

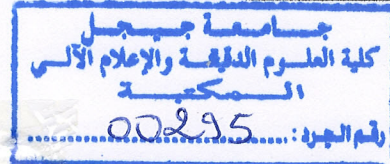
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série :



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en physique

Option : physique des matériaux

Phy. Mat. 05/18

par

SOUICI Wafa

Intitulé

Etude des couches minces SnO_2 pures et dopées au Bismuth

Soutenu le : 26/06/2018 devant le jury:

Président : A. SAYOUD

Rapporteur : Y. BEGGAH

Examineurs F. LABRECHE

Professeur

MAA

Université de Jijel

Université de Jijel

Université de Jijel



Remerciements

Avant tout, je remercie le bon Dieu, de m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Yamina Beggah, Professeur à l'Université de Jijel, pour l'intérêt qu'elle a accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteur de ce mémoire, pour ses conseils et son apport à ce travail.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à M^{elles} N. Ariche et A. Hamiham doctorantes à l'Université de Jijel, pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportées tout le long de ce travail. Un grand merci également à Monsieur A. Sayoud, MCB à l'Université de Jijel et Monsieur F. Labreche, MAA à l'Université de Jijel qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury.

J'adresse d'énormes remerciements à l'équipe de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, qui ont réalisé les analyses de DRX et les mesures d'épaisseurs de nos échantillons.

Je remercie l'équipe de l'Université de Constantine qui a contribué à la réalisation de mesures de transmittances par spectroscopie UV-Visible, effectué sur nos échantillons.

Enfin, j'adresse également mes remerciements aux membres du Laboratoire des Matériaux : Elaboration-Propriétés-Applications (LMEPA) à l'Université de Jijel, qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail, et particulièrement au professeur N. Boutaoui pour sa patience, ses conseils, et son soutien qui nous a été précieux, surtout pour faire certaines analyses afin de mener notre travail à bon port.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*À mes chers **parents** qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur*

À mes frères et mes sœurs

*À la mémoire de mes **grands-parents** que dieu l'ait pitié et l'ait crée dans son vaste paradis*

À mes chères amis Khadidja, Meïrème, Moufida

Amîna, et Ibtihal.

À mes collègues et tous les étudiants des sciences

de la matière promotion 2018.

sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre 1 : généralités sur l'oxyde d'étain	
1.1. introduction	02
1. 2. Les TCO.....	02
1. 2. 1. Définition de TCO.....	02
1. 2. 2. Propriétés générales des TCO.....	03
1. 2. 3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	04
1. 3. Oxyde d'étain SnO ₂	04
1. 3. 1. Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO ₂	05
1.3. 2. Propriétés structurale de SnO ₂	06
1.3. 3. Propriétés optoélectronique	07
1.3.3. 1. Structure électronique de bandes	07
1.3.3. 2. Gap optique E _g	08
1.3.3. 3. La transmittance	08
1.3. 4. propriétés électriques	09
1.3.5. propriétés physico-chimique	10
1.3.6. Domaines d'applications de l'oxyde d'étain SnO ₂	11
1.3.6.1. vitrage à isolation thermique	11
1.3.6.2. capteurs à gaz	12
1.3.6.3. applications photovoltaïques.....	12
1.3.6.4. application photo-catalytique	13
1.4. conclusion.....	13
Références du premier chapitre.....	14

chapitre 2: Couches minces: Elaboration et Caractérisation

2.1. Introduction	16
2.2. généralités sur les couches minces	16
2.2.1. définition d'une couche mince	16
2.2.2. Mécanisme de croissance des couches minces.....	16
2.2.3. Méthodes de dépôt des couches minces	19
2.2. 3.1.méthodes physiques	20

2.2. 3.1.1. dépôt physique en phase vapeur (PVD)	20
➤ La pulvérisation cathodique.....	20
➤ L'évaporation sous vide	21
➤ L'Épitaxie par Jets Moleculaires (MBE)	21
➤ Ablation laser	22
2.2.3.2. Méthodes chimiques	22
➤ Méthode sol-gel	22
➤ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	23
2.2.4 Principe du spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique).....	24
1. Technique d'un spray pneumatique.....	25
2. Technique d'un spray ultrasonique.....	26
2.3 techniques de caractérisation des couches minces	26
2.3.1 caractérisation structurale	26
2.3.1.1. diffraction des rayons X.....	26
1. principe.....	26
2. détermination des paramètres de la maille.....	28
3. détermination de la taille des grains.....	28
4. détermination des contraintes.....	29
2.3.2. caractérisation optique.....	30
1) Spectrométrie UV-visible.....	30
2) Coefficient d'absorption optique.....	32
3) Calcul du gap optique.....	33
4) Extrapolation de Tauc.....	33
5) Détermination de l'énergie d'Urbach.....	34
2.3.3. mesures électriques.....	34
1. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	34
2.3.4. profilométrie.....	37
2.4. conclusion	37
Références du deuxième chapitre.....	38

***Chapitre 3 : Couches minces SnO₂ préparées par le spray pneumatique:
Résultats et discussion***

3 .1 Introduction.....	40
3.2 Les couches minces SnO ₂ préparées par le spray pyrolyse pneumatique.....	40
3.2.1 Le spray pneumatique pour l'élaboration des couches minces SnO ₂	40

3.2.1.1	Eléments de montage utilisé	40
3.2.1.2	Conditions expérimental.....	42
a)	Les paramètres modulables.....	42
b)	Paramètres fixés de l'expérience.....	43
3.2.2	Procédure expérimentale	44
3.2.2.1	Choix du substrat de dépôt.....	44
3.2.2.2	Préparation des substrats.....	44
3.2.2.3	Préparation des solutions.....	45
3.2.2.4	Procédure de dépôt.....	47
3.3	Propriétés structurales des couches minces de SnO ₂	48
3.3.1	Effet de concentration de solution précurseur.....	48
3.3.1.1	Orientation cristallographique des couches minces de SnO ₂	48
3.3.1.2	Paramètres de maille :.....	50
3.3.1.3	Taille des cristallites.....	50
3.3.1.4	Les contraintes.....	51
3.3.2	Effet de recuit.....	52
3.3.2.1	Orientation cristallographique des couches SnO ₂	52
3.3.2.2	Paramètres de maille.....	54
3.3.2.3	Taille des grains.....	55
3.3.2.4	Les contraintes.....	56
3.3.3	Effet de dopage.....	56
3.3.3.1	Orientation cristallographique des couches SnO ₂ dopé.....	56
3.3.3.2	Paramètres de maille.....	58
3.3.3.3	Taille des grains.....	60
3.3.3.4	Les contraintes.....	60
3.4	Épaisseur des couches.....	61
3.5	Propriétés optique des couches minces de SnO ₂	62
3.5.1	Effet de la concentration de la solution du précurseur.....	63
3.5.1.1	Spectres de transmission UV-visible.....	63
3.5.1.2	Détermination du seuil d'absorption optique (gap).....	64
3.5.1.3	Indice de réfraction.....	65
3.5.1.4	Le désordre (l'énergie d'Urbach).....	65
3.5.2	Effet de recuit:.....	66

3.5.2.1 Spectres de transmission UV-visible	66
3.5.2.2 Détermination du gap.....	67
3.5.2.3 Indice de réfraction.....	68
3.5.2.4 Le désordre (l'énergie d'Urbach).....	68
3.5.3 Effet de dopage	69
3.5.3.1 Détermination du gap	70
3.5.3.2 Indice de réfraction.....	70
3.5.3.3 Le désordre (l'énergie d'Urbach).....	71
3.5.4 Propriétés électriques:.....	72
3.5.4.1 Effet de molarités	72
3.5.4.2 Effet de recuit	72
3.5.4.3 Effet dopage.....	74
3.6 Conclusion.....	75
Références de troisième chapitre.....	76
Conclusion général.....	77



Introduction générale

Introduction général

L'oxyde d'étain SnO_2 est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de matériaux appelé TCO (oxyde transparent conducteur). Il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes dans l'optoélectronique et le photovoltaïque comme les capteurs à gaz, les diodes électroluminescentes, les réacteurs photo catalytiques et les fenêtres optiques dans les cellules solaires. Les films de SnO_2 peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que: la pulvérisation, le dépôt chimique en phase vapeur, le sol gel et le spray pyrolyse etc...

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde d'étain comme matériau d'étude du fait qu'il est relativement facile à déposer et surtout qu'il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés électriques et optiques.

Le but de ce travail porte sur deux volets : le premier est l'étude de l'effet de la molarité du précurseur de la solution pour préparer nos échantillons qui sont ensuite recuit à une température fixe pendant une heure, deux heure et trois heure de temps. La molarité qui semble donner les meilleurs résultats ainsi que le meilleur recuit sera adopté pour préparer et étudier l'effet du dopage par le Bismuth sur les propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces réalisées et, c'est le deuxième volet.

Le mémoire est ainsi divisé en trois chapitres avec une introduction et une conclusion générales.

Dans **le premier chapitre**, on présente une étude bibliographique concernant les TCO et le matériau SnO_2 avec ses principales propriétés comme l'un de ces TCO. On termine ce chapitre par évoquer les applications les plus intéressantes de ce matériau.

Dans **le deuxième chapitre**, on présente une synthèse des définitions des couches minces, de leurs mécanismes de croissance, des principales méthodes de dépôt de ces couches ainsi que des principales méthodes de caractérisation.

Le troisième chapitre présente la description de la technique de dépôt des couches minces que nous avons élaborées, à savoir le spray pyrolyse pneumatique. Les différentes étapes expérimentales de cette élaboration sont bien décrites en détaillant les conditions et les paramètres de dépôts des couches minces SnO_2 non dopé et dopé au Bismuth. Dans ce même chapitre, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation de nos couches et qui sont: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible, la méthode des quatre pointes pour les mesures de la résistivité et le profilomètre pour mesurer les épaisseurs de nos couches. L'interprétation de nos résultats viendra comme une suite logique en fin de chapitre.

Chapitre 1

Généralité sur l'oxyde d'étain

1.1 Introduction

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n qui présente de bonnes propriétés optiques et électriques, inerte chimiquement, dur mécaniquement et stable en atmosphère.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) qui sera suivie par une description des propriétés de dioxyde d'étain (SnO_2) et ses différents domaines d'application.

1.2 Les TCO

Historiquement, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942. Durant la seconde Guerre Mondiale, de tels films ont d'ailleurs été utilisés pour le dégivrage de vitre sur les avions. La décennie suivante a vu le développement de TCO à base d'oxyde d'indium, comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO = Indium Tin Oxide). En 1971, l'élaboration des films de ZnO dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) a été rapportée pour la première fois. Depuis lors, l'élaboration et les propriétés des films à base de SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ont été en constante amélioration. Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour incluant des oxydes mixtes à deux voire trois cations (Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4). En 1997, Kawazoe et al [1] ont étudié des films minces de CuAlO_2 , se distinguant des autres oxydes semi-conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type *p*) et offrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optoélectronique [2].

1.2.1 Définition de TCO

Un TCO est un matériau combinant deux propriétés fondamentales : transparence dans le visible et conductivité électrique.

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [3].

1.2.2 Propriétés générales des TCO

La première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [4]. Cependant, les études avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [5] ont démontré cette bivalence dans une étude de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

D'autres oxydes tel que le SnO₂ dopées au fluor, antimoine, Lithium [6] ont fait l'objet de plusieurs études récentes.

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des trois oxydes les plus utilisés en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO₂) et le dioxyde d'indium (In₂O₃).

Paramètre	Unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂
Minérale	-	Zincite		Cassitérite
E _g	eV	3,4 (direct)	3,6 (direct)	3,6 (direct)
Réseau	-	Hexagonal	cubique	Tétragonal
Structure	-	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Espace de groupe	-	P6 ₃ mc	Ia3	P4 ₂ /nmm
a. c	nm	0,325 ; 0,5207	1,012	0,474 ; 0,319
densité	g.cm ⁻³	5,67	7,12	6,99
Mohs Hardness	[50]	4	≈5	6,5
T _{vp} (à 10 ³ Pa)	°C	208	670	882
ΔH _f	eV	3,6	4,8	6,0
Dopants extrinsèque commun type-N	-	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	Sb, F, Cl

Tableau. 1.1 : propriétés fondamentales des trois oxydes plus étudiés [7].

1.2.3 Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

G. Haacke a suggéré en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparents et conducteurs. Il est fonction de la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance de l'échantillon.

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique c.-à-d. un bon facteur de mérite [9]. Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, etc... [8].

1.3 Oxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain SnO₂ est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO) de type n, ce matériau est insoluble dans l'eau et difficilement attaqué par les acides ou les alcalins. L'existence de leurs doubles propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait de ce matériau un candidat idéal pour des applications photovoltaïques notamment son utilisation comme électrode fenêtre et collectrice dans les cellules solaires, ses propriétés remarquables telles que sa large bande interdite de 3,6 eV [11, 12], sa transparence envers la lumière visible, son aptitude d'être dopé par divers éléments (Indium, Antimoine, Fluore, Aluminium, Cobalt, Ferre, Cuivre, et Platine) [13, 14], et sa stabilité chimique [15]. Le SnO₂ est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge, dans des applications comme capteurs de gaz, des capteurs chimiques, les applications photo-catalytiques etc...

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle peut être transparente ou translucide, de clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de 7,3 g/cm³. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.



Figure 1.1 : L'oxyde d'étain à l'état massif sous forme naturelle.

1.3.1 Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain (SnO₂) présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est-à-dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10⁻¹ à 10⁴ Ω⁻¹.cm⁻¹) [16]. Il a été le premier TCO à être commercialisé [17]. SnO₂ est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [18].

A l'état massif, l'oxyde d'étain se présente sous deux formes :

- En dessous de 13°C, il est dit étain blanc (α-Sn) et cristallise sous la structure CFC.
- Au-dessus de 13°C (β-Sn), il se cristallise dans la structure quadratique centrée selon sa valeur de z.

Ses états d'oxydation sont sous forme de SnO métastable et de SnO₂ stable. L'état SnO se retrouve souvent à l'état atmosphérique ambiant sous forme de SnO₂ stable après réaction avec l'oxygène de l'air. Sa température de fusion est de 232 °C.

L'oxyde d'étain (Classé dans la colonne IV dans le tableau périodique) SnO₂ est semi-conducteur à large bande interdite de 3,6 eV à l'état pur [11, 12], qui ne comporte qu'une phase stable, la cassitérite (forme minérale), ou rutile (structure cristallographique). Le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau : l'ensemble des auteurs s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrie en oxygène.

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.925
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (Mohs Scale)	7.8

Tableau 1.2 : Propriétés physiques de SnO₂ [19]

1.3.2 Propriétés structurale de SnO₂

Le dioxyde d'étain SnO₂ présente généralement une structure cristalline tétragonale (Figure 1.2) communément appelée cassitérite de type rutile avec un groupe d'espace P4/mnm. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [20].

Les paramètres du réseau cristallin tétragonale sont les suivants : $a = 4,737 \text{ \AA}$ et $c = 3,186 \text{ \AA}$.

Ce dernier contient six atomes de deux atomes d'étain de rayon ionique ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) et quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$). L'atome d'étain occupe le centre d'un cœur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier. En ce qui concerne les atomes d'oxygène, trois atomes d'étain entourent chacun d'entre eux.

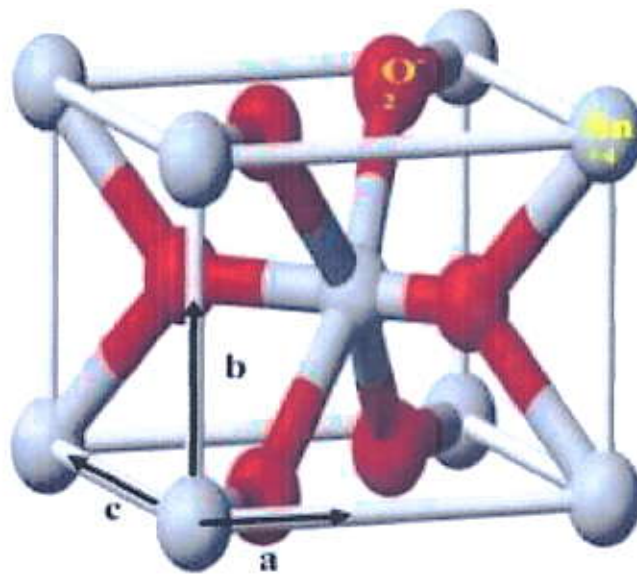


Figure 1.2 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [21, 22] la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle selon (110) de basse énergie de formation [23] et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tel que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage [24]. Ainsi, comme il a été constaté pour des températures inférieures à 375°C, les films déposés sont amorphes [25].

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous la forme SnO₂ ou bien SnO.

1.3.3 Propriétés optoélectronique

1.3.3.1 Structure électronique de bandes

Le gap ou «largeur de bande interdite» à deux types direct et indirect, liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde. Lorsque ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure 1.3.A). Lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect (Figure 1.3.A).

La figure 1.3.B montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur de type n à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation, la densité de lacunes oxygène ou encore la présence de dopants (élément du groupe III, Cl-, F-...) [26].

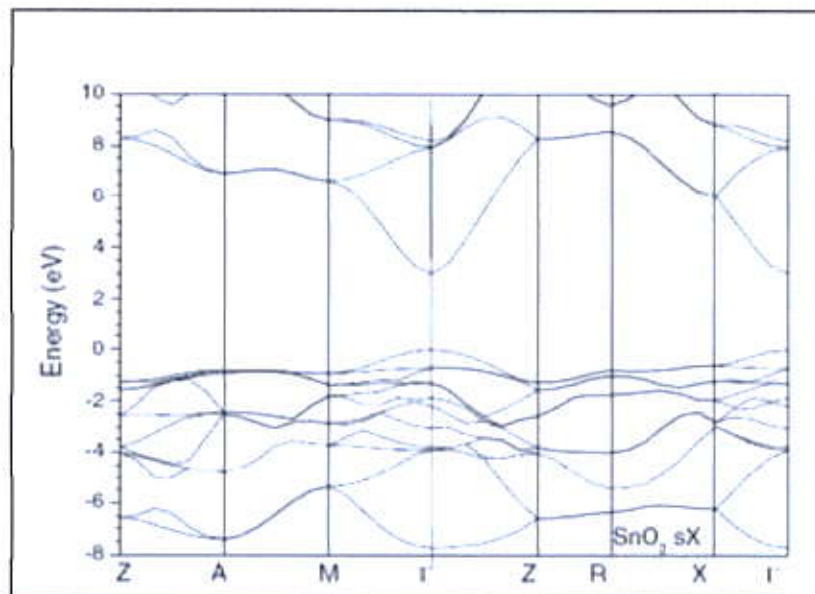


Figure 1.3.A : Diagramme de Structure de bande [26].

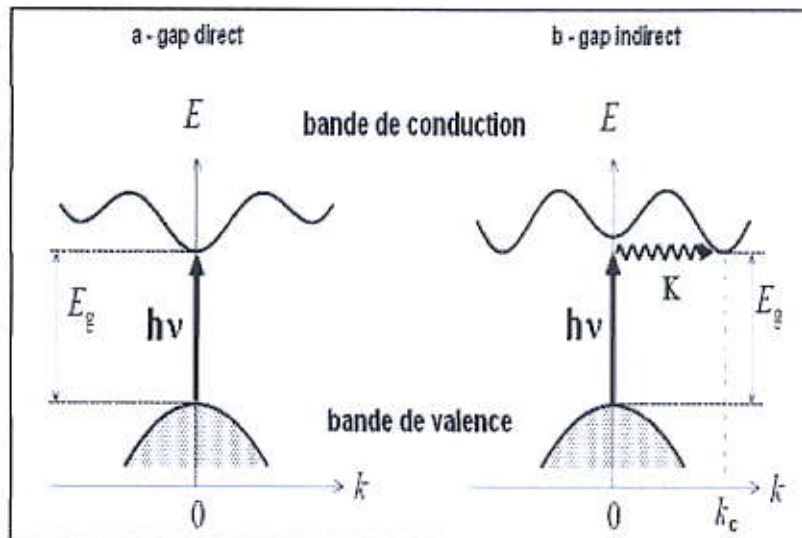


Figure 1.3.B : Diagramme schématisant processus de transition inter bandes dans un semi-conducteur a) directe b) indirecte

1.3.3.2 Gap optique E_g

L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.8 eV. Loin de sa stœchiométrie, le SnO_2 a une gamme allant de 3.6 à 4.15 eV [31]. Ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration. L'indice de réfraction n est compris entre 1.8 à 2.2 [32].

1.3.3.3 La transmittance

Les mesures de la transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible de l'ordre de 85% avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et réflexion dans l'infrarouge (Figure 1. 4. a). L'augmentation de l'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

La diminution de la transmission optique au-delà de 1200 nm (figure I.4. b) est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres.

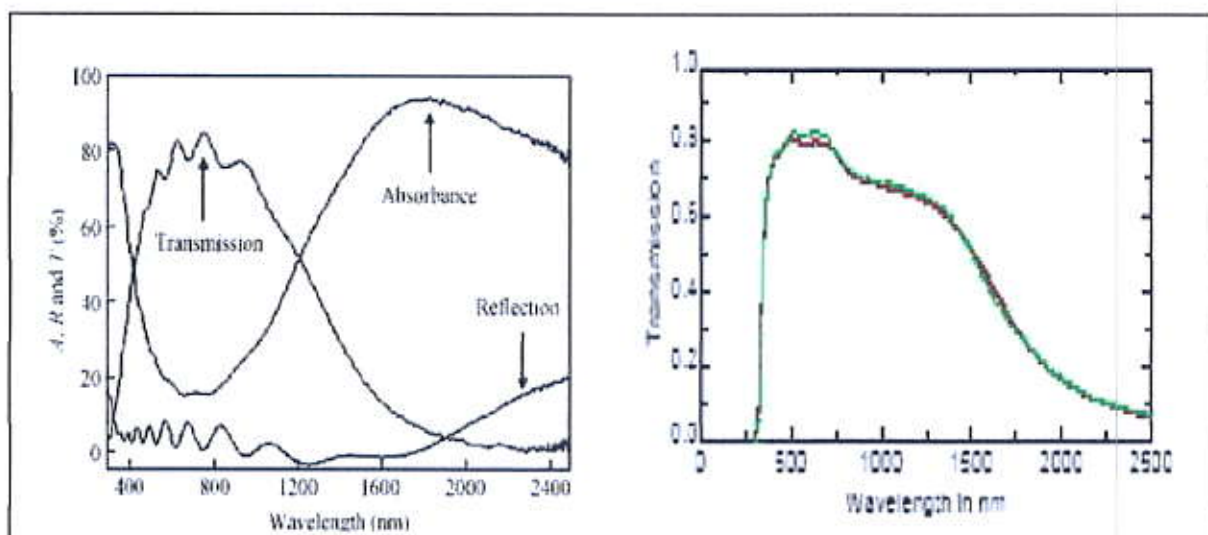


Figure 1.4.a : courbe de transmission optique absorbance et réflexion du SnO₂ d'après [29].

Figure 1.4.b : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂ [30].

Nous représentons dans le tableau suivant les résultats des propriétés électriques et optiques des couches minces de SnO₂ en fonction des différentes épaisseurs :

Épaisseur (μm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Transparence (%)
0.15	$3,4 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	>75% (vis)
0.40	$5,0 \cdot 10^{-4}$	<70% (vis)
0.50	$1,0 \cdot 10^{-3}$	<70% (vis)

Tableau 1.3 : Propriétés optiques et électriques de SnO₂

1.3.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SnO₂ caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Méthode de quatre pointes.
- Effet hall.

SnO_2 est un semi-conducteur de type n, avec une concentration de porteurs de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} et des mobilités de 5 à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; il en résulte des résistivités de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [31].

Le semi-conducteur de SnO_2 intrinsèque est pratiquement isolant (SnO_2 stœchiométrique) mais une fois il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque. La résistivité de semi-conducteur de type n de l'ordre $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages.

Le dopage est réalisé avec des atomes d'indium In (colonne III) et des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques ($0,081 \text{ nm}$ pour In^{3+} et $0,074 \text{ nm}$ pour Zn^{2+}) que les ions d'étain Sn^{4+} ($0,071 \text{ nm}$). Leur incorporation dans le réseau de SnO_2 les place ainsi aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique.

Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et Polycristallin

1.3.5 Propriétés physico-chimiques

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : $1127 \text{ }^\circ\text{C}$) .C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de $3,7 - 4,0 \text{ eV}$ [27] et un gap direct. Le tableau 1.4, représente les propriétés physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [28].

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau 1.4 : Propriétés physico-chimique du SnO₂.

1.3.6 Domaines applications de l'oxyde d'étain SnO₂

Les propriétés de dioxyde d'étain telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infrarouge, démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications.

1.3.6.1 Vitrage à isolation thermique

L'oxyde d'étain est un oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. Il est aussi utilisé comme dégivrage dans l'application pare-brise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique (SnO₂) absorbant le rayonnement infrarouge (IR) [33].

1.3.6.2 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celle-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la Figure 1.5, pour la détection du monoxyde de carbone CO . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [34].

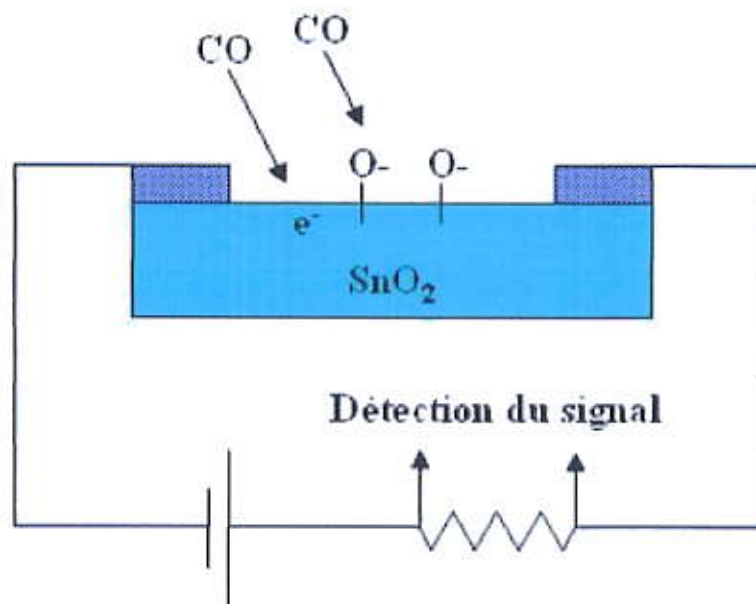


Figure 1.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

1.3.6.3 Applications photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (EOPT), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et

indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente [35]. On peut le voir dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes : forte conductivité électrique, transmission optique élevée et bonne résistance chimique [35].

1.3.6.4 Application photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Parmi les catalyseurs les plus anciens et les plus brevetés on trouve ceux à base de l'oxyde d'étain, pour l'oxydation de composés aromatiques, dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C.

1.4 Conclusion

L'oxyde d'étain sous l'état massif, en couches minces, ou en nanoparticules, a des propriétés très intéressantes : la transparence dans le visible, la bonne conductivité électrique, et aussi un catalyseur abondant sur terre. D'après ces propriétés, le SnO_2 a des applications dans de nombreux domaines tel que : les cellules solaires, détection de gaz, et dans des applications en photovoltaïque etc...

Références

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, (1997), 389, 939-942.
- [2] M. Lalanne, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2010.
- [3] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [4] K. Badeker, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907)
- [5] A. Thelen, H König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten*, *Naturwissenschaften*, 43, 297, (1956)
- [6] G. Rahman, N. Ud Din and V. M. García-Suárez, arXiv:1210.5602 [cond-mat.mtrl-sci] 2012
- [7] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34-3097, (2001).
- [8] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [9] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [10] P.S. Patil, R.K. Kowar, T.Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigarea, *Ceram. Int.* 29 (2003)
- [11] S.H. Brewer, S. Franzen, *Chem Phys.* 300 (2004) 285-293.
- [12] C.E. Benouis, M. Benhalilibaa, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A. Sanchez Juarez, *Synth. Met.* 161 (2011) 1509-1516
- [13] Y. Huang, G. Li, J. Fzng, Q. Zhang, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1892-1896
- [14] C. Agashe, J. Hupkes, G. Schope. M. Berginski, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009) 1256-1262
- [15] V.K. Vidhu, D. Philip, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2015), 134, 372–379.
- [16] A. Alhuthali, M. M.El-Nahass, A. A. Atta, M. M. Abd El-Raheem, Khaled M. Elsabawy, A. M.Hassanie, *Journal of Luminescence*, (2015), 158, 165–171.
- [17] S. Yu, L. Li, D. Xu, H. Dong, Y. Jin, *Thin Solid Films*, (2014), 562, 501–505.
- [18] M. Liess, *Thin Solid Films* 410, 183 (2002)
- [19] T. Kacel, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2007.

- [20] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux" *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), p.2240, 1998.
- [21] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev" *Sensors and Actuators*, B 55, p. 55, 1999.
- [22] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47–154
- [23] M. Alberto Sanchez-García, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, *Mater. Sci. Appl.* 3 (2012)690–696.
- [24] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques"Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie,1998
- [25] A. Gaddari, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2013.
- [26] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, *Mat.chem. and Phys*, 59.247,1999
- [27] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [28] A. Rahal, Said Benramache, and Boubaker Benhaoua, , *Journal of Semiconductors* Vol. 34, No. 9 (2013)
- [29] M. Mesrouk, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi- Ouzou, 2013
- [30] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure and C.H. Bhosale, *Physica B* 404 (2009) 1874–1877.
- [31] CPCQ 2015, 31 Mars - 02 Avril 2015
- [32] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E.et Kose S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 2192-2197 (2010).
- [33] H. Sefardjella, Thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [34] G. Jérôme, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, 2009.
- [35] N. Bauduin, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2001.

Chapitre 2

Couches minces: Elaboration et Caractérisation

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les couches minces de SnO₂ et quelques méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations ainsi que leurs domaines d'applications. La méthode spray pyrolyse est la méthode choisie dans ce travail de mémoire pour l'élaboration de nos échantillons, elle sera décrite avec plus de détails par la suite.

2.2 Généralités sur les couches minces

2.2.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines de nanomètres « 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur »). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

En général, les couches minces utilisées dans les applications optoélectroniques sont poly-cristallines. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince [1].

2.2.2 Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

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

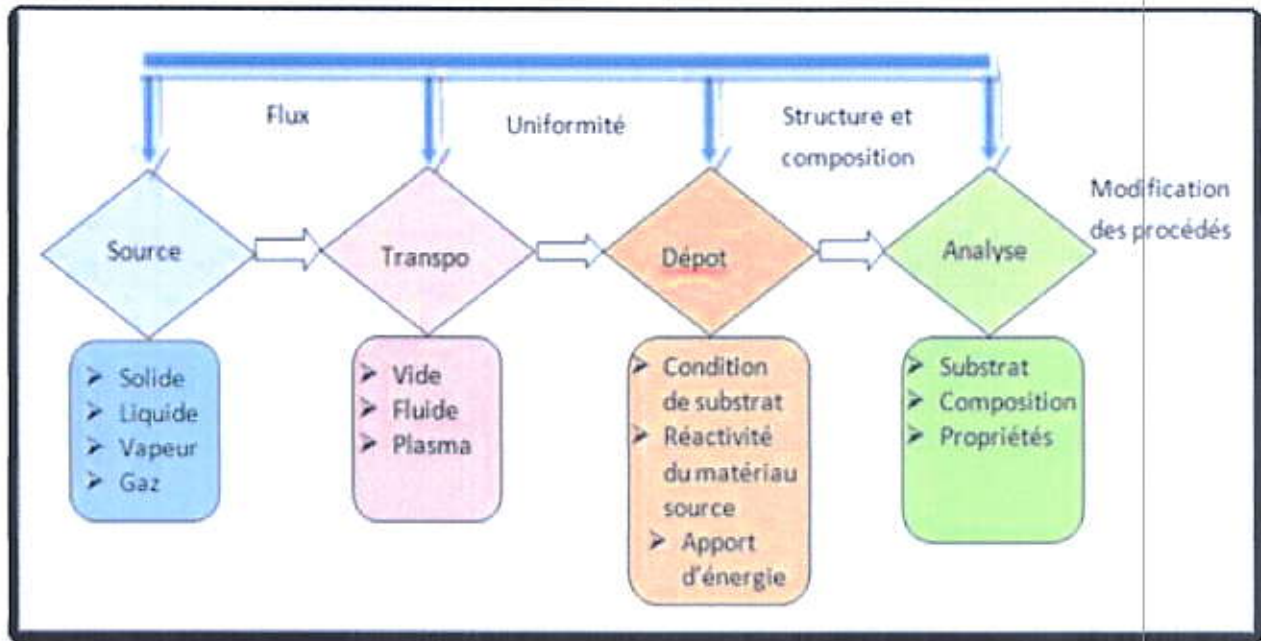


Figure 2.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

La formation et la croissance des couches minces élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes schématisées par la Figure 2.2.a, Figure 2.2.b, Figure 2.2.c et Figure 2.2.d respectivement :

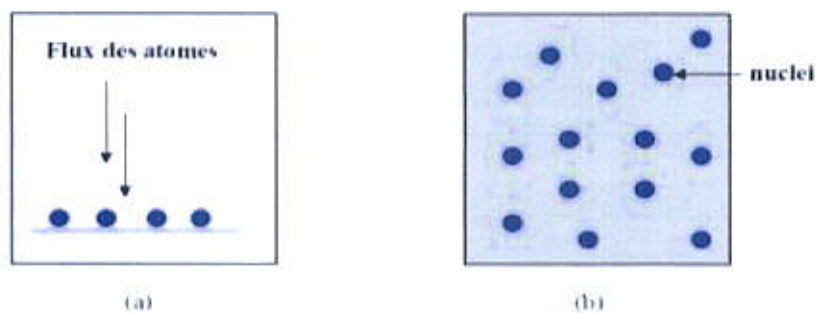


Figure 2.2.a: Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat

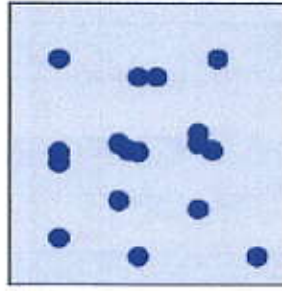
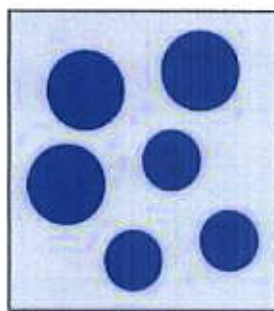


Figure 2.2.b : la coalescence des couches minces



(a)



(b)

Figure 2.2.c : la croissance des couches minces

(a): étape après coalescence.

(b): la croissance.

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots et des films minces sur un substrat peuvent être décrites selon trois modèles [2] :

- Modèle Volmer-Weber: type îles
- Modèle Frank-van der Merwe : type couche
- Modèle Stranski-Krastanov : type mixte

Ces modes sont illustrés dans la Figure 2.3 [2]



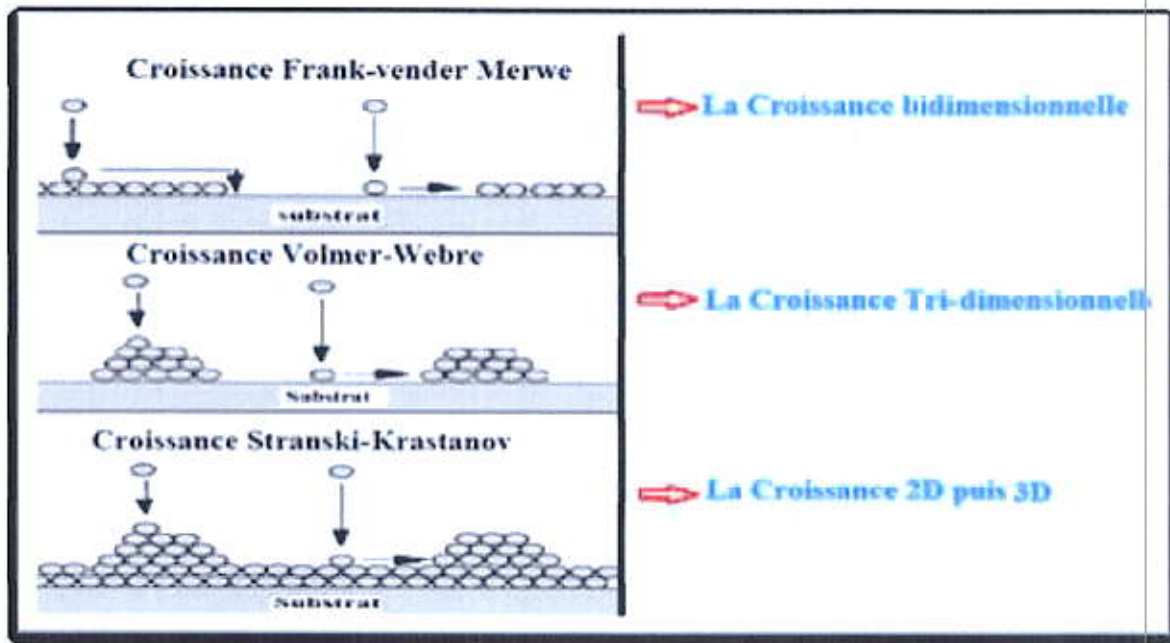


Figure 2.3: Les trois modes de croissance des couches minces [2].

Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant etc...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, les joints de grains et les défauts (dislocations diverses) vont être inclus dans la couche provoquant ainsi des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique.

2.2.3 Méthodes de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure 2.4) :

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

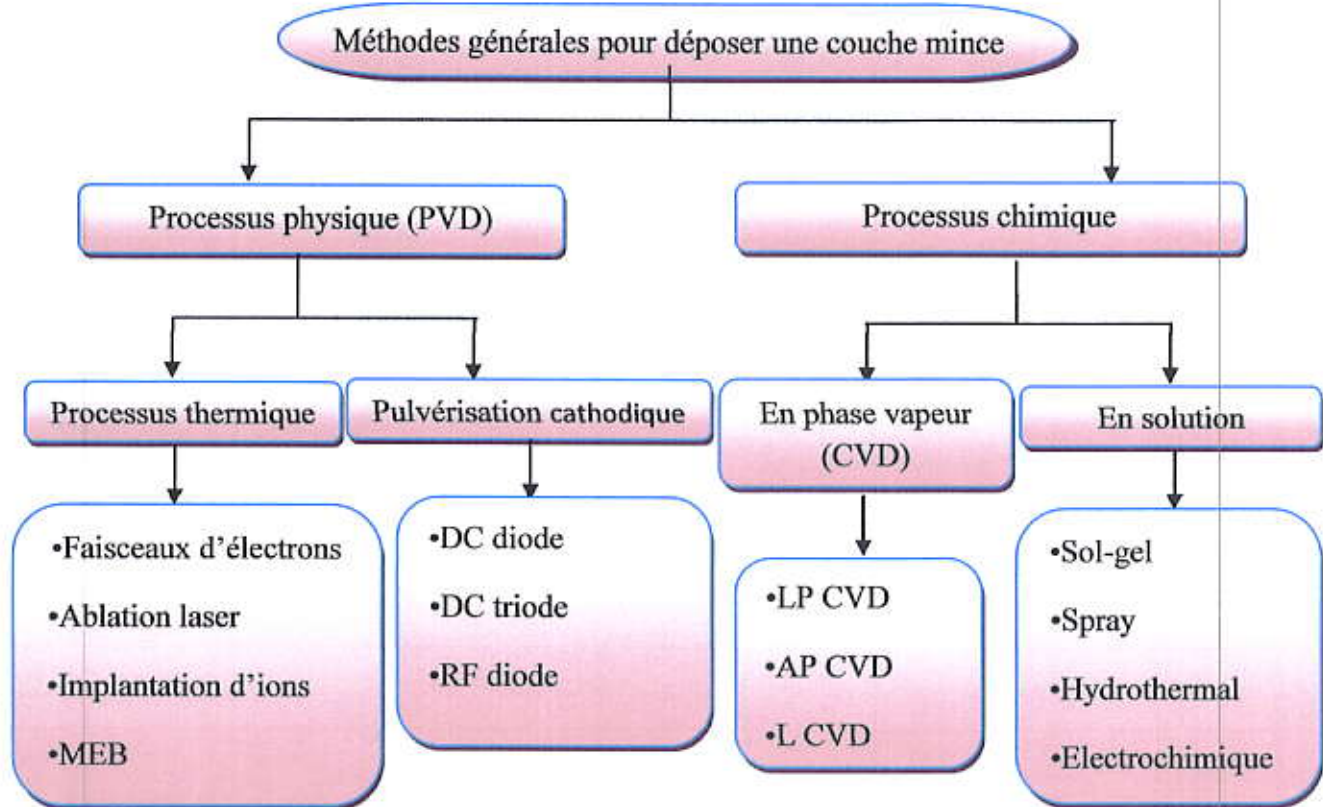


Figure 2.4 : méthodes générales de dépôt des couches minces.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [3], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [4], l'ablation laser [5] et la pulvérisation cathodique [6]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonnes qualités mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [7] et le procédé de spray pyrolyses [8]. Nous allons expliciter ci-dessous quelques méthodes d'élaboration :

2.2.3.1 Méthodes physiques

2.2.3.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

➤ La pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Figure 2.5). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une

différence de potentiel et viennent de bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [9-10].

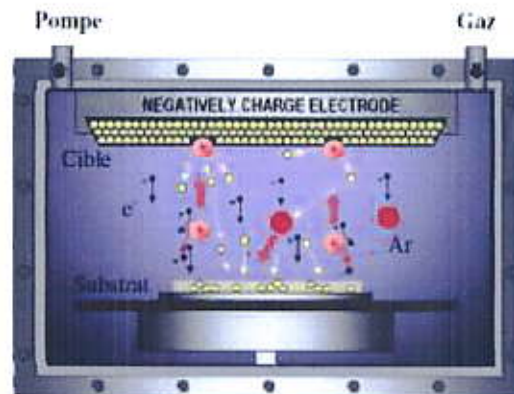


Figure 2.5 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

➤ L'évaporation 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'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique (Figure 2.6). Dans le but d'augmenter 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) [11].

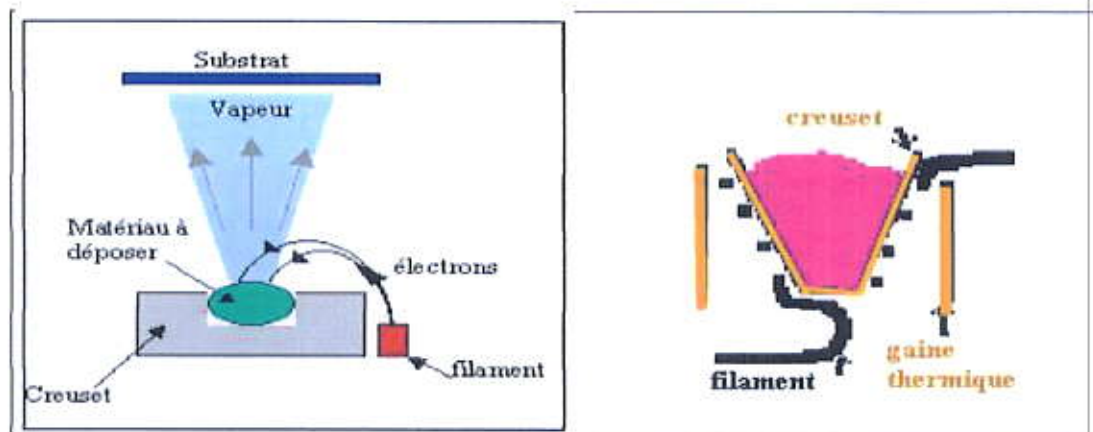


Figure 2.6 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

Cette méthode est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire.

➤ L'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE)

La technique MBE (Molecular Beam Epitaxiel) est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-

conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C), on élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [12].

➤ Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure 2.7) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie.

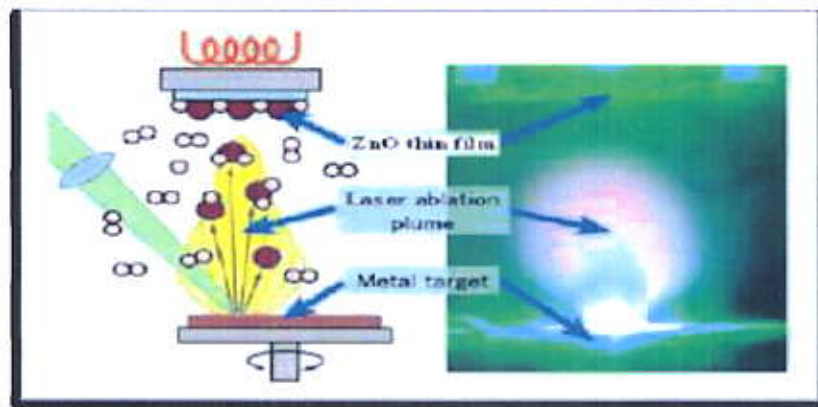


Figure 2.7 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [13].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

2.2.3.2 Méthodes chimiques

➤ Méthode Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres, présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique.

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques, possédant des propriétés inédites à

partir de précurseurs en solution, c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

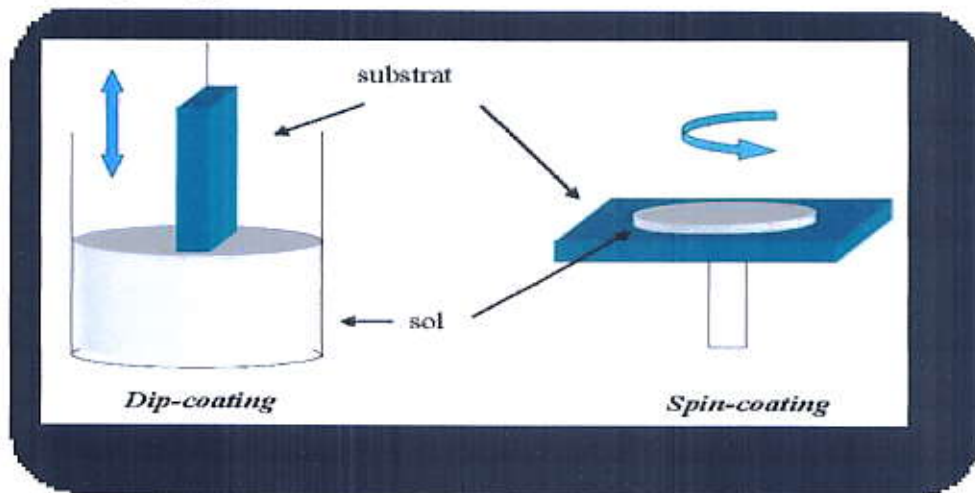


Figure 2.8 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.

- Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette
- Le dip-coating ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer

➤ Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé dans de nombreux domaines, il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite.

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat réalisé soit par effet Joule, induction, radiation thermique ou laser.

Les méthodes de synthèse les plus utilisées dans ce cas sont les suivantes :

✓ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD), soit à pression atmosphérique [14] ou à basse pression [15].

✓ Le dépôt par couche atomique (ALD) [16] ou épitaxie (ALE) [17] et la photo-ALE [18]. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [19], la photo-CVD [20], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nano-fils » [21]. Le dépôt de couches d'oxydes métalliques par LECVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition).

La technique CVD constitue un excellent moyen pour obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés, elle permet la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit ; le contrôle de la composition durant le dépôt, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

La technique CVD présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux. A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère.

✓ **Le dépôt par pyrolyse d'aérosol**, appelée aussi « **spray pyrolysis** » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [22,23]. Cette méthode qui nous a servi comme moyen d'élaboration de nos couches sera décrite en détails dans ce qui suit :

2.2.4 Principe du spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique) :

Le spray pyrolyse est une technique de synthèse aérosol simple, largement utilisé pour la synthèse de nanomatériaux tels les films minces et les nanoparticules. Le principe est simple. Une solution de différents composés réactifs généralement des chlorures des acétates ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool, est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [24]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [25]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

Généralement, l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- Méthode simple très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable (très faible consommation d'énergie.).
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. "Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"Pyrolyse" vient de pyrolytique, qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [26].

L'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température (voir Figure 2.9).

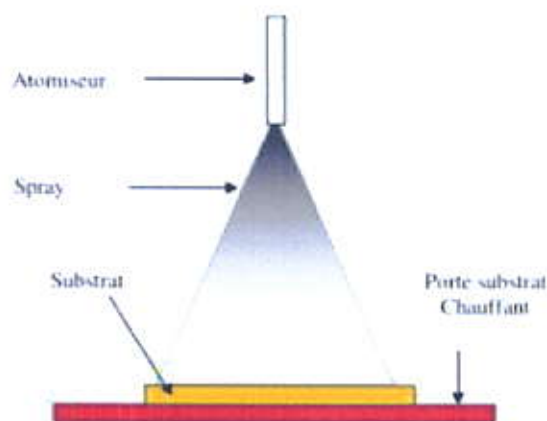


Figure 2.9 : Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [27].

On classe les systèmes utilisés pour produire un jet en spray à deux catégories :

1. Technique d'un **spray pneumatique**: la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

2. Technique d'un **spray ultrasonique** : dans ce cas, l'atomisation du liquide est produite par des ondes ultrasoniques.

Dans le spray pneumatique, le jet sort du bec avec une vitesse initiale dépendant des valeurs de la pression et du diamètre du bec, et la taille des goulettes n'est pas homogène. Par contre, dans la technique du spray ultrasonique la vitesse de sortie du bec est nulle mais la taille des gouttelettes est très fine et homogènes.

Un recuit à une plus haute température permet de cristalliser la phase désirée.

2.3 Techniques de caractérisation des couches minces

Il existe différentes techniques de caractérisations des couches minces d'oxyde d'étain pour étudier les paramètres de dépôt et les propriétés structurales, thermiques, électriques, chimiques, morphologiques, optiques et magnétiques etc...

Parmi ces techniques:

- ✓ La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- ✓ La spectrophotométrie UV- VIS pour l'étude de la transmittance.
- ✓ La technique des quatre pointes pour les mesures électriques.
- ✓ La profilométrie pour les mesures des épaisseurs des films.

2.3.1 Caractérisation structurale

2.3.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation élémentaire non destructive, Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux.

1. Principe

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques, leurs longueurs d'onde sont de l'ordre de l'angström. Le principe de La diffraction des rayons X s'appuie sur la loi de Bragg. En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre les plans (hkl) de réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques (Figure 2 .10) :

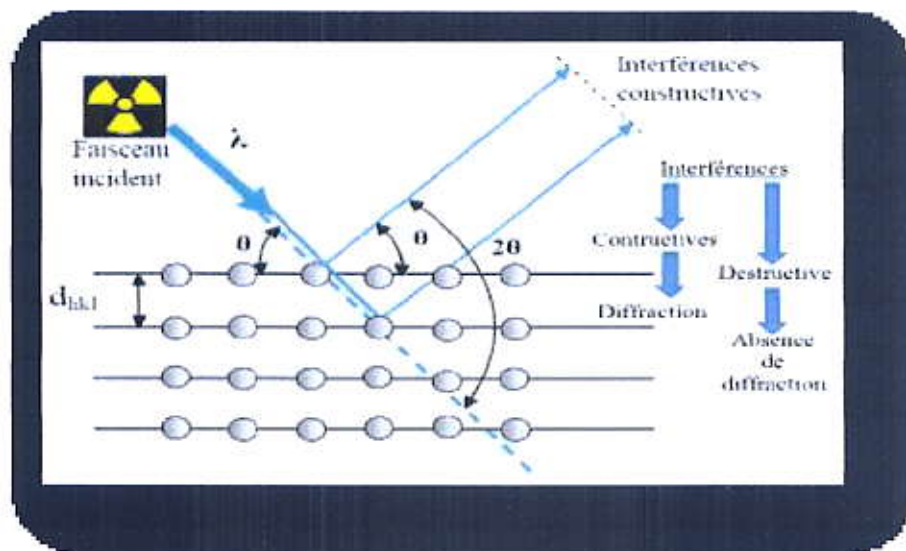


Figure 2 .10 : Schéma de diffraction de Bragg.

La diffraction est obtenue si la condition de Bragg est vérifiée :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface d'échantillon étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : la longueur d'onde des photons X

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. Les échantillons étudiés par le diffractogramme fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl), et permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que :

- L'identification des phases cristallines (position des pics), et ses paramètres de maille.
- Les contraintes dans les grains.
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur).
- les défauts d'empilement (forme des pics).
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Les données du diffractogramme permettent de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons utilisés un diffractomètre de type X'Pert Pro, présenté par la Figure 2. 11.



Figure 2.11 : Diffractomètre de type X'Pert Pro

2. Détermination des paramètres de la maille

Dans le système tétragonal, système de composé SnO_2 (rotule tétragonal) que nous étudie dans notre travail, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Où, h , k et l sont les indices de Miller, et a , b et c sont les paramètres de la maille.

3. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (2.3), à partir des spectres de diffractions. Nous prenons le pic le plus intense qui se situe à l'angle 2θ pour obtenir une valeur exacte de D [24].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.3)$$

Où,

θ : l'angle de diffraction ou « l'angle de Bragg ».

λ : la longueur d'onde de la raie $\text{Cu K}\alpha$.

D : est la taille moyenne des cristallites ($D = \text{\AA}$).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ ou FWHM (Full Width Half Maximum) :

La taille moyenne des cristallites est déduite de la largeur à mi-hauteur de pic (FWHM).

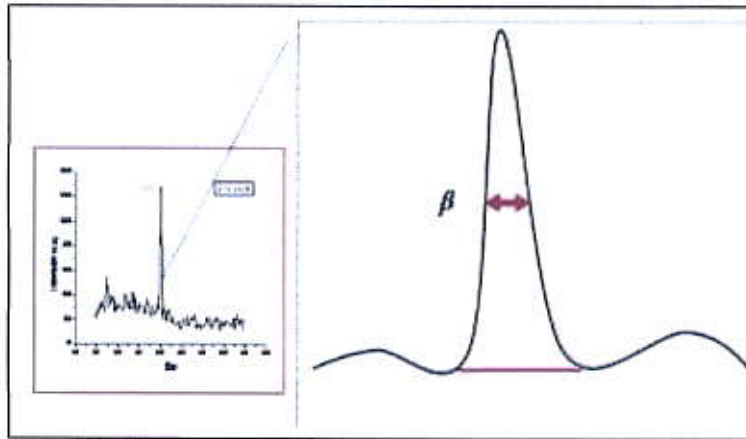


Figure 2.12 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

4. Détermination des contraintes

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau et qui sont dues au mode d'élaboration du dépôt lui-même.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction (shift). Si le paramètre de maille c_0 (par exemple) pour un cristal non contraint devient c pour un cristal contraint, donc la comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre de maille c avec la valeur théorique c_0 dans la fiche PCPDFWIN donne les informations sur le type de contrainte (extensive ou compressive) agissant sur la couche considérée. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [25].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2.4)$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (de SnO_2 et d' In_2O_3) n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films.

Les Contraintes « ε » ont été calculées par les formules suivantes, respectivement [25] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2.5)$$

Où ε : la déformation.

β : la largeur à mi-hauteur (en radians).

θ : l'angle de diffraction.

2.3.2 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres, telles que l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique. Elles sont non destructives.

1. Spectrométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV/visible permet de mesurer la transmittance ou l'absorbance des couches minces et d'en déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption k , la largeur de la bande interdite et l'épaisseur. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Malgré sa simplicité, cette technique est capable de fournir des informations complémentaires très utiles, elle est très sensible et très fiable.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Le spectromètre utilisé dans notre étude, est un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure 2.12, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance Figure 2.13, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm).

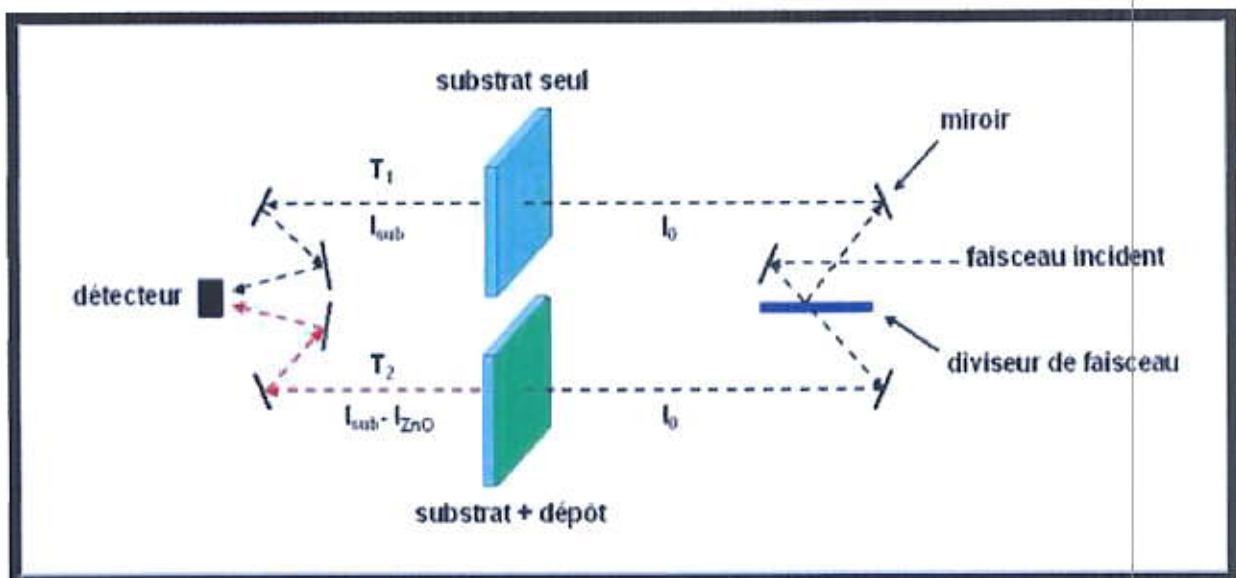


Figure 2.13: Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceau



Figure 2.14 : Image de spectroscopie UV-3101PC.

Le coefficient de transmission T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour la mesure de la transmittance, les couches de SnO_2 ont été déposées sur des substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance de la couche mince, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

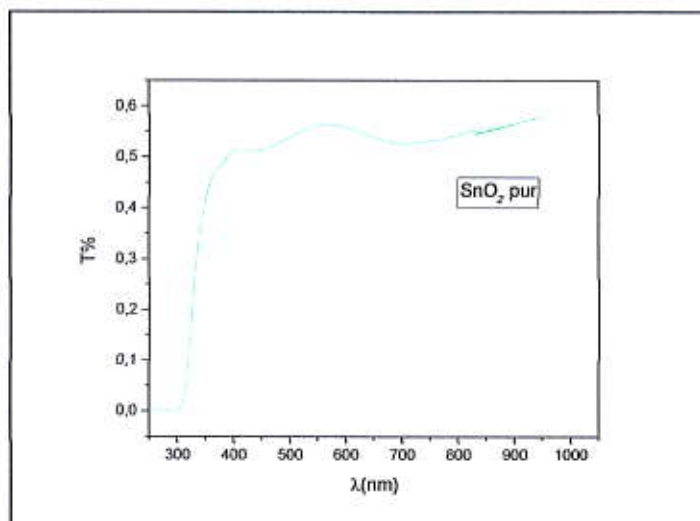


Figure 2.15 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de SnO_2 préparée à partir de la solution chlorure d'étain (0,3 M), $T_S = 375^\circ\text{C}$.

À partir des spectres de transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde nous pouvons déterminer les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur) et d'autres paramètres tels que le coefficient d'absorption α .

Nous présentons les constantes physiques utilisées dans les calculs de ces différents paramètres dans la Figure 2.16.

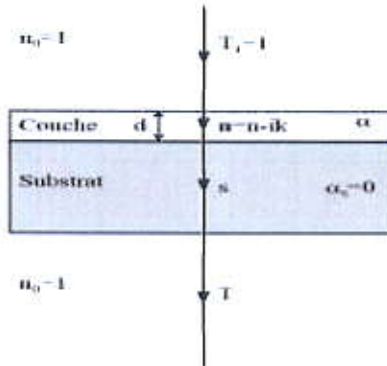


Figure 2.16 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

T	la transmission
α	Le coefficient d'absorption du film.
n	L'indice de réfraction du film
s	L'indice de réfraction du substrat
d	L'épaisseur du film.

Tableau 2.1 : Les constantes physiques utilisées dans les calculs des paramètres optiques

2. Coefficient d'absorption optique

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en utilisant la loi de Beer-Lambert [11]

:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{2.9}$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \tag{2.10}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : l'intensité lumineuse transmise.

α : le coefficient d'absorption

d : l'épaisseur de la couche.

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.11)$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(nm)^{-1} = \frac{1}{d(nm)} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (2.12)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [26]. Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

3. Calcul du gap optique :

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces.

Au cours de ce travail, nous allons déterminer les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de l'extrapolation de Tauc suivante :

4. Extrapolation de Tauc :

Pour un semi-conducteur à gap direct, comme le SnO_2 , la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie d'un photon incident est donnée par l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.13)$$

avec :

A : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

α : est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde).

E_g : est l'énergie du gap.

ν : est la fréquence d'absorption.

h : constante de Planck.

Lors qu'en extrapolant la partie linéaire d'une courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ jusqu'à ce que $(\alpha h\nu)^2 = 0$ on peut estimer le gap optique (voir Figure 2.17).

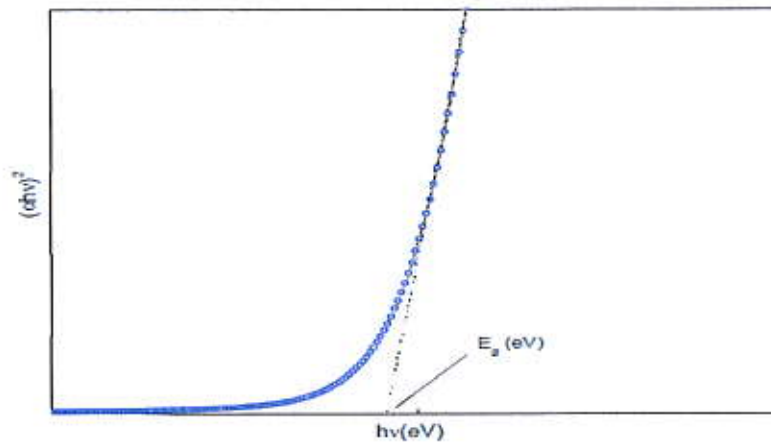


Figure 2.18: Extrapolation de T_{auc} pour la détermination du gap optique.

5. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme : [26]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (2.14)$$

E_u : étant la largeur de la queue de bande qui caractérise le désordre.

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (2.15)$$

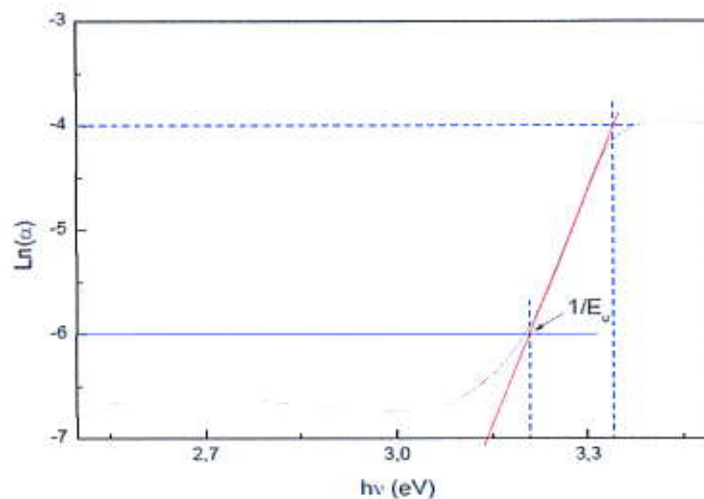


Figure 2.19 : Détermination d'énergie d'Urbach dans une couche mince cristalline.

2.3.3 Mesures électriques

1. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant. C'est une méthode rapide et avantageuse. Valdes [13] été parmi les premiers qui la fait décrire en 1954, ensuite Smits [14], a évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesures [15].

On applique les quatre pointes alignées sur la couche déposée sur un substrat isolant (en verre) comme le cas de nos couches minces de SnO₂, Le principe de la mesure est d'imposer un courant i entre les deux pointes extérieures, et de mesurer la tension ΔV résultante entre les deux pointes intérieures. Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{SR} (résistance surfacique) très rapidement.

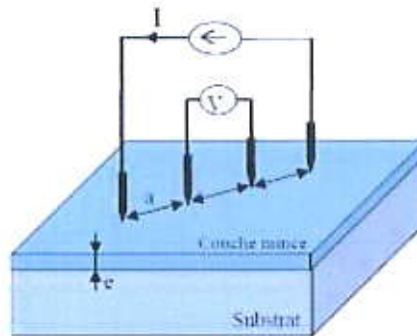


Figure 2.20 : Schéma illustrant la méthode de quatre pointes.

L'expression donnant la résistance dR d'un élément conducteur de résistivité ρ de longueur dl dans le sens des lignes de champ et de section A perpendiculaire aux lignes de champ est :

$$dR = \rho \cdot dl / A \quad (2.16)$$

En appliquant cette relation à un élément de volume formé d'une couche hémisphérique de rayon r et d'épaisseur dr , on obtient :

$$dR = \frac{\rho \cdot dr}{2\pi r^2} \quad (2.17)$$

$$V_f = \frac{\rho l}{2\pi} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (2.18)$$



$$V_{f_2} = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (2.19)$$

$$V_{f_3} = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.20)$$

$$V = V_{f_2} - V_{f_3} = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) - \frac{1}{s_1 + s_2} \quad (2.21)$$

Les 4 sondes sont équidistantes, c'est à dire $s_1, s_2, s_3 = s$, l'équation précédente s'écrit donc :

$$V = \frac{\rho l}{2\pi s} \quad (2.22)$$

$$\rho = \frac{V}{l} 2\pi s \quad (2.23)$$

Pour la résistivité d'une couche semi-conductrice de faible épaisseur sur un support non conducteur on aura :

$$\rho = \frac{\rho_0}{F\left(\frac{d}{s}\right)} \quad (2.24)$$

La fonction F est de la forme :

$$F\left(\frac{d}{s}\right) = 1 + 4 \frac{s}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{d}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{d}\right)^2 + (2n)^2}} \right) \quad (2.25)$$

Lorsque l'épaisseur d de la couche tend vers 0, $F\left(\frac{d}{s}\right) \rightarrow \frac{2s}{d} \ln 2$ en effet la couche devient équivalente à un disque, et les lignes de champ n'auront qu'une direction parallèle à la surface, ce qui donne

:

$$\rho = \frac{\rho_0 d}{2s \ln 2} = \frac{V \pi d}{l \ln 2} = 4,532 \times d \times \frac{V}{l} \quad (2.26)$$

V : est la différence de potentiel entre les deux électrodes internes en Volts ;

l : est le courant injecté par les électrodes internes en ampère ;

s : est l'écart entre les unités en cm ;

ρ : est la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$

Si l'on connaît l'épaisseur d , on pourra ainsi déduire R_{\square} , et la résistivité ρ . Les épaisseurs des films sont souvent mesurées par profilométrie ou MET ou bien déduite à partir des franges d'interférences.

2.3.4 Profilométrie

Les épaisseurs des films déposés, sont réalisées à l'aide d'un profilomètre, capable de mesurer des épaisseurs de couche minces allant du nanomètre à quelques microns.

Cette méthode consiste à mesurer le déplacement vertical d'une pointe en diamant qui explore la surface de l'échantillon lorsque celui-ci se déplace en translation. La résolution longitudinale, limitée principalement par les vibrations et les imperfections mécaniques de la platine de translation, atteint 0.1 nm RMS pour certain type d'appareils. La résolution transversale dépend de la dimension de la pointe, comprise entre 1 nm et quelques μm .

Le principal inconvénient de cette technique réside dans le contact mécanique entre la pointe et la surface étudiée, qui risque d'être détériorée par la mesure. Elle présente par contre l'avantage de fournir un signal sensible uniquement au relief de l'échantillon, et indépendant de sa nature.

Pour la mesure de l'épaisseur de nos couches, nous avons utilisé un profilomètre Dektat 150 (Veeco). Sa résolution transversale comprise entre 1 nm et 130 μm .



Figure 2.21 : profilomètre Dektat 150 (Veeco)

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en premier partie les couches minces de SnO_2 ainsi leurs mécanismes de croissances et les méthodes d'élaborations. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons utilisé. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des films élaborés.

Références

- [1] Anis akkari, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2011.
- [2] K. H. Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde” thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [3] S. Pilkenton, D. Raftery, *Solid State Nucl. Magn. Reson*, (2003), 24, 236–253.
- [4] Y. Mouchaal, G. Louarn, A. Khelil, M. Morsli, N. Stephant, A. Bou, T. Abachi, L. Cattin, M. Makha, P. Torchio, J.C. Bernède, *Vacuum*, (2015), 111, 32-41.
- [5] M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D. A. Keller, H. N. Barad, P. M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A. Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2015), 132, 549–556.
- [6] K. Jeyadheepan, M. Thamilselvan, K. Kim, J. Yi, C. Sanjeeviraja, *Journal of Alloys and Compounds*, (2015), 620, 185–191.
- [7] Yue Hou, A. H. Jayatissa, *Thin Solid Films*, (2014), 562, 585–591.
- [8] I. Stambolova, V. Blaskov, S. Vassile, M. Shipochka, C. Dushkin, *Journal of Alloys and Compounds*, (2010), 489, 257–261.
- [9] S. J. Chen and all: *Journal of Crystal Growth* 240, 467-472 (2002).
- [10] J. JacquesBessot, S. Audisio, *Techniques de l’ingénieur; traitement de surface M5*, 4 pp. 1655-1660 (1989).
- [11] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 481 (2001) 249.
- [12] K. Badeker *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 22, p. 749, 1907.
- [13] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. App. Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [14] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, *J.Phys.D, Appl. Phys*, 31(1998).
- [15] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B* 52 (1995) 14316.
- [16] J. Song and all, *Journal of the Korean Physical Society*, pp. 219-224 (1996).
- [17] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* 299, 72-77 (1997).
- [18] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770 (1970).
- [19] G. K. Wehner, *Phys.Rev.* pp.690 (1971).

- [20] G. K. Wehner, Phys. Rev. pp.690 (1971).
- [21] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57, 573-579 (2002).
- [22] D. C. Look, Materials Science and Engineering B80, (2001) 383-387.
- [23] D.P. Norton, M. Ivill, Y. Li, Y.W. Kwon, J.M. Erie, H.S. Kim, K. Ip, S.J. Pearton, Y. W. Heo, S. Kim, B.S. Kang, F. Ren, A.F. Hebard, J. Kelly, Thin Solid Films 496 (2006) 160-168. for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration”
Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE, vol. 2, pp. 1156 -1161, (1991).
- [24] VanHeerden and all, Materials Science and Engineering B103 p. 9-15 (2003).
- [25] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A.Ortiz-Conde, “Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration”
Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE, vol. 2, pp. 1156 -1161, (1991).
- [26] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, Appl. Phys.Lett. 87, 133103 (2005).
- [27] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S.Basu , Materials Science and Engineering B52 (1998) 25-31
- [28] P. Scherrers, Gott. Nachr. 2 (1918) 98.
- [29] Abdellah Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc- Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université blaise pascal, 2004.
- [30] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

Chapitre 3

*Couches minces SnO₂ préparées par
le spray pneumatique :
Résultats et discussion*

3-1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) pur et dopé déposées par la technique du spray pyrolyse sur des substrats en verre. Les paramètres d'étude que nous avons choisis sont, dans une première partie, la molarité (0.1M et 0.3M) du précurseur et l'effet du recuit sur ces couches non dopées. Dans une deuxième partie, on examinera l'effet du dopage au Bismuth en pourcentages 1% et 3%.

Les couches minces obtenues ont été caractérisés par différentes techniques pour étudier l'influence la molarité, du recuit et du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces SnO₂. La diffraction des rayons X est utilisée pour l'étude structurale essentiellement la détermination de la taille des grains et des contrainte. La transmittance optique dans l'UV-visible est utilisée pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach. Finalement, la technique des quatre pointes est utilisée pour la mesure de la conductivité électrique. Les épaisseurs des films minces ont été déterminées par le biais du profilomètre.

3.2 Les couches minces SnO₂ préparées par le spray pyrolyse pneumatique

3.2.1 Le spray pneumatique pour l'élaboration des couches minces SnO₂ :

3.2.1.1 Eléments de montage utilisé :

On utilise le principe de spray pneumatique pour montré un bâti construit à partir d'éléments simples conçu pour l'élaboration des films homogènes d'oxyde de SnO₂ sur des substrats en verre (voir Figure 3.1).

Les principaux aspects de ce système sont décrits ci dessous :

1. **Un compresseur** : il permet d'assurer un jet d'air sous pression contrôlable qui assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
2. **Un atomiseur** : ou « **nébuliseur** » (bec) qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines sous l'effet de pression.
3. **Un chronomètre** : ou « **minuterie** » qui permet de contrôlé la durée du dépôt.
4. **Une porte substrat** : c'est une plaque de diamètre égale 25 cm, chauffé par effet joule (résistance électrique), cette température du porte substrat peut être contrôlée par un régulateur de température « thermorégulateur », et un thermocouple.

L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

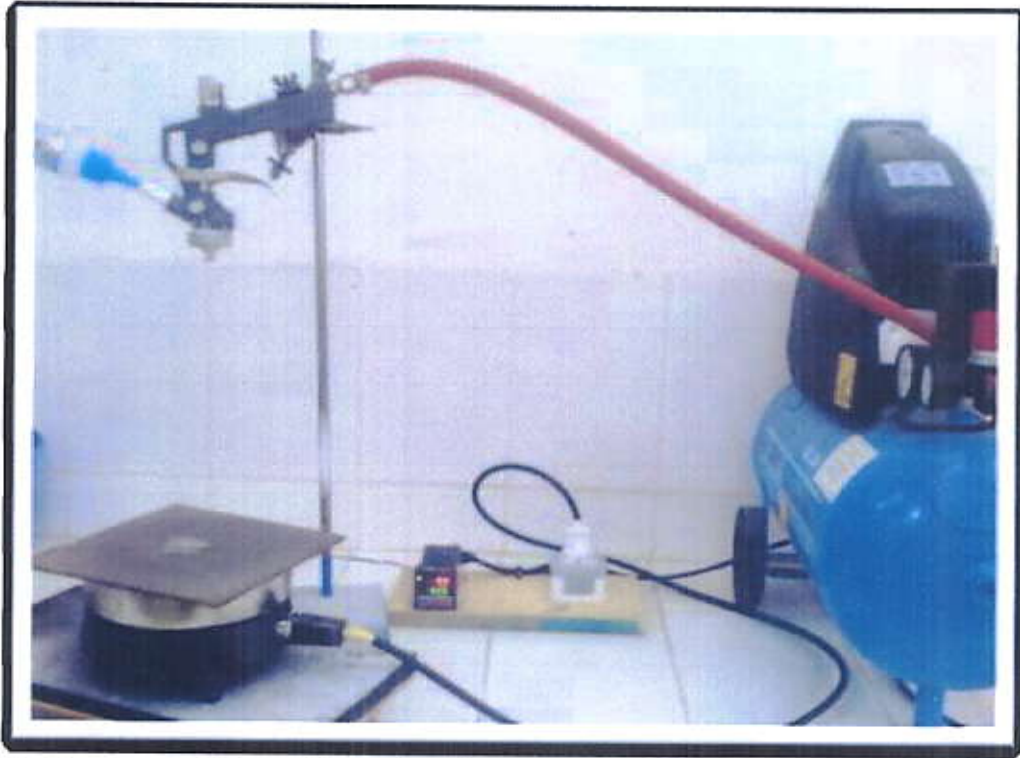


Figure 3.1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique monté pour l'élaboration des couches minces de SnO₂.

Les principaux aspects de ce système sont décrits ci-dessous :

- Un **compresseur** : il permet d'assurer un jet d'air sous pression contrôlable qui assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- Un **atomiseur** : ou « **nébuliseur** » (bec), qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines sous l'effet de pression.
- Un **chronomètre** : ou « **minuterie** » qui permet de contrôler la durée du dépôt.
- Une **porte substrat** : c'est une plaque de diamètre de 25 cm, chauffé par effet joule (résistance électrique), cette température du porte substrat peut être contrôlée par un régulateur de température « thermorégulateur », et un thermocouple.

L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Le montage de principe de la méthode spray pyrolyse présenté ci-dessus est illustré en (Figure 3.2)

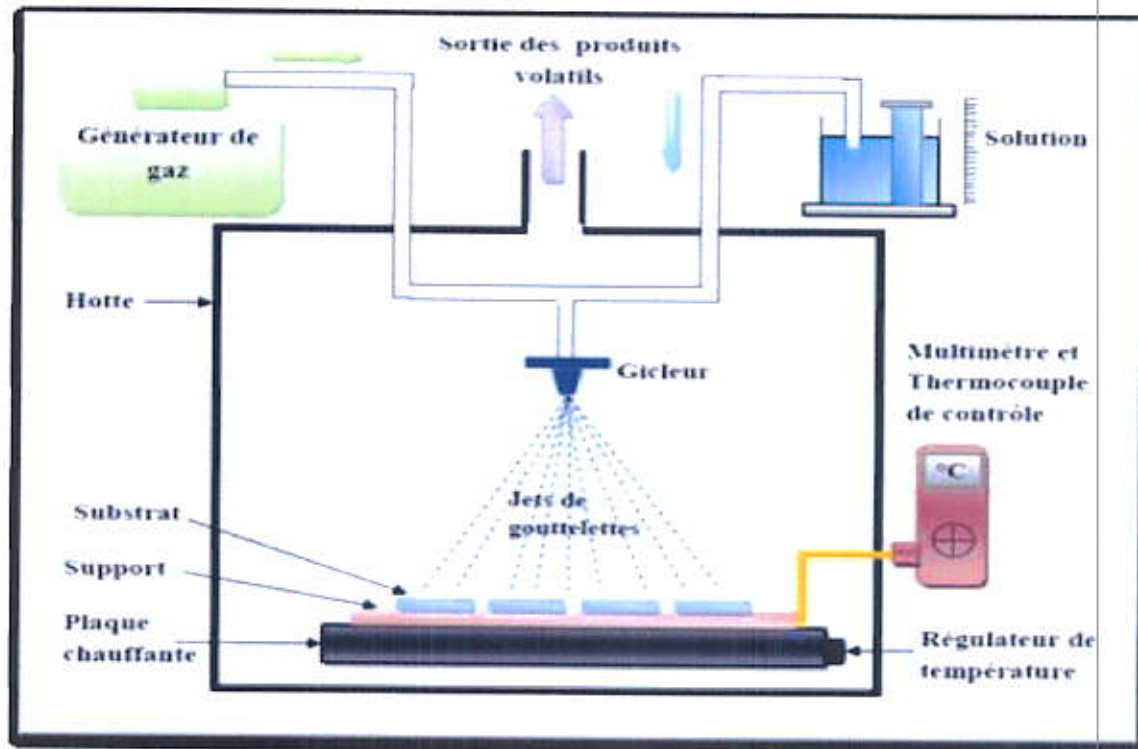


Figure 3.2 : Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse.

La pulvérisation d'une solution contenant les différents constituants du composé, en fines gouttes par un compresseur pneumatique. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un jet de gouttelettes très fines. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température, comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. La vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [1].

A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde d'étain) qui se dépose sur le substrat. L'expérience est réalisée à l'air.

3.2.1.2 Conditions expérimental :

a) Les paramètres modulables :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, et leurs propriétés. La méthode du spray pyrolyse est un procédé empirique, les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de

dépôts et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

b) Paramètres fixés de l'expérience :

▪ **Concentration de la solution :**

Ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées, pour obtenir une bonne qualité des films déposés. Dans notre travail nous avons choisi deux concentrations (0,1 ; 0,3 M).

▪ **La température :**

La température du substrat doit être suffisamment élevée pour assurer la décomposition de la solution (gouttelettes) arrivant sur le substrat et pour que la réaction de pyrolyse soit complète. Il permet aussi d'augmenter la mobilité des particules condensées qui vont ainsi pouvoir se répartir de manière plus uniforme sur le substrat. Notre choix de la température est de 375°C.

▪ **Les solvants :**

Les solvants les plus utilisés pour la préparation des solutions sont : le méthanol, l'éthanol ou l'eau ou des mélanges de deux ou trois solvants avec des proportions bien déterminées. Dans ce travail nous avons choisi le méthanol (pureté 99,9%) pour obtenir des couches de bonne qualité

▪ **Le temps de dépôt :**

Pour une épaisseur moyenne, nous avons fixé le temps de dépôt à 6 min.

▪ **Distance bec-substrat :**

Cette distance est fixée à 27 cm.

Les différents paramètres de l'expérience, sont représentés dans le tableau :

Concentration de la solution	0,1-0,3
Quantité de la solution	25 ml
Solvants	Méthanol
Substrat	Verre
Distance bec-substrat	27 cm
Température de dépôt	380°C
Durée de dépôt	6min
Pression	Atmosphérique

Tableau 3.1 : Récapitulatif des paramètres fixés de l'expérience pour le dépôt des couches minces de SnO₂ non, dopées et dopées.

3.2.2 Procédure expérimentale :

3.2.2.1 Choix du substrat de dépôt :

Les substrats utilisés dans notre travail sont les lames de verre de surface carrée de 2x1 cm² et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Le choix du verre comme substrat de dépôt est pour une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence, bon accord de dilatation thermique de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat après le dépôt. Et pour des raisons économiques.

3.2.2.2 Préparation des substrats :

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

Il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans un bain d'eau distillé soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante.

- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un papier optique.

3.2.2.3 Préparation des solutions :

Pour préparer nos solutions, nous avons utilisé un seul précurseur : chlorure d'étain dont les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :


Chlorure d'étain	
Apparence	Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
La formule moléculaire	SnCl ₂ 2H ₂ O
État physique	Solide
Masse moléculaire	225,63 g/mole
Densité	6.95 g/cm ³ à 20°C
Point de fusion	247 °C
Figure	

Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimiques du précurseur chlorure d'étain.

Dans ce travail, nous avons utilisé le bismuth comme dopants :

Pour le dopage en bismuth (Bi), nous avons utilisé des sels de bismuth. Nous avons utilisé le Nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃·6H₂O comme source de dopant pour la série des films préparés à partir de chlorure d'étain.

Les propriétés physico-chimiques de source utilisée pour le dopage sont représentées dans le tableau ci-dessous.


	Nitrate de bismuth
Apparence	cristaux blancs
Formule moléculaire	Bi(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
État physique	Solide
Masse moléculaire	394,995 g/mole
Densité	2,83 g·cm ⁻³
Point de fusion	30 °C.
Figure	



Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques de dopant (nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃·6H₂O).

La solution est composée d'un précurseur et d'un solvant. Elle doit être claire et transparente. Le choix du solvant (éthanol, méthanol...) est qu'il doit dissoudre parfaitement et entièrement le précurseur. Nous avons utilisé le chlorure d'étain (SnCl₂·2H₂O) comme précurseur, matériau source, qui dissout dans le méthanol (CH₃OH).

- **Préparation de la solution du SnO₂ pur**

Pour élaborer les couches minces de SnO₂ pures, nous avons préparée une solution de volume V=25 ml avec les masses appropriées du chlorure d'étain deux fois hydrate SnO₂·2H₂O dans le méthanol, de manière à obtenir une solution de molarités 0.1 M et 0.3 M.

Après agitation pendant quelques minutes à température ambiante, la solution est devenue transparente.

- **Préparation des solutions pour dopage**

Nous avons préparé une série de films SnO₂ dopés, à partir d'un seul précurseur: le chlorure d'étain di-hydraté SnCl₂ · 2H₂O. En utilisant la source de dopant : le nitrate de bismuth, avec le pourcentage de 1% et 3%. Le tableau regroupe les différentes solutions préparées, destinées pour le dépôt des couches minces de SnO₂.

Séries	1% Bi	3% Bi
Précurseur m=1.692 g	Chlorure d'étain	Chlorure d'étain
Source du dopant	Nitrate de bismuth	Nitrate de bismuth
Masse de source de dopant	0,0132 g	0,0398 g
Solvant V=25ml	Méthanol	Méthanol

Tableau 3.4 : Récapitulatif des différentes solutions préparées pour le dépôt des couches minces de SnO₂.

3.2.2.4 Procédure de dépôt

La procédure de dépôt de la couche mince vient tout de suite après la préparation des substrats et se déroule selon les étapes suivantes :

- On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température,
- le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'au la température choisi pour le dépôt (375°K), pour éviter le choc thermique des substrats.
- On règle le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt. A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté.
- on ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie (1 bar) sur la solution qui subit des agitations et remonte jusqu'au bec.

- On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'au la température ambiante afin éviter les chocs thermiques qui risquent de fissurée ou casser le verre et, ainsi nos échantillons sont prêts.

3.3 Propriétés structurales des couches minces de SnO₂

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches, les paramètres de la maille, la taille des cristallites et l'état des contraintes.

3.3.1 Effet de concentration de solution précurseur

3.3.1.1 Orientation cristallographique des couches minces de SnO₂

Les structures cristallines de nos couches sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (X'Pert Pro), en utilisant la géométrie Bragg Brentano (Θ - 2Θ).où La radiation X utilisée est de raie Cu K α 1 ayant une longueur d'onde ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.5405980\text{\AA}$). Les défractogramme ont été enregistrés entre 15° et 80° en 2θ . Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) d'une poudre de SnO₂ stœchiométrique standard, selon la table JCPDS 41-1445, est représenté sur la (Figure 3.3). C'est sur ce spectre de diffraction, propre au SnO₂ que nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de SnO₂.

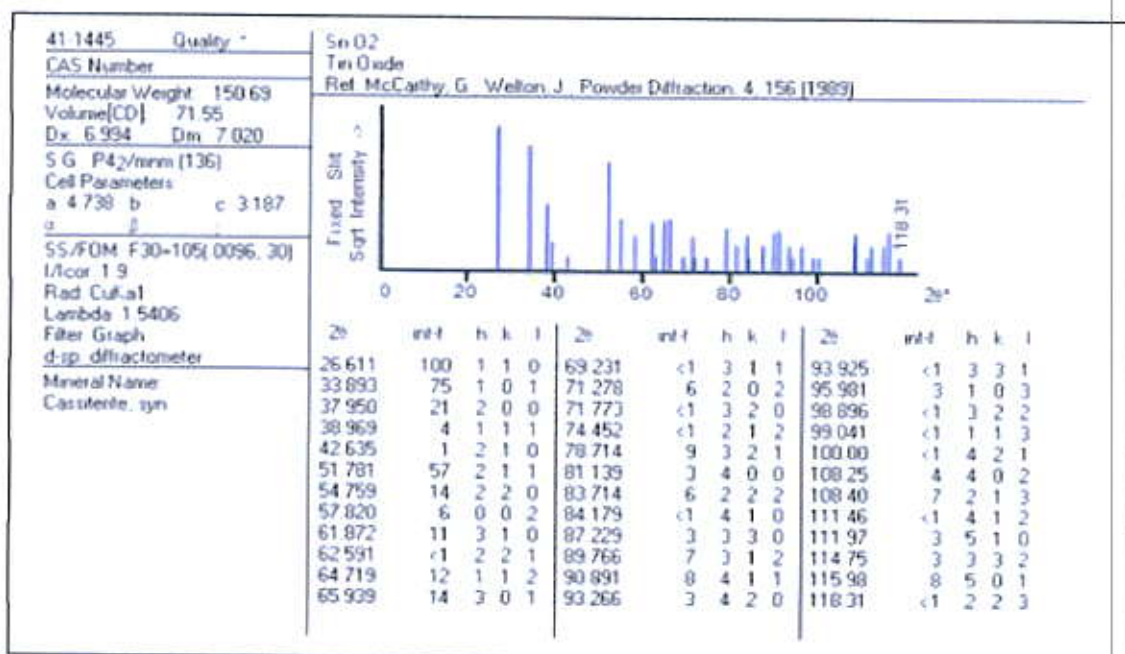


Figure 3.3 : Spectre de diffraction des rayons X par une poudre de SnO₂stœchiométrique (ASTM 36-1451).

Les diagrammes expérimentaux de la figure 3. 4, en les comparant avec leur fichier référence JCPDS (Jointe Commety Powder Diffraction System) représenté ci-dessus, nous a permis de confirmer que les films minces de SnO₂ déposés sur des substrats de verres sont polycristallins de structure tétragonal de type rutile.

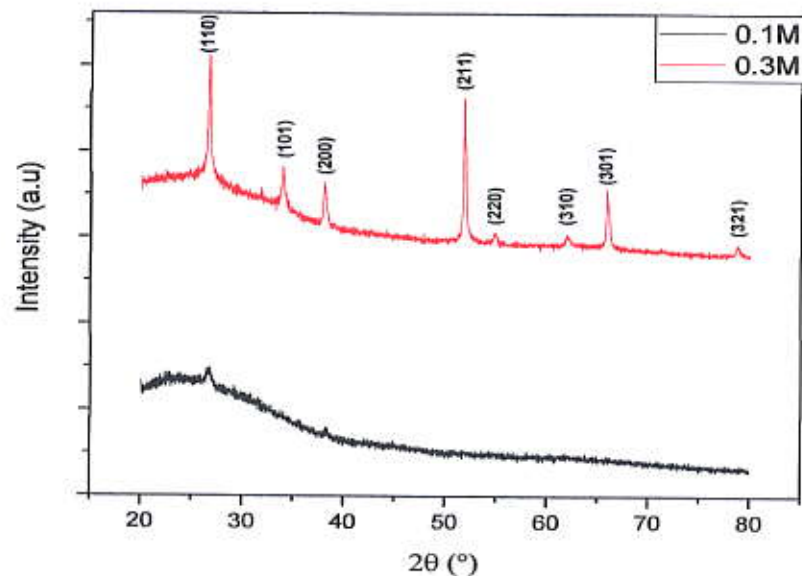


Figure 3.4:Diagramme de diffraction X des couches minces de SnO₂ de molarités (0.1M et 0.3M)

Après l'indexation des pics Résultats nous avons constaté que les pics liés à la structure de SnO₂ sont présents. Aucun pic révélant la formation d'autres oxydes ou d'autres phases n'a été observé.

L'ensemble des diagrammes montrent deux orientations préférentielles selon l'axe de direction [110] et [211], perpendiculaire au plan du substrat et correspondant à une croissance parallèle à la surface de celui-ci.

En particulier le film élaboré à partir d'une solution à faible concentration (0.1M), nous avons obtenu un seul pic de faible intensité, la structure cristalline du film n'a pas complètement formé. Par contre pour 0,3M, les couches poussent avec deux axes des petits grains correspondant à la direction [110] et [211] leurs intensités relativement plus élevée (plus élevée que 0.1 M), Ce comportement est semblable à celui observé par la référence [2].

Les résultats expérimentaux tirés des spectres DRX (position et largeur à mi-hauteur FWHM) sont regroupés dans le Tableau 3.5.

Échantillons	Position du pic (110), (°)	FWHM (°)
SnO ₂ : 0.1 M	26.645	0,50919
SnO ₂ : 0.3 M	26.645	0,24481

Tableau 3.5 : Caractéristiques des pics de diffraction (110).

3.3.1.2 Paramètres de maille :

La distance interréticulaire des différentes familles de plan d_{hkl} est calculée au moyen de la relation de Bragg (2.1). Le Tableau 3.6 représente l'évolution des distances interréticulaires des familles de plan (110) pour les différentes molarités ainsi que les valeurs calculées des paramètres c et a de la maille tétragonale. On peut mettre en évidence l'influence de concentration de précurseur, sur les paramètres de la structure cristalline des films.

Échantillons	θ (110), (°)	Distance inter réticulaire $d(110)$ (Å)	Paramètre c (Å)	Paramètre a (Å)
SnO ₂ : 0.1 M	13.322	3.342	3,17838	4,72974
SnO ₂ : 0.3 M	13.322		3,17850	4,72974

Tableau 3.6 : Variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ 0.1 M et 0.3 M.

Les paramètres de mailles calculés sont très proches de la valeur indiquée dans la base de données ($a=4.738$ Å, $c=3.187$ Å). Néanmoins, ils sont légèrement inférieurs aux valeurs de l'oxyde d'étain massif. Cette différence est habituellement rapportée dans la littérature, et pourrait être reliée aux contraintes dans le film, qui amènerait une sorte de contraction ou dilatation de la maille de SnO₂.

3.3.1.3 Taille des cristallites

La taille des grains des diverses couches SnO₂ a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (110). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas de la couche SnO₂ pur. Les résultats de la variation, en fonction de molarité, la taille des grains présentée dans le tableau 3.7 pour les couches minces de SnO₂. Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la

contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites, et plus particulièrement dans le cas des cristallites, de petite taille [3].

Échantillons	Taille des cristallites (nm)
SnO ₂ : 0.1 M	16,753
SnO ₂ : 0.3 M	34,846

Tableau 3.7 : Variation de la taille des cristallites en fonction de différentes molarités.

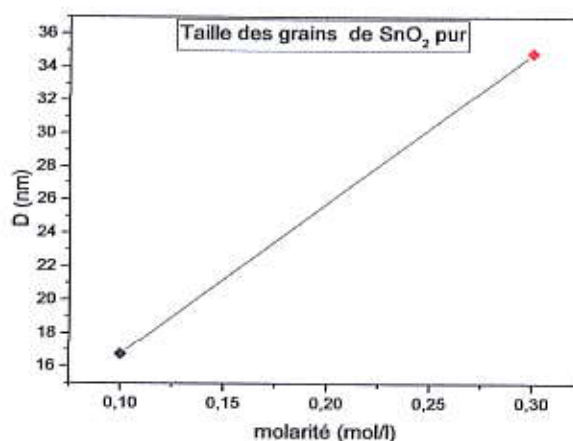


Figure 3.5 : variation de la taille des grains en fonction de concentration de précurseur.

L'augmentation de la concentration de précurseur a engendré une augmentation de la taille des cristallites. C'est le phénomène d'agglomération des cristallites qui provoque l'augmentation de la taille des grains ou/et l'effet de l'épaisseur critique [4].

On peut conclure que la cristallinité du film s'améliore avec l'augmentation de la taille des cristallites due à l'élévation de la molarité du solution et que les couches déposées sur le substrat verre peuvent avoir des bonnes propriétés structurales.

3.3.1.4 Les contraintes

Les contraintes dans les couches ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (110). Nous rappelons que lorsque le pic correspondant à l'orientation (110) se déplace vers les faibles valeurs de θ , indiquant l'augmentation des paramètres, les contraintes sont extensives et ont une valeur positive. Dans le

cas contraire, c'est à dire lorsque le pic (110) se déplace vers les grandes valeurs de θ , les contraintes sont compressives et ont un signe négatif.

Pour faire une étude sur les contraintes existe dans nos échantillons, on va tout d'abord étudier les déformations. Les détails du calcul ont été représentés dans le chapitre 2.

Échantillons	Les déformations.10 ⁻³
SnO₂ : 0.1 M	3.111
SnO₂ : 0.3 M	1.0653

Tbleau 3.8 : Variation des déformations pour différentes molarités.

3.3.2 Effet de recuit

Le traitement thermique est l'un des plus importants paramètres régissant l'orientation du film [5].

La température de recuit doit être choisie avec soin. On peut choisir la température et le temps de recuit pour chercher une orientation préférentielle, en notant qu'il existe pour chaque système une limite supérieure de la température et de temps au-dessus duquel la perte d'orientation est observée [6, 7], sans parler des limites concernant le type de substrat.

Pour notre travail, on a choisi de travailler sur une plage de 1 à 3 heures avec une température de 500°C.

3.3.2.1 Orientation cristallographique des couches SnO₂

La superposition des spectres de diffraction correspondant aux séries d'échantillons est illustrée sur les Figures 3.6 et 3.7. Elle montre l'influence de temps de recuit sur l'évolution des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau pour les différentes couches non dopée. Les résultats expérimentaux tirés du spectres DRX (position et largeur à mi-hauteur FWHM) sont regroupés dans le Tableau 3.9 :

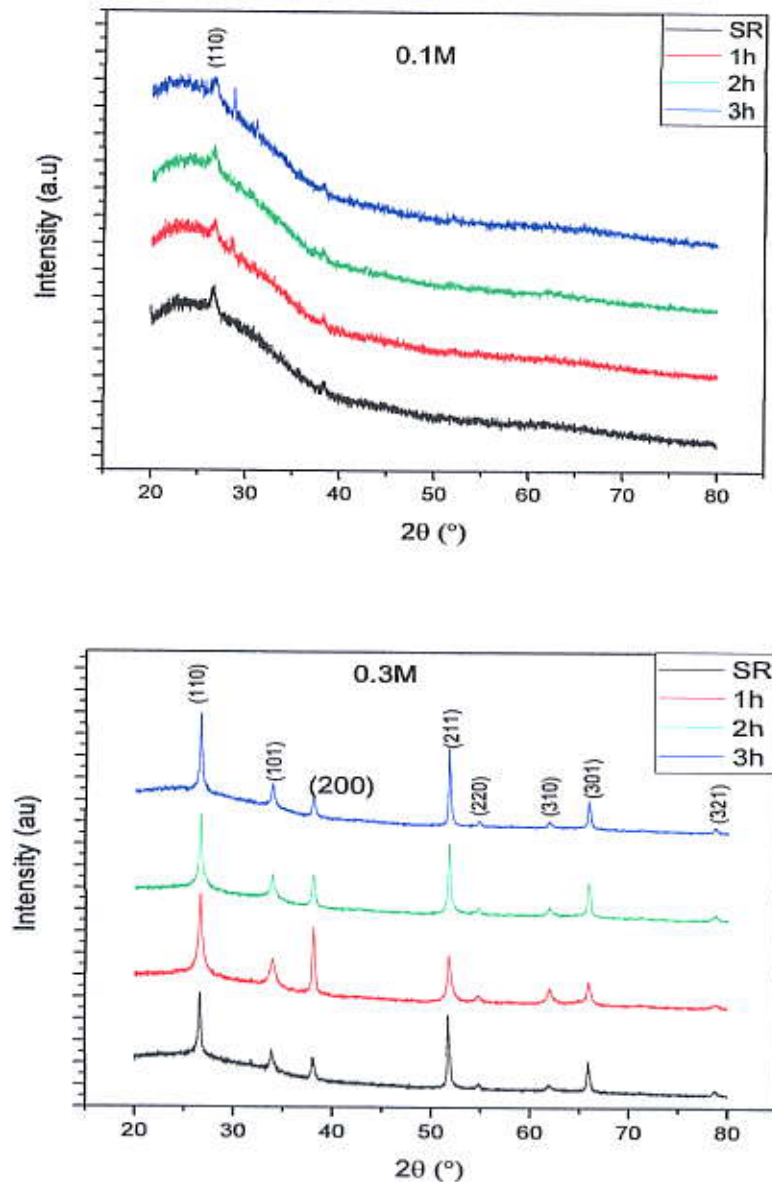


Figure 3.6 : Spectres de diffraction des couches minces SnO₂ pour différents temps de recuit des films minces SnO₂.

On n'observe aucune variation des intensités des pics mais on a un petit décalage des positions des pics obtenue par diffractogramme en fonction de recuit. La structure des couches SnO₂ élaborée par spray pyrolyse est déjà bien cristallisée. L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors des traitements thermiques. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic (position, intensité, largeur à mi- hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence des conditions de recuit sur les paramètres de maille et l'état de contrainte dans les couches.

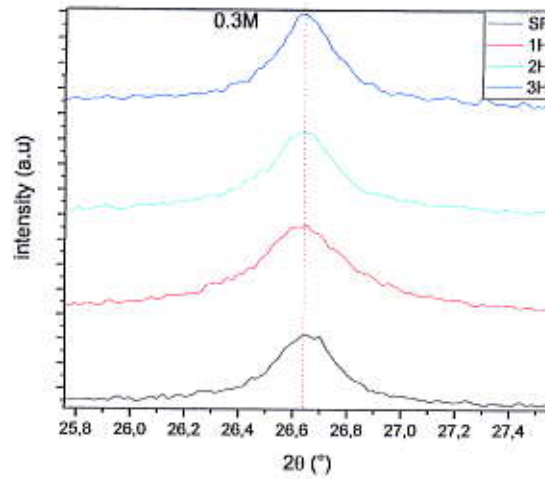


Figure 3.7 : Position des pics (110) des couches SnO₂ de 0.3 M.

Échantillons		Position du pic (110), (°)	FWHM (°) Position du pic (211), (°)	FWHM (°) Position du pic (211), (°)
SnO ₂ : 0.1 M	Sans recuit	26,645	0,50919	-
	1 heure	26,504	1,2673	-
	2 heures	26,573	0,92258	-
	3heures	26,577	0,95574	-
SnO ₂ : 0.3 M	Sans recuit	26,644	0,24481	51.803
	1 heure	26,634	0,40927	51.675
	2 heures	26,631	0,29921	51.675
	3heures	26,641	0,25707	51.675

Tableau 3.9 : Caractéristiques des pis de diffraction (110) et (211).

3.3.2.2 Paramètres de maille

La méthode d'analyse nous a permet de calculer les paramètres de maille de réseau; où le d_{hkl} la distance interréticulaire est régie par la loi bien connue [8]:

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

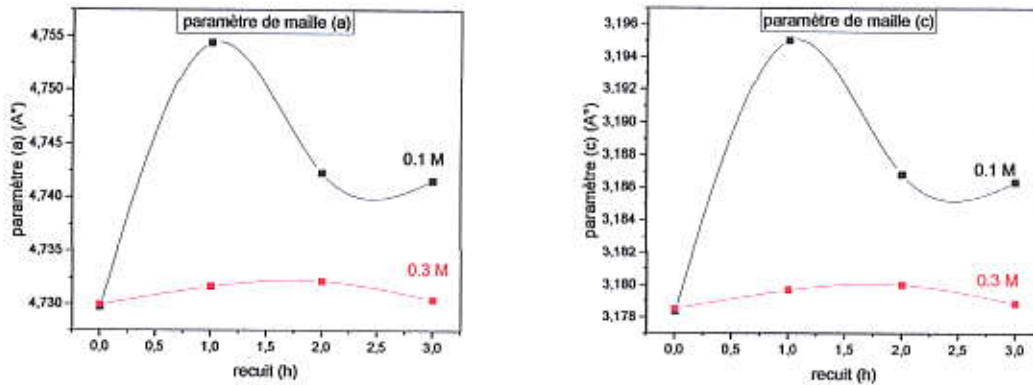


Figure 3.8 : Variation des paramètres de la maille en fonction de temps de recuit.

On remarque que Les paramètres augmentent pour 0.3 M avec le recuit sauf le recuit 3 heures diminuée et pour le 0.1 M les paramètres augmentent avec recuit 1 heure puis diminuée pour 2 et 3 heures. Les paramètres varient entre (a ~ 4,729-4,754 et c ~ 3,194- 3,178), proche à celles des fiches JCPDS 41-1445.

3.3.2.3 Taille des grains

Nous présentons dans la figure 3.8 la variation de la taille des grains de SnO₂ en fonction de recuit :

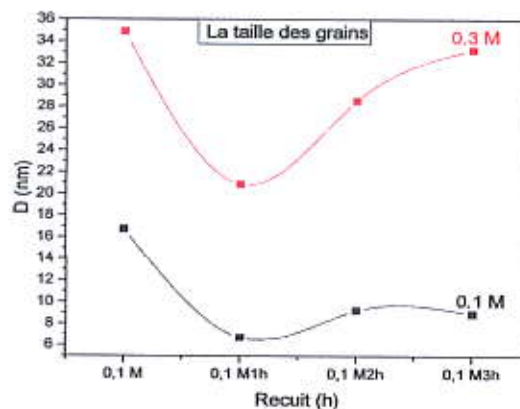


Figure 3.9 : Evolution de la taille des grains de SnO₂ en fonction des différents dopants.

L'étude expérimentale que nous venons de mener, a montré essentiellement que le recuit n'est pas affecte notable sur la qualité des cristallites.

On observe que la taille des grains diminue durant un temps de recuit de 1 heure cela est peut être due à la stabilisation du structure cristalline des couches, tandis qu'un recuit au-delà d'une heure (de 2 à 3 heures) fait augmenter la taille des grains, nous pouvons expliquer ça par la création des lacunes d'oxygène au sein de la couche mince.[9]

3.3.2.4 Les contraintes

Le recuit thermique est une méthode largement utilisée pour améliorer la qualité de cristal et de diminuer les défauts structuraux dans les matériaux. Sachons que les contraintes varient proportionnellement avec les déformations.

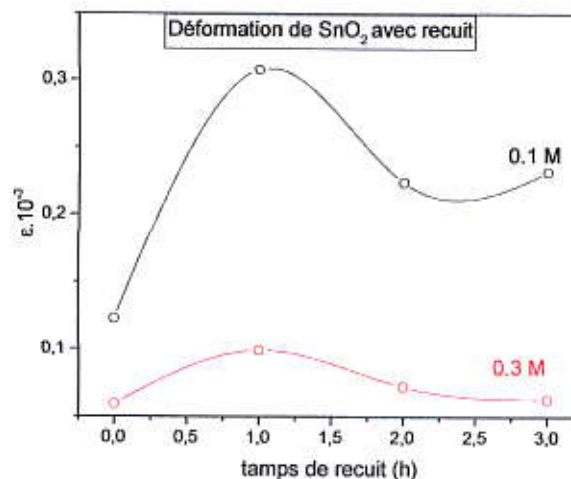


Figure 3.10: Variation des déformations pour différents temps de recuits.

Nous remarquons que les contraintes augmentent avec le temps de recuit 1h cela est due à la présence des lacunes d'oxygène qui ont produit une dilatation de maille donc les contraintes sont extensives puis dans le recuit 2h et 3h sont détruites donc les contraintes sont compressives.

3.3.3 Effet de dopage

3.3.3.1 Orientation cristallographique des couches SnO₂ dopé

Dans la partie précédente, On a montré que les défauts intrinsèques dans la structure SnO₂ peuvent être modulés par la température et le temps de recuit. Cependant, afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques des couches SnO₂, il est nécessaire d'enrichir le composé en porteurs libres et, pour cela, d'utiliser des dopants extrinsèques.

Dans notre travail nous avons choisie de dopé nos échantillons de SnO₂ par bismuth.

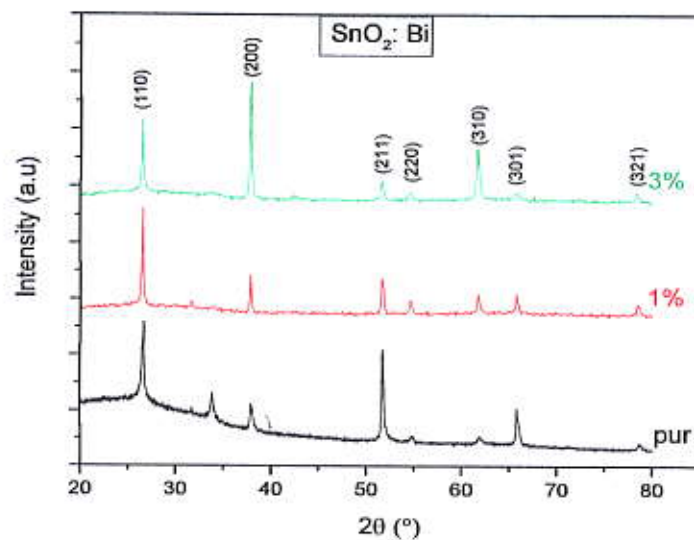


Figure 3.11 : Spectres de diffraction des couches minces SnO₂ pour différents taux dopages des films minces SnO₂.

La figure 3.11 montre que le plan (110), de la structure tétragonal des cristallites de SnO₂, correspond au plan le plus dense.

De plus par une focalisation sur les pics (110) nous observons que ces derniers présentent un décalage vers les faibles valeurs de θ , pour certain concentrations en dopant, par rapport à la position de même pic de SnO₂ non dopé à l'angle $2\theta = 26,645^\circ$ respectivement, comme les présente la figure 3.11. Ces décalages donnent une indication directe sur l'incorporation des atomes de Bi dans la position du Sn dans les matrices de SnO₂.

Le pic (110) de SnO₂ non dopé est à $2\theta = 26,64^\circ$ par contre le pic (110) de SnO₂ dopé Bi $2\theta = 26,56$ pour une concentration de 1% et vers l'angle $2\theta = 26,50^\circ$ pour 3% ce décalage indique une augmentation de la distance interéculaire d_{hkl} ce qui entraîne une variation significatif des paramètres de maille a et c .

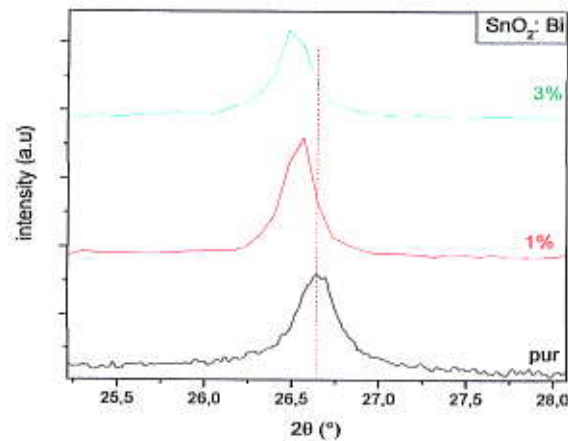


Figure 3.12 : Position des pics (110) de SnO₂ pour différents taux de dopage.

Dopants		Position du pic (110), (°)	FWHM (°)
	pur	26,64	0,24481
Bi	1%	26,56	0,20904
	3%	26,50	0,24211

Tableau 3.10 : Caractéristiques des pics de diffraction (110)

3.3.3.2 Paramètres de maille

On peut montrer l'influence de dopage, sur les paramètres de la structure cristalline des films, dans le tableau : 3.11 qui présente l'évolution des distances interréticulaires de famille de plan (110) de SnO₂ dopé pour les paramètres a et c de la maille tétragonal.

Dopants		θ (110), (°)	Distance inter réticulaire $d(110)$ (Å)	Paramètre c (Å)	Paramètre a (Å)
Pur		13,323	3.34264	3,17850	4,72991
Bi	1%	13,3205	2,01684	3,18837	4,74460
	3%	13,3205	1,94606	3,19546	4,75515

Tableau 3.11 : Variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ non dopés et dopés Bi.

Le paramètre de maille c évolue d'une façon négligeable avec différents taux dopage utilisés. L'évolution des paramètres c sont représentées dans le Figure 3.13 :

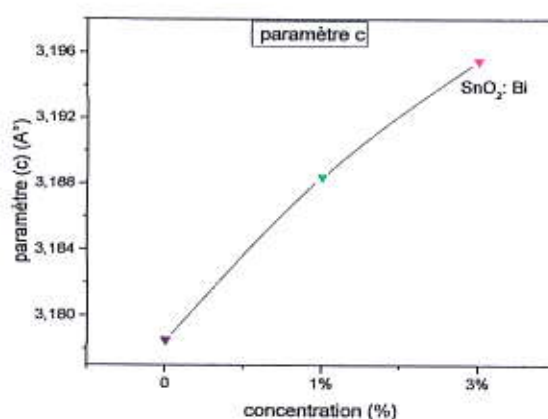


Figure 3.13 : Variation du paramètre de la maille c en fonction de taux dopage.

Selon les données de l'JCPDS standard les paramètres de maille de SnO₂ sont $a = b = 4,737$ Å et $c = 3,185$ Å ; Les paramètres de maille calculés dans ce contexte ($a = b$ et c), des couches minces de SnO₂ non dopé sont égales à ($a = b = 4,7208$ Å et $c = 3,179$ Å), comme il les montre la figure 3.13.

3.3.3.3 Taille des grains

La variation de taille des grains en fonction de concentration de dopage de Bi sont présentés dans la figure 3.14.

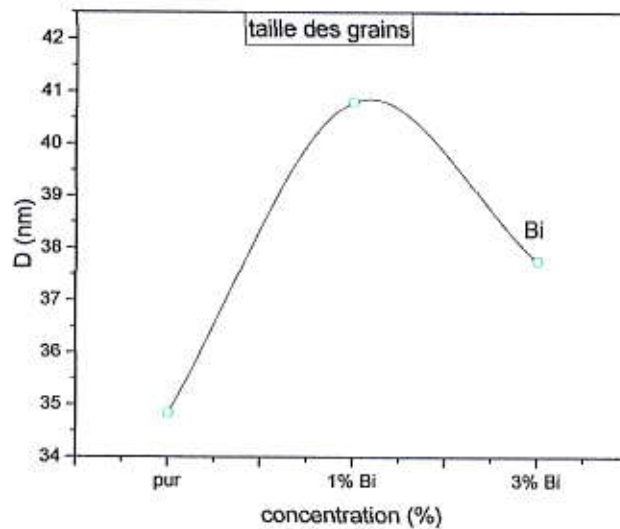


Figure 3.14 : Evolution de la taille des grains de SnO₂ et en fonction des concentrations de dopant.

Nous remarquons que les valeurs de la taille des grains croître à partir de 34,84nm dans le cas du non dopé pour atteindre 40,8nm à une concentration de 1% en Bi ; puis décroître avec l'augmentation du taux de dopage et devenir 37,75nm pour un pourcentage de 3% en Bi.

3.3.3.4 Les contraintes

Nous avons représenté dans ce qui suit la variation de déformations sur les couches SnO₂ dopé Bi pour étudié la variation des contraintes figure 3.15.

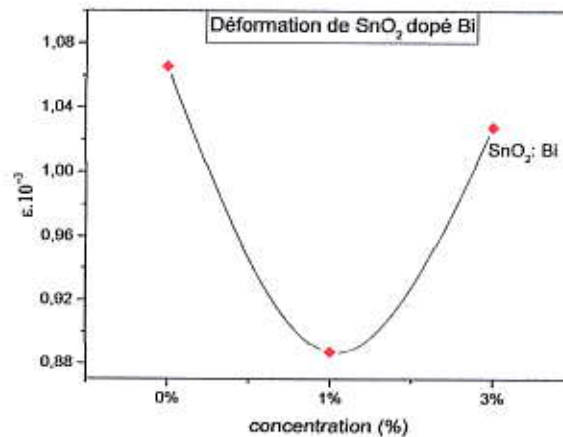


Figure 3.15 : Variation des déformations pour différents taux de dopage.

On voit qu'il n'y a pas une influence notable de la concentration de dopage en bismuth sur les valeurs moyennes de déformation

3.4 Épaisseur des couches

La Figure 3.16 représente le tracé de la pointe du profilomètre pour un échantillon à titre d'exemple. Comme on peut le remarquer, cette technique dépend fortement de l'état surfacique des couches. Autrement, sa précision est intimement liée à la surface. D'après cette figure, on peut constater que l'épaisseur est moyennement constante sur toute la surface balayée. Cette uniformité est intimement liée à la géométrie du dispositif de dépôt, la distance entre la buse et le substrat, la forme géométrique de la buse et l'homogénéité du flux...

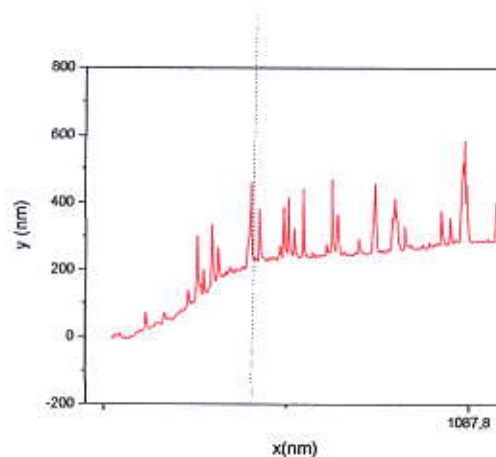


Figure 3.16 : Tracé du déplacement de la pointe pour un échantillon.

Nous présentons dans le tableau suivant les mesures d'épaisseur des couches de SnO₂ dopé et non dopé :

Echantillons	Epaisseurs
0.1 M	111
0.3 M	230
1% Bi	345
3% Bi	519

Tableau 3.12 : Valeurs d'épaisseur mesurée par profilomètre.

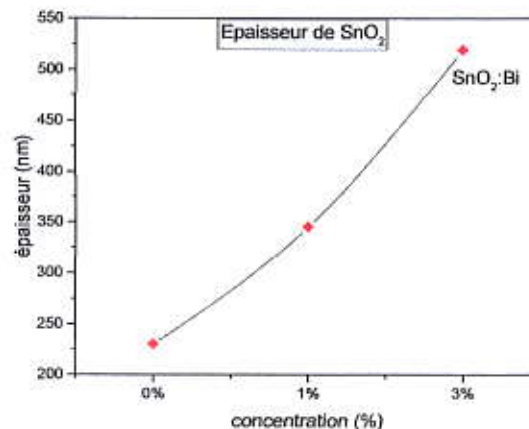


Figure 3.17 Variation de l'épaisseur des couches SnO₂ pur et dopé Bismuth.

On observe que l'épaisseur des couches SnO₂ augmente avec la molarité et le taux de dopage il varie de 111 à 519 nm.

3.5 Propriétés optiques des couches minces de SnO₂

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde d'étain présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans ce chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques: indice de réfraction n et le gap optique par l'étude des spectres de la transmittance. Cette étude portera deux dépôts d'oxyde d'étain (0.1 M, 0.3 M) et considérera l'influence de la molarité, le temps de recuit et le taux de dopage sur ces propriétés.

Les spectres UV-VIS des films ont été étudiés par les mesures de la transmittance optique qui a été prise dans la région spectrale de 200 nm à 1000 nm. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type Shimadzu (UV-3101 PC) travaillant dans la gamme UV-VIS-NIR. Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible.

La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

3.5.1 Effet de la concentration de la solution du précurseur:

3.5.1.1 Spectres de transmission UV-visible

La figure 3.18 présente la transmittance optique de couches minces de SnO₂ en fonction de la molarité de la solution de départ. Ces mesures sont effectuées pour nos échantillons précédemment. On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne de l'ordre de 60 % dans le domaine du visible.

La chute abrupte de la transmittance pour les longueurs d'ondes inférieures à 340 nm, correspond à l'absorption fondamentale dans SnO₂ due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

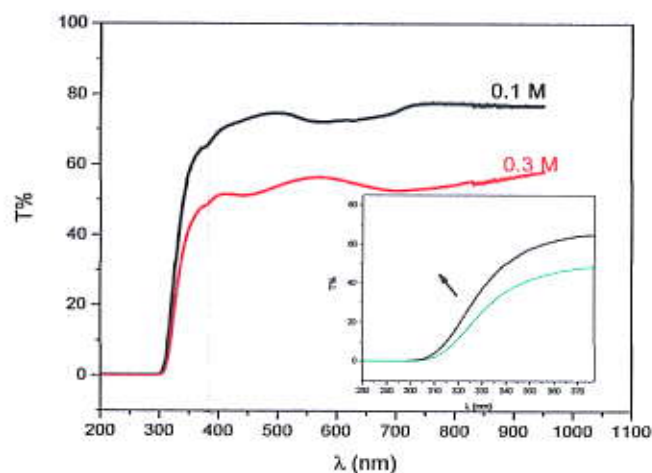


Figure 3.18 : Transmittance des couches minces de SnO₂ pur en fonction de la molarité de précurseur.

Les spectres de transmittance des couches minces de SnO₂ observés (épaisseur ~111 et 519 nm) présentent une diminution de la transmittance de films avec l'augmentation de

concentration des précurseurs (molarité), de sorte que cette diminution, dans ce travail, est très probablement due à l'augmentation de l'épaisseur du film. On peut voir ça clairement avec le passage de 0,1M à 0,3M, ce qui est tout à fait normal, car la transparence dépend de l'épaisseur du film (et/ou) les joints des grains. Avec l'augmentation de la molarité, la quantité de soluté (chlorure d'étain) augmente et la taille des grains augmente également (moins de dispersion de la lumière).

3.5.1.2 Détermination du seuil d'absorption optique (gap) :

La valeur de la bande interdite des couches minces du SnO₂ est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces et peut être calculée à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ d'où on peut déduire la valeur du gap optique. Elles sont déterminées par la méthode empirique qui concerne à déduire la valeur du gap par extrapolation en traçant les tangentes des courbes citées ci-dessus. Les résultats sont regroupés dans la Figure 3.19.

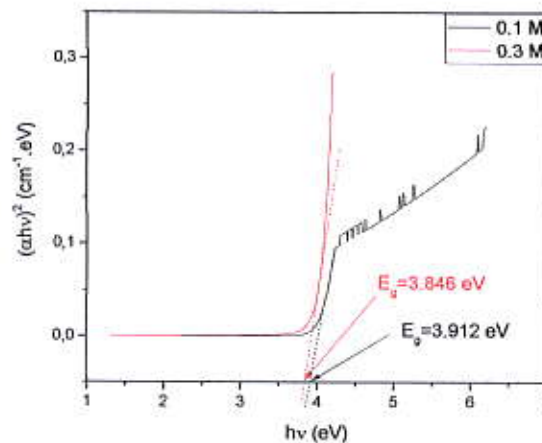


Figure 3.19: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, et la détermination du gap optique par l'extrapolation (modèle Tauc) pour des films de SnO₂ élaborés à partir des solutions de différentes molarités.

On peut constater que le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de la molarité. Le tableau 3.13 représente les valeurs du gap optique obtenues en fonction du temps de recuit. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec certains auteurs [10-11].

Echantillons	SnO ₂ : 0.1 M	SnO ₂ : 0.3 M
E _g (eV)	3.912	3.846

Tableau 3.13 : variation de gap et en fonction de la molarité.



3.5.1.3 Indice de réfraction :

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle important dans la recherche des matériaux optiques et c'est une propriété importante en communication optique et à la conception des dispositifs de la dispersion spectrale. Ravindra et al a été proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est exprimer selon la relation 3.2 [12-13].

$$n = 4.08 - 0.62 \times E_g \quad (3.2)$$

À l'aide de cette relation on peut calculer la valeur de l'indice de réfraction n. les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau suivant :

Echantillons	SnO ₂ : 0.1 M	SnO ₂ : 0.3 M
n	1.654	1.695

Tableau 3.14 : Indice de réfraction des couches minces SnO₂.

Nous remarquons que les valeurs de l'indice de réfraction sont très proches (presque égaux). Cette petite différence est due à l'effet de la différence d'épaisseur de nos couches minces préparées de l'oxyde d'étain [14], et à des changements dans les valeurs de dispersion à cause des changements dans la taille des grains et la qualité de la surface de la couche [15].

3.5.1.4 Le désordre (l'énergie d'Urbach) :

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le désordre E_u dans les films SnO₂ suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le désordre traduit les déviations de la distance des liaisons formant le réseau et leurs angles dans le film de leurs valeurs idéales dans

un réseau cristallin. Les valeurs de l'énergie d'Urbach E_u en fonction de différentes molarités utilisées sont représentées dans le tableau 3.15. Elles sont comprises entre 0,214 à 0,22 eV.

Echantillons	SnO ₂ : 0.1 M	SnO ₂ : 0.3 M
E_u (meV)	214	220

Tableau 3.15 : Variation du désordre en fonction de molarités.

3.5.2 Effet de recuit:

3.5.2.1 Spectres de transmission UV-visible :

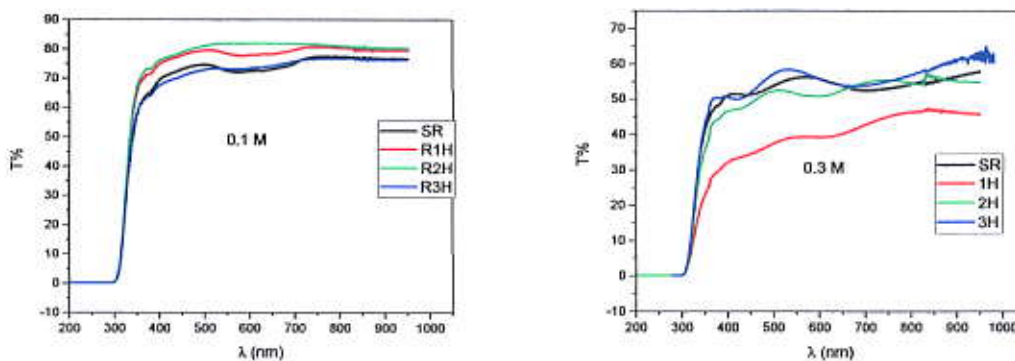


Figure 3.20: Transmittance (T) des couches minces de SnO₂ pour différents temps de recuit.

Les spectres de transmission des couches minces de SnO₂ ont été réalisés pour des couches recuites au four électrique pendant différents temps de maintiens avec une température de 500°C, La figure 3.20 présente la transmittance optique de ces couches. On constate que pour échantillon à 0.1 M le recuit 1 heure et 2 heures améliore la transmittance dans le visible et cela due à la réaction de la couche de SnO₂ avec l'oxygène, mais pour le recuit 3 heures la transmittance est réduite. Et pour le 0.3 M on a une variation de transmittance aléatoire, la plus élevée est de recuit 3 heures.

La limite d'absorption est pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, tous les échantillons présentent la même allure (accouplés) pour cette chute.

3.5.2.2 Détermination du gap :

Après calculs de coefficient α des différentes couches d'oxydes d'étain de ces deux séries, on obtient les valeurs de gap optique estimées par le modèle précédent :

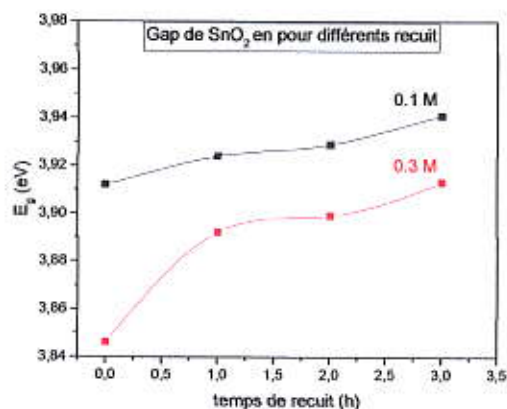


Figure 3.21 : Evolution du gap optique des couches minces de SnO₂ avec le temps de recuit.

On constate que l'énergie de la bande interdite augmente avec l'augmentation de temps de recuit.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de SnO₂ se situent entre 3,846 et 3,941 eV. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation des joints de grains avec l'augmentation du temps de recuit.

Echantillon	recuit	E _g (eV)
SnO ₂ : 0.1 M	Sans recuit	3,912
	1 heure	3,924
	2 heures	3,929
	3 heures	3,941
SnO ₂ : 0.3 M	Sans recuit	3,846
	1 heure	3,892
	2 heures	3,899
	3 heures	3,913

Tableau 3.16 : Valeurs du gap optique des couches minces SnO₂ en fonction du temps de recuit.

3.5.2.3 Indice de réfraction :

Nous avons présenté dans ses qui suit les différents indices de réfraction avec la variation de temps de recuit :

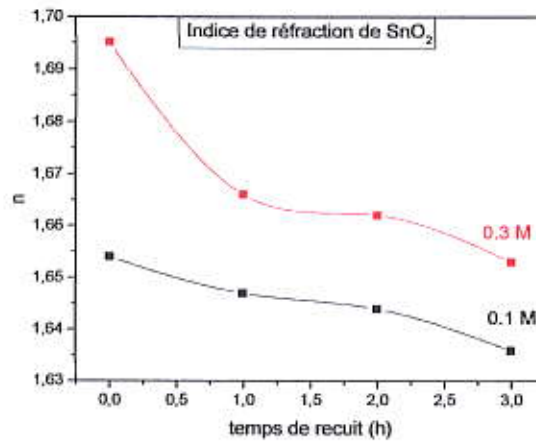


Figure 3.22 : variation de l'indice de réfraction des couches minces du SnO₂ pour différents temps de recuits.

On observe que l'indice de réfraction diminue lorsque le temps de recuit augmente. Elles changent dans l'intervalle (1.69-1.79) cette différence est due à des changements dans les valeurs de dispersion à cause des changements dans la taille des grains et la qualité durant le recuit [16].

3.5.2.4 Le désordre (l'énergie d'Urbach) :

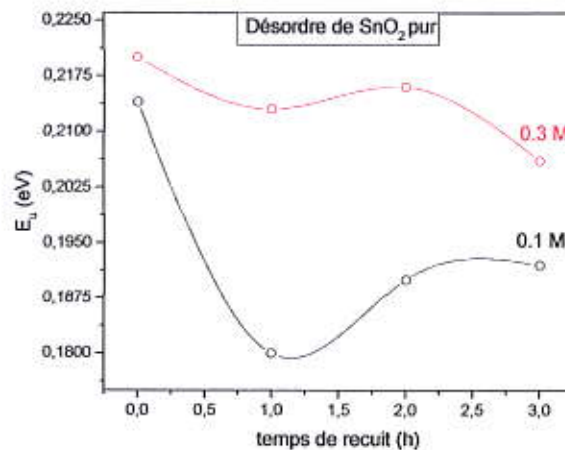


Figure 3.23 : Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de temps de recuit.

D'après cette figure on constate que le désordre diminué avec le recuit d'une heure. Ce résultat montre la stabilité de la microstructure. Tandis que dans le recuit 2heure le désordre augmente puis diminué pour un recuit de 3 heures.

3.5.3 Effet de dopage :

D'après l'étude des couches minces de SnO₂ pur, nous avons choisie l'échantillon de molarité 0.3 M pour le dopage.

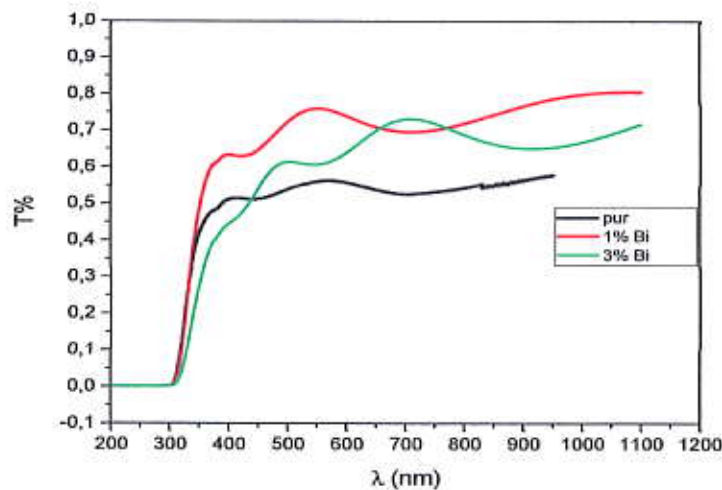


Figure 3.24 : Spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films SnO₂ non dopés et dopés à partir de chlorure d'étain 0.3 M

Les films élaborés sont transparents dans le visible au-dessus de 400 nm. Tous les films purs et dopés ont montré une haute transparence située entre 400 et 1000 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de (~ 55-80%) dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 1%Bi.

D'autre part, la limite d'absorption correspond à l'absorption fondamentale due à la transition électronique inter-bande est pour $\lambda < 380\text{nm}$, elle présente un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies avec 3% en bismuth. Cette évolution peut s'expliquer en termes de diminution de la largeur de bande optique.

3.5.3.1 Détermination du gap :

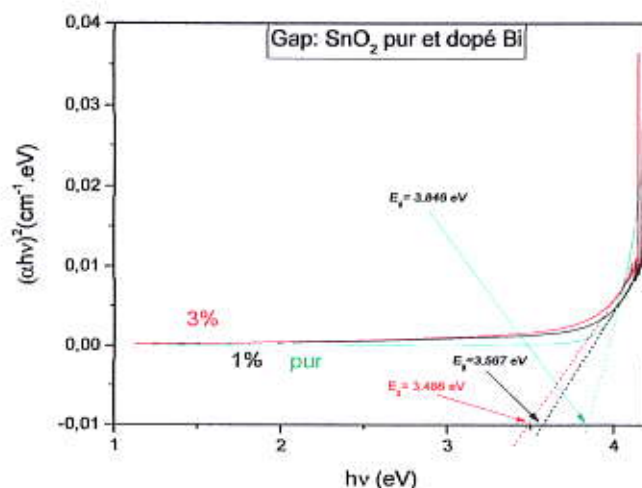


Figure 3.25 : Détermination du gap par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ pour les films SnO₂ pur et dopé Bi.

dopants	Gap (eV)
pur	3.846
1%Bi	3.567
3%Bi	3.486

Tableau 3.17 : Gap optique des couches minces SnO₂ pour différent taux de dopage.

Le gap optique de SnO₂ dopé Bi est plus petit que celui de la couche mince SnO₂ pur et il diminue avec l'augmentation du taux de dopage, ils varient de 3.486 à 3.846 eV. les valeurs correspondantes sont regroupé dans tableau 3.17.

3.5.3.2 Indice de réfraction :

L'indice de réfraction varie entre 1,695 et 1,918. Pour le dopage de SnO₂ en Bi, l'allure de graphe prend une valeur maximale pour 3%Bi.

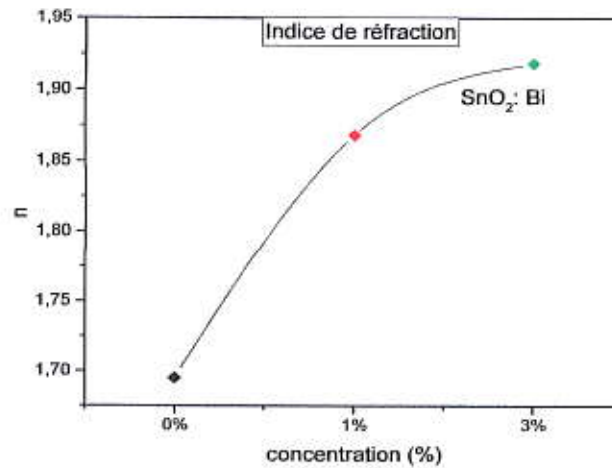


Figure 3.26 : la variation de l'indice de réfraction des couches minces du SnO₂ pour différents concentrations.

Nous remarquons que les valeurs de l'indice de réfraction varie Proportionnellement avec le taux de dopage.

3.5.3.3 Le désordre (l'énergie d'Urbach)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach E_u en fonction des différents dopage utilisés sont représentées dans la Figure 3.27. Elles sont comprises entre 0.21 à 0.69 eV :

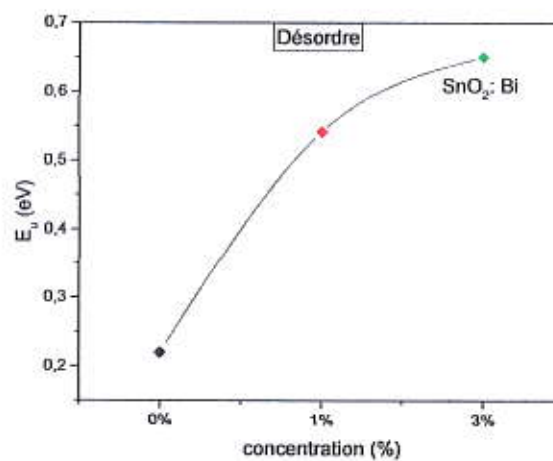


Figure 3.27 : Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration de dopant.

D'après cette figure on constate que le désordre augmente avec les différents taux de dopage en Bi. Ce résultat confirme l'incorporation des atomes de dopant dans la matrice SnO₂.

3.5.4 Propriétés électriques:**3.5.4.1 Effet de molarités :**

Pour effectuer les mesures électriques, nous avons calculé la résistivité électrique à partir de la résistance mesurée par la méthode de quatre pointes. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.18 :

Echantillons	SnO ₂ : 0.1 M	SnO ₂ : 0.3 M
Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	$1,1642.10^{-2}$	$1,343.10^{-2}$

Tableau 3.18 : les résultats de la conductivité électrique de SnO₂ élaboré à partir des solutions de différentes molarités.

On peut observer que la conductivité du film atteint un maximum pour la molarité 0,3 M. cette diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de la molarité peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers de réseau disponibles pour les atomes de Sn. Avec l'augmentation de la molarité le contenu de Sn dans la solution augmente. Par conséquent, les lacunes d'oxygène dans le film augmentent et par conséquent la résistivité électrique diminue avec l'augmentation de la molarité de la solution. Celle-ci peut être également attribuée à l'amélioration dans la cristallinité avec l'augmentation de la molarité.

Il est bien connu qu'une forte densité de porteurs de charge dans la couche peut résulter d'une forte conductivité électrique donc une faible résistivité, et une grande diffusion de joints des cristallites dans la couche peut augmenter la résistivité électrique de la couche. Par conséquent, la diminution de la résistivité électrique peut être attribuée à l'augmentation de la mobilité dans le matériau. Dans notre étude, l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites peuvent expliquer la diminution de la résistivité électrique mesurée sur les échantillons.

3.5.4.2 Effet de recuit :

Les résultats des résistivités électriques mesurées à partir de la mesure de la résistance sont groupés dans le Tableau 3.19 :

Echantillon	recuit	$\rho \cdot 10^{-2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
SnO ₂ : 0.1 M	Sans recuit	1,1642
	1 heure	1,7842
	2 heures	0,8134
	3 heures	1,021
SnO ₂ : 0.3 M	Sans recuit	1,343
	1 heure	1,9028
	2 heures	2,1591
	3 heures	1,6622

Tableau 3.19 : Récapitulatif des résultats de la conductivité électrique.

Dans notre étude, la variation de la résistivité électrique mesurée de nos couches est aléatoire en fonction de recuit.

La diminution de la résistivité due à l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites. Parce que l'augmentation de la taille des cristallites peut entraîner une augmentation de la mobilité, ce qui peut rendre la conductivité électrique de couche plus élevée. La figure 3.28 présente la variation de la résistivité en fonction de temps de recuit.

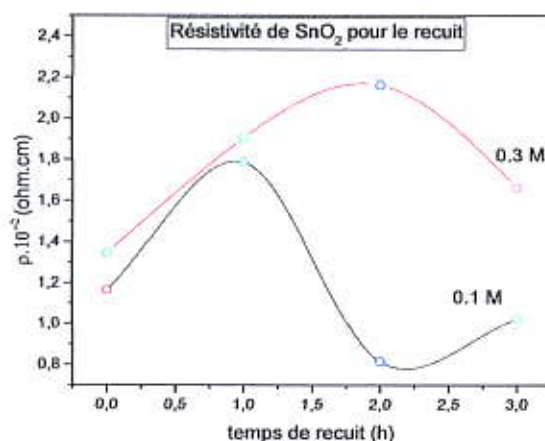


Figure 3.28 : Résistivité électrique (ρ) de SnO₂ élaboré par spray pyrolyse en fonction de la temps de recuit.

3.5.4.3 Effet dopage :

L'effet du dopage en Bismuth sur la résistivité électrique de couches minces de SnO₂ a été étudié. On observe que la résistivité des échantillons diminue avec le dopage 1% en Bi (Tableau 2.18) mais atteint sa valeur maximale de $2.076 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 3% en Bi.

dopants	Résistivité.10 ⁻² (Ω.cm)
pur	1,343
1%Bi	0,5632
3%Bi	0,9202

Tableau 3.20 : Récapitulatif des résultats de la résistivité électrique des films SnO₂ Dopé Bi.

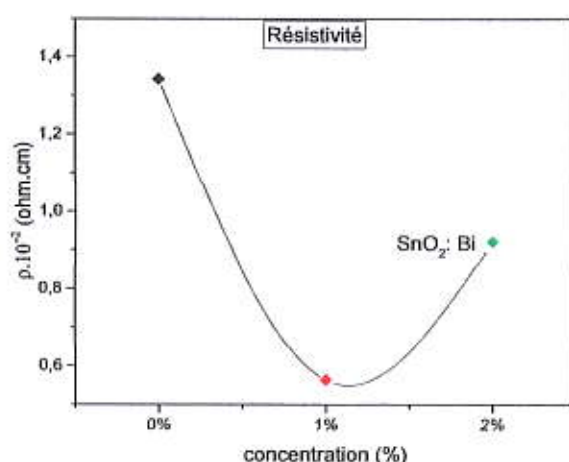


Figure 3.29 : Variation de la résistivité électrique de SnO₂ en fonction du taux de dopage en bismuth (Bi%).

La diminution de la résistivité des couches minces dopées Bi 1% peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Bi³⁺ incorporés en substitution dans les sites cationiques de Sn²⁺ ou en position interstitielle. Cependant, la détérioration des propriétés électriques de Bi avec les grands taux de dopage est due à l'excès de Bi, peut être due à une diminution de la mobilité des porteurs.

Enfin, on peut conclure que le taux de 1% en Bi s'avère un taux optimal dans les conditions et les paramètres utilisés pour améliorer les films SnO₂ par un dopage en Bismuth.

3.6 Conclusion

On peut dire que nous avons obtenus par la méthode spray pyrolyse des films minces SnO₂ bien cristallisé dont les épaisseurs varient entre 111 et 519 nm. Ils sont transparent dans le visible plus de 55%. L'augmentation de molarité, temps de recuit et le taux de dopage améliore leur transparence dans le visible. Les films SnO₂ non dopés présentent des indices de réfraction plus faibles que les films SnO₂ dopés. Ceci est dû à l'augmentation des indices de réfractons parce que les films sont plus denses et plus épais.

Références

- [1] I. Irodov, Problème de physique général, Ed. Mir- Moscou, (1983).
- [2]. M. Saleem, L. Fang, H.B. Ruan, F. Wu, Q.L. Huang, C.L. Xu, C.Y. Kong, *Int. J. Phy. Sci.* 7(23) (2012) 2971-2979.
- [3] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat. Technol.*, 173, 120-121 (1999).
- [4] M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, E. Tondello, *Surf. Coat. Technol.* 2 (2002) 151-152.
- [5] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78-85.
- [6] J.H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 119-125
- [11] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996) 296-300.
- [7] C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [8] Mr. MAACHE Mostefa, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014
- [9] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *Non-Crystall. Solids*, (2002), 303, 270.
- [10] P.S. Patil, R.K. Kwar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Ceramics International*, (2003), 29, 725–734.
- [11] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19, 603, (1979).
- [12] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. B* 100, 715, (1980).
- [13] M. krunks, EnnMellikov, *Thinsolid films* 270, P.33-36, (1995)
- [14] A. Soualhia, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi - Tébessa, 2015
- [15] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *Non-Crystall. Solids*, (2002), 303, 270..
- [16] T. Abdelaziz, «Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray». Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider – Biskra, (2013).



Conclusion générale

Conclusion général :

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la synthèse et l'étude du dopage des couches minces d'oxyde d'étain de symbole SnO_2 . Pour le dépôt de nos couches, nous avons utilisé la technique du spray pneumatique. Tous nos échantillons ont été déposés sur des substrats en verre. Cette technique permet d'obtenir des dépôts de couches minces dont les propriétés sont fonction des conditions d'élaboration qui ont été optimisées dans des travaux antérieurs. Ainsi le temps de dépôt est fixé à 6 min, la température des substrats est fixée à 380°C et la distance bec-substrat est fixée à 27 cm

Dans une première partie de ce travail qui concerne l'étude de l'effet de la molarité du précurseur de la solution pour élaborer nos échantillons, nous avons préparé deux solutions avec du chlorure d'étain di-hydraté l'une de molarité 0.1M et la deuxième de molarité 0.3M. Ensuite, les échantillons subissent des recuits à une température fixe de 500°C pendant une heure, deux heures et trois heures de temps.

L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations: la diffraction de rayons X (DRX) pour les investigations structurales, la spectroscopie UV-Visible qui nous a permis de remonter à leurs propriétés optiques (transmittance et gap optique), le profilomètre pour mesurer les épaisseurs de nos couches et en fin, la méthode des quatre pointes pour déterminer les propriétés électriques.

La molarité qui semble donner les meilleurs résultats est bien 0.3M. Le recuit (température et temps) n'a pas d'effet notable sur les propriétés de ces échantillons aussi bien préparés avec 0.1M que 0.3M. La molarité de 0.3M sera choisie pour la préparation des couches minces pour étudier de l'effet du dopage au bismuth (1% et 3%).

On a préparé des films dont les épaisseurs varient entre [111-519 nm]. L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de SnO_2 non dopés et dopés obtenus sont polycristallins de structure tétragonel de type rutile avec une orientation préférentielle (110) d'axe c perpendiculaire au plan du substrat et correspondant à une croissance parallèle à la surface de celui-ci.

Les pics obtenus sont de bonne résolution et de faible élargissement ; se qui renseigne sur la bonne qualité des cristallites. Concernant l'effet du dopage, les spectres de diffraction montrent qu'il n'y a pas une influence notable sur la structure cristalline des couches, à moins qu'une augmentation de la taille des grains a été notée (entre 34,84 nm et 40,8 nm) ainsi que les déformations qui varient dans entre-0,95 et 1,027

Les mesures de la transmission optique ont montré que les couches présentent une transparence comprise entre 55 et 80 % dans le visible et une augmentation (amélioration) de la transmittance (par rapport les couches de 0%) dans la gamme [380-500 nm].

Il faut noter ainsi que les films préparés sont lisses et homogènes.

Les valeurs du gap ne connaissent pas de changement notable, de 3.486 eV (couche SnO₂ pur) jusqu'à 3.846 eV en fonction de l'augmentation du dopage. L'indice de réfraction augmente à partir de 0%. L'énergie d'Urbach est fluctuante dans son comportement vis-à-vis du dopage.

Concernant l'effet du dopage sur les propriétés électriques, la résistivité de nos films diminue à partir de 0% puis augmente pour les forts dopages et atteint sa valeur minimale pour le taux de dopage de 1%. Elle est de l'ordre de l'ordre de $10^{-2} \Omega.cm$ pour tous nos échantillons.

Finalement, on peut dire que nos échantillons présentent des qualités spéciales. Une forte molarité présente des propriétés meilleures. Le dopage au Bismuth ne donnent pas de changements remarquables sur les propriétés des nos couches. Il se peut que la gamme des faibles dopages que nous avons choisis n'est pas assez pour voir des différences notables dans nos résultats.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces SnO₂ pur et dopé l'aide d'un système de dépôt basé sur le principe du spray pneumatique. Les couches ont été déposées sur des substrats de verre, à la température de 380°C. Pour la préparation des solutions de base, nous avons utilisé comme précurseur le chlorure d'étain dissout dans le méthanol, et nous avons utilisé le Bismuth comme dopants.

Pour étudier l'effet de molarité, recuit et du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électrique de nos couches, nous avons utilisé la technique DRX pour la caractérisation structurale, la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique et la méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistivité électrique. L'étude des propriétés structurales par DRX des différents échantillons nous montre que tous les couches minces du SnO₂ non dopé et dopé cristallisés sous la structure tétragonal de type rutile. Des mesures par la spectrophotométrie UV-visible ont montré que les couches obtenues sont bien transparentes dans la région du visible, avec une transmittance de l'ordre de 55% à 90. Les valeurs du gap varient de 3,215 à 3,302 eV. L'étude des propriétés électriques montrent que la résistivité est de l'ordre 10⁻² (Ω.cm).

Mots clefs : SnO₂, couches minces, spray pyrolyse, dopage, DRX, UV-visible résistivité électrique.



ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة لأكسيد القصدير النقي و المطعم بلبزموت بنسب تطعيم 1% و 3% على صفائح من الزجاج و ذلك باستعمال طريقة الرش الحراري عند درجة حرارة 380°م باستعمال كلوريد القصدير المذابة في الميثانول لدراسة تأثير التركيز المولي، التلدين والتطعيم على الخصائص الفيزيائية لمختلف رقائق أكسيد القصدير المحضرة، قمنا بتحليلها بعدة تقنيات: انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وأخيرا تقنية الأربع نقط لقياس المقاومة. بين لنا التحليل البنيوي بتقنية انعراج الأشعة السينية لعينات مختلفة أن شرائح أكسيد القصدير النقية و المطعم ذات هيكل رباعي rutile. القياسات الضوئية بينت أن الرقائق المحضرة باستعمال أكسيد القصدير، ذات شفافية عالية، بنفاذية تفوق 55% ، هذه الرقائق ذات عصابة ممنوعة متغيرة بتغير نسبة التطعيم وتتراوح قيمتها بين 3,846 eV و 3,941 eV بالنسبة للقياسات الكهربائية أظهرت أن العينات المحضرة لديها مقاومة تزداد مع التطعيم، قيمتها في حدود 10^{-2} ($\Omega.cm$).

الكلمات الدالة: أكسيد القصدير، الشرائح الرقيقة، الرش الحراري، التطعيم، انعراج الأشعة السينية.

Abstract

In this work, we have developed pure and doped SnO₂ thin films using a deposition system based on the principle of pneumatic spray. The layers were deposited on glass substrates at a temperature of 380 ° C. For the preparation of the basic solutions, we used as precursor the tin chloride dissolved in methanol, and we used Bismuth as dopants.

To study the effect of molarity, annealing and doping on the structural, optical and electrical properties of our layers, we used the XRD technique for structural characterization, UV-Visible spectroscopy for optical characterization and the four-point method. for the measurement of electrical resistivity. The study of the structural properties by XRD of the different samples shows us that all the thin layers of undoped and doped SnO₂ crystallized under the tetragonal structure of rutile type. Measurements by UV-visible spectrophotometry have shown that the layers obtained are very transparent in the visible region, with a transmittance of the order of 55% to 90. The values of the gap vary from 3,215 to 3,302 eV. The study of the electrical properties shows that the resistivity is of the order 10⁻² ($\Omega.cm$).

Key words : SnO₂, thins films, spray pyrolysis, precursor, doping, XRD, UV-visible.