

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**Université Mohammed Seddik
BENYAHIA – Jijel**

**Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés**

Mémoire Présenté

Pour l'obtention du Diplôme de Master
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**Par :Hani Mezenner
Badis Nouicer**

Thème :

**Synthèse et caractérisation des couches minces SnO₂ dopées Sb
pour des Applications opto-électriques**

Soutenu le 21-07-2019

Le Jury composé de :

Mr. Nabil Mahamdioua	MCA	U. M.S.B.Jijel	Président
Mr. Fathi Chouikh	MCB	U. M.S.B.Jijel	Rapporteur
Mr. Sadek Boufligha	MAA	U. M.S.B.Jijel	Examineur

Année universitaire 2018 - 2019

Remerciements

Avant tous, nous tenons à remercier le Dieu et nos parents, tout puissant, pour le courage, la volonté et la force qui nous a donné tout au long de notre chemin.

*Nous tenons à remercier vivement notre promoteur **M^r.** **CHOUIKH FETHI** qui nous a proposé le thème de ce projet et qui nous a guidé la progression avec un soin constant.*

Nos vifs remerciement à tous les membres de jury de nous avoir honoré en acceptant de juger et évaluer ce modeste travail.

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Oxyde d'étain: Propriétés et applications	
I. Propriétés d'oxyde d'étain SnO ₂	3
I.1.1 Propriétés structurales	3
I.1.1 .1 Les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	4
I.1.2 Propriétés optiques	5
I.1.3 Propriétés électriques	6
I.2 Domaine d'application des couches minces de SnO ₂	9
I.2.1 Électrodes transparente conductrice.....	9
I.2.2 Les détecteurs à gaz.....	10
I.2.3 Applications photovoltaïques.....	11
I.2.4 Application photo-catalytique.....	11
Références.....	12

Chapitre 2 : Couche mince: croissance et élaboration

II.1 Les couches minces	15
II.1.1 Définition d'une couche mince.....	15
II.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	16
II.1.2.1 La nucléation.....	16
II.1.2.1.1 Définition.....	16
II.1.2.2 Coalescence.....	17
II.1.2.3 La croissance	17
II.1.3 Classification des modes de croissance.....	17
II.1.3.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber).....	18
II.1.3.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe).....	18
II.1.3.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov).....	18
II.2 Techniques de dépôt des couches minces.....	19
II.2.1 Méthodes physiques.....	20
II.2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	20
II.2.1.2 Evaporation sous vide.....	20
II.2.1.3 Pulvérisation cathodique	21
II.2.1.4 Ablation laser	22
II.2.2 Méthodes chimiques.....	23
II.2.2.1 Les différentes techniques de la CVD.....	23

II.2.2.2 Dépôt en phase liquide "CSD"	24
II.2.2.3 Méthode Sol–gel.....	24
II.2.2.4 Méthode Pyrolyse Spray.....	25
Références.....	27

Chapitre 3 : Techniques expérimentales

III.1 Elaboration des couches minces SnO ₂ pure et dopées Sb	29
III.1.1 La technique de dépôt.....	29
a. Spray pyrolyse.....	29
a.1 Spray ultrasonique.....	30
a.2 Spray électrostatique.....	30
a.3 Spray pneumatique.....	31
III.1.2 Montage expérimental utilisé (Spray pneumatique).....	31
III.1.2.1 Eléments du montage	32
III.1.3 Procédure de dépôt	33
III.1.3.1 Choix du substrat de dépôt.....	33
III.1.3.2 Préparation des substrats	33
III.1.3.3 Les solutions de départ	35
III.1.3.4 Les conditions expérimentales d'élaboration.....	37
III.1.3.5 Déposition des couches.....	37
III.2 Techniques de caractérisation	38
III.2.1 Caractérisation Structurale.....	38
III.2.1.1 La diffraction des rayons X.....	38
a. Exploitation des diffractogrammes.....	39
a.1 Taille des cristallites	40
a.2 Coefficient de texturation.....	40
III.2.2 Caractérisation optique.....	41
III.2.2.1 Spectroscopie UV-visible.....	41
III.2.2.2 Gap optique.....	42
III.2.3 Caractérisation électrique.....	43
III.2.3.1 La méthode des 4 pointes.....	43
III.2.4 Résumé sur la caractérisation des couches	45
III.2.5 Appareillage utilisé.....	45

Références.....	46
-----------------	----

.

Chapitre 4 : Résultats: Analyses et interprétations

IV.1 Propriétés structurales.....	48
IV.1.1 Texture	50
IV.1.2 Taille des cristallites	56
IV.2 Propriétés optiques	59
IV.2.1 Transmittance.....	59
IV.2.2 Gap optique.....	60
IV.3 Propriétés électriques	62
IV.3.1 Résistivité à température ambiante	62
Références.....	66

.

Conclusion général

Liste des figures

Figure I.1 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile).....	4
Figure I.2: Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO ₂	5
Figure I.3: Structure de bandes de SnO ₂ cristallin rutile d'après Robertson.....	7
Figure I.4 : Diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur.....	7
Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	10
Figure II.1 : Classification des modes de croissance	19
Figure II.2 : Organigramme pour les techniques de dépôt.....	20
Figure II.3 : Principe de l'évaporation thermique (sous vide).....	21
Figure II.4 : Schéma du principe de la pulvérisation.....	22
Figure II.5: Schéma de principe de l'ablation laser.....	23
Figure II.6 : Représentation schématisé d'appareillages de dépôt par dip- et spin coating.....	25
Figure II.7 : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse.....	26
Figure III.1: Montage expérimental utilisé (Spray pneumatique).....	32
Figure III.2 : Découpage des substrats par un stylo avec une pointe en diamant,(b) : bain d'éthanol, (c) : Bain de l'eau distillée.....	34
Figure III.3 : Les solutions préparées.....	36
Figure III.4: Dépôt des couches.....	37
Figure III.5: a) substrat nu, b) substrat + couches.....	38
Figure III.6 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	39
Figure III.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X	40
Figure III.8: Représentation schématisé du spectrophotomètre UV-Visible.....	42
Figure III.9: Spectre typique de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	42
Figure III.10 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.....	43
Figure III.11 Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	44
Figure IV.1 Les spectres de diffraction des films SnO ₂ non dopé et dopés l'antimoine(Sb).....	48
Figure IV.2 : Powder Diffraction File card n : 41445.....	49
Figure IV.3 : Pics SnO ₂ pur.....	51
Figure IV.5 : pics SnO ₂ 4% Sb.....	52
Figure IV.6 : pics SnO ₂ 6% Sb.....	53

Figure IV.7 : Pics SnO_2 8% Sb.....	54
Figure IV.8: Variation de TC(101) et TC(111) en fonction de la concentration du dopage	55
Figure IV.9: Détermination de la largeur a mi-hauteur.....	57
Figure IV.10 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration du dopage (Sb).....	57
Figure IV.11 : Variation de la densité des défauts en fonction de la concentration du dopage (Sb).....	58
Figure IV.12 : La variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde.....	59
Figure IV.13 : La transmittance en fonction de la longueur d'onde	60
Figure IV.14 : Première dérivée de la transmittance	61
Figure IV.15 : La variation de la première dérivée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	61
Figure IV.16 : La variation de la seconde dérivée de la transmittance en fonction de longueur d'onde.....	61
Figure IV.17 : La variation de la résistivité des films SnO_2 en fonction de la concentration de Sb.....	64

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les différentes structures de l'oxyde d'étain.....	4
Tableau I.2 Propriétés électriques principales d'un cristal de SnO ₂	6
Tableau I.3 : Variation de la résistivité de l'oxyde d'étain en fonction de son épaisseur	3
Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté.....	35
Tableau III. 2 : Propriétés physico-chimiques du Trichlorure d'antimoine.....	36
Tableau III.3 :Les conditions expérimentales d'élaboration.....	37
Tableau III.4 : Les paramètres déduits de chaque technique.....	45
Tableau III.5 : Les appareils de caractérisation utilisés.....	45
Tableau IV.1 : La variation de 2θ de plan (111) ASTM et Expérimentale en fonction de dopage.....	50
Tableau IV 2 : Intensité, I_{hkl} / I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO ₂ pur.....	50
Tableau IV 3 : Intensité, I_{hkl} / I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO ₂ dopé 2% Sb.....	51
Tableau IV. 4: Intensité, I_{hkl} / I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO ₂ dopé 4% Sb.....	52
Tableau IV.5 : Intensité, I_{hkl} / I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO ₂ dopé 6% Sb.....	53
Tableau IV.6: Intensité, I_{hkl} / I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO ₂ dopé 8% Sb.....	51
Tableau IV.7 : TC(110) et TC(111) pour tous les films SnO ₂ pur et dopés Sb.....	57
Tableau IV.8: Résistance carré (SnO ₂ pur)	62
Tableau IV.9 : Résistance carré (SnO ₂ : 2%).....	63
Tableau IV.10 : Résistance carré (SnO ₂ : 4%).....	63
Tableau IV.11 : Résistance carré (SnO ₂ : 6%).....	63
Tableau IV.12 : Résistance carrée (SnO ₂ : 8%).....	64

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

L'évolution des activités humaines au cours du vingtième siècle a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Une grande partie de cette énergie est produite en brûlant les combustibles fossiles. Cependant, les problèmes inhérents à l'utilisation de ces combustibles, tels que leur disponibilité en quantité limitée et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental et politique, forcent l'humanité à rechercher une nouvelle source d'énergie.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de la planète, est la photovoltaïque. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Elle est assurée via l'utilisation des matériaux semi-conducteurs, comme les oxydes transparents conducteurs (OTC). Ces matériaux révèlent une grande importance, du point de vue technologique, leur champ d'application étant très vaste; on les trouve dans des domaines diversifiés tels que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photothermique, la conversion photovoltaïque, etc...

Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes conducteurs transparents (OTC) les plus utilisés dans différentes applications, il connaît durant ces dernières décennies un intérêt particulier afin de le développer sous forme de couches minces en raison de leurs remarquables propriétés physiques.

Les couches minces de dioxyde d'étain peuvent être réalisées par différentes techniques telles que : La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, spray, Sol-Gel ...etc. Parmi ces différentes méthodes d'élaboration de couches minces notre choix s'est porté sur le procédé SPRAY, qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir.

Dans ce travail, nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couches minces de dioxyde d'étain dopées et non dopées à l'aide de la technique dite spray pyrolyse, puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches pour avoir l'effet du dopage par l'antimoine (Sb) sur les propriétés structurales, optiques et électriques. La présentation de notre travail comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés du dioxyde d'étain et de ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents modes de croissance des couches minces, ainsi que la présentation des méthodes physiques et chimiques d'élaboration des couches minces.

Le troisième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail ainsi qu'une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

Chapitre 1 : Le dioxyde d'étain : propriétés et applications

Le dioxyde d'étain (SnO_2) ou (oxyde stannique) se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale (qui est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir) elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens [1] . En 1849 , les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par Daubree et Deville [2] .

Le dioxyde d'étain, est un composé chimique de formule SnO_2 , qui possède des propriétés optiques, électriques et structurales remarquables.

I.1 Propriétés de l'oxyde d'étain SnO_2

I.1.1 Propriétés structurales

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile, son groupe d'espace est **P4/mmm**. La maille élémentaire est généralement (tétraogonal) quadratique ($a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm. Les positions des ions d'oxygène sont données par $(1 - u; 1 - u; 0)$, $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$ et $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$ avec $u = 0.31$. L'étain occupe les positions $(0; 0; 0)$ et $(1/2; 1/2; 1/2)$ [3] . Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée (figure I-1) .

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [4 ,5] la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation [6] 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 tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage [7].

Toutefois, il a été observé que sous des pressions assez élevées, l'oxyde d'étain peut se cristalliser dans différentes structures (voir le tableau I.1) , ces structures sont stables qu'à des pressions bien précises.

Pression (GPas)	Structure
Atmosphérique	Rutile
11.2	CaCl ₂
12	alpha-PbO ₂
> 21	Cubique Fluorine

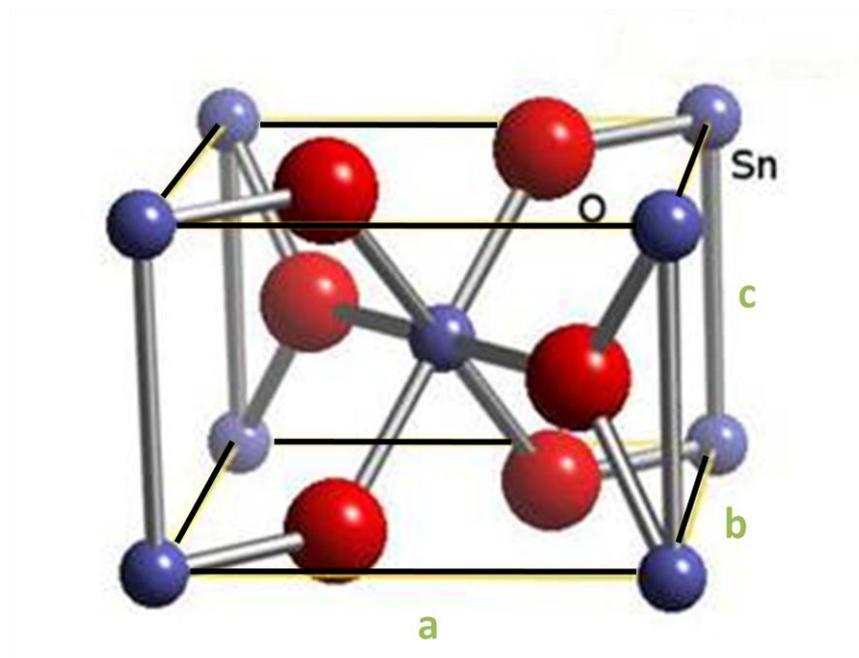


Figure I.1 : Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile) [9].

I.1.1.1 Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C [10]. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutile de SnO₂. Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevées (1473°C, 74 GPa) [10]. Récemment, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser déposition), à

basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [11]. En pulvérisant une cible de SnO₂ en phase rutile, par un laser excimer KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO₂ orthorhombique.

I.1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci, si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Le SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible, cette transmission diminue au-delà de 1200 nm (figure I.2). Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [12]. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

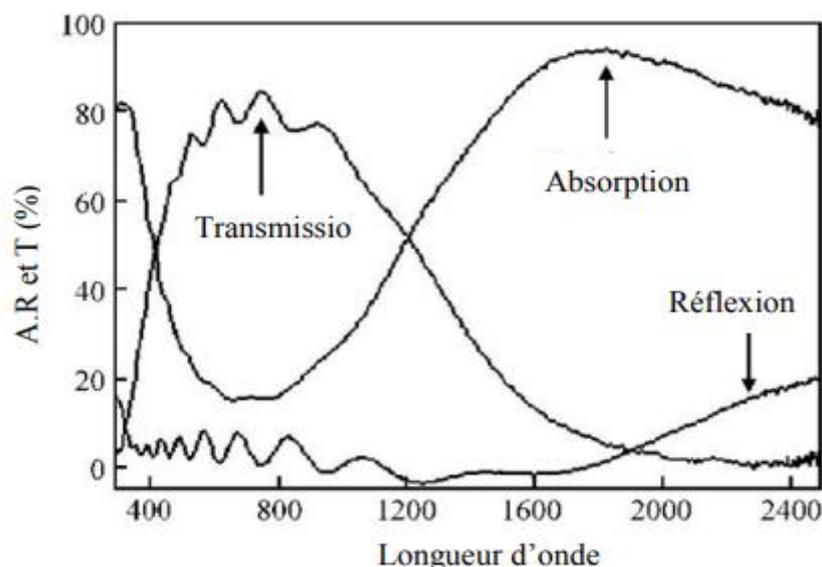


Figure I.2 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂ [13]

I.1.3 Propriétés électriques

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique, car ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, aussi bien la quantité de courant électrique susceptible de les traverser que la direction que peut prendre ce courant.

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de $E_g = [3,6 - 4,2 \text{ eV}]$ [14]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO₂ est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques.

Les propriétés électriques relevées dans la bibliographie sont très variables. Les caractérisations sont en général faites sur un cristal de SnO₂. Quelques ordres de grandeur pour les caractéristiques électriques principales sont donnés dans le (Tableau I.2), ces propriétés le classent dans les semi-conducteurs de type N.

Tableau I.2 : Propriétés électriques principales d'un cristal de SnO₂ [15]

Propriétés	Valeur
Bande interdite (eV)	En général 3.6
Mobilité de hall ($\mu\text{H en cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	Entre 1 et 300 à 300 °k
Concentration de porteurs ($n \text{ on at.cm}^{-3}$)	Entre 10^{16} et 10^{20}

La (figure I.3) montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct. Pour rappel, la notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est 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 \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont alignés suivant \vec{k} , 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 I.4). En revanche, lorsque ces extrema sont décalés, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

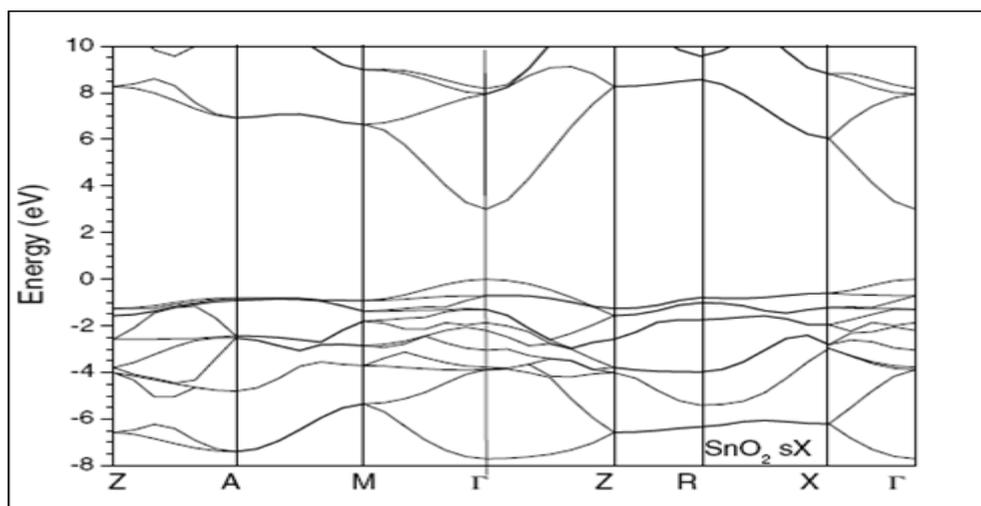


Figure I.3 : Structure de bandes de SnO_2 cristallin rutile d'après Robertson [16]

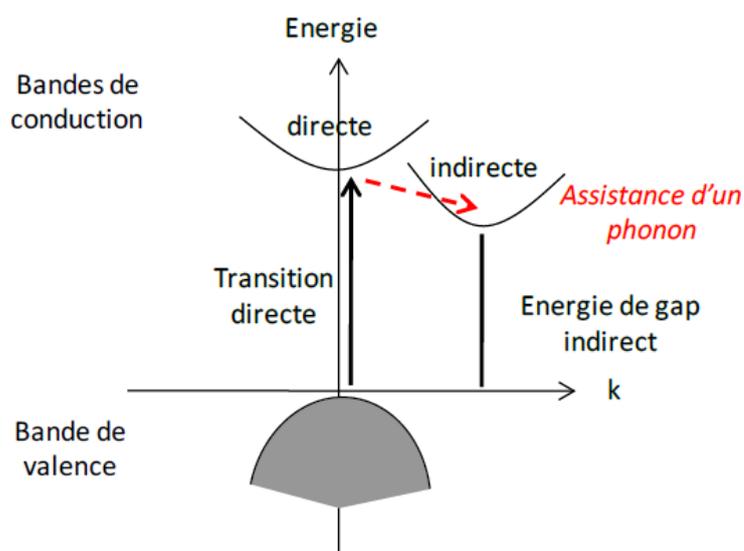


Figure I.4 : Diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur [17]

Le SnO_2 stœchiométrique se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de sa stœchiométrie, il devient semi-conducteur de type n. La déviation par rapport à la stœchiométrie de SnO_2 , principalement par l'introduction d'atomes d'étain en excès en position interstitielle, ou par la création des lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) est en partie responsable de l'amélioration de la conductivité électrique par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges dans les deux cas : déviation spontanée ou la déviation provoquée par une addition (dopage).

Dans le cas de films de SnO_2 , les espèces utilisées pour le dopage sont principalement Sb et F, mais également Fe, Nb, Co ou encore Zr. Les ions métalliques utilisés pour le dopage doivent être introduit avec une valence appropriée puisqu'ils remplacent les atomes d'étain, de valence IV. Le dopage par l'antimoine peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. Ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la matrice de SnO_2 avec les éléments généralement métalliques. Nous pouvons citer par exemple :

SnO_2 dopé Pd [18], SnO_2 dopé Fe [19], SnO_2 dopé Co [20], SnO_2 dopé Sb [21], SnO_2 dopé Nb [22], SnO_2 dopé F, [23] et SnO_2 dopé Zr [24].

La microstructure des films minces joue un rôle important sur les propriétés électriques et optiques d'un oxyde semi-conducteur poly cristallin : taille des grains, épaisseur, porosité, état de la surface, etc. Les grains formant les films sont séparés par ce qu'on appelle des joints de grains. Plus la taille des grains diminue et plus la taille de joints de grains dans le matériau augmente. Des barrières de potentiel s'établissent à l'interface entre les grains, et à la surface du film, entravant la circulation des électrons.

L'augmentation de la résistivité lorsque l'épaisseur du film diminue a été étudié théoriquement par Mayadas et Shatzkes [25]. Un autre modèle décrit l'effet de la densité de porteurs de charges sur la résistivité [26]. Ces études apportent un éclaircissement sur le lien entre épaisseur et résistivité d'un film. Deux phénomènes ressortent de ces travaux : le piégeage des porteurs libres dans des puits de potentiels engendrés par des joints de grains, et la diffusion de porteurs libres en surface. Le libre parcours moyen des porteurs de charges devient comparable à la taille des grains lorsque le film atteint une épaisseur de 10 à 20 nm. Matsui et al. ont étudié la conduction électrique de films de SnO_2 d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm [27]. Ils ont montré que la diffusion des porteurs de charge aux joints de grains était le principal facteur de diminution de la mobilité des électrons. En effet, la hauteur des barrières de potentiel qui se forment aux joints de grains est quatre fois plus importante dans les films très minces que dans les films plus épais. Dans ces films « épais » (>350 nm), la mobilité des électrons est plus largement influencée par une diffusion intra-granulaire.

Dans ce qui suit nous avons rapporté la variation de la résistivité de l'oxyde d'étain en fonction de son épaisseur (tableau I.3). Ce travail a été réalisé et publié par La ghaet al[28]

Tableau I.3 : Variation de la résistivité de l'oxyde d'étain en fonction de son épaisseur[28].

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

I.2 Domaine d'application des couches minces de SnO_2

Les propriétés de dioxyde d'étain démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.2.1 Électrodes transparentes conductrices

SnO_2 en couches minces est largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages intelligents ou toutes autres applications optoélectroniques.[29]

I.2.2 Les détecteurs à gaz

Le dioxyde d'étain est utilisé dans le domaine de contrôle de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente, en effet, des variations tout à fait remarquables de sa conductivité électronique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées à sa surface. Pour avoir de bonnes propriétés, une détection efficace et sélective de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène pouvant s'ioniser et produire des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrique en oxygène (SnO_{2-x}), ses propriétés de conduction provenant de l'existence de ces défauts qui agissent

comme donneurs ou accepteurs de charge (lacunes d'oxygène, impuretés,...) donc ces couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'adsorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

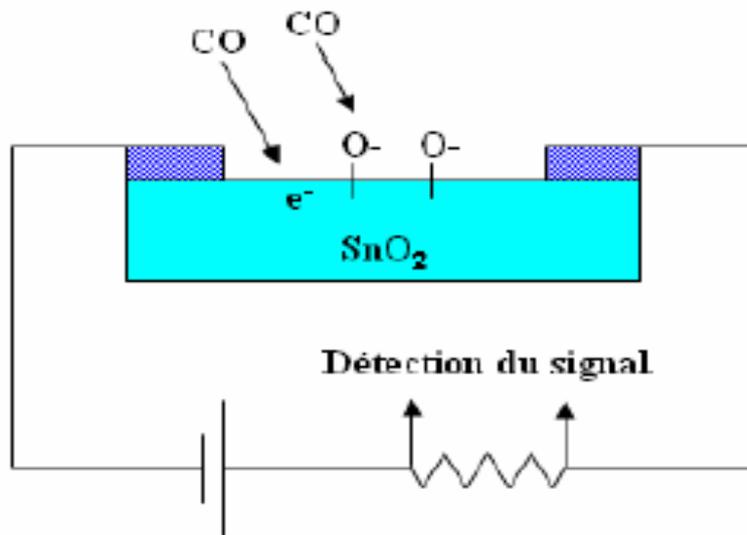


Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂. [30]

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la (figure I.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 [31].

I.2.3 Applications photovoltaïques

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur

électrique, le SnO₂ est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [32 ,33 ,34]. Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevées, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6eV. Dopé au fluor, le SnO₂ présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible. Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couches antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [35].

I.2.4 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 SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. 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. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (De NO_x). Teraoka et collrapportés par Boufaa Nassima [36], ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium déposé sur SnO₂ est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence d'O₂ à 180°C [36].

Références :

- [1]]Moholkar, A. V., et al. "Solvent-dependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology." *SolarEnergyMaterials and SolarCells* 92.11 (2008): 1439-1444.
- [2]H.SEFARDJELLA, thèse de doctorat, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [3] Naima, BEN MOUSSA RAHMANI, and B. E. L. G. A. C. E. M. Samiya. "Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces." (2017).

- [4] Arefi-Khonsari, F., Hellegouarc'h, F., Planade, R., &Amouroux, J. (1998). Deposition of transparent conductive tin oxide thin films by PACVD for sensor applications. MRS Online Proceedings Library Archive, 544.
- [5] Kissine, Vladimir V., Sergei A. Voroshilov, and Victor V. Sysoev. "Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by rf sputtering." *Sensors and ActuatorsB: Chemical* 55.1 (1999): 55-59.
- [6] Batzill, Matthias, and Ulrike Diebold. "The surface and materials science of tin oxide." *Progress in surface science*79.2-4 (2005): 47-154.
- [7] Sánchez-García, Mario A., et al. "Characteristics of SnO₂: F thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: effect of water content in solution and substrate temperature." *Materials Sciences and Applications* 3.10 (2012): 690.
- [8]Hamd, Wael. Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂. Diss. Limoges, 2009.
- [9] Mohamed, M. E. L. O. U. K. I. (2012). Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel (Doctoral dissertation, USTO MB).
- [10] Shieh, S., Kubo, A., Duffy, T., Prakapenka, V., &Shen, G. (2006). High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. *Physical Review B* , 73 (014105), pp. 1-7.
- [11] Chen, Z., Lai, J., &Shek, C. (2006). Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin film. *Applied Physics Letters* , 89 (231902), pp. 1-3.
- [12] Boubrik, Nacer. Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [13] Rahal, A., Benramache, S., &Benhaoua, B. (2013). The effect of the film thickness and doping content of SnO₂: F thin films prepared by the ultrasonic spray method. *Journal of Semiconductors*, 34(9), 093003.
- [14] Rahal, Achour. "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires." UNIVERSITE D'ELOUED (2013).
- [15] Tropis, C. (2009). Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂ (Doctoral dissertation).
- [16] Robertson, J. "Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂." *Journal of PhysicsC: Solid State Physics*12.22 (1979): 4767.

- [17] Jubault, Marie. Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.
- [18] Zhang, S., Yin, C., Yang, L., Zhang, Z., & Han, Z. (2019). Investigation of the H₂ sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO₂ thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, 399-406.
- [19] Othmen, W. B. H., Hamed, Z. B., Sieber, B., Addad, A., Elhouichet, H., & Boukherroub, R. (2018). Structural and optical characterization of p-type highly Fe-doped SnO₂ thin films and tunneling transport on SnO₂: Fe/p-Si heterojunction. *Applied Surface Science*, 434, 879-890.
- [20] Zhang, Z., Yin, C., Yang, L., Jiang, J., & Guo, Y. (2019). Optimizing the gas sensing characteristics of Co-doped SnO₂ thin film based hydrogen sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 819-825.
- [21] Ammari, Abdelkader, M. Trari, and N. Zebbar. "Transport properties in Sb-doped SnO₂ thin films: effect of UV illumination and temperature dependence." *Materials Science in Semiconductor Processing* 89 (2019): 97-104.
- [22] Ammari, A., Trari, M., & Zebbar, N. (2019). Transport properties in Sb-doped SnO₂ thin films: effect of UV illumination and temperature dependence. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 97-104.
- [23] Chandel, T., Thakur, V., Dwivedi, S. K., Zaman, M. B., & Rajaram, P. (2018, May). Structural, morphological and optical studies of F doped SnO₂ thin films. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1, p. 100005). AIP Publishing.
- [24] Zhang, X., Liu, X., Ning, H., Yuan, W., Deng, Y., Zhang, X., ... & Peng, J. (2018). Characterization studies of the structure and properties of Zr-doped SnO₂ thin films by spin-coating technique. *Superlattices and Microstructures*, 123, 330-337.
- [25] Mayadas, A. F., & Shatzkes, M. (1970). Electrical-resistivity model for polycrystalline films : the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical Review B*, 1, pp. 1382- 1389.
- [26] Marom, H., Ritterband, M., & Eizenberg, M. (2006). The contribution of grain boundary scattering versus surface scattering to the resistivity of thin polycrystalline films. *Thin Solid Films*, 510(1-2), 62-67.
- [27] Matsui, Y., & Yamamoto, Y. (2009). Electrical conduction in 10-20 nm thick polycrystalline tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 517, pp. 2953-2958.

- [28] Lagha-Menouer, K. "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD." Doctorat en Electronique. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).
- [29] Naima, BEN MOUSSA RAHMANI, and B. E. L. G. A. C. E. M. Samiya. "Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces." (2017).
- [30] GATTAL, Somia. "Synthèse et étude des propriétés physiques."
- [31] Garnier, J. (2009). *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques* (Doctoral dissertation, Paris, ENSAM).
- [32] Min, Bong-Ki, and Soon-Don Choi. "SnO₂ thin film gas sensor fabricated by ion beam deposition." *Sensors and Actuators B: Chemical* 98.2-3 (2004): 239-246.
- [33] Seo, K. D., You, B. S., Choi, I. T., Ju, M. J., You, M., Kang, H. S., & Kim, H. K. (2013). Dual-channel anchorable organic dye with triphenylamine-based core bridge unit for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 99(3), 599-606.
- [34] Hatem, D., F. Nemmar, and M. S. Belkaid. "Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité." *Revue des Energies Renouvelables* 12.1 (2009): 77-86.
- [35] Tala-Ighil, R., Boumaour, M., Melhani, K., Amar, F. A., & Iratni, A. (2008). Contribution à la réduction de la réflectivité par texturisation acide du silicium multi cristallin et dépôt d'une couche d'oxyde d'étain non dopé. *Revue des Energies Renouvelables*, 11(2), 277-280.
- [36] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2012

Chapitre II : Couche mince: croissance et élaboration

Les objectifs technologiques actuels convergent vers la miniaturisation, pour deux raisons principales, la première est de diminuer l'encombrement des appareils et la seconde est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets. En effet, lorsque on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes dans différents domaines, exige une tendance générale des recherches vers le développement de la technologie des couches minces, ces dernières présentent un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons des notions fondamentales sur les matériaux en couches minces, avec une description succincte des modes et des processus de croissance. De plus, nous parlerons sur les différentes techniques d'élaboration des films minces.

II.1 Les couches minces

II.1.1 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du micromètre, ce qui confère à la couche la quasi bi-dimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[2].

Quelle que soit la procédure employée pour son dépôt, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle croît, que l'on appelle substrat. Comme celui possède propres caractéristiques physico-chimiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat et la méthode de dépôt. Ainsi une couche mince d'un même matériau, pour une même épaisseur, pourra avoir des propriétés

physiques sensiblement différentes selon qu'elle a été déposée sur un substrat, isolant et amorphe (verre), ou sur un substrat monocristallin (SrTiO₃, MgO...) [3].

II.1.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

Les procédés de déposition des couches minces contiennent plusieurs étapes successives qui varient en fonction de la technique et les conditions de dépôt. L'état du film déposé est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat :

- La rugosité, niveau de contamination et le degré de liaison chimique avec le matériau à déposer,
- La réactivité du matériau arrivant sur cette surface « sticking coefficient »,
- La température de dépôt fournie au substrat.

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation). La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Quand la source de la matière est liquide ou gaz son transport sera plus facile car le matériau est plus versatile.

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les espèces à déposer provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transport. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminée par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

La phase de la déposition du film sur la surface du substrat passe par les étapes de nucléation, de coalescence et de la croissance.

II.1.2.1 La nucléation

II.1.2.1.1 Définition

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrats de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces

espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

II.1.2.2 Coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

II.1.2.3 La croissance :

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

II.1.3 Classification des modes de croissance

La croissance du dépôt commence une fois les phases de nucléation et de la coalescence terminées. Selon les énergies d'interactions entre les atomes du substrat et

des atomes de la couche à déposer (adatoms), trois modes de croissance peuvent éventuellement se produire.[4 , 5] :

II.1.3.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure II.1 (a)). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

II.1.3.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure II.1 (b)) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche

II.1.3.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots(figure II.1 (c)) .

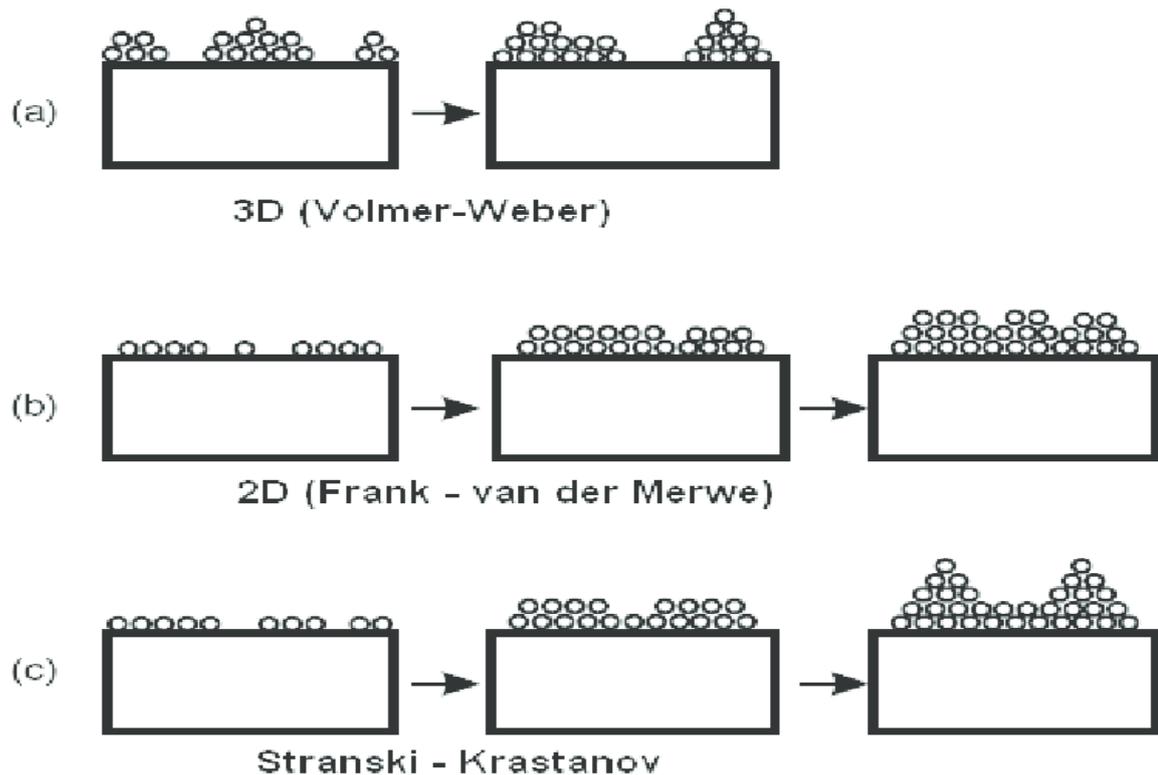


Figure II.1 : Classification des modes de croissance .[6]

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

Il existe une grande variété de techniques de synthèse des matériaux en couches minces, cela est dû principalement à la diversité des applications de ces matériaux. Ils peuvent être obtenus en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (voir l'organigramme présenté dans la figure II.2).

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs : l'application envisagée, les propriétés désirées, le coût de la technique, la vitesse de dépôt exigée, les limites imposées par le substrat, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future.

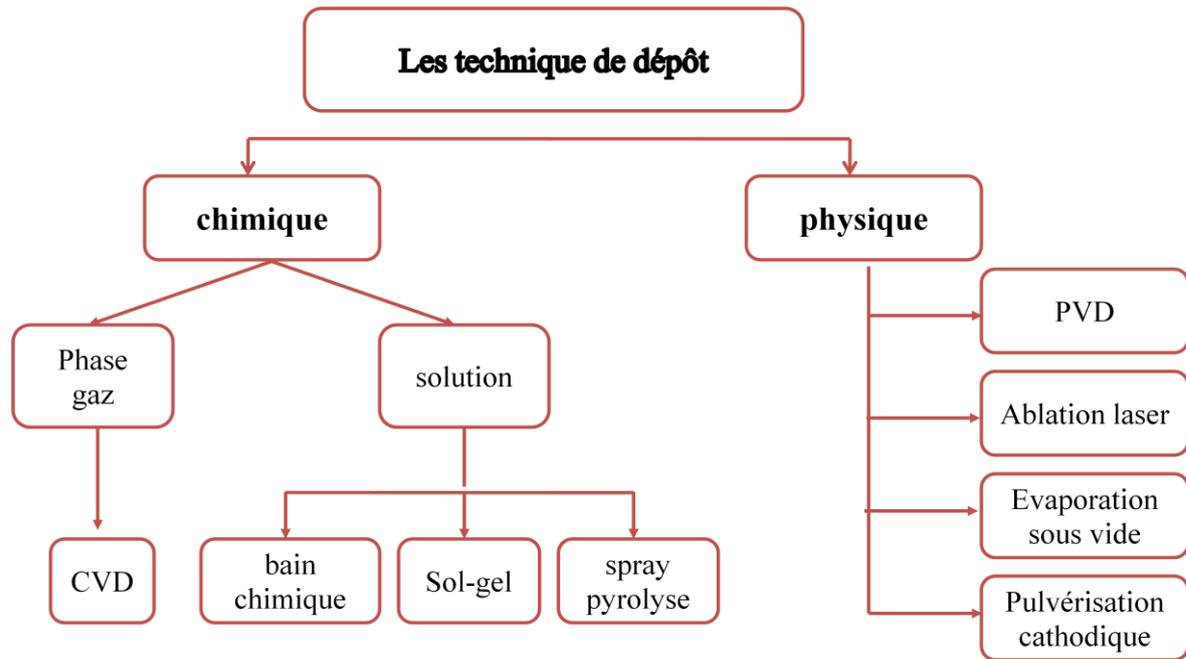


Figure II.2 : Organigramme pour les techniques de dépôt

II.2.1 Méthodes physiques

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il ya deux procédés principaux:

II.2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le principe de la PVD (*Physical Vapour Deposition*) est de pulvériser une cible solide à l'aide d'un flux d'ions. Ceux-ci peuvent être générés par un canon à ions ou par un plasma nécessitant une tension négative sur la cible (qui est alors la cathode) et une pression réduite. Les particules éjectées forment une vapeur qui vient se condenser en formant un dépôt sur un substrat placé en face de la cible.[7] [8]

II.2.1.2 Evaporation sous vide

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.3). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [9].

Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [9].

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.

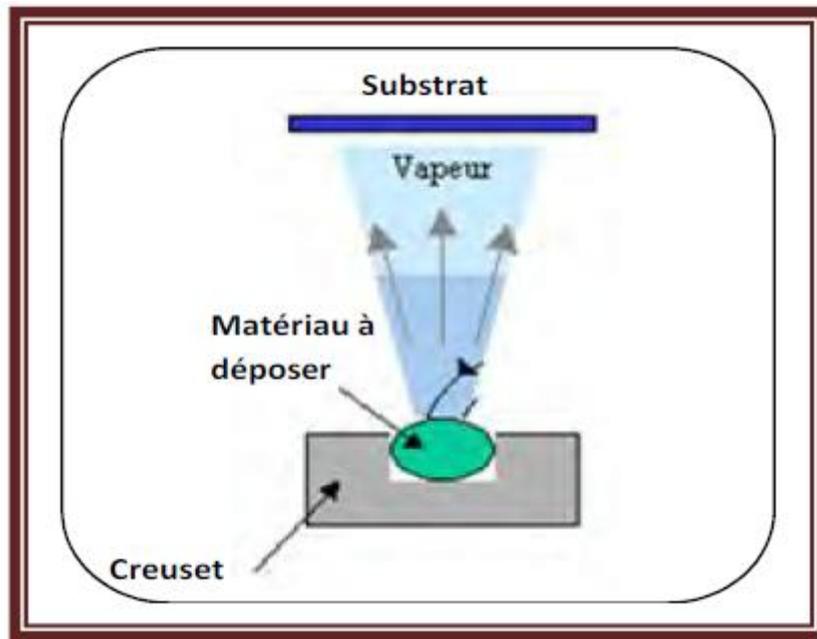


Figure II.3 : Principe de l'évaporation thermique (sous vide).[10]

II.2.1.3 Pulvérisation cathodique

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, obtenu grâce à une décharge électrique dans le gaz d'argon à une faible pression. Ce plasma est visible par l'émission des photons dûs à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar^+ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposée sur un substrat placé au dessous de la cible et forme ainsi la couche (figure II.4) [11].

La pulvérisation est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour le dépôt des couches minces utilisées dans les processus des circuits intégrés.

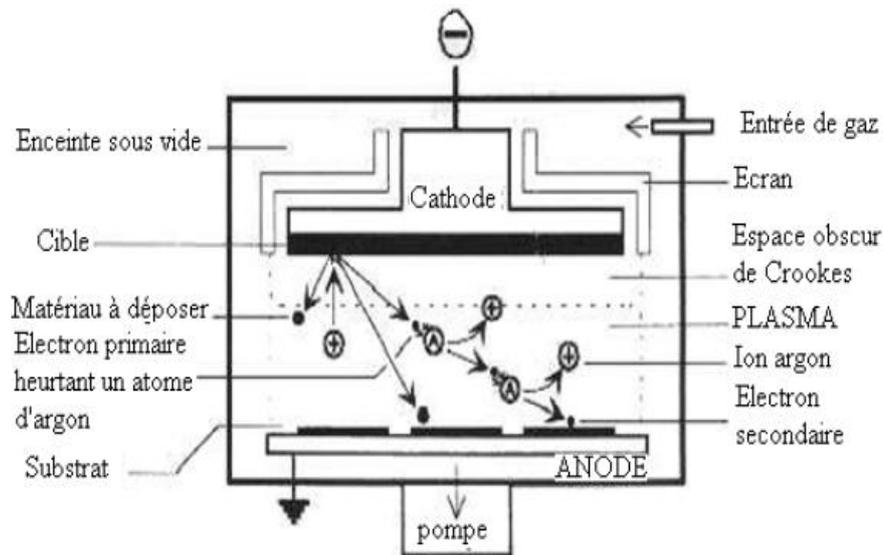


Figure II.4 : Schéma du principe de la pulvérisation [12].

II.2.1.4 Ablation laser

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Deposition), consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive, dans une enceinte à vide ou le faisceau est partiellement absorbé à partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible ou les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à la surface. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages comme la simplicité de mise en œuvre, le contrôle de la vitesse de croissance des films, un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes tel que les oxydes. Les principaux inconvénients de cette technique sont [13] :

- L'éjection de gouttelette macroscopique depuis la cible se retrouvant à la surface du film en croissance nuisant à son état de surface.
- Des problèmes d'uniformité en épaisseur

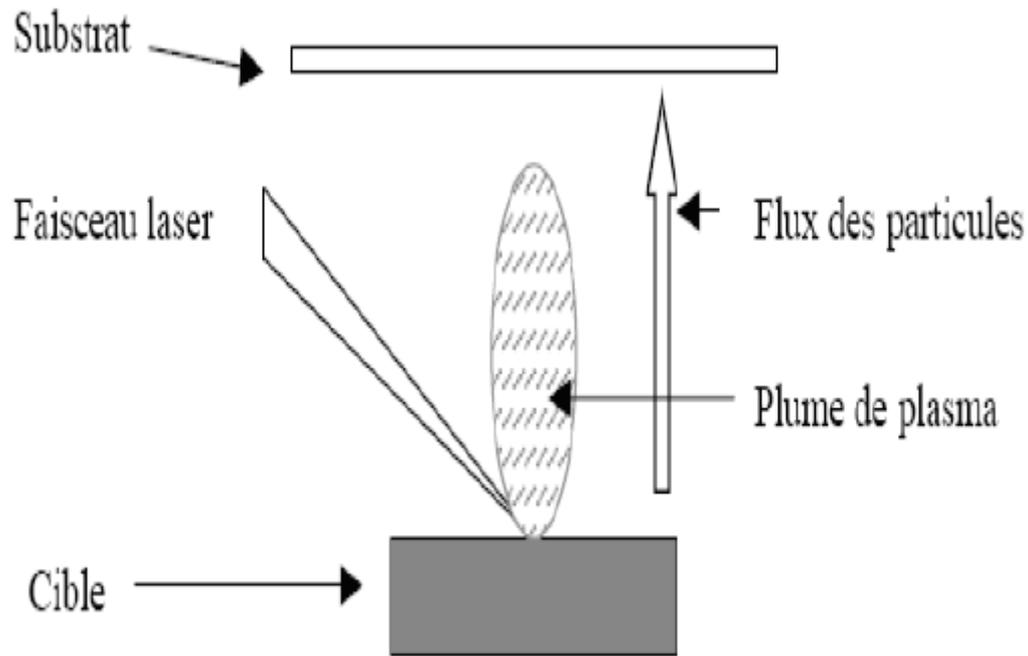


Figure II.5: Schéma de principe de l'ablation laser [13]

II.2.2 Méthodes chimiques

Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important dont ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution (Spray, sol gel, l'électrochimie et le bain chimique) et les dépôts en phase vapeur (CVD)

II.2.2.1 Les différentes techniques de la CVD

Les techniques de synthèse CVD les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition des composés organométalliques (MO-CVD) : les précurseurs métallo-organiques sont des composants pour lesquels un atome d'un élément (Zn, Al, Ga, Si, As, ...) est lié à un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupe hydrocarbure organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée, c'est-à-dire inférieure à 500°C.
- Le dépôt à basse pression LP-CVD "Low-Pressure Chemical Vapor Deposition". [14]

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD) [15].
- La photo- CVD [16],
- La CVD par électrophorèse [17].

II.2.2.2 Dépôt en phase liquide "CSD"

Le dépôt en phase liquide CSD (Chemical Solution Deposition) est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions d'élaboration. Suivant les caractéristiques du substrat telle que sa géométrie, on peut citer deux manières de dépôt des couches minces en solution: dépôt à la tournette "spin-coating" outrepasse-tirage "dip-coating" (Spray pyrolyse "pulvérisation hydrolyse").

II.2.2.3 Méthode Sol-gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [18]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

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

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [19,20], l'électronique [21], et les biomatériaux [22]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [23].

Aussi cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

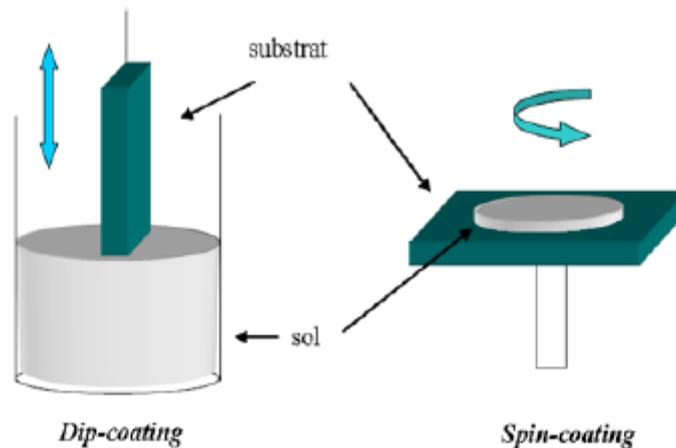


Figure II.6 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spincoating[24]

II.2.2.4 Méthode Pyrolyse Spray

Cette technique consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composés. L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt de la méthode spray est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt.

La (figure II.7) propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre $(375^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C})\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SnCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$ à 400°C [25].

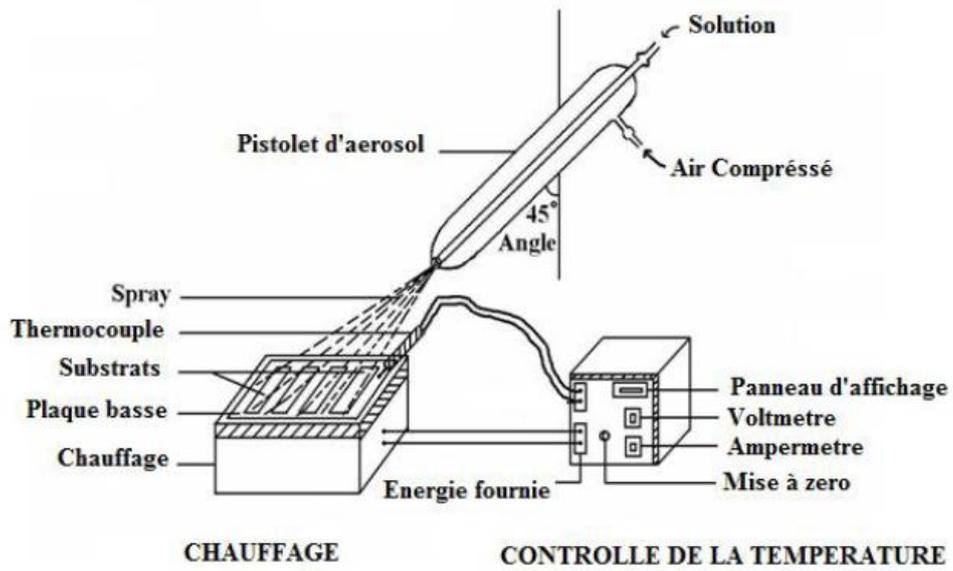


Figure II.7 : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [25]

Références

- [1] Baghriche, L. (2006). Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique.
- [2] Daranféd, O. Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique.
- [3] Ahmed ZIANI, thèse de doctorat, université de RENNES ,2009
- [4] R. Kern, G. Le Lay et J.J. Metois, Current topics in Materials Science, Vol 3, Ed. Kaldise Amsterdam, North-Holand, (1979), 139.
- [5] Venables, J. A., & Spiller, G. D. T. (1983). Nucleation and growth of thin films. In Surface Mobilities on Solid Materials (pp. 341-404). Springer, Boston, MA.
- [6] Prahoveanu, C. (2015). Mg₂Si, Mg₂(Si, Sn) et barrières de diffusion déposées en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde pour des applications thermoélectriques pour l'automobile (Doctoral dissertation, Grenoble Alpes).
- [7] Tomasella, E., Spinelle, L., Bousquet, A., Rebib, F., Dubois, M., Eypert, C., ... & Sauvage, T. (2009). Structural and optical investigations of silicon carbon nitride thin films deposited by magnetron sputtering. Plasma Processes and Polymers, 6(S1), S11-S16.
- [8] Xiao, X. C., Li, Y. W., Song, L. X., Peng, X. F., & Hu, X. F. (2000). Structural analysis and microstructural observation of SiC_xN_y films prepared by reactive sputtering of SiC in N₂ and Ar. Applied surface science, 156(1-4), 155-160.
- [9] Khechba, M. (2008). Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier.
- [10] Khechba, M. (2008). Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier.
- [11] Richardt, A., Durand, A. M., & Curien, H. (1995). La pratique du vide et des dépôts de couches minces. Editions in fine.
- [12] Hao, X., Ma, J., Zhang, D., Yang, Y., Xu, X., Chen, F., & Ma, H. (2002). Electrical and optical properties of SnO₂: Sb films prepared on polyimide substrate by rf bias sputtering. Applied surface science, 189(1-2), 157-161.
- [13] Aubreton, P. (2005). Simulation par la méthode de Monte Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration de films réalisés par co-évaporation par faisceaux d'électrons (Doctoral dissertation, Limoges).
- [14] Ye, Jiandong, et al. "The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD." Journal of Crystal Growth 243.1 (2002): 151-156.

- [15] Lu, Jianguo, et al. "Synthesis and properties of ZnO films with (1 0 0) orientation by SS-CVD." *Applied Surface Science* 207.1-4 (2003): 295-299.
- [16] Baik, Seung Jae, et al. "Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment." *Applied physics letters* 70.26 (1997): 3516-3518.
- [17] Wang, Y. C., Ing-Chi Leu, and Min-Hsiung Hon. "Dielectric property and structure of anodic alumina template and their effects on the electrophoretic deposition characteristics of ZnO nanowire arrays." *Journal of applied physics* 95.3 (2004): 1444-1449.
- [18] Daoudi, Kais. ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux. Diss. 2003.
- [19] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup, Des hybridsorganominéraux pour l'optique, *Images de la Physique*, (1998), p.44-51.
- [20] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, Novel photorefractive sol-gel materials, *Optical Materials*, (1998), p.265-270.
- [21] Wolfe, Daniel B., et al. "Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing." *Applied Physics Letters* 80.12 (2002): 2222-2224.
- [22] Zhang, Jingzhong, et al. "Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor." *Analytica Chimica Acta* 388.1-2 (1999): 71-78.
- [23] Brinker, C. J., and G. W. Scherer. "Sol-gel Science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing Academic Press." New York (1990).
- [24] KACEL, Tawous. Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. Diss. Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2007.
- [25] Elangovan, E., and K. Ramamurthi. "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5.1 (2003): 45-54.

Chapitre III : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre 3 nous décrivons toutes les étapes expérimentales concernant l'élaboration et la caractérisation de nos couches. Dans la première partie nous portons un intérêt particulier à la déposition des couches minces par la méthode spray pneumatique « pulvérisation pneumatique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens primaires et non coûteux. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires.

Dans la deuxième partie nous donnons une description des diverses méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude. Il est nécessaire après la réalisation des dépôts d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence du dopage et de l'optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques.

III.1 Elaboration des couches minces SnO₂ pure et dopées Sb

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. La réalisation des dépôts sera détaillée par la suite.

III.1.1 La technique de dépôt

a. Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différentes formes : minces, épaisses, denses, poreuses et même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [1]. Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition) [2]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [3], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [4]. Selon le mode d'atomisation on distingue trois différentes voies de la méthode SPRAY :

a.1 Spray ultrasonique

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température définie. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- Possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- Très faible consommation d'énergie [5].

a.2 Spray électrostatique

La pulvérisation électrostatique est basée sur l'exploitation d'un champ électrostatique important (d'ordre de quelques KV) pour générer un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant du bec d'un gicleur (nozzle) pour aller vers un substrat. Dans ce cas la génération de spray peut être appliquée de deux façons différentes. La première est de générer des gouttes par l'utilisation d'un générateur ultrasonique puis, l'expédier électriquement avec l'application d'une différence de potentiel. Dans la seconde, la génération de l'aérosol se fait par l'application d'une différence de potentiel directement à une buse de pulvérisation, ce qui conduit à l'émission d'un cône de gouttelettes électriquement chargée. Dans ce cas, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué [6]. Sous

l'effet de la force électrique les espèces pulvérisées attirées par le substrat chauffé sont reliées à la masse [7].

Les avantages de ce mode d'atomisation sont :

- Équipement très simple et peu coûteux.
- Atmosphère ambiante
- Contrôle facile de la morphologie des couches déposées
- Composition de la couche identique à celle du précurseur en solution.
- Vitesse importante de déposition
- Large choix de précurseurs.

a.3 Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé ou un gaz inerte). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttelettes grâce à un débit de gaz important [8,9]. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus importantes comparées à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement à celles obtenues par le processus ultrasonique.

III.1.2 Montage expérimental utilisé (Spray pneumatique)

Le montage réalisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain est composé de: compresseur, atomiseur, tube de conduction, système de chauffage, thermocouple et comme le montre (la figure III.1) ci-dessous.

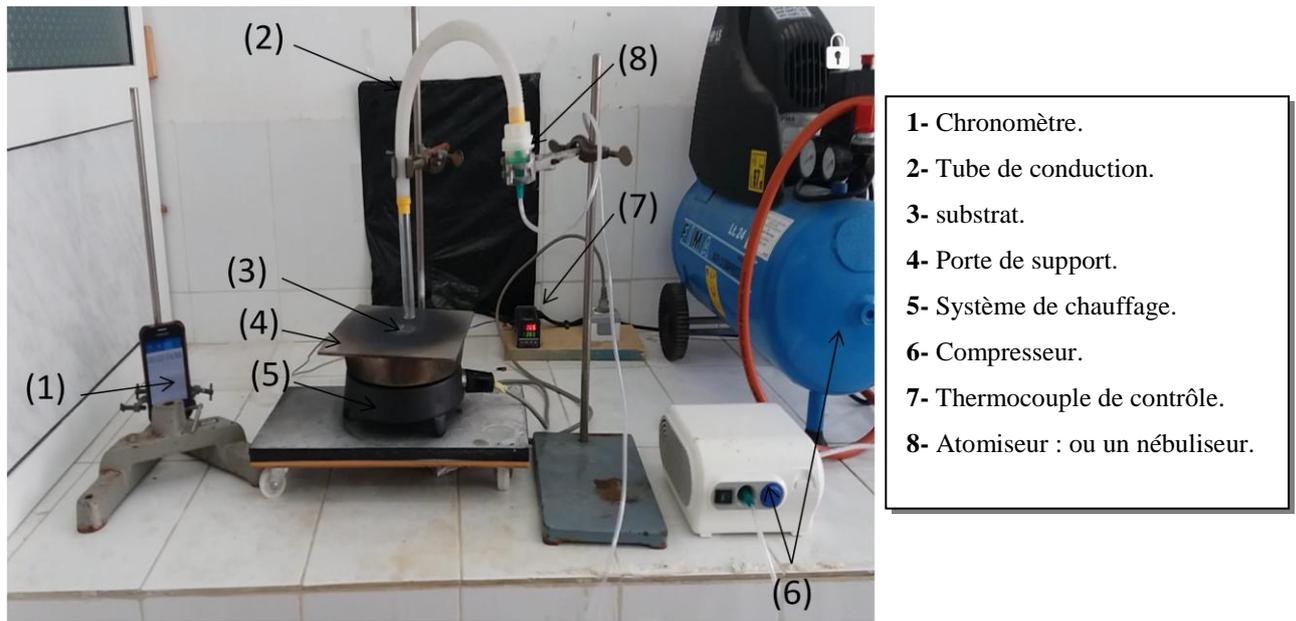


Figure III.1: Montage expérimental utilisé (Spray pneumatique)

III.1.2.1 Eléments du montage

- Chronomètre: ou une minuterie qui permet de mesurer la durée du dépôt.
- Tube de conduction: assure le transport des gouttelettes fines venues d'atomiseur jusqu'au voisinage du substrat.
- Substrat.
- Porte de support.
- Système de chauffage: permet d'atteindre la température de formation des couches d'oxyde.
- Compresseur: délivrer une force mécanique (pression).
- Thermocouple de contrôle: le contrôle de la température.
- Atomiseur ou un nébuliseur, qui, sous l'effet de la pression permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines .

Remarque

Les paramètres de dépôt comme la température du substrat, la nature et le flux du gaz injecté et sa pression, la qualité et la pureté de la solution, la pression totale de dépôt et la distance cible-substrat influent sur les propriétés des films déposés, donc la maîtrise des conditions d'élaboration est une étape préliminaire très importante.

III.1.3 Procédure de dépôt

Le processus expérimental général suivi pendant la préparation des échantillons SnO₂ et SnO₂ : Sb est le suivant :

- Choix et préparation du substrat
- Préparation des solutions
- Dépôt de la couche

III.1.3.1 Choix du substrat de dépôt

Le choix des substrats est une étape essentielle dans notre travail. Les couches de SnO₂ étudiées sont déposées sur un seul type de substrat. Ces substrats sont des lames de verre de surface carrée 2×2cm² et d'épaisseur égale à 1mm, ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [10] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.

III.1.3.2 Préparation des substrats

Pour obtenir un dépôt des couches minces de SnO₂ propres, il faut préalablement un nettoyage satisfaisant des substrats, car les caractéristiques des films (optiques, électriques. . .) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni autres. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence film-substrat. On peut établir un protocole de nettoyage comme suit :

- Découpage des substrats par un stylo à pointe diamant.

- Rinçage à l'eau distillée (10 min) et puis au méthanol (10 min) .
- Rinçage à l'eau distillée (10 min) .
- Séchage avec un papier optique.
- Stockage des substrats dans une boîte sur un papier hygiénique

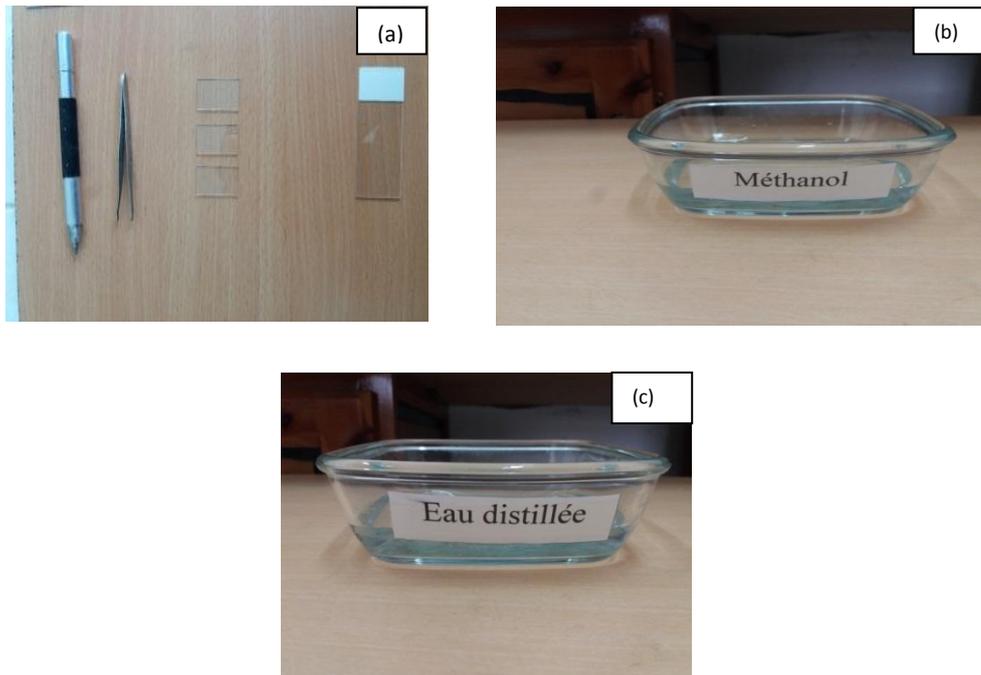


Figure III.2 (a) : Stylo diamanté, substrat de verre et pincette, (b) :bain de méthanol,(c) : bain de l'eau distillée

III.1.3.3 Les solutions de départ

❖ Préparation des solutions

La solution de SnO₂ non dopé est réalisée à partir du chlorure d'étain di hydraté (SnCl₂ 2H₂O) et le méthanol. En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas nous avons choisi le méthanol. Compte tenu du procédé d'élaboration, le solvant joue plusieurs rôles : solubilisation, obtention d'un alcoxyde, stabilité chimique, mouillage de la surface du substrat, influence sur la viscosité du film et sur la porosité en raison de sa forte volatilité lors du séchage et du recuit.

La solution de SnO₂ dopée a été préparée à partir du Cl₃Sb (Trichlorure d'antimoine) et du SnCl₂.2 H₂O (chlorure d'étain dihydraté) et le méthanol comme solvant.

Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de nos précurseurs :

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté [11]

Nom	chlorure d'étain di hydraté
apparence	solide cristallin blanc ; inodore
formule moléculaire	SnCl ₂ .2 H ₂ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	225.61
masse volumique (g.cm ⁻³)	2,71
Densité	2,71
pH	~2
point d'ébullition (°C)	652
point de fusion (°C)	38
solubilité (g.L ⁻¹)	1187 dans l'eau à 20 °C
pureté (%)	99

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du Trichlorure d'antimoine [12]

Nom	Trichlorure d'antimoine
apparence	Cristaux incolores et hygroscopiques, d'odeur âcre
Formule moléculaire	SbCl ₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	228.1
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.6
Densité	3.14
Point d'ébullition (°C)	652
Point de fusion (°C)	38
Solubilité (g. L ⁻¹)	100 dans l'eau à 25 °C
Pression de vapeur, Pa à 49°C	133

III.1.3.4 Les conditions expérimentales d'élaboration

Tableau III.3 : Les conditions expérimentales d'élaboration

SnO₂dopé (Sb) élaboré par spray Pneumatique avec l'air comme gaz pulvérisateur
<i>Echantillons : SnO₂ Pur et SnO₂ dopé Sb 2%, 4%, 6 % et 8 %.</i> <i>Molarité (M) : 0.3 M</i> <i>Température de dépôt (°C) : 365 °C</i> <i>Temps du dépôt (mn) : 7 mn</i> <i>Source d'Etain : (SnCl₂ 2H₂O)</i> <i>Source du dopant (Sb): (Cl₃Sb)</i> <i>Distance atomiseur – substrat (cm) : 1,2 cm</i>

III.1.3.5 Déposition des couches

Sur la figure III.4 nous avons présenté l'enchaînement détaillé des étapes de déposition des films minces SnO₂ par la méthode Spray pyrolyse pneumatique.

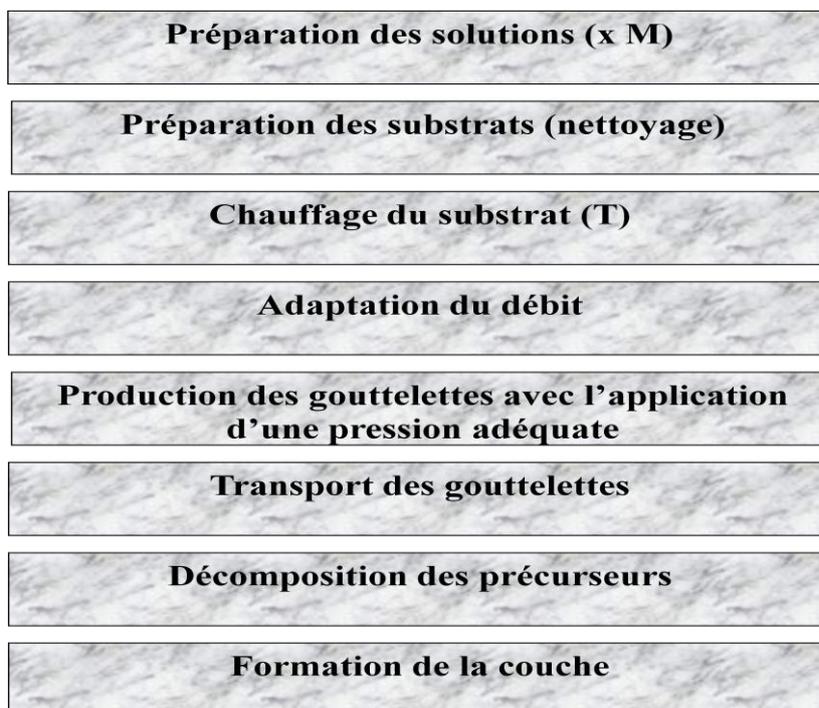
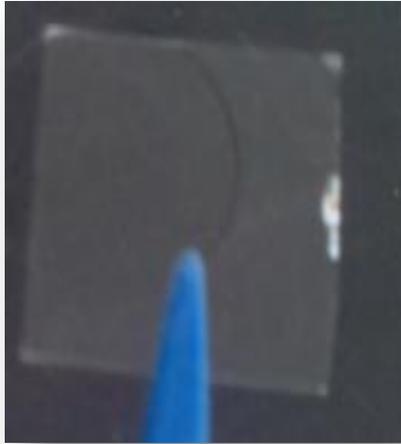


Figure III.4 : Étapes de déposition des couches

La figure suivante représente un substrat nu et l'autre avec couche :



(a)



(b)

Figure III.5: (a) Substrat nu, (b) substrat + couche.

III.2 Techniques de caractérisation

Les couches obtenues ont été caractérisées par trois méthodes différentes : la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible-NIR et la méthode des quatre pointes pour les mesures électriques.

III.2.1 Caractérisation Structurale

III.2.1.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x est une technique non destructive et incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés. Elle a été découverte en 1912 par Friedrich, knipping et Von Laue. La diffraction des rayons x fournit de précieuses informations sur le matériau étudié, commençant par son identification ,les constantes et la géométrie de sa maille, l'identification des phases secondaires ou parasites ,la texture et l'orientation préférentielle , la taille des cristallites et les contraintes résiduelles ...etc.

La diffraction est un phénomène de diffusion d'une onde lorsque la longueur d'onde et la taille de l'objet diffractant sont similaires. Il est donc possible de faire diffracter des ondes électromagnétiques par les plans cristallins d'un matériau à condition que la longueur d'onde soit de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond au domaine des rayons X. Une deuxième condition principale est donnée par la loi de Bragg [13] : pour qu'il y ait diffraction (interférences additives), il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde (figure III.6).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

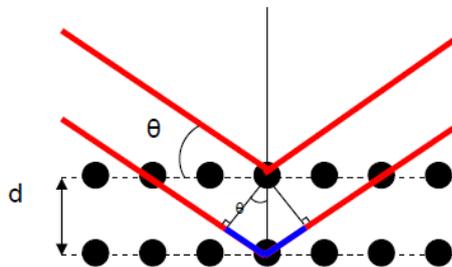


Figure III.6 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [14].

Le principe de la DRX consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à collecter par un détecteur approprié les rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace. L'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau est donnée sous forme d'un diagramme qui sera par la suite comparé aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) dont nous disposons. On procède après à l'identification de la phase et les calculs des paramètres cristallins.

a. Exploitation des diffractogrammes

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X, il est possible d'accéder par analyse des profils de raies de diffraction, à beaucoup de paramètres caractéristiques du matériau :

a.1 Taille des cristallites

La taille des cristallites est estimée par la méthode de Debye Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction [15] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$

D : désigne la taille des cristallites en Å .

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi- hauteur exprimée en radian.

et θ : la position du pic de diffraction considéré.

A noter que ce paramètre D peut être différent de celui obtenu à partir des images MEB ou AFM. On peut lier ça à la direction de mesure : la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure perpendiculaire alors que la taille des particules obtenue par MEB ou AFM reflète une mesure longitudinale [16].

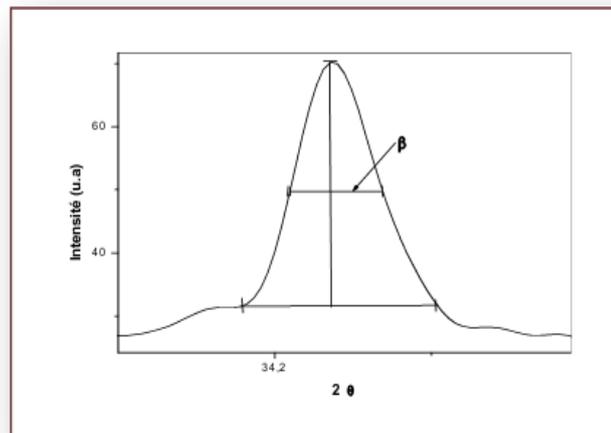


Figure III.7: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X .

a.2 Coefficient de texturation

La diffraction des rayons X permet également de déterminer les coefficients de texturation, dans nos calculs nous avons utilisé la relation suivante [17]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{0,hkl}}{\frac{1}{n} \sum_1^n I_{hkl}/I_{0,hkl}}$$

Avec :

- I_{hkl} est l'intensité du pic étudié pour un plan (hkl) donné ;
- $I_{0,hkl}$ est l'intensité du pic du composé de référence stocké dans la base de données;
- n est le nombre de réflexions considéré pour l'analyse du spectre

Si la couche présente une orientation privilégiée dans l'orientation considérée, le coefficient de texturation sera plus grand que l'unité.

III.2.2 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde.

III.2.2.1 Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.8, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV visible et proche de l'infrarouge (370-2400nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [18,19].

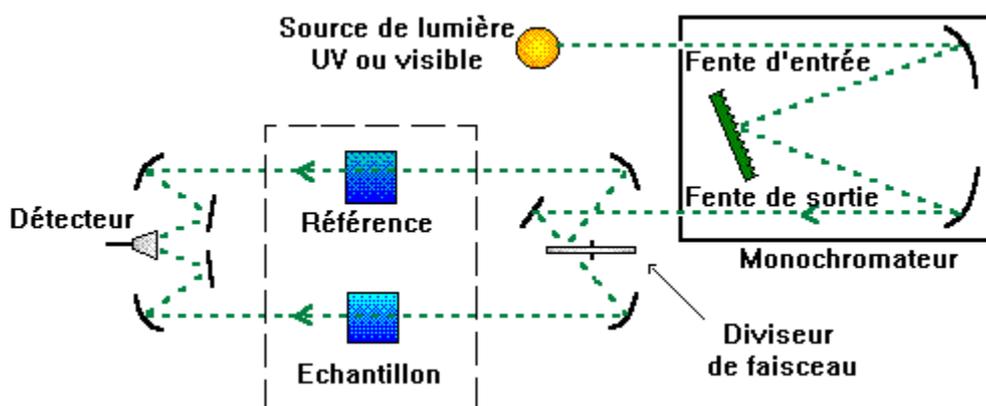


Figure III.8: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.[19]

Sur la (figure III.9) , nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film SnO_2 :

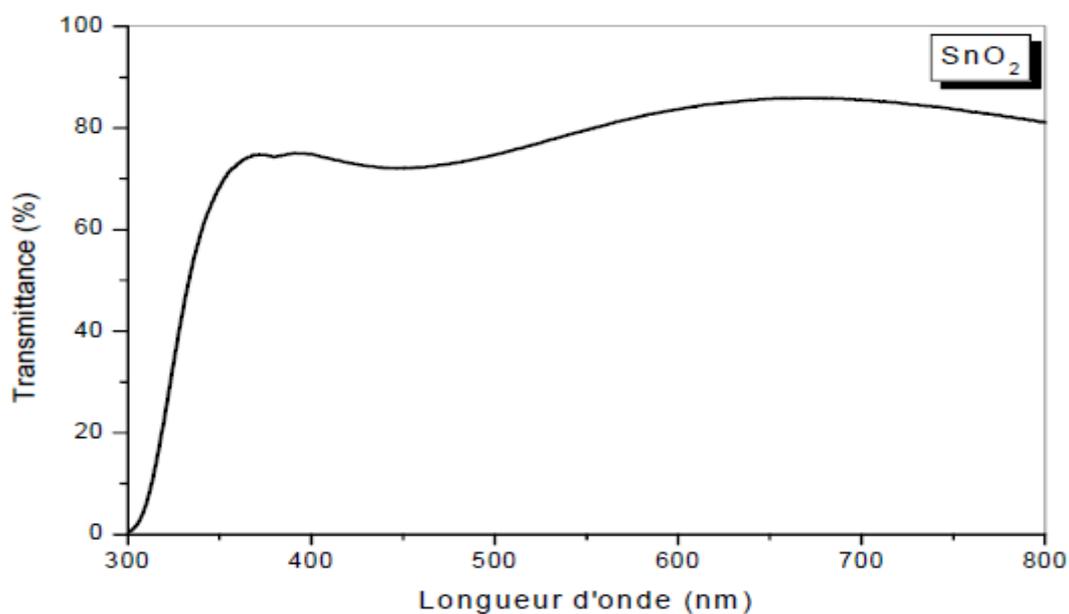


Figure III.9: Spectre typique de transmittance en fonction de la longueur d'onde [20]

III.2.2.2 Gap optique

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une

manière notable. Au cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de dérivée des courbes de transmittance. [21]

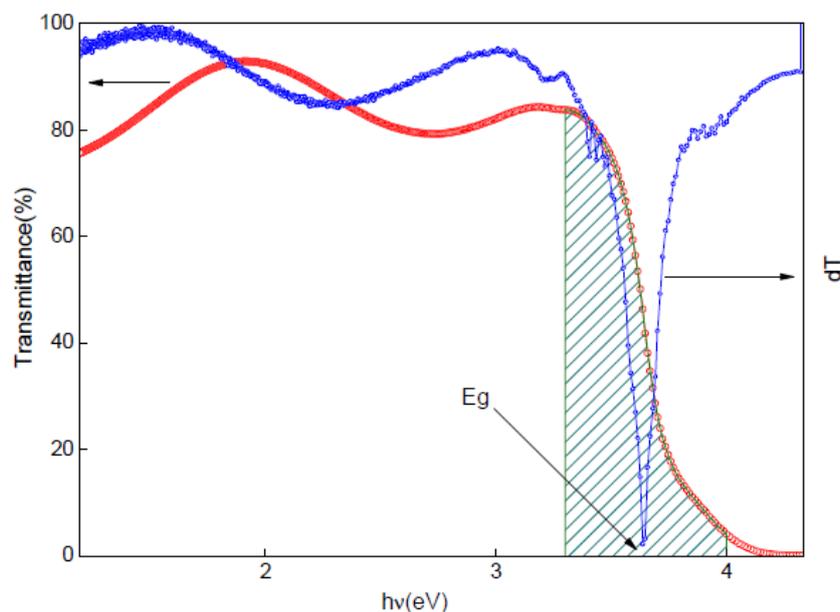


Figure III 10 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [21].

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique. Cette représentation permet de prévoir la qualité des couches et permet de remonter à certaines informations des couches (zone hachurée de la figure III.10).

Par contre, le tracé des courbes de la deuxième dérivée des courbes de transmittance nous permet d'extraire avec exactitude l'énergie du gap optique. [21]

III.2.3 Caractérisation électrique

III.2.3.1 La méthode des 4 pointes

La méthode des 4 pointes sert à déduire la résistivité à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition

de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [21].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure III.11). Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures, la tension U est mesurée aux bornes des deux points intérieurs. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d}$$

ρ : la résistivité de la couche et d l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2 / \pi)$.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) d = R_s \times d \times 4.54$$

$$\rho = 4.54 \times d \times R_s$$

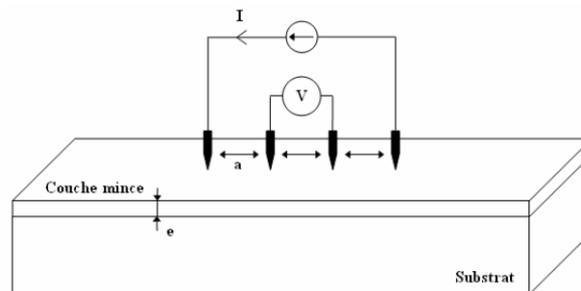


Figure III.11 : Schéma d'un dispositif quatre pointes

III.2.4 Résumé sur la caractérisation des couches

Un résumé général sur tout ce qu'on a fait comme caractérisation pour tous les films SnO₂ pur et dopés ainsi que les paramètres déduits après exploitation des résultats bruts sont présentés respectivement sur les tableaux III.4

Tableau III.4: Les paramètres déduits de chaque technique

Technique de caractérisation	Paramètres déduits après exploitation		
DRX	Coefficients de texture	Taille des cristallites	Les diffractogrammes
UV-Vis	Transmittance et gap optique		
électrique	Résistivité		

III.2.5 Appareillage utilisés

Le tableau au-dessous présente les différents instruments utilisés dans la caractérisation de nos films.

Tableau III.5 : Les appareils de caractérisation utilisés

Technique de caractérisation	Dispositifs de caractérisation utilisés
DRX	Shimadzu XRD 6000, Bragg Brentano (Θ - 2Θ), ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$)
UV-Vis	UV-3101 PC -Shimadzu, (double faisceaux)
électrique	Banc de mesure Veeco

Références :

- [1] Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés. Dunod.
- [2] Leschkies, K. S., Divakar, R., Basu, J., Enache-Pommer, E., Boercker, J. E., Carter, C. B., ... & Aydil, E. S. (2007). Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices. *Nano letters*, 7(6), 1793-1798.
- [3] Vaufrey, D. (2003). Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques (Doctoral dissertation, Ecully, Ecole centrale de Lyon).
- [4] Mazon, C., Muci, J., Sa-Neto, A., Ortiz-Conde, A., & Garcia, F. J. (1991, October). Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: Effect of gas flow rate and solute concentration. In *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1991* (pp. 1156-1161). IEEE.
- [5] Mathieu, H. J., Bergmann, E., & Gras, R. (2003). *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie* (Vol. 4). PPUR presses polytechniques.
- [6] Avseenko, N. V., Morozova, T. Y., Ataulakhanov, F. I., & Morozov, V. N. (2001). Immobilization of proteins in immunochemical microarrays fabricated by electrospray deposition. *Analytical chemistry*, 73(24), 6047-6052.
- [7] Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), 7397-7407.
- [8] DERBALI, A. (2011). 'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [9] Abed, S. (2005). *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse*.
- [10] M. Maâche, *Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2005*.
- [11] Patnaik, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill, 2002.
- [12] https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1224&p_version=1&p_lang=fr

- [13] Wiedemann, Karl E., and Jalaiah Unnam. "A method of rapidly obtaining concentration- depth profiles from x- ray diffraction." *Journal of applied physics* 58.3 (1985): 1095-1101.
- [14].. Nouveau, Corinne. *Etude de revêtements durs (CRxNy) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations: applications à l'usinage du bois*. Diss. Paris, ENSAM, 2001.
- [15] Yıldırım, M. Ali, and Aytunç Ateş. "Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films." *Optics Communications* 283.7 (2010): 1370-1377.
- [16] Zhu, B. L., et al. "The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition." *Vacuum* 82.5 (2008): 495-500.
- [17] Dalchiele, E. A., et al. "Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si (1 0 0)." *Solar energy materials and solar cells* 70.3 (2001): 245-254.
- [18] Maâche, M. "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse." Université de Biskra (2005).
- [19] Huertas, Géraldine. *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium*. Diss. 2006.
- [20] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, *Progress in Surface Science* 79(2005)47154
- [21] Bouznit, Y., and A. Henni. "Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation." *Materials Chemistry and Physics* 233 (2019): 242-248.
- [22] Smits, F. M. "Measurement of sheet resistivities with the four- point probe." *Bell System Technical Journal* 37.3 (1958): 711-718.

Chapitre IV : Résultats : Analyses et interprétations

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces SnO_2 pure et dopées Sb élaborées par la méthode spray pyrolyse .

IV.1 Propriétés structurales :

Cette étude structurale a pour but de préciser la structure des couches, d'estimer la taille des cristallites et de discuter qualitativement l'état de contrainte pour chaque échantillon. Elle nous a permis en corede calculer le coefficient de texturation.

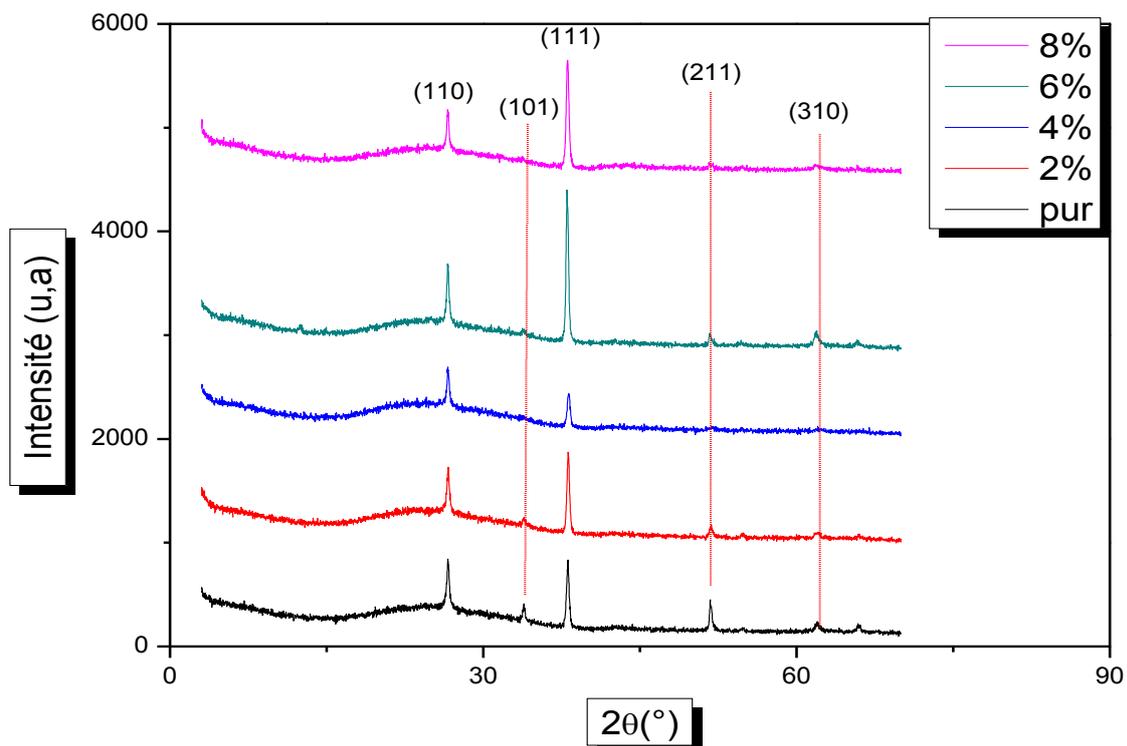


Figure IV.1 Les spectres de diffraction des films SnO_2 non dopé et dopés à l'antimoine(Sb)

Nous présentons sur la(figure IV.1) les spectres de diffraction des films SnO_2 non dopé et dopés à l'antimoine(Sb) .Comme on peut voir ,les spectres montrent l'existence de plusieurs pics de différentes intensités tels que (110), (111), (101), (310) et (211).ce qui montre que les toutes couches sont poly cristallines donc formée de cristallites de différentes orientations ,de même les pics sont de forme fine avec un degré de cristallinité élevé.

Pour une bonne analyse structurale et afin d'identifier les pics de diffraction, nous nous sommes basés sur la comparaison des diffractogrammes de nos films avec la table PDF Card no. 41-1445, cette fiche sera utilisée pour toute la suite de ce travail.

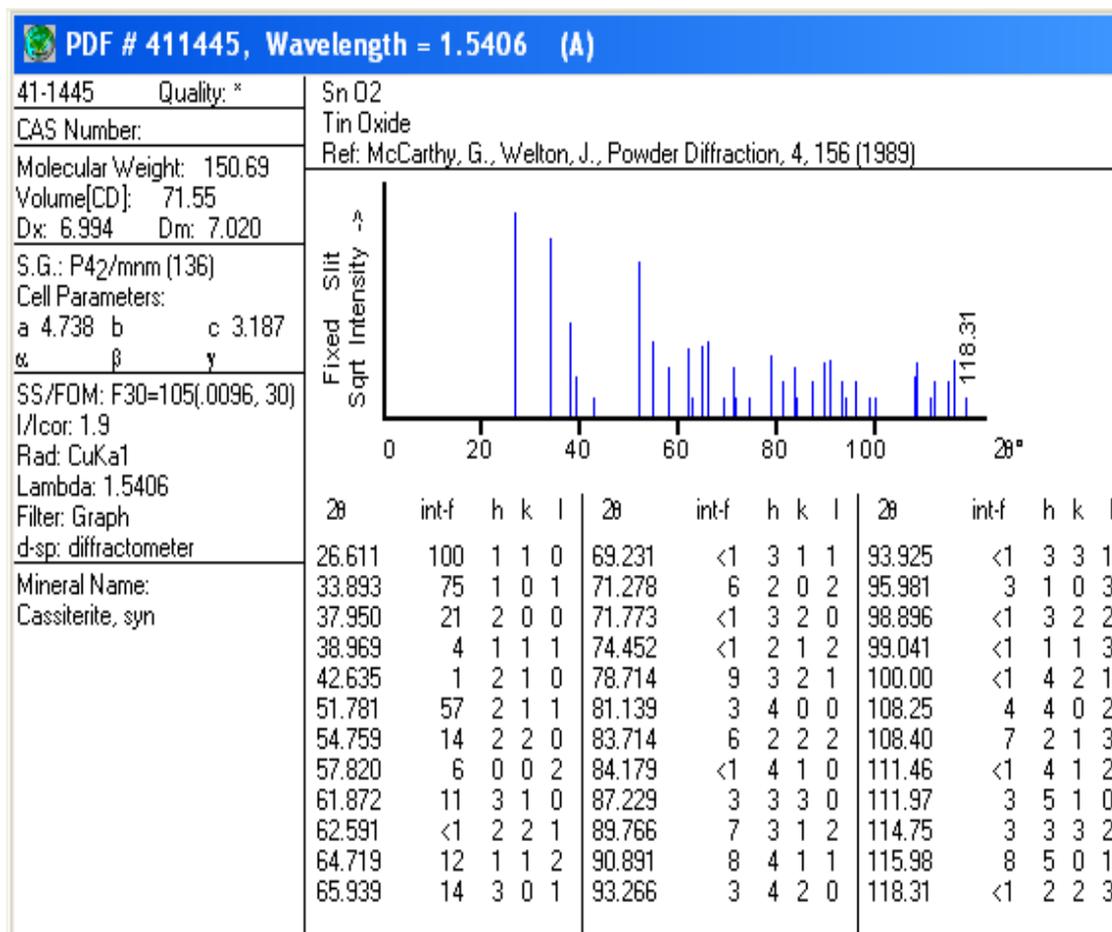


Figure IV.2 : Powder Diffraction File card n : 41 1445

On observe dans tous les films dopés et non dopé que seuls les pics liés à la structure cassitérite (Tétragonal) du composé SnO₂ sont présents. Aucun pic indiquant la co-existence d'Étain métallique ou des oxydes Sb₂O₃ et Sb₂O₅ même pour un taux de dopage de 8%. Ceci nous laisse dire que tout le Sn est oxydé et les ions Sb³⁺ et Sb⁵⁺ sont incorporés dans des positions substitutionnelles ou interstitielles dans la matrice SnO₂ ou encore sous forme d'agrégats dans les joints de grains à des quantités inférieures à la limite de détection du diffractomètre utilisé. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Chatelonet al sur des couches minces SnO₂ dopées indium élaborées par pulvérisation cathodique [1,2].

La bosse qui apparaît aux environs de l'angle 30°, dans les spectres de SnO₂ pur et des SnO₂:Sb reflète l'aspect amorphe du substrat [3].

Nous avons constaté que les deux films SnO₂ dopés 6% et 8% Sb sont fortement orientés préférentiellement selon le plan (111). Nous avons remarqué que l'augmentation de la teneur en Sb conduit à un changement d'orientation dans la structure SnO₂. En effet, un type mixte

de croissance des grains a été observé à 4 %, dont les raies (110) et (111) sont presque au même niveau d'intensité.

Tableau IV.1 : La variation de 2θ de plan (111) ASTM et Expérimentale en fonction de dopage

Echantillons	2θ ASTM($^{\circ}$) (111)	2θ Exp($^{\circ}$) (111)
SnO ₂ Pur		38.08
2% Sb	38.969	38.08
4% Sb		38.33
6% Sb		38.08
8% Sb		38.08

Comme le représente le tableau IV.1, la position du pic (111) s'est déplacée vers les petits angles de diffraction dans tous les films SnO₂ pur et SnO₂ dopés Sb. Etant donné que le rayon ionique de Sn⁴⁺, Sb⁵⁺ et Sb³⁺ sont 0,83 Å, 0,74 Å et 0,90Å respectivement [4]. Un tel comportement est possible dû à une substitution des cations Sn⁴⁺(0.83Å) par Sb³⁺ (0.90 Å) ce qui donne une maille cristallographique extensive. La différence entre les rayons Sn⁴⁺ et Sb³⁺ est plus faible que celui du Sb⁵⁺, ceci explique la faible tolérance de SnO₂ aux cations Sb⁵⁺[5]. Benhoua et al ont trouvé un comportement similaire dans des films minces SnO₂ dopés Sb élaborés par la méthode Spray ultrasonique [6]

IV.1.1 La Texture

La relation de calcul du coefficient de texturation TC (hkl) utilisée dans cette étude est présentée dans le chapitre 3, si le TC(hkl) d'un échantillon est supérieur à l'unité, on peut dire que le film est poly cristallin et orienté préférentiellement selon le plan (hkl). Pour calculer le TC(110) et le TC(111) nous avons résumé pour chaque échantillon l'intensité de chaque pic, le rapport d'intensité par rapport au pic le plus intense et l'intensité de chaque pic dans la base des données. Un exemple de calcul de TC(hkl) est présenté dans ce qui suit.

❖ SnO₂ pur

Tableau IV 2 : Intensité, I_{hkl}/I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO₂ pur

Plan	Intensité (u,a)	I_{hkl}/I_{110}	I_0
(110)	857.28	1	1
(101)	432.52	0.50	0.75
(111)	831.33	0.96	0.04
(211)	453.24	0.53	0.57
(221)	238.92	0.28	0.008
(301)	226.45	0.26	0.14

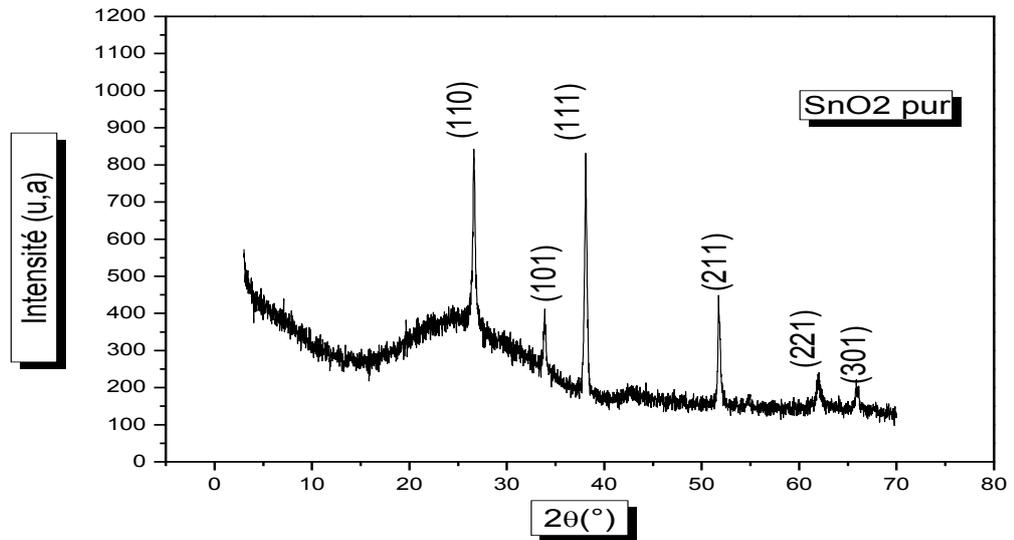


Figure IV.3 : Pics SnO₂ pur

❖ SnO₂ dopé 2 % Sb

Tableau IV 3 : Intensité, I_{hkl}/I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO₂ dopé 2% Sb

Plan	Intensité (u,a)	I	I ₀
(110)	832.68	0.84	1
(111)	989.95	1	0.04
(211)	278.74	0.28	0.57

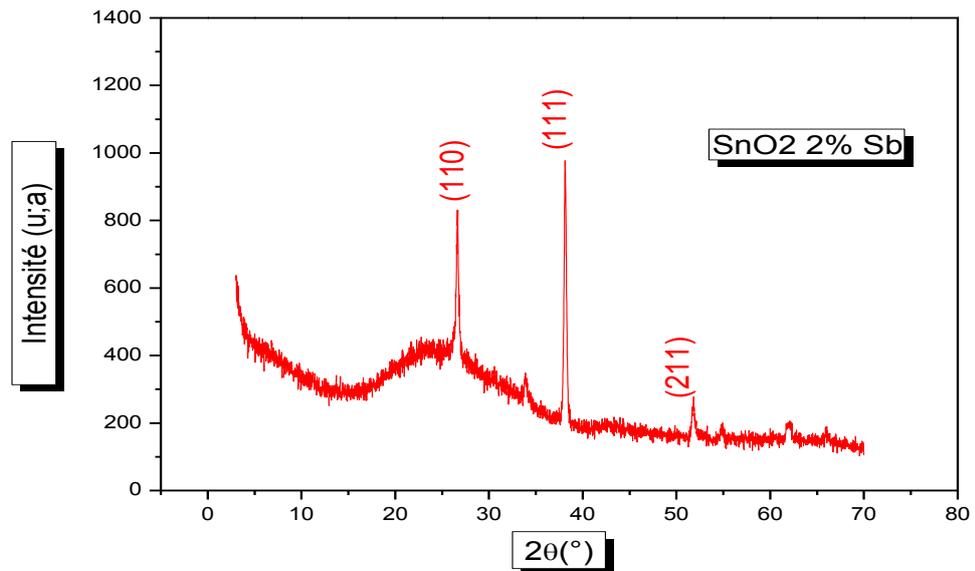
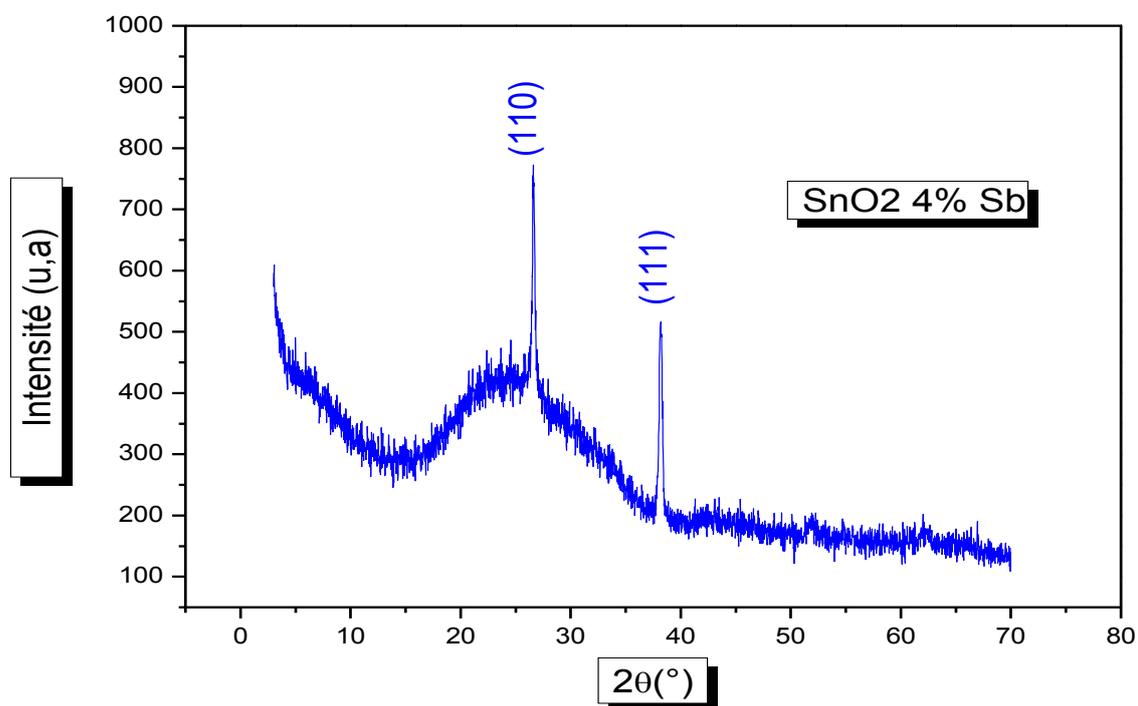


Figure IV.4 : Pics SnO₂ 2% Sb

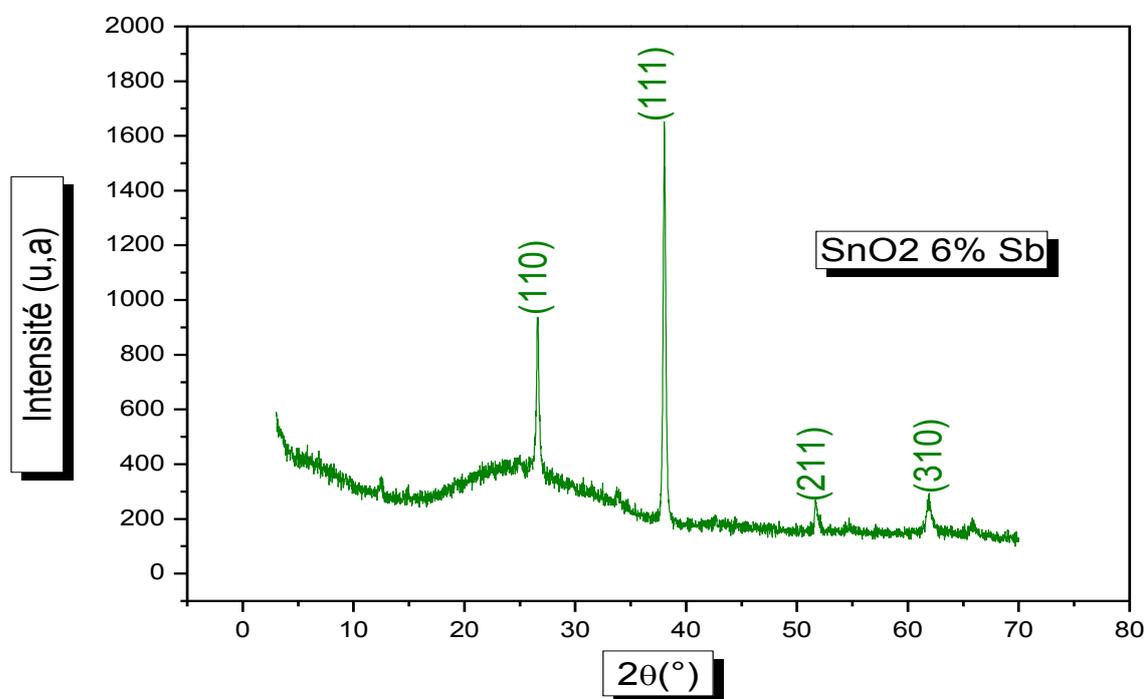
❖ SnO_2 dopé 4 % SbTableau IV 4: Intensité, I_{hkl}/I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO_2 dopé 4% Sb

Plan	Intensité (u,a)	I	I_0
(110)	774.57	1	1
(111)	525.13	0.67	0.04

Figure IV.5 : Pics SnO_2 4% Sb

❖ SnO₂ dopé 6 % SbTableau IV.5 : Intensité, I_{hkl}/I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO₂ dopé 6% Sb

Plan	Intensité (u,a)	I	I ₀
(110)	943.80	1	1
(111)	1646.75	0.57	0.04
(211)	296.88	0.18	0.57
(310)	281.55	0.17	0.14

Figure IV.6 : Pics SnO₂ 6% Sb

❖ SnO₂ dopé 8 % Sb

Tableau IV.6: Intensité, I_{hkl}/I_{110} et I_0 (Base de donnée) pour l'échantillon SnO₂ dopé 8% Sb

Plan	Intensité	I	I ₀
(110)	745.15	0.61	1
(111)	1212.37	1	0.04

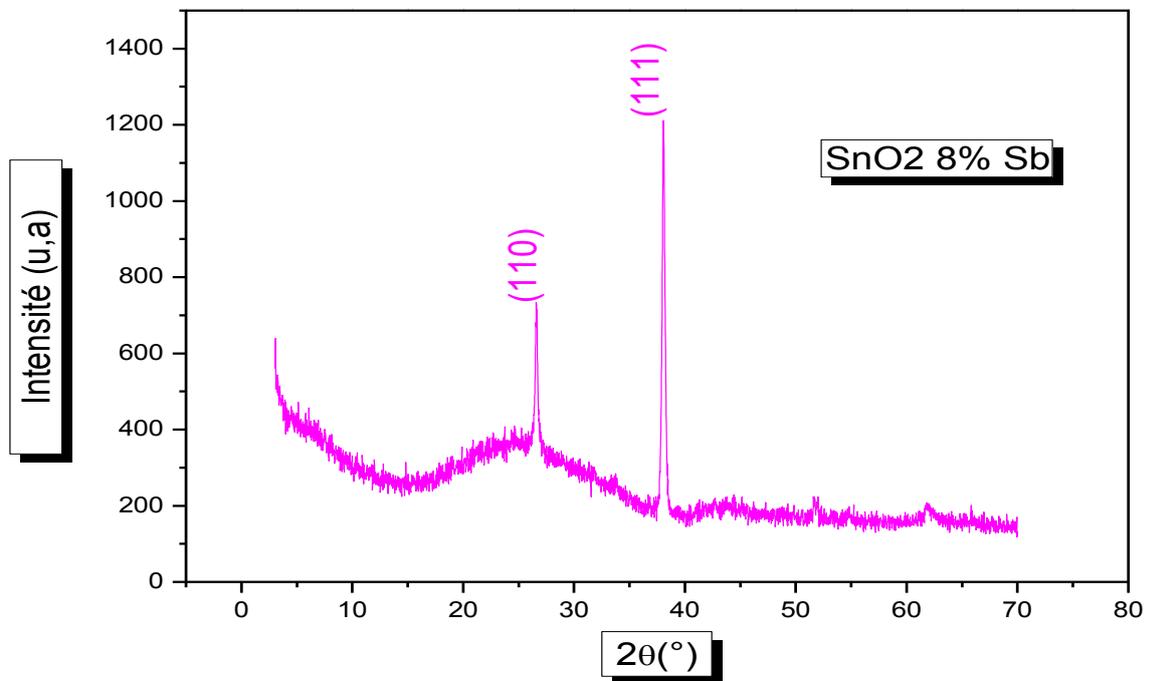


Figure IV.7 : Pics SnO₂ 8% Sb

❖ Exemple de calcul $TC_{(110)}$

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I(hkl)/I_0(hkl)}$$

$$I_{(110)}/I_{0(110)} = \frac{857.28}{857.28} = 1 ; I_{(101)}/I_{0(101)} = \frac{432.52}{857.28} = 0.5 ; I_{(111)}/I_{0(111)} = \frac{831.33}{857.28} = 0.96 ;$$

$$I_{(211)}/I_{0(211)} = \frac{453.24}{857.28} = 0.53 ; I_{(221)}/I_{0(221)} = \frac{238.92}{857.28} = 0.28 ; I_{(301)}/I_{0(301)} = \frac{226.45}{857.28} = 0.26$$

I_0 : base donnée de SnO_2 ; n : nombre de pics

$$TC_{(110)} = \frac{1/1}{\frac{1}{6} \left(\frac{1}{1} + \frac{0.5}{0.75} + \frac{0.96}{0.04} + \frac{0.53}{0.57} + \frac{0.28}{0.008} + \frac{0.26}{0.14} \right)}$$

$$TC_{(110)} = \frac{1}{\frac{1}{6}(1+0.66+24+0.93+35+1.85)} = \underline{0,095}$$

Tableau IV.7 : TC(110) et TC(111) pour tous les films SnO_2 pur et dopés Sb

Echantillon	Plan (110)	Plan (111)
SnO_2 Pur	0.095	2.27
2% Sb	0.096	2.85
4% Sb	0.11	1.89
6% Sb	0.24	3.4
8% Sb	0.48	1.95

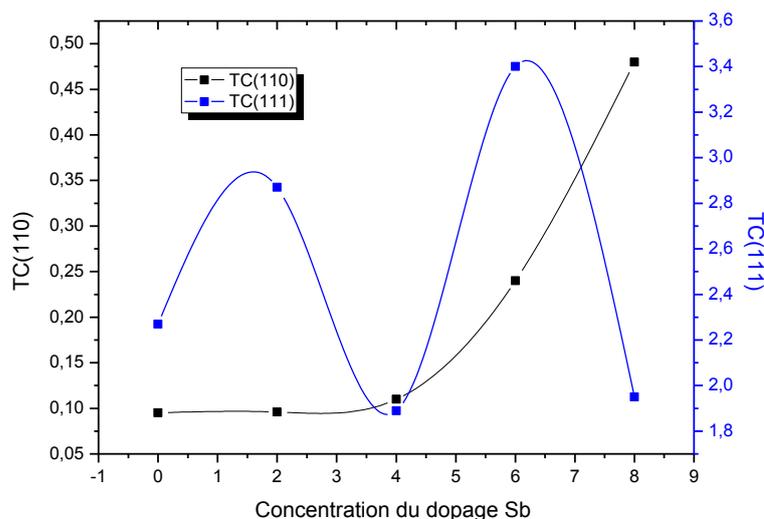


Figure IV.8: Variation de TC(101) et TC(111) en fonction de la concentration du dopage

L'orientation préférentielle des films minces SnO_2 est fortement influencée par la nature des précurseurs, la technique de dépôt, les traitements thermiques et le dopage [7,8]. La (figure IV.8) présente en fonction du dopage les tendances des coefficients de texture TC(110) et TC(111) des couches SnO_2 dopées Sb.

Il est remarquable que quel que soit la concentration du dopant (figure IV.3), les films ont révélé une texturation préférentielle selon le plan (111). La valeur du coefficient de texture $TC_{(111)}$ est toujours supérieure à 1. En effet, comme nous l'avons vu précédemment la

crystallinité s'améliore avec l'augmentation du pourcentage du dopage. Ce comportement est confirmé par l'augmentation graduelle du coefficient TC(110) qui représente le pic le plus intense dans la base de données.

La plus grande valeur de TC(111) a été trouvée dans le film SnO₂ dopé 6% Sb, ce résultat est en harmonie avec sa faible densité de défaut, sa haute transmittance ainsi que sa faible résistivité électrique.

Généralement les couches minces de SnO₂ déposées par différentes techniques ont une structure Rutile avec une orientation préférentielle suivant la direction (110). Le plan (110) de cette structure est le plus favorable thermodynamiquement puisqu'il offre la plus basse énergie de surface[9,10]. L'orientation préférentielle trouvée dans notre étude (111) est rarement trouvée dans la littérature et peut rapporter de nouvelles propriétés à l'oxyde d'Etain. Différentes orientations ont été publiées par différents chercheurs tels que (200) (SnO₂:Ag) [11] (101) (SnO₂: dopé F) [12]

IV.1.2 Taille des cristallites

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites de nos couches à partir de la formule de Scherrer et à l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies les plus intenses (110) et (111). Sur la (figure IV.5) nous avons illustré l'évolution de la taille moyenne des cristallites des diverses couches SnO₂ dopées en fonction de la concentration du dopant (Sb).

❖ Exemple de calcul de la taille des cristallites selon l'orientation (110)

L'échantillon SnO₂ pur

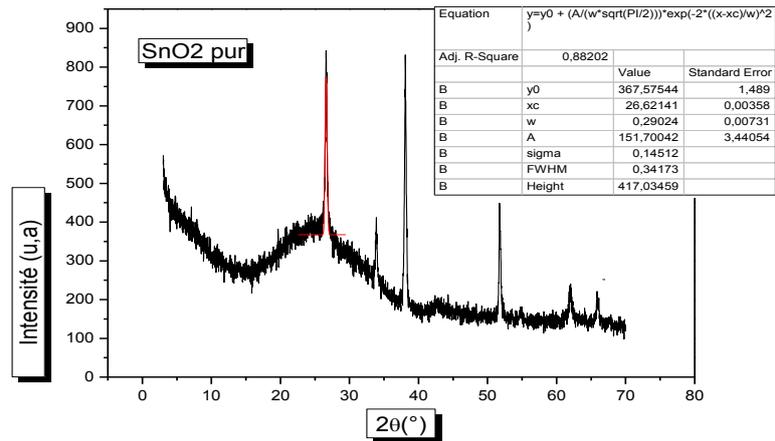


Figure IV.9 : Détermination de largeur a mi-hauteur

$$FWHM (d) = 0.34 \text{ }^\circ = 0.006 \text{ rad}$$

On a:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{d \cdot \cos \theta}$$

$$K = 0.9; \lambda = 0.15406 \text{ nm}; d = 0.006 \text{ rad}; \cos \theta = \cos\left(\frac{26.62}{2}\right) = 0.74 \text{ Rad}$$

$$\text{donc : } D = \frac{0.9 \cdot 0.15406}{0.006 \cdot 0.74} = 31.22 \text{ nm}$$

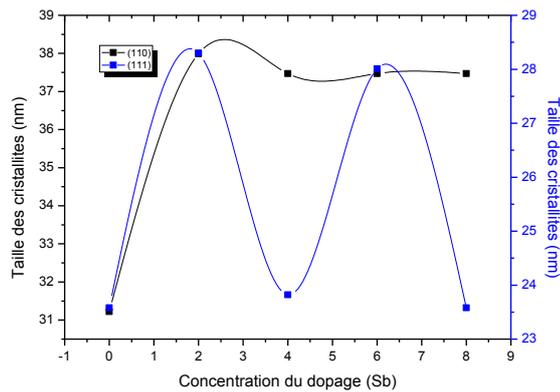


Figure IV.10 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration du dopage (Sb)

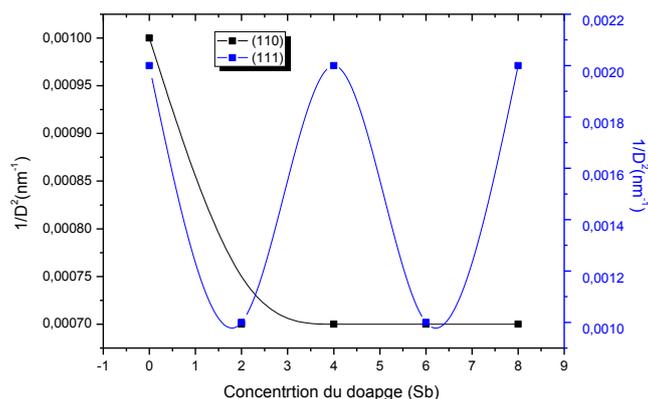


Figure IV.11 : Variation de la densité des défauts en fonction de la concentration du dopage (Sb)

❖ La taille de cristallites calculée à partir de la raie (110)

A faible pourcentage de dopage la taille des cristallites passe de 31.22 nm pour le film SnO₂ pur à 37.47 nm pour le SnO₂ dopé 2 % Sb , ce qui suggère une substitution des ions tétravalents de Sn⁴⁺ (r_{Sn4+} = 0.83 Å) par des ions trivalents de taille supérieure de Sb³⁺ (r_{Sb3+} = 0.90 Å), Nous avons remarqué que les valeurs de la taille des cristallites décroît légèrement à partir de 4 % Sb pour atteindre un seuil de saturation puis elle est devenue constante .

La figure IV.11 représente la variation de la taille des cristallites en fonction du dopage. Ces valeurs ont varié de 31.22 jusqu'à 37.47 avec une valeur minimale de 31.22 de SnO₂ pur . D'après la figure nous avons remarqué qu'il ya une augmentation de la taille des cristallites des couches minces à 31.22 SnO₂ pur jusqu'à 37.99 SnO₂ dopé 2% Sb , puis elle diminue légèrement à 4% et stabilisé à la valeur de 37.47 jusqu'à 8% .

R. Swapna et al. ont élaboré des films minces de ZnO :Mo par la méthode spray pyrolyse , et ont trouvé une augmentation sur la valeur de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur et une diminution seconder [13] , et ont explique cette augmentation par la diffusion rapide en surface du matériau des surfaces tendues au centre des grains au grains limites [14] .

❖ La taille de cristallites calculée à partir de la raie (111)

La taille des cristallites du film SnO₂ pur est estimée à 23,52 nm. Cette valeur est la plus faible par rapport à celles des couches SnO₂ dopées Sb. La dépendance de la taille des cristallites à la concentration du dopant confirme l'incorporation de l'Antimoine au sein de la

matrice SnO_2 , mais autant que nos couches conservent la structure rutile, nous concluons qu'elles sont encore stables même à une forte concentration du dopage (8 % Sb).

Corrélativement à l'amélioration de la cristallinité, la taille des cristallites évolue de 23,58 à 28.3 nm avec l'augmentation de la concentration du dopage. Cette augmentation a probablement pour origine la coalescence des cristallites adjacentes de plus petite taille.

IV.2 Propriétés optiques :

IV.2.1 Transmittance :

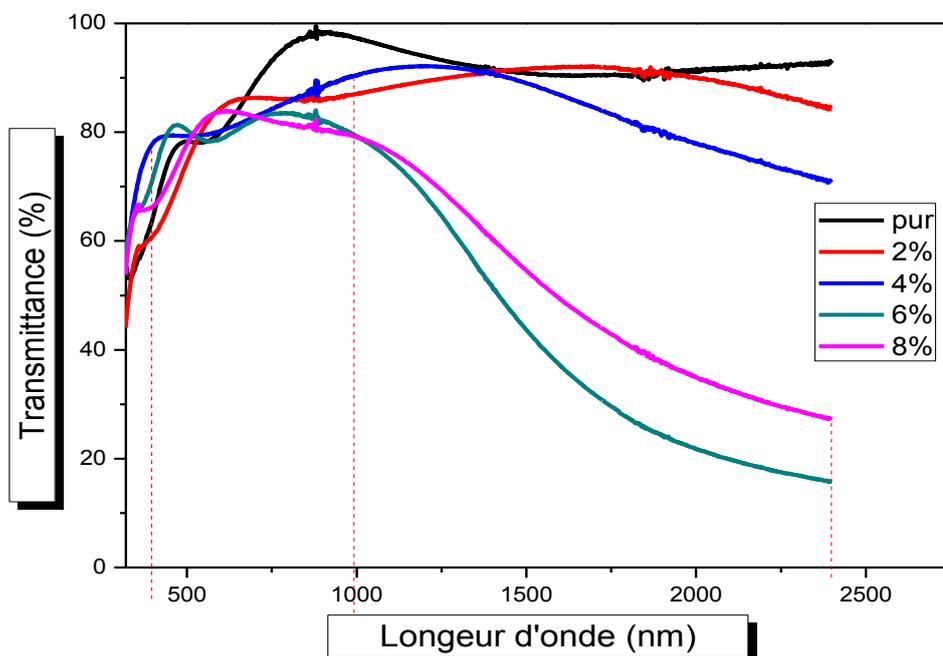


Figure IV.12 : Variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde

La figure IV.12 représente la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de SnO_2 non dopé et dopés préparés à différents pourcentage (2% , 4% , 6% et 8%). On remarque que toutes les couches présentent une bonne transparence optique dans le visible avec une valeur de transmission qui varie entre 76% et 90% dans le visible après dopage ,des valeurs similaire ont été rapportés par Tsay et. al.[15] pour des films minces de SnO_2 dopés au gallium préparés par la méthode sol-gel.

D'après les spectres de la transmittance des couches SnO_2 : Sb, le taux du dopage n'a pas d'influence sur la transmittance ; ce phénomène est observé par Tran et al dans des films SnO_2 dopés Fluor [16].

Nous avons remarqué que tous les spectres ont la même allure, et ils sont composés de trois régions:

- La première région correspond à une forte absorption fondamentale ($\lambda < 396$ nm), cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. Abhijit A. Yadav et al ont trouvé une transition similaire dans des couches minces SnO₂ dopées Sb [17]
- La deuxième partie c'est une région de forte transparence là où $E_{\text{photon}} \leq E_g$, la transmittance trouvée dans cette région varie de 80 à 98%. Ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [18, 19, 20], Cette haute transmittance confère aux couches minces de SnO₂ le caractère de transparence dans le visible.
- La troisième région entre 992 et 2400 nm représente une diminution graduelle de la transmittance à cause d'une augmentation de la concentration des porteurs de charges cette dernière est le résultat de l'augmentation de la concentration du dopage précisément dans le cas des films SnO₂ dopés 6 et 8 % Sb [20]

IV.2.2 Le Gap optique

A partir de la courbe de dérivée des spectres de la transmittance, nous avons déduit le gap optique des films SnO₂ dopés Sb élaborés par la technique dite Spray pneumatique (Voir l'exemple pour l'explication du calcul du gap E_g).

- ❖ Exemple de calcul du gap dans le cas films SnO₂ dopé 8%

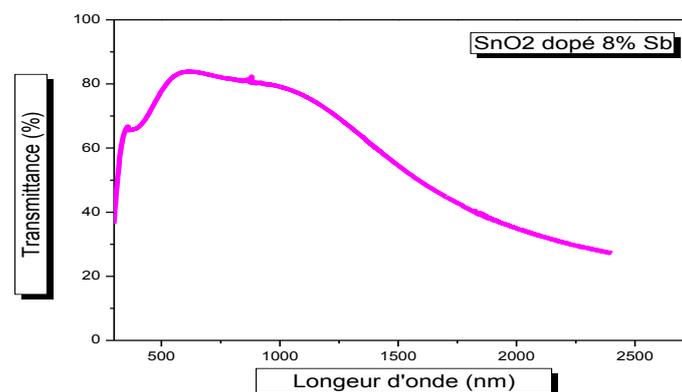


Figure IV.13 : La transmittance du film SnO₂ dopé 8% Sb en fonction de la longueur d'onde

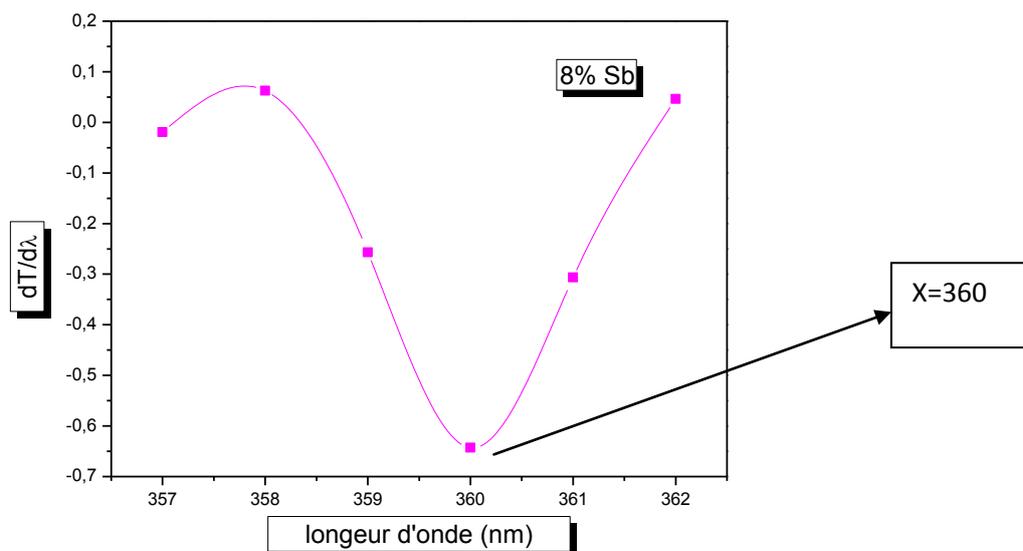


Figure IV.14 : Première dérivée de la transmittance

$$E_g = \frac{1240}{360} = 3.44 \text{ eV}$$

La (figure IV.14) présente la variation de la première dérivée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde et dans la (figure IV.11) nous avons présenté la variation de la deuxième dérivés de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour déduire le gap optique avec une grande précision.

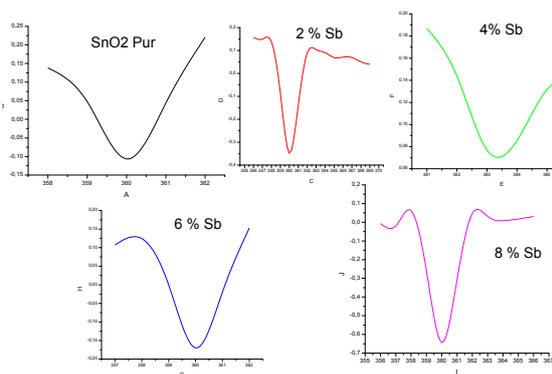


Figure IV.15 : La variation de la première dérivée de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

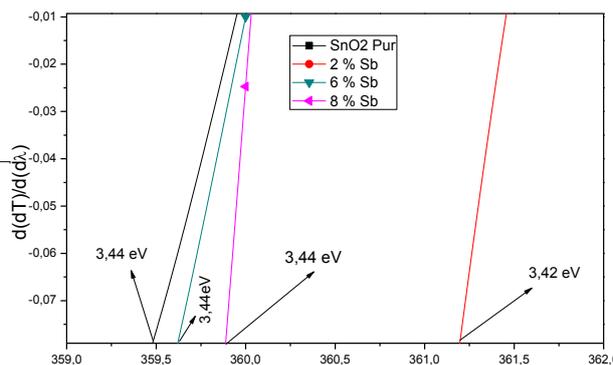


Figure IV.16 : La variation de la seconde dérivée de la transmittance en fonction de longueur d'onde

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable.

La (figure IV.15) montre que, pour les échantillons $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, l'énergie du gap mesurée est comprise entre 3,25 et 3,44 eV, ce qui est un peu inférieur à la valeur standard, 3,6 eV [21]. A faible concentration d'antimoine, la valeur d' E_g diminue de 3.44eV jusqu'à 3.25 eV. Cette diminution est expliquée par l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant (Sb) car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO_2 . On peut aussi constater que l'introduction d'avantage de Sb donne une augmentation du gap optique. Cet accroissement est souvent rapporté dans la littérature et dénommé l'effet Burstein-Moss [22]. Cela peut du à par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions Sb^{3+} et Sb^{5+} donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels du cation de Sn^{4+} .

IV.3 Propriétés électriques

IV.3.1 Résistivité à température ambiante

Les propriétés électriques des couches minces SnO_2 sont d'un intérêt considérable et surtout vis-à-vis les applications envisagées dans le domaine opto-électrique. On rappelle que notre principal objectif est d'améliorer et d'optimiser la conductivité électrique des films tout en conservant une forte transparence optique. L'effet du dopage par l'antimoine sur la résistivité des films $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ est présenté sur le graphique de la (figure IV.12). Pour tester en plus l'homogénéité de nos échantillons nous avons mesuré la résistance carrée dans différents points comme il est présenté dans les tableaux suivants

❖ SnO_2 Pur

Tableau IV.8 : Résistance carré (SnO_2 pur)

Teste (SnO_2 pur)	Résistance carré
<u>1</u>	0.75 M Ω
<u>2</u>	95.3 K Ω
<u>3</u>	0.38M Ω
<u>4</u>	105.8K Ω
<u>5</u>	0.43M Ω
MOY	0.35 MΩ

❖ SnO₂ 2 % SbTableau IV.9: Résistance carré (SnO₂ 2%)

Teste (2%)	Résistance carré
<u>1</u>	1.50 KΩ
<u>2</u>	1.36 KΩ
<u>3</u>	1 KΩ
<u>4</u>	1 KΩ
<u>5</u>	0.73 KΩ
<u>MOY</u>	1.11 KΩ

❖ SnO₂ 4 % SbTableau IV.10: Résistance carré (SnO₂ 4%)

Teste (4%)	Résistance carré
<u>1</u>	0.53 KΩ
<u>2</u>	0.36 KΩ
<u>3</u>	0.48 KΩ
<u>4</u>	0.61 KΩ
<u>5</u>	1.52 KΩ
<u>MOY</u>	0.7 KΩ

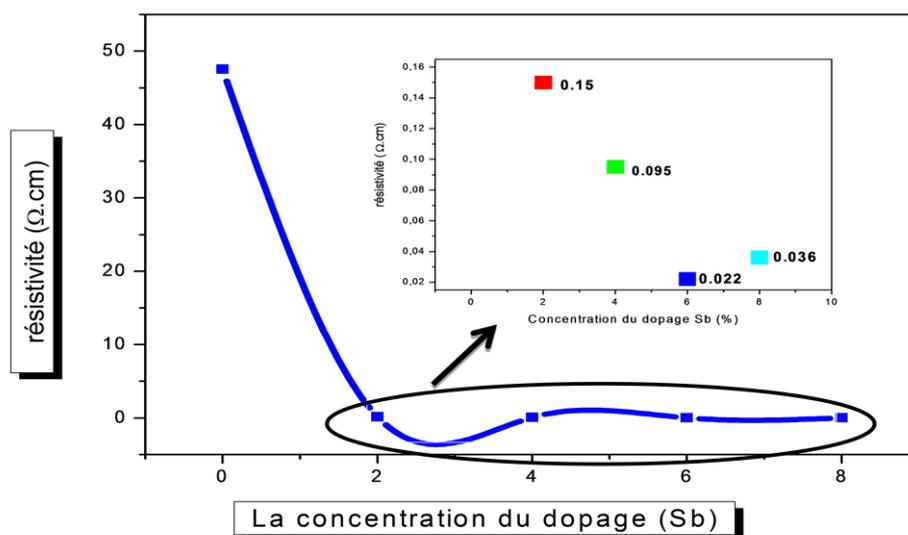
❖ SnO₂ 6 % SbTableau IV.11: Résistance carré (SnO₂ 6%)

Teste (6%)	Résistance carré
<u>1</u>	144 Ω
<u>2</u>	158 Ω
<u>3</u>	146 Ω
<u>4</u>	177 Ω
<u>5</u>	190 Ω
<u>MOY</u>	163 Ω

❖ SnO₂ 8% SbTableau IV.12: Résistance carrée (SnO₂ 8%)

Teste (8%)	Résistance carré
<u>1</u>	0.256 KΩ
<u>2</u>	0.256 KΩ
<u>3</u>	0.200 KΩ
<u>4</u>	0.281KΩ
<u>5</u>	0.354 KΩ
MOY	0.269 KΩ

Il est important de noter que l'influence du dopage ne se limite pas sur les propriétés structurales des couches minces de SnO₂. Le dopage améliore les propriétés électriques et optiques des couches SnO₂, par une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration du dopant [23]. Ce constat a été observé par plusieurs auteurs [24, 25, 26, 27,28] pour des films SnO₂ dopés Sb.

Figure IV.17 : La variation de la résistivité des films SnO₂ en fonction de la concentration de Sb

La (figure IV.17) montre l'effet du dopage à l'antimoine sur la résistivité électrique des films SnO₂. D'après cette figure on remarque que les films SnO₂ dopés Sb, montre une résistivité plus faible que celle du film SnO₂ pur [27] , La résistivité minimale a été trouvé dans le cas du film 6% Sb ($\rho_{min} = 0.022 \Omega \cdot cm$). Cette diminution de la résistivité est possible due au remplacement du cation Sn⁴⁺ par les cations issus du dopage (Sb³⁺ et Sb⁵⁺) dans des

emplacements substitutionnels ou interstitiels. La présence d'un grand pourcentage de Sb^{5+} par rapport à Sb^{3+} est souhaitable pour accentuer la diminution de la résistivité.

Sefardjella et al [23] ont interprété un tel comportement par l'augmentation des défauts introduisant la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [23, 29, 30]. Ce résultat trouvé est en très bon accord avec les propriétés optiques plus précisément avec l'interprétation proposée dans la diminution de la transmittance dans la région infra-rouge. Nassiri et al [31] ont interprété une diminution similaire dans des films minces SnO_2 dopés Sb avec l'augmentation de la taille des cristallites et par conséquent une réduction de la taille des joints de grains [23].

D'après la figure , on remarque aussi qu'il ya une augmentation de la résistivité à 8% Sb . Ben Houa et al [32] ont élaboré des couches minces SnO_2 dopés Sb par la méthode spray et ils ont attribué une telle augmentation de la résistivité électrique à la diminution de la mobilité des porteurs de charge.

Références :

- [1] Chatelon, J. P. (1995). Etude de différents paramètres d'élaboration de films minces d'oxyde d'étain obtenus par la technique sol-gel (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [2] Terrier, C. (1995). Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine obtenus par la méthode sol-gel (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [3] Cebulla, R., Wendt, R., & Ellmer, K. (1998). Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. *Journal of Applied Physics*, 83(2), 1087-1095.
- [4] Feng, X., Ma, J., Yang, F., Ji, F., Zong, F., Luan, C., & Ma, H. (2008). Transparent conducting SnO₂: Sb epitaxial films prepared on α -Al₂O₃ (0001) by MOCVD. *Materials Letters*, 62(12-13), 1779-1781.
- [5] Bouznit, Y., & Henni, A. (2019). Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation. *Materials Chemistry and Physics*, 233, 242-248.
- [6] Haoua, A. B. (2016). Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires. Ouargla: Université Kasdi Merbah.
- [7] Fujihara, S., Sasaki, C., & Kimura, T. (2001). Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO: Li thin films on glass substrates. *Applied Surface Science*, 180(3-4), 341-350.
- [8] Zi-qiang, X., Hong, D., Yan, L., & Hang, C. (2006). Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO: Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(1-3), 132-135.
- [9] Slater, B., Catlow, C. R. A., Gay, D. H., Williams, D. E., & Dusastre, V. (1999). Study of surface segregation of antimony on SnO₂ surfaces by computer simulation techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(48), 10644-10650 .
- [10] Bouras, K., Schmerber, G., Rinnert, H., Aureau, D., Park, H., Ferblantier, G., ... & Dinia, A. (2016). Structural, optical and electrical properties of Nd-doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 134-141.
- [11] Kolhe, P. S., Koinkar, P. M., Maiti, N., & Sonawane, K. M. (2017). Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Physica B: Condensed Matter*, 524, 90-96.

- [12] Zervos, M., Othonos, A., Tanasă, E., & Vasile, E. (2018). Doping and Conductivity Limitations in Sb: SnO₂ Nanowires Grown by the Vapor Liquid Solid Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(39), 22709-22716.
- [13] Swapna, R., Ashok, M., Muralidharan, G., & Kumar, M. S. (2013). Microstructural, electrical and optical properties of ZnO: Mo thin films with various thickness by spray pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 102, 68-75.
- [14] Chaudhari, P. (1972). Grain growth and stress relief in thin films. *Journal of Vacuum Science and technology*, 9(1), 520-522.
- [15] Tsay, C. Y., & Liang, S. C. (2015). Fabrication of p-type conductivity in SnO₂ thin films through Ga doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 644-650.
- [16] Tran, Q. P., Fang, J. S., & Chin, T. S. (2015). Properties of fluorine-doped SnO₂ thin films by a green sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 664-669.
- [17] Yadav, A. A. (2015). Influence of film thickness on structural, optical, and electrical properties of spray deposited antimony doped SnO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 591, 18-24.
- [18] Chacko, S., Philip, N. S., Gopchandran, K. G., Koshy, P., & Vaidyan, V. K. (2008). Nanostructural and surface morphological evolution of chemically sprayed SnO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 254(7), 2179-2186.
- [19] Fauzia, V., Yusnidar, M. N., Lalasari, L. H., Subhan, A., & Umar, A. A. (2017). High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 79-85.
- [20] GATTAL, S. Synthèse et étude des propriétés physiques.
- [21] Kolhe, P. S., Koinkar, P. M., Maiti, N., & Sonawane, K. M. (2017). Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Physica B: Condensed Matter*, 524, 90-96.
- [22] Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3), 632.
- [23] H. Sefardjella, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, thèse de doctorat à Université 20 aout 1955-Skikda, Algérie.
- [24] Chatelon, J. P., Terrier, C., & Roger, J. A. (1999). Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO₂ films. *Semiconductor science and technology*, 14(7), 642.

- [25] K.S.Shamala, L.C.Murthy and K.NarasimhaRao, Bull Matter, vol27 N°3 (2004) 295-301.
- [26] Hao, X., Ma, J., Zhang, D., Yang, Y., Xu, X., Chen, F., & Ma, H. (2002). Electrical and optical properties of SnO₂: Sb films prepared on polyimide substrate by rf bias sputtering. Applied surface science, 189(1-2), 157-161.
- [27] He, Y. S., Campbell, J. C., Murphy, R. C., Arendt, M. F., & Swinnea, J. S. (1993). Electrical and optical characterization of Sb: SnO₂. Journal of Materials Research, 8(12), 3131-3134.
- [28] Edson R. Leite, M. Inês B. Bernardi, Elson Longo, José A. Varela and Carlos A. Paskocimas, Thin Solid Films, vol449 issue 1-4, (2004) 67-72 .
- [29] Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2003). Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(1), 45-54.
- [30] Agashe, C., & Major, S. S. (1996). Effect of heavy doping in SnO₂: F films. Journal of materials science, 31(11), 2965-2969.
- [31] Nassiri, C. (2018). Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor).
- [32] Haoua, A. B. (2016). Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires. Ouargla: Université Kasdi Merbah.

CONCLUSION GENERALE

Des couches minces de dioxyde d'Etain dopées par l'Antimoine et non dopées ont été déposées sur des substrats en verre. L'effet de la concentration du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films a été étudié.

Nous avons caractérisé ces couches minces dioxyde d'étain dopées et non dopées par des méthodes variées:

- La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale,
- La spectroscopie UV-Visible-NIR pour l'étude des propriétés optiques
- La méthode des quatre pointes pour mesurer la résistivité électrique de nos couches.

La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé que tous les échantillons sont polycristallins et sont principalement constitués de la phase SnO₂. Les couches se cristallisent dans une structure tétragonale de type cassitérite du SnO₂.

L'augmentation de la concentration du dopant Sb provoque clairement une augmentation de l'intensité des pics.

Tous les films SnO₂ dopés Sb ont présenté une tendance de croissance préférentielle suivant la direction (111), contrairement à l'orientation classiquement trouvée qui est (110).

La taille moyenne des cristallites des films SnO₂ dopés Sb estimée par diffraction des rayons X est du même ordre dans les deux cas D(111) et D(110) et elle varie entre 23 et 38 nm environ.

Nous avons constaté une extension de la maille avec le dopage en Sb. Ceci est dû au rayon ionique de l'antimoine trivalent ce dernier est plus grand que celui de l'Etain tétravalent.

La transmittance moyenne a été trouvée autour de 85%. Une absorption totale au environ de 380 nm est observée dans tous les films. Le gap optique E_g diminue de 3,44 eV pour les couches de SnO₂ non dopé à 3,25 eV pour le dopage de 4 % Sb.

Les caractéristiques électriques des couches montrent que la résistivité diminue avec l'accroissement de la concentration des dopants Sb dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Sb^{3+} , Sb^{5+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des

cations Sn^{4+} , de plus la résistivité minimale $2.2 \cdot 10^{-3} \Omega.\text{cm}$ est obtenue pour l'échantillon SnO_2 dopé 6% Sb.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray pneumatique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces SnO_2 . Les résultats obtenus sont potentiellement attractifs pour être appliqués en tant que couche transparente conductrice dans les cellules solaires.