Y. Chen, B.T. Kan, J. Zhang et al., Preparation and XRD analyses of Na-doped ZnO nanorod arrays based on experiment and theory. Chem. Phys. Lett. 528, 16–20 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4764061
43. S. Ilican, Effect of Na doping on the microstructures and optical properties of ZnO nanorods. J. Alloy. Compd. 553, 225–232 (2013)
44. P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der innerenStruktur von KolloidteilchenmittelsRo¨ ntgenstrahlen'',Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2698 (1918)
45. V.L.A.D.I.M.I.R. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. Mater. Charact. 58(10), 883–891 (2007)
46. S.K. Abdel-Aal, M.F. Kandeel, A.F. El-Sherif, A.S. Abdel-Rahman, Synthesis, characterization, and optical properties of new organic–inorganic hybrid perovskites $[(NH_3)_2(CH_2)_3]CuCl_4$ and $[(NH_3)_2(CH_2)_4]CuCl_2Br_2$. Phys Status Solidi (a) 218(12), 2100036 (2021)
47. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. J. Appl. Crystallogr. 11(2), 102–113 (1978)
48. S.K. Abdel-Aal, A.S. Abdel-Rahman, Graphene influence on the structure, magnetic, and optical properties of rare-earth perovskite. J. Nanopart. Res. 22(9), 1–10 (2020)
49. S.K. Abdel-Aal, A.I. Beskrovnyi, A.M. Ionov, R.N. Mozhchil, A.S. Abdel-Rahman, Structure investigation by neutron diffraction and x-ray diffraction of graphene nanocomposite CuO–rGO prepared by low-cost method. Phys Stat Solidi (a) 218(12), 2100138 (2021)
50. V. Gandhi, R. Ganesan, H.H. AbdulrahmanSyedahamed, M. Thaiyan, Effect of cobalt doping on structural, optical, and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method. J. Phys. Chem. C 118(18), 9715–9725 (2014). https://doi.org/10.1021/jp411848t
51. S.D. Senol, Hydrothermal derived nanostructure rare earth (Er, Yb)-doped ZnO: structural, optical and electrical properties. J. Mater. Sci. 27(8), 7767–7775 (2016). https://doi.org/10.1007/s10854-016-4765-1
52. D. Saravanakkumar, S. Sivaranjani, K. Kaviyarasu, A. Ayeshamariam, B. Ravikumar, S. Pandiarajan, M. Maaza, Synthesis and characterization of ZnO–CuOnanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation. J. Semicond. (2018). https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/3/033001
53. M. Sathya, K. Pushpanathan, Synthesis and optical properties of Pb doped ZnO nanoparticles. Appl. Surf. Sci. 449, 346–357 (2018). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.127
54. R. Swapna, M.S. Kumar, Deposition of Na–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films and fabrication of p-ZnO:(Na, N)/n-ZnO: Eu homojunction. Mater. Sci. Eng. B 178(16), 1032–1039 (2013)
55. A.S.H. Hameed, C. Karthikeyan, S. Sasikumar, V.S. Kumar, S. Kumaresan, G. Ravi, Impact of alkaline metal ions Mg 2?, Ca 2?, Sr 2? and Ba 2? on the structural, optical, thermal and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared bythe co-precipitation method. J. Mater. Chem. B 1(43), 5950–5962 (2013). https://doi.org/10.1039/C3TB21068E
56. L.B. Chandrasekar, S. Nagarajan, P. Ramasundari, R. Vijayalakshmi, M. Karunakaran, T.D. Thangadurai, Synthesis and characterization of microwave irradiated Sr doped ZnO nanostructure. J. Optoelectron. Adv. Mater 21, 146–150 (2019)
57. A. Rajeswari, G. Vinitha, P. Murugakoothan, Investigation on optical, thermal, mechanical, dielectric and ferroelectric properties of non linear optical single crystal guanidinium manganese sulphate. J. Mater. Sci. 29(15), 12526–12535 (2018)
58. S.K. Abdel-Aal, A.S. Abdel-Rahman, Fascinating physical properties of 2d hybrid perovskite $[(NH_3)(CH_2)\ 7\ (NH_3)]CuCl_xBr_{4-x}$, x= 0, 2 and 4. J. Electron. Mater. 48(3), 1686–1693 (2019)
59. S.K. Kim, S.A. Kim, C.H. Lee, H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, The structural and optical behaviors of K-doped ZnO/Al_2O_3 (0001) films. Appl. Phys. Lett. 85, 419–421 (2004). https://doi.org/10.1063/1.1773612
60. J.J. Lai, Y.J. Lin, Y.H. Chen, H.C. Chang, C.J. Liu, Y.Y. Zou, Y.T. Shih, M.C. Wang, Effects of Na content on the luminescence behavior, conduction type, and crystal structure of

Na-doped ZnO films. J. Appl. Phys. (2011). https://doi.org/10.1063/1.3603033
61. G.Ü.V.E.N. Turgut, E. Sönmez, A study of Pb-doping effect on structural, optical, and morphological properties of ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating. Metall. Mater. Trans. A 45(8), 3675–3685 (2014). https://doi.org/10.1007/s11661-014-2281-6
62. M. Yilmaz, Ş Aydoğan, The effect of Pb doping on the characteristic properties of spin coated ZnO thin films: Wrinkle structures. Mater. Sci. Semicond. Process. 40, 162–170 (2015). https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.064
63. R. Mimouni, K. Boubaker, M. Amlouk, Investigation of structural and optical properties in cobalt-chromium co-doped ZnO thin films within the lattice compatibility theory scope. J. Alloys Compd. 624, 189–194 (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.016
64. S. Chackrabarti, R.A. Zargar, S. Joseph, M. Arora, A. Aziz, A.K. Hafiz, Realization of structural and optical properties of CdZnO composite coated films for photovoltaic cell applications. Optik 127(20), 9966–9973 (2016). https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.07.088
65. K.M.E. Boureguig, H. Tabet-Derraz, T. Seddik, M.A. Benali, Synthesis and characterization of (ZnO)–(Co_3O_4) nanocomposite via spray pyrolysis process: the use of the Bruggeman model on optical properties prevision. Surf. Rev. Lett. 28, 1–10 (2021). https://doi.org/10.1142/S0218625X21500669
66. N.A. Aal, F. Al-Hazmi, A.A. Al-Ghamdi, A.A. Hendi, R.H. Alorainy, A.M. Nawar, F. Yakuphanoglu, Nanostructure lanthanum doped zinc oxide optical materials. J. Nanoelectr. Optoelectr. 9(5), 624–634 (2014). https://doi.org/10.1166/jno.2014.1645
67. F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique. J. Alloys Compd. 616, 312–318 (2014). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.086
68. A.S. Hassanien, A.A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd50S50- xSex thin films. J. Alloy. Compd. 648, 280–290 (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231
69. S.A. Khan, F.S. Al-Hazmi, S. Al-Heniti, A.S. Faidah, A.A. Al-Ghamdi, Effect of cadmium addition on the optical constants of thermally evaporated amorphous Se–S–Cd thin films. Curr. Appl. Phys. 10(1), 145–152 (2010). https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.010
70. P. Sharma, S.C. Katyal, Determination of optical parameters of a-(As_2Se_3) 90Ge10 thin film. J. Phys. D 40(7), 2115 (2007)
71. J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch, Optical conductivitytuning and electricalproperties of a-BexZnyOthin films. J. Non-Cryst. Solids 440, 31–37 (2016)
72. V. Anand, A. Sakthivelu, K.D.A. Kumar, S. Valanarasu, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, Novel rare earth Gd and Al co-doped ZnO thin films prepared by nebulizer spray method for optoelectronic applications. Superlatt. Microstruct. 123,311–322 (2018). https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.09.014

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Materials Chemistry and Physics 240 (2020) 122254

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Synthesis and analysis of SnO_2/ZnO nanocomposites: Structural studies and optical investigations with Maxwell–Garnett model

M.A. Benali [a], H. Tabet Derraz [a], I. Ameri [b], A. Bourguig [a], A. Neffah [a], R. Miloua [a], I.E. Yahiaoui [c], M. Ameri [b], Y. Al-Douri [d,e,f,*]

[a] Laboratory of Elaboration and Characterization of Materials, University of Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria
[b] Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, Physics Department, University of Sidi- Bel Abbes, 2000, Algeria
[c] Department of Physics, ENS, Vieux-Kouba, 16000, Algiers, Algeria
[d] University Research Center, Cihan University Sulaimaniya, 46002, Iraq
[e] Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603, Kuala Lumpur, Malaysia
[f] Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bahcesehir University, 34349, Besiktas, Istanbul, Turkey

HIGHLIGHTS

- Synthesis of SnO_2/ZnO nanocomposites.
- Experimental structural study of SnO_2/ZnO nanocomposites.
- Theoretical optical investigation of SnO_2/ZnO nanocomposites.

ARTICLE INFO

Keywords:
Metal oxide
Spray pyrolysis
Effective medium theory
Optical

ABSTRACT

SnO_2 including different concentrations of ZnO has synthesized using spray pyrolysis technique for preparing on glass substrate at 350 °C. Effect of ZnO ratio has been researched to study optical and structural properties of SnO_2. X-ray diffraction scheme indicates the presence of different peaks that attribute to a mixture of rutile SnO_2 and hexagonal ZnO. The crystallite size of SnO_2 decreases as ZnO ratio increases. The synthesized nano- composites are characterized via field emission-scanning electron microscopy. The reflectance and transmittance in the wavelength range, 200–2500 nm have been measured. The direct band gaps vary from 3.04 to 3.78 eV to show contrary concept to Ubach's energy. The refractive index and extinction coefficient display vibrations dueto ZnO ratio effect. Dielectric constants of SnO_2 are deduced effectively in terms of ZnO ratio using Maxwell- Garnett 's effective medium theory, they are compared with experimental spectra. The optical properties canbe interpreted correctly with Maxwell-Garnett theory of small underestimation, indicating that adaptation ofoptical properties can take place by varying the volume fraction. Our results present good agreement with experimental data.

1. Introduction

There is interest over the last years in SnO_2–ZnO nanocomposite as a transparent oxide. The increasing in number of applications of this nanocomposite is particularly attributed to its cost-effective, low toxicity as well as its high performance as a semiconductor material [1]. SnO_2–ZnO nanocomposite exhibits n-type conductivity. The major application is in optoelectronics such as electroluminescent diodes. Also, as transparent electrical contacts for solar cells and perovskite solar cells as a layer of electron transport. In addition, gas detector or biological molecules, and catalyst for gas oxidation [1]. The SnO_2–ZnO nanocomposite has direct gap, E_g ¼ 3.1 eV [2]; it shows marvelous transparency in the region of visible light that makes it a promising candidate for photovoltaics [3,4]. SnO_2–ZnO materials can easily be prepared by screen printing [5,6], hydrothermal synthesis [7,8], chemical vapor deposition [9] and thermal evaporation [10,11]. Ultrasonic spray pyrolysis is one of the most important techniques for the synthesis of nanomaterials due to it is easy, suitable, rapid and cost-effective for huge

* Corresponding author. University Research Center, Cihan University Sulaimaniya, 46002, Iraq.
E-mail addresses: yaldouri@yahoo.com, yarub.aldouri@sulicihan.edu.krd (Y. Al-Douri).

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122254
Received 15 July 2019; Received in revised form 21 September 2019; Accepted 30 September 2019
Available online 4 October 2019
0254-0584/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

work-line.

Recently, Salimi et al. [12] have investigated photo degradation of amoxicillin (AMX) using Pt and Bi co-doped TiO_2 photocatalysts under visible-light irradiation. They have found the photo degradation efficiency to be 87.67% for composite photocatalyst. The enhancement in the photocatalytic activity is mainly attributed to the formation of photo-generated holes ($h^þ$) and superoxide radicals (O_{2^-}), which was confirmed by quenching experiments. Magnetic nanoparticles modified with poly(2-amino thiophenol) as a new solid-phase for the extraction of heavy metals ions, including lead(II), copper(II) and silver(I) is researched by others [13–15]. Effects of pH value, adsorption and desorption time, type, concentration and volume of the eluent, break-through volume, and effect of potentially interfering ions are studied. Under the optimized conditions, the extraction efficiency is >95%, the limits of detection are 2.1, 0.4 and 1.1 ng mL^{-1} for lead, copper and silver ions, and the adsorption capacities for these ions are 78.2, 68.1 and 52.3 mg g^{-1}, respectively. Otherside, Salarian et al. [16] have showed a metal-organic framework (MOF) sustained by a nanosized Ag12 cuboctahedral node can be applied to selectively extract traces of lead(II) ion from environmental water samples. They have evaluated the effects of pH value, flow rates, of type, concentration and volume of the eluent, of break-through volume and potentially interfering ions on the separation and determination of lead. Followed by Rahmani et al. [17] where they have fabricated novel, sensitive, and selective electrochemical sensor for determination of 1-naphthyl methylcarbamate (carbaryl) as an important pesticide. They have modified graphene doped with S and N atoms by gold nanoparticles to obtain 3DG-Au nanocomposite for the determination of carbaryl by differential pulse voltammetry. The sensor demonstrated suitable selectivity, stability, and reproducibility through its successful application for the determination of carbaryl in fruit, vegetable, and water samples with good recoveries. Choi et al. [18] have used branched nanowires (b-NWs) in advanced applications due to using scalable synthetic methods of large area of surface in nanoscale. They have reported analysis and characterization of nanowires (NWs) to confirm their crystallinity and morphology. In addition, they have produced a large number of homojunctions and heterojunctions in which gold (Au) plays a role of catalyst that enhances the sensing characteristics of (functionalization effect). On the other hand, Yang et al. [19] have formulated a new branched heterostructural composite containing ZnO backbones and SnO_2 branches. Shalan et al. [20] have fabricated and tested Tin–zinc-oxide nanocomposites (SZO) with various Sn: Zn ratios as electron transport layers (ETLs) in perovskite solar cells (PVSCs). The device made of SZO–$Sn_{0.05}$ as an ETL showed a maximum power conversion efficiency (PCE) of 17.81% with a short-circuit current density (J_{sc}) of 23.59 mA cm^{-2}, an open-circuit voltage (V_{oc}) of 1 V, and a fill factor (FF) of 0.754. However, the ETL containing lower Sn ratios showed PCEs of 12.02, 13.80 and 15.86% for pure ZnO, SZO–$Sn_{0.2}$ and SZO–$Sn_{0.1}$, respectively. In addition, the incident-photon-to-current efficiency (IPCE) exceeded 90% over the entire wavelength range from 400 to 800 nm. With variation of SnO_2/ZnO ratio, they have conducted a systematic study on influencing factors and their photocatalytic activity [21–25]. Transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray powder diffraction (XRD) are utilized to characterize SnO_2/ZnO composite. It is valued to say ZnO–SnO_2 was found well suited for sensor manufacturing due to its sensitivity. Furthermore, Li et al. [26] have utilized sputter deposition to synthesize p-n junction of QDs/SnO_2 SnO/ZnO, in addition to liquid phase synthesis. These researchers have studied p-n junction through transparency and conversion of photoelectric and found out that it has a relatively 80% transmittance with an improvement of conversion of photoelectric as 100 times of traditional p-n junction, it is referring to ZnO QDs including unique energy gap to prepare an effective path to transport the photons. Result of high quantum yield leads to increasing pyrolysis spray method at temperature, 350 °C. It has previously been disclosed that the optical properties can be derived by various ways. It is worth recalling that Maxwell-Garnett theory is used for the theoretical calculation of the effective dielectric functions. Moreover, the experimental values are found to be close to the predicted ones. In addition, it is found that SnO_2–ZnO nanocomposite exhibits interesting structural characteristics. Practical procedure is elaborated in section 2. The results and discussion are presented in section 3. The conclusions are outlined in section 4.

2. Practical process

2.1. Experimental

Many $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites of different concentrations are deposited by spray pyrolysis, this technique allows the transformation from the solution at level of nozzle in a homogeneous cloud of very fine droplets of μm diameter. 2 bars are compressed air and 8 ml/min is rate of flow that employed for the pulverization of resulting solutions. The spray nozzle orifice is kept at a distance, 29 cm from the heater. The jet arrives by gravity on the surface of substrates which are heated at temperature, 350 °C, which allows the activation of chemical reaction. At this temperature, some reaction products will be immediately removed (volatile elements), only the compound (SnO_2,ZnO) is formed that deposited on the substrates. The substrates are cleaned with HCl for period, 3 min, rinsed in an ultrasonic bath with acetone and distilled water.

Using tin (II) chloride monohydrate $SnCl_2.H_2O$ (99.98%) and zinc chloride $ZnCl_2$ (98.0%). With 0.1 M molarity. The detailed prepared synthesis process of 50:50 mol% Zn: Sn and the precursor solution are detailed. First, zinc chloride $ZnCl_2$ is dissolved in 1:1 mixture of methanol and deionized water. Afterwards, $SnCl_2$ is dissolved in deionized water only. The dropped HCl is used to improve the solubility of $SnCl_2$. X-ray diffraction (Rigaku Miniflex 600 XRD, USA) of λ ¼ 1.5406 Å that is attributed to Cu Ka radiation that is utilized to investigate the crystal structure with 40 kV, 15 mA and scan speed/duration time, 100000 deg/min, step width, 0.0200 deg, scan axis, 2 theta/theta and scan range, 20.0000–80.0000 deg. Surface morphologies and measuring of grain size are investigated using Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) system (NOVA NANO SEM 450, USA).

The reflectance and transmittance are registered at wavelength, 200–2500 nm via (JASCO type V-570 double-beam spectrophotometer, Netherland). Mechanism of seed preprocessing Pattern Search is employed in assessing the thickness of the obtained films [27].

2.2. Theory

The Maxwell-Garnett theory is applied to calculate the optical characteristics of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites with concentrations within range extending from 0.25 to 0.5. The dielectric function of imaginary and real parts is specified, and fractions of volume are estimated for the ingredient materials; it is assumed that the medium contained spherical particles with smaller dimensions than wavelength of electromagnetic created within matrix. The Maxwell-Garnett mixing formula is employed to determine the effective permittivity ε_{eff} according to the following expression [28,29]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 \frac{\varepsilon 1 + 2\varepsilon 2 + 2f1(\varepsilon 1 - \varepsilon 2)}{\varepsilon 1 + 2\varepsilon 2 - f1(\varepsilon 1 - \varepsilon 2)} \quad (1)$$

of photon-generated electrons.

The present work aims to prepare SnO_2–ZnO nanocomposite by

The real part is ε_1, imaginary part is ε_2 and f_1 is volume fraction of inclusions.If the volume concentration is less than or equal to 0.5, the Maxwell–Garnett approach is employed to analyze the optical properties of material [30–32]. This approach supposes the inclusions are in low concentration and do not interact with each other; also, the inter-particle distances are quite important.

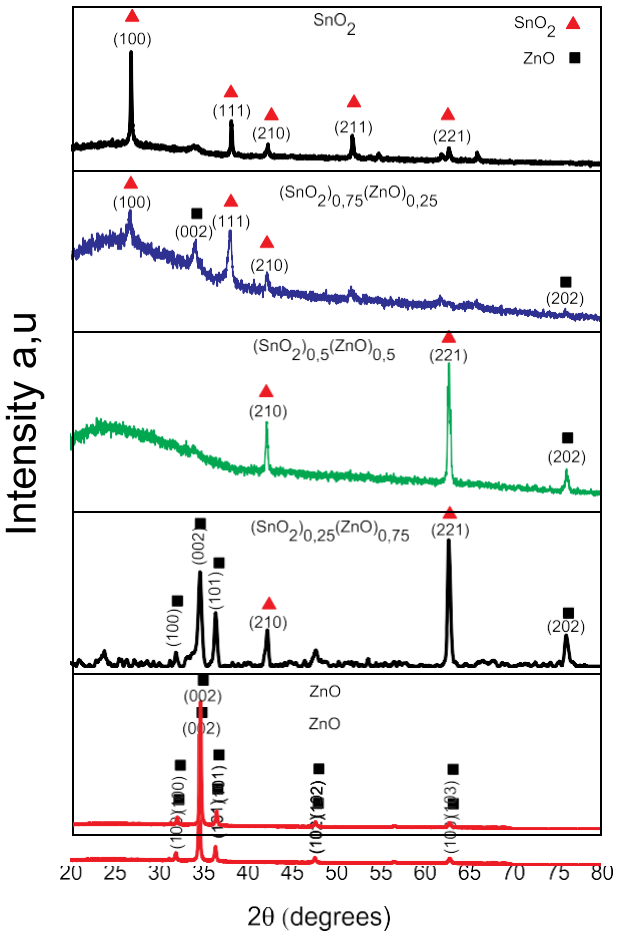


Fig. 1. XRD patterns of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for different concentrations.

3. Results and discussion

3.1. Structural studies

The X-ray diffraction (XRD) patterns of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites deposited on glass substrates at 350 °C for different concentrations; 1, 0.75, 0.5, 0.25 and 0 are depicted in Fig. 1. Two series of diffraction peaks are detected, which confirm that it is a combination of rutile SnO_2 and hexagonal ZnO; however, it was not possible to observe any impurity peaks. Scherrer's formula is applied for the calculation of crystallite size of SnO_2/ZnO nanocomposites from the resulted XRD patterns [33,34]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

where 0.94 is attributed to constant (k) and β is full width at half maximum (FWHM) in radian.

The results show a series of peaks. Note that the planes (100), (002), (101), (102) and (103) correspond to 31.89°, 34.56°, 36.40°, 47.67° and 62.91° of hexagonal ZnO. The planes (100), (111), (210), (211) and (221) correspond to 26.73°, 38.12°, 42.29°, 51.89° and 62.83° of rutile SnO_2 and (100), (002), (111), (210) and (202) planes corresponding to 26.73°, 34.56°, 38.12°, 42.29° and 76.10° of different concentrations.

These results turn out to be agreed ones resulted from XRD [34]. Moreover, it is interesting to mention that when the peak intensity declines, the crystallite size becomes smaller. The crystallite size of SnO_2 decreases as concentration increases as given in Table 1, which attributes to presence of ZnO that may cause an aggregation of SnO_2 particles. It is worth stating that both dislocation and strain are directly correlated with concentrations as calculated by the followings [35]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta\cos\theta}{4} \quad (4)$$

The morphology of SnO_2/ZnO nanocomposites are determined using Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM), and the results are shown in Fig. 2. In Fig. 2(a–c), the thin films are made up of homogeneous surface morphology over the entire glass substrate, which is further reinforced from the lack of cracks or holes. Fig. 2(d and e) shows smooth morphology that is compact and densely packed. The resulted nanocomposites are in rounded, granular nanostructure with few noticeable cracks. There is inversely proportional between grain size and concentration as presented in Table 1. There is a similar trend between grain sizes from Eq. (2) and FE-SEM. It is also known that the photovoltaics efficiency is highly reliant on the grain size of absorber layer, which makes larger grains desirable for the fabrication of highly efficient photovoltaics.

3.2. Optical investigations

The transmittance (T) and reflectance (R) are an impetus to study the optical characteristics of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$nanocomposites which are calculated within the range, 200–2500 nm, for different ZnO concentrations, as it is clearly depicted in Fig. 3a. One may easily note that the average transmittance is larger than 70% for all concentrations. In addition, it is observed that $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$nanocomposites exhibit a good transparency. For instance, at x ¼ 0.5, the nanocomposite presentsa transmittance greater than 70% in the visible region. These findings are comparable to those reported in other studies. Note that the transmittance decreases as ZnO concentration goes up. The absorption coefficient (α) is obtained using [36]:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\ (1 - R)^2 \quad T \quad (5)$$

where interplanar spacing is *d*. Mechanism of seed preprocessing Pattern Search [37] is applied to calculate the thickness which turns out to vary

Table 1

Structural parameters of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for different concentrations.

	2θ	hkl	FWHM	Crystallite size D (nm) by XRD	Grain size (nm) by FE-SEM	Lattice constant a,c (Å)	Strain, ε (10^{-1} lines^{-2} m^{-4})	Dislocation density, δ (10^{-4} lines m^{-2})	No. Crystallite N (x 10^{15})
ZnO	(002)	34.8	0.2154	41.81	41	3.248, 5.212 (3.2495, 5.2069)[a]	0.9854	8.081	~4

25:75	(100)	26.9	0.2362	21.56	38.88	3.242, 5.194	0.9878	8.121	~5
50:50	((221)	63.8	0.2368	7.75	35	3.232, 5.190	0.9031	6.788	~4
75:25	(221)	63.8	0.2165	2.81	25	3.238, 5.173	0.8985	6.719	~3
SnO_2	(100)	26.9	0.2167	38.33	21.55	4.738, 3.187 (4.737, 3.185)[b]	0.9034	6.795	~5

[a] Ref. [45] exp.
[b] Ref. [44] exp.

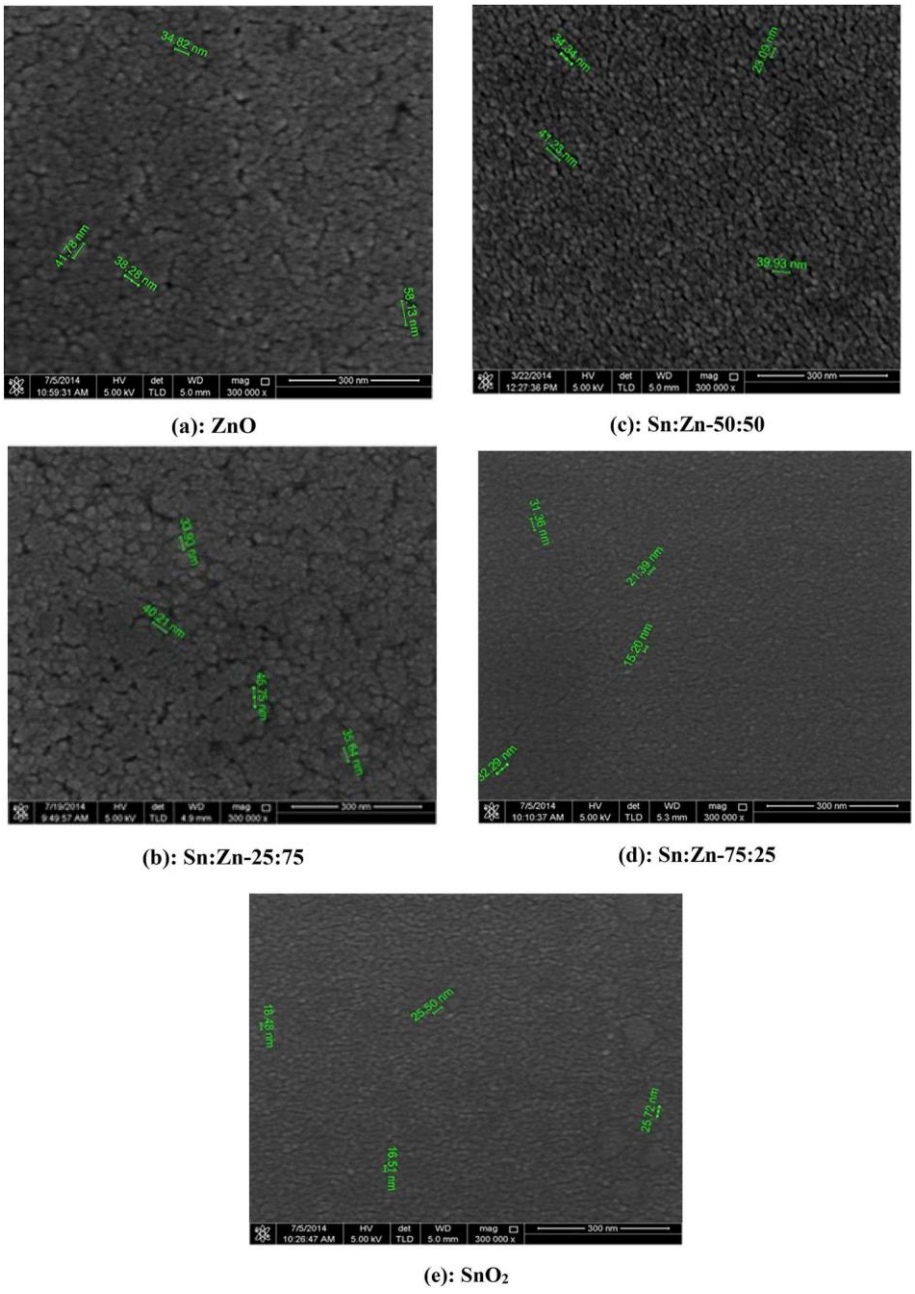


Fig. 2. FE-SEM images of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites with different concentrations.

with concentration as illustrated in Table 2. Likewise, Fig. 3b shows the variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus hν. The as-obtained energy band gap of ZnO is 3.04 eV while it is 3.78 eV for SnO_2.

It was found that when the concentration takes the values 0.25, 0.50 and 0.75, the energy gap (E_g) is 3.14, 3.36 and 3.67 eV, respectively. It is noticed that E_g increases as ZnO concentration decreases that may refer to differences of thermal stabilities and crystal structures of ZnO and SnO_2 causing phase separation [38]. One may easily observe that the energy band gap augments exponentially with the concentrations, 0, 0.25, 0.5, 0.75, and 1, while the Urbach energy diminishes exponentially [39] (Table 2 and Fig. 4a). Thus:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (6)$$

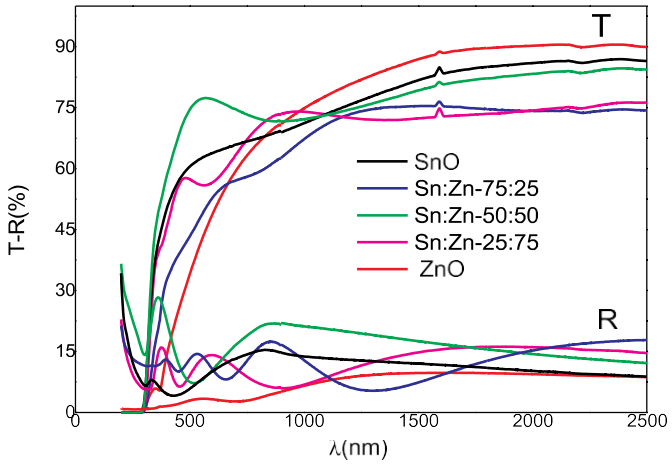
slope given by ln(α) against hν. It is easily observed that Eu value increases and reaches the values 0.33, 0.36 and 0.46 eV for ZnO concentrations, 0.25, 0.50 and 0.75, respectively. It turns out that incorporation of ZnO causes a significant change in Urbach energy, as compared to that of undoped SnO_2, as well as the appearance of defects and atomic structural disorders. This also may lead to move width of localized states within bands to go up. Furthermore, Fig. 4a illustrates that E_g decreases as band tail width increases as a result of band transitions. equations (7) and (8) may be used to determine refractive index (n) and extinction coefficient (K) [41,42].

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (7)$$

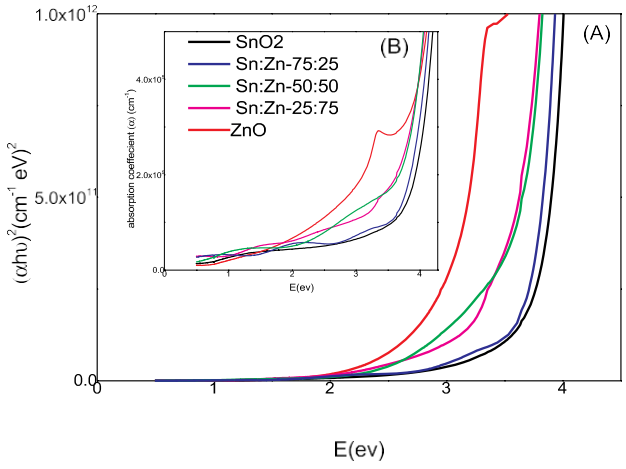
$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (8)$$

where α_0 is constant and Urbach energy is (Eu) that measure the changes of disorder degree [40]. The Eu values can be obtained from reversed

Since $\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda}$ then $k = \frac{\alpha}{4\pi}$



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Transmittance and the reflectance (b) Variation of $(\alpha h\nu)^2$vs hν *and* absorption coefficient α versus energy (hν) of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for different concentrations.

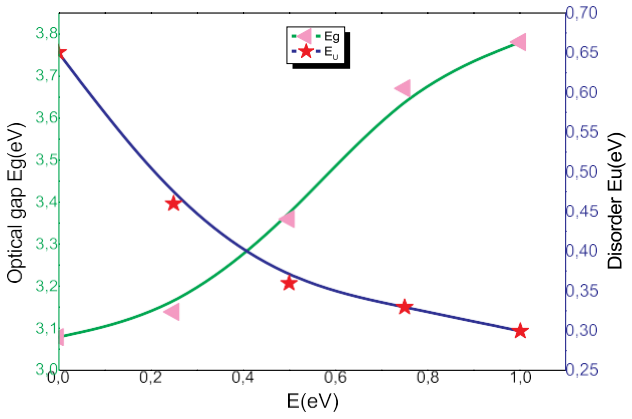
Table 2
Energy band gaps corresponds to Urbach's energy and thickness of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for different concentrations.

	E_g (eV) (nm)	E_u (eV)	Thickness (nm)
ZnO	3.04 3.3[a]	0.65	250.35
25:75	3.14	0.46	185.47
50:50	3.36	0.36	165.40
75:25	3.67	0.33	240.54
SnO_2	3.78 3.00[b]	0.30	176.80

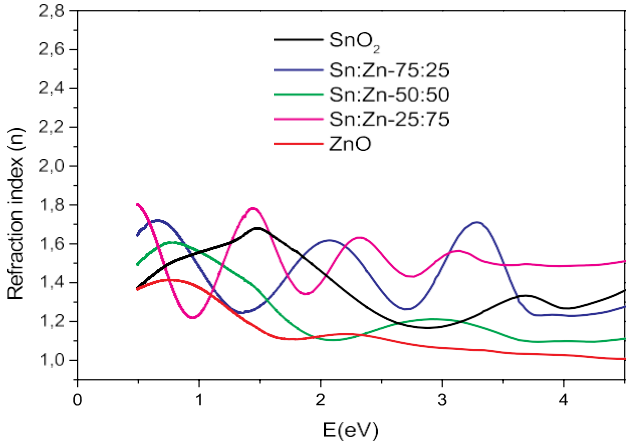
[a] Ref. [45] exp.
[b] Ref. [46] exp.

It is important to recall that low refractive index is attributed to presence of impurities, defects and successive internal reflections. Fig. 4b illustrates the refractive index to show increasing of refractive index when ZnO concentrations increase from 1.06 to 1.68 causing the energy to augment from 1 to 4.3 eV.

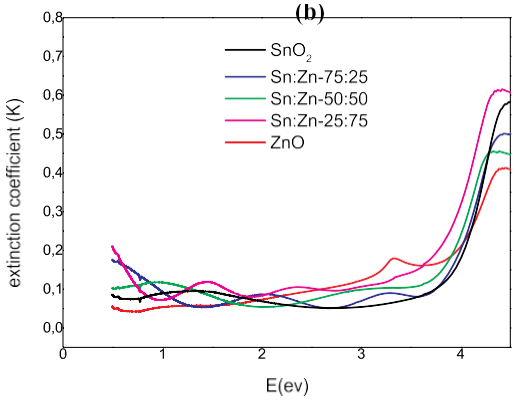
Furthermore, Fig. 4c indicates that the extinction coefficient increases as ZnO concentration increases. Indeed, the average extinction



(a)



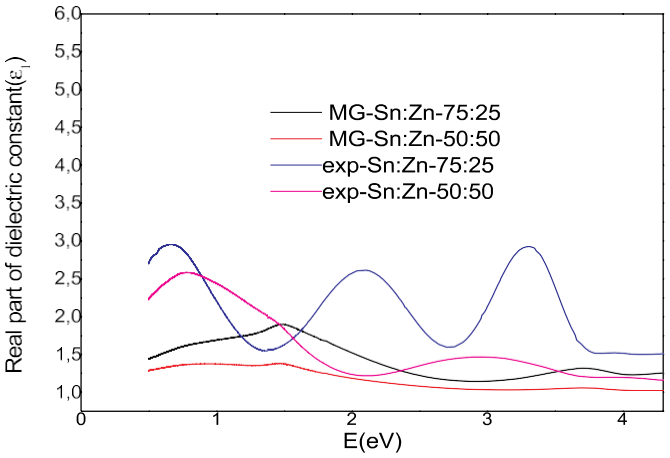
(b)



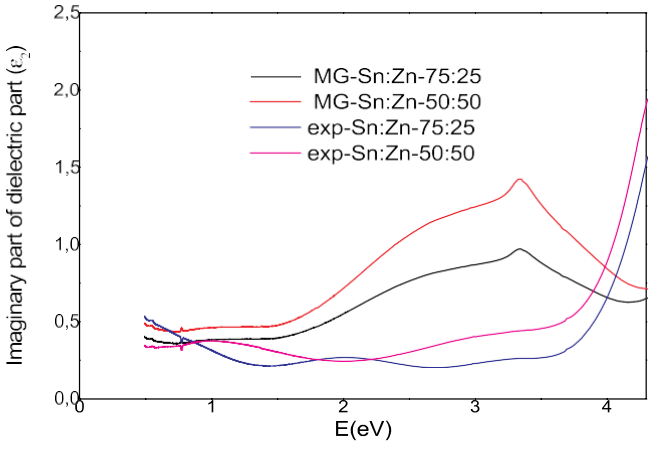
(c)

Fig. 4. (a) Optical gap and Urbach's energy (b) refractive index (c) extinction coefficient of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for different concentrations.

coefficient (k) turns out to be around 0.12 in the visible region. Interestingly, one can clearly notice that the k value rises rapidly when the energy changes from 4 to 4.5 eV, after which it remains constant. The results obtained by Maxwell-Garnet model are plotted in Fig. 5 and compared with those given by equations (9) and (10) [43].



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Real (b) Imaginary part of dielectric constant of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ nanocomposites for 0.25 and 0.50 x values compared with experimental values.

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (10)$$

The experimental results for dielectric constants ε_1 and ε_2 for different concentrations are compared with those obtained with Maxwell-Garnett model; thus, it is clearly illustrated in Fig. 5. It is worth mentioning that the real part of dielectric function declines as ZnO concentration rises. For x = 0.50, the values of ε_{MG} and ε_{exp} are nearly stable within the energy range extending from 1 to 4 eV; they are close. However, for x = 0.25, the value of ε_{MG} is the smaller. While, the en- ergies of imaginary part of dielectric function are close to 2 eV; however, for other energies, ε_{MG} increases and may reach 1.5 for x = 0.50 and 1 for x = 0.25.

4. Conclusions

The SnO_2-doped ZnO nanocomposites at 350 °C is synthesized via utilizing spray pyrolysis technique. The grown structures exhibit attractive optical applications. Indeed, the structural analysis and characterization indicate that the crystallite and grain sizes decrease as concentration increases. Moreover, it was showing direct band gap from 3.78 to 3.04 eV. They have exhibited high transmittance, exceeding 70% within visible and close to infrared ranges. Additionally, it was found that extinction coefficient and refractive index may change with wavelength and thickness. Furthermore, the Maxwell-Garnett theory has helped to interpret the obtained optical properties. The measured and calculated spectra were agreed well. It is shown that spectrum did not change significantly as the concentration varied. The predicted change of optical properties is a valuable asset for the formulation of functional materials that can have several applications to improve the photovoltaics efficiency by increasing the rate of transmittance and electrical conductivity with creating powerful new tools for direct, sensitive and rapid analysis of biological and chemical species for diagnosis and treatment of diseases and thus provide clear pathway for nanotechnology in medicine and life sciences.

References

[1] T. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal, J. Alloy. Comp. 731 (2018) 853–863.
[2] J. Jiang, L. Shi, T. Xie, D. Wang, Y. Lin, Sens. Actuators B Chem. 254 (2018) 863–871.
[3] S. Baruah, J. Dutta, Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011), 013004.
[4] W. Izydorczyk, Adv. Condens. Matter Phys. (2014) 2014.
[5] W. Ponhan, S. Phadungdhitidhada, S. Choopun, Mater. Today: Proceedings 4 (2017) 6342–6348.
[6] L. Shi, J. Huang, Y. He, Energy Procedia 142 (2017) 356–361.
[7] J.-H. Kim, H.W. Kim, S.S. Kim, Sens. Actuators B Chem. 251 (2017) 781–794.
[8] L. Patil, I. Pathan, D. Suryawanshi, A. Bari, D. Rane, Procedia Mater. Sci. 6 (2014) 1557–1565.
[9] O. Korostynska, A. Arshak, K. Arshak, D. Morris, Mater. Sci. Eng., B 176 (2011) 1297–1300.
[10] J. Tawale, A. Kumar, S. Dhakate, A. Srivastava, Mater. Chem. Phys. 201 (2017) 372–383.
[11] M.M. Rahman, M. Alam, A.M. Asiri, M. Islam, Talanta 170 (2017) 215–223.
[12] Maryam Salimi, Mohammad Behbahani, Hamid Reza Sobhi, Mitra Gholami, Ahmad Jonidi Jafari, Roshanak Rezaei Kalantary, Mahdi Farzadkiaa, Ali Esrafili, New J. Chem. 43 (2019) 1562–1568.
[13] Roya sedghi, Maryam Shojaee, Mohammad Behbahani, Mohammad Reza Nabid, RSC Adv. 5 (2015) 67418–67426.
[14] Hadi Hosseinia, Mohammad Behbahania, Mojtaba Mahyaria, Hanif Kazeroonib, Bagheria Akbar, Shaabania Ahmad, Biosens. Bioelectron. 59 (2014) 412–417.
[15] J. Tashkhouriana, M. Daneshia, F. Nami-Anaa, M. Behbahanib, A. Bagherib, J. Hazard Mater. 318 (2016) 117–124.
[16] Mani Salarian, Alireza Ghanbarpour, Mohammad Behbahani, Saman Bagheri, Akbar Bagheri, Microchimica Acta 181 (2014) 999–1007.
[17] Turaj Rahmani, Hasan Bagheri, Mohammad Behbahani, Hajian Ali, Abbas Afkhami, Food Anal. Methods 11 (2018) 3005–3014.
[18] M.S. Choi, J.H. Bang, A. Mirzaei, W. Oum, H.G. Na, C. Jin, S.S. Kim, H.W. Kim, J. Alloy. Comp. 786 (2019) 27–39.
[19] X. Yang, S. Zhang, L. Zhao, P. Sun, T. Wang, F. Liu, X. Yan, Y. Gao, X. Liang, S. Zhang, Sens. Actuators B Chem. 281 (2019) 415–423.
[20] Ahmed E. Shalan, Ayat N. El-Shazly, Mohamed M. Rashad, Nageh K. Allam, Tin–zinc-oxide nanocomposites (SZO) as promising electron transport layers for efficient and stable perovskite solar cells, Nanoscale Adv. 1 (2019) 2654–2662 (Top of Form).
[21] Roya Sedghi, Mohammad Reza Nabid, Mastaneh Shariati, Mohammad Behbahani, Hamid Reza Moazzami, Fibers Polym. 17 (2016) 1969–1976.
[22] K. Gherab, Y. Al-Douri, C.H. Voon, U. Hashim, M. Ameri, A. Bouhemadou, Results in Physics 7 (2017) 1190–1197.
[23] S. Li, Z. Liu, Mater. Technol. 28 (2013) 234–237.
[24]

N. Verma, S. Yadav, B. Marí, A. Mittal, J. Jindal, Trans. Indian Ceram. Soc. 77(2018) 1–7.
[25] M. Davis, W.M. Hikal, C. Gümeci, L.J. Hope-Weeks, Catal. Sci. Technol. 2 (2012)922–924.
[26] S. Li, J. Pan, H. Li, Y. Liu, W. Ou, J. Wang, C. Song, W. Zhao, Y. Zheng, C. Li, Chem.Eng. J. 366 (2019) 305–312.
[27] R. Miloua, Z. Kebbab, F. Chiker, K. Sahraoui, M. Khadraoui, N. Benramdane, Opt.Lett. 37 (2012) 449–451.
[28] J.M. Garnett, Philos. Trans. R. Soc. Lond. - Ser. A Contain. Pap. a Math. or Phys.Character 205 (1906) 237–288.
[29] H. Sadeghi, A. Zolanvar, A. Ranjgar, R. Norouzi, Optik 126 (2015) 1166–1170.
[30] A. Venkatanarayanan, E. Spain, J. Goicoechea, M. Hernández, F. Arregui, M. Hashmi, (2014).
[31] A. Kruusing, Handbook of Liquids-Assisted Laser Processing, Elsevier, 2010.
[32] H.K. Pulker, H. Schmidt, M. Aegerter, Coatings on Glass 1998, Elsevier, 1999.
[33] Y. Al-Douri, A. Haider, A. Reshak, A. Bouhemadou, M. Ameri, Optik 127 (2016)10102–10107.
[34] K. Gherab, Y. Al-Douri, C. Voon, U. Hashim, M. Ameri, A. Bouhemadou, ResultsPhys. 7 (2017) 1190–1197.
[35] D. Akcan, A. Gungor, L. Arda, J. Mol. Struct. 1161 (2018) 299–305.

[36] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, Ceram. Int. 39 (2013) 2283–2292.
[37] M. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Optik 131 (2017) 152–164.
[38] M. Caglar, J. Wu, K. Li, Y. Caglar, S. Ilican, D. Xue, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 284–287.
[39] M. Louhichi, Z.B. Hamed, S. Romdhane, D. Egbe, H. Bouchriha, Opt. Mater. 73 (2017) 473–483.
[40] N. Habubi, S. Oboudi, S. Chiad, Journal of Nano- and Electronic Physics 4 (2012) 04008–04011.
[41] S. Chackrabarti, R. Zargar, S. Joseph, M. Arora, A. Aziz, A. Hafiz, Optik 127 (2016) 9966–9973.
[42] A. Abdel-Galil, M. Balboul, A. Atta, I. Yahia, A. Sharaf, Phys. B Condens. Matter 447 (2014) 35–41.
[43] R. Nasser, W.B.H. Othmen, H. Elhouichet, Ceram. Int. 45 (2019) 8000–8007.
[44] R. Arora, U. Mandal, P. Sharma, A. Srivastav, Mater. Today: Proceedings 4 (2017) 2733–2738.
[45] A. Modwi, M.A. Ghanem, A.M. Al-Mayouf, A. Houas, J. Mol. Struct. 1173 (2018) 1–6.
[46] S. Sarangi, G.K. Pradhan, D. Samal, J. Alloy. Comp. 762 (2018) 16–20.

ANNEX

Liste des articles :

Benali, M. A, Belmehdi, M. Z, Yahiaoui, I. E, Chekroun, M. Z, Neffah, A, Boureguig, K. M. E, ... & Tabet-Derraz, H. (2022). Structural and optical study of thin films: Application of effective medium theories to ZnO: Na mixtures. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33(31), 24016-24029.

Chekroun, M. Z, **Benali, M.A,** Yahiaoui, I.E, Debab, M, Belmehdi, M. Z, & Tabet- Derraz, H. (2022). Optical properties behavior of ZnO nanoparticles deposited on glass in the ultraviolet–visible spectral range: Experimental and numerical study. Optical Materials, 132, 112769.

K. M. E. Boureguig, H. Tabet-Derraz, T. Seddik, **M. A. Benali** & quot; Synthesis and characterization of (ZnO)–(CO_3O_4) nanocomposite via spray pyrolysis process: the use of the bruggeman model on optical properties prevision " 2021. Surface Review and Letters, 28(07), 2150066.

Benali, M. A, Derraz, H. T, Ameri, I., Bourguig, A, Neffah, A, Miloua, R, ... & Al- Douri, Y. (2020). Synthesis and analysis of SnO2/ZnO nanocomposites: Structural studies and optical investigations with Maxwell–Garnett model. Materials Chemistry and Physics, 240, 122254.

Mohamed Bensaidi, **M A Benali**, H Tabet-Derraz, A Bourguig, R Miloua and I E Yahiaoui & quot; Preparation of SnO2/ ZnO composite thin films: Structural and optical characterizations and comparison with Brugmann model "

International Conference on MATERIALS SCIENCE & ENGINEERINGJ, Rome.Italy. Nanomater Mol Nanotechnol 2018, Volume 7DOI: 10.4172/2324-8777-C3-026.

Mohamed Bensaidi, **MA Benali**, Tabet-Derraz Hind and Kebbab Z " Effects of ZnO ratios on structural and optical properties of SnO2 thin films " International Conference on MATERIALS SCIENCE & ENGINEERINGJ, Rome.Italy .J Nanomater Mol Nanotechnol 2018, Volume 7 DOI: 10.4172/2324-8777-C3-027

Liste des conférences

3-4 juillet 2022 The International Conference on Materials Science and Engineering and their Impact on the Environment

16-20 Mai 2021 Participation au 2eme Symposium international sur la chimie des matériaux. Boumerdes – Algérie

Juillet 2020 Participation à l'Université d'été organisé par la fondation Algéro-Américaine 2019-2020.

01 Juin 2020 assisté aux événements suivants : Le processus de publication de L'article: un atelier d'auteur d'Elsevier
28 Mai 2020 assisté au Webinar intitulé:"Data-Driven Materials Discovery".LPMPS, Université des Frères Mentouri Constantine1, Constantine, ALGERIE.

24 Mai 2020 assisté au Webinar « Home camp limitless Alegria 2020 »

21 Décembre 2019 La Troisième Journée Scientifique des Doctorants 3ème JSD 2019 Sous le Thème Innovations Technologiques pour la Protection de l'Eau et la Santé

26-28 November 2019 the International Conference on Materials Science and Engineering and their Impact on the Environment

15-16 Juin 2019 La 1er Journée Nationale Sur Les Energies Renouvelables et le Développement Durable, Ain Temouchent (Algérie).

4-5 Décembre 2018 Deuxième Journées Doctorales de Génie Electrique, Sidi Bel Abbes (Algerie).

25-26 Juin Internationals Science & Engineering, Rome (Italy)

7-8 Novembre 2018 11émes Journées Maghreb-Europe Sur Les Matériaux Et Leurs Applications Aux Dispositifs Et Capteurs MADICA 2016, MAHDIA (Tunisie)

05 Déc 2017 Premières Journées Doctorales de Génie Electrique, Sidi Bel Abbes (Algérie).

16-17 Novembre 2016 1er Congrès International de L'environnement, La Biodiversité Et Le Développement Durable, Oran (Algérie).

09-10 Novembre 2016 Conférence International Sur Les Matériaux Et Leurs Applications Aux Dispositifs Et Capteurs MADICA 2016, MAHDIA (Tunisie)

24-25 Mars 2015 6émes Journées De La Chimie, EMP Borge El Bahri, Alger (Algérie).

26-27 Octobre 2015 La Deuxième Rencontre Scientifique Sur L'Effet De l'Irradiation Neutronique sur les Matériaux à CRND, Alger (Algérie).

28-30 Octobre 2014 1er Colloque Franco-Marocain Sur Les Energies Renouvelables ; COFMER, 01, Rabat (Maroc).