

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE Technologie
DEPARTEMENT Electronique
N° : 2022/INST /03



FILIÈRE : Electronique
OPTION : Instrumentation

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par:

ELKALI abdelhak

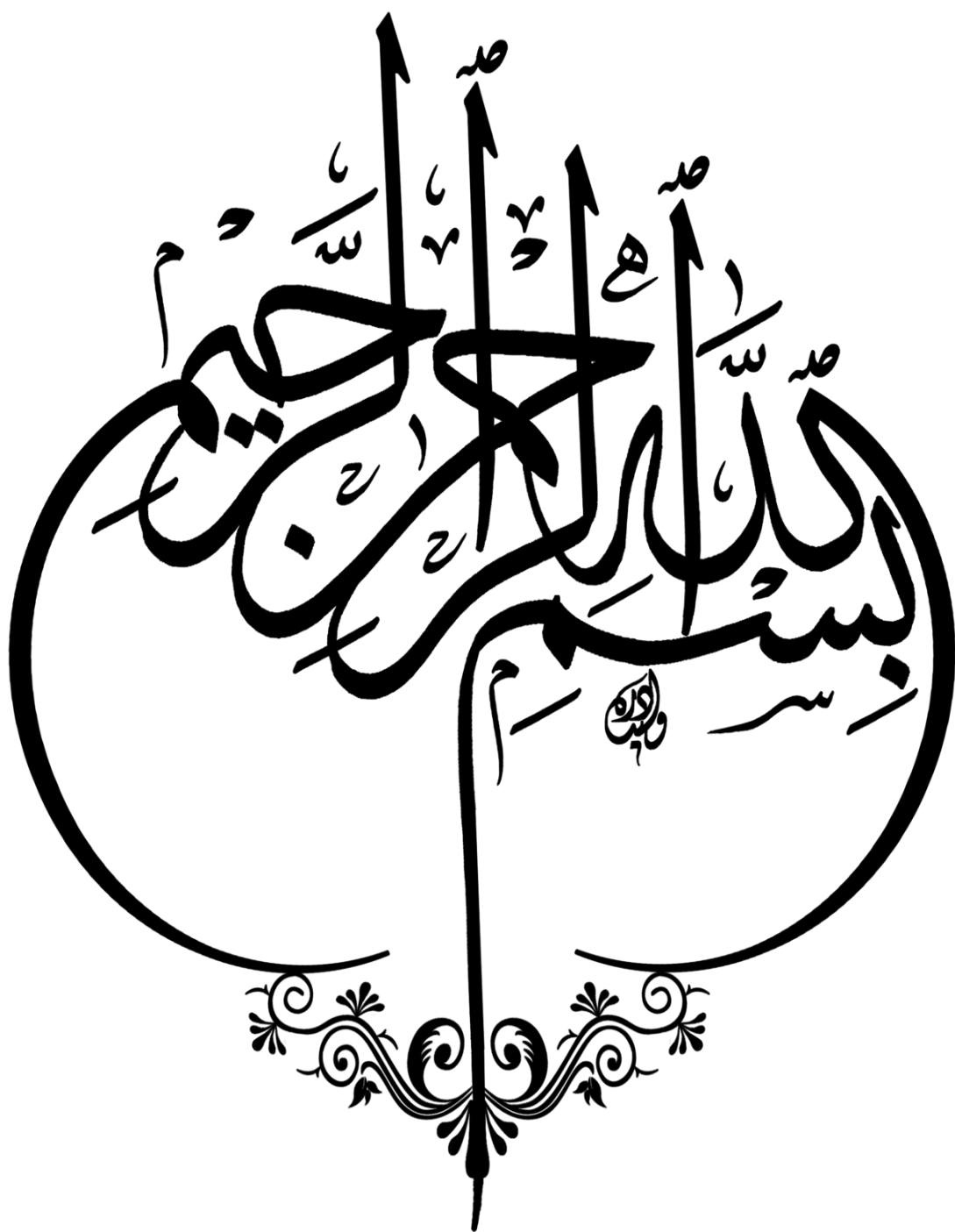
THÈME

**Étude l'effet du Fluor sur les propriétés
optoélectroniques des couches minces de
SnO₂ déposées par spray pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Ahmed KAHLOUCH	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Président
Prof. Noubel GUERMAT	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Dr. Faycal SAADAKHELKHAL	Université M ^{ed} Boudiaf –M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022



Remerciements

Avant tout, je rends grâce en premier lieu à Dieu Tout-Puissant pour la volonté, le courage et la patience qu'Il m'a donnés durant toutes ces longues années d'études.

Je tiens à remercier sincèrement le Professeur Guermat Noubel d'avoir accepté de superviser ce travail, de sa patience, de sa présence et surtout de ses conseils avisés qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui m'ont honoré en examinant ce travail.

Enfin, je ne veux pas oublier de remercier tous ceux qui m'ont aidé à faire ce travail.

Dédicace

D'emblée, je voudrais dédier les fruits de cet humble travail à une personne dans mon cœur, qui a veillé à mon confort et qui s'est beaucoup sacrifiée pour ma réussite, ma chère, chère maman, et à la personne qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, mon cher, cher père Ibrahim.

Je n'oublie pas non plus de remercier mon frère Noureddine d'avoir été à mes côtés tout au long de ma vie et pour tous les membres de ma famille.

Merci également à ma collègue Safa

Je tiens à remercier le Dr Nacue chegloufa pour son soutien moral, ainsi que mes amis Kamel ben guttef et Masoud Bougarfa

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1
Référence	3
Chapitre I. Propriétés générales des oxydes transparents et conducteurs (TCO)	
I.1. Introduction	6
I.2. Les oxydes transparents conducteurs	6
I.2.1. Définition des oxydes transparents.....	6
I.2.2. Théorie des bandes.....	6
I.2.3. Propriétés générales.....	7
I.2.3.1. Les propriétés optiques	7
a. Facteur de transmission (T)	8
b. Facteur de réflexion (R)	8
c. Facteur d'absorption (A)	8
d. Coefficient d'absorption α	8
e. Coefficient d'extinction k	9
I.2.3.2. Propriétés électrique	9
a. Conductivité	9
b. Résistivité ρ	9
c. Largeur de la bande interdite des TCO (Gap optique)	10
I.2.4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopé	10
I.2.4.1. Les TCO	10
I.2.4.2. Le dopage des TCO	11
a. Dopage type n	11
b. Dopage type p	11
I.2.5. Choix des oxydes transparents et conducteurs	12
I.2.5.1. Facteur de mérite	12

I.2.6. Applications des oxydes transparents conducteurs	13
a) Capteurs à gaz	14
b) Systèmes optoélectroniques	14
c) Décoration	14
I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO ₂)	15
I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO ₂)	15
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	16
I.3.1.2. Propriétés électriques	16
I.3.1.3. Propriétés optiques	17
I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain	18
a) Capteurs à gaz	18
b) Cellules solaires photovoltaïques	19
c) Piles au lithium	19
d) Autres applications	20
I.4. Les couche mince	20
I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces	20
a- Nucléation	20
b- La coalescence	21
c- La croissance	21
I.4.2. Principe de dépôt de couches minces	21
I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces	22
a- Sol gel	23
b- Ablation laser	23
c- Pulvérisation cathodique	24
d- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)	25
e- Pyrolyse par Spray	25
I.5. Conclusion	26
Référence	27
Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation	
II.1. Introduction	31
II.2. Préparation des solutions	31
II.3. Préparation des échantillons	33
II.4. Technique de spray pyrolyse	33

II.4.1. Principe général du procédé Spray	35
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	35
II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés	37
II.5.1. Caractérisation structural	37
II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)	37
a. Détermination de la taille des grains	38
II.5.2. Caractérisation optique	39
II.5.2.1. Spectroscopie UV-Visible	39
II.5.2.2. Les spectres de transmittance	39
a. Le coefficient d'absorption	40
b. La largeur de la bande interdite (le gap optique)	41
c. Energie d'Urbach	42
II.5.3. Caractérisation électriques	44
II.5.3.a Mesure de la résistivité électrique	44
II.6. Conclusion	46
Référence	47
Chapiter III . Résultats et discussions	
III.1. Introduction	49
III.2. Vitesse de croissance	49
III.3. Caractérisation structurelle	50
III.4. Caractérisation optiques	53
a. Détermination d'énergie de Gap optique E_g	55
b. Energie d'Urbach (déordre)	55
c. Détermination de l'indice de réfraction	56
d. Détermination de la porosité	57
III.5. Caractérisation électrique	57
III.8. Conclusion	59
Référence	60
Conclusion générale	64

Liste des figures

Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 µm d'épaisseur	8
Figure I.2 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO₂ (carré) et In₂O₃ (triangl) entre 1970 et 2005	10
Figure I.3 : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé	12
Figure 1.4 : Quelques Applications des TCO	14
Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂	14
Figure I.6 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain	16
Figure I.7 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile)	16
Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂	17
Figure I.9 : Schéma de principe d'un capteur SnO₂ utilisé pour la détection de gaz Combustibles	18
Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant a la surface d'un substrat.	21
Figure I.11 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces... 21	22
Figure I.12 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	22
Figure I.13 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating	23
Figure I.14 : Schéma de principe d'ablation laser	24
Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	25
Figure I.16 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD	25
Figure I.17 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse .25	26
Figure II.1 : Image d'Aluminium Fluoride (NH₄F)	
Figure II.2 : Image de Chlorure d'Etain Hydrate (SnCl₂•2H₂O).	32
Figure II.3 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	32
Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film	34
Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre	36

Liste des figures

Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO ₂ pur élaboré à 450 °C pendant 10 min	37
Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	38
Figure II.8 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO₂ non dopé	40
Figure II.9: Méthode de détermination du gap optique	41
	42
Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	43
Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	43
Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique deux pointes	44
Figure II.13 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film	45
Figure III.1 : Spectres de transmission optique des films de SnO ₂ non dopé et dopés F (2%, 4% et 6%).	51
Figure III.2 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films	53
Figure III.3 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	54
Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [18-21].	56

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires	7
Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO	10
Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs	12
Tableau I.4 : Facteurs de qualité de quelle que TCO	13
Tableau I.5 : Quelques propriétés de SnO ₂	15
Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopé et dopés F (0%, 2%, 4%, 6%)	31
Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO ₂ en fonction de taux de dopage Fluor (2%, 4% et 6%).	49
Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour de couches minces à base de SnO ₂ dopé au F (0%, 2%, 4% et 6%).	52
Tableau III.3 : Valeurs du gap optique (E _g) de couches minces à base de SnO ₂ en fonction de dopage au Fluor (0%, 2%, 4% et 6%).	54
Tableau III.4 : Les Valeurs de l'énergie d'urbach (désordre) de nos films	55
Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films	56
Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.	57
Tableau III.7 : Variation de la conductivité des films SnO ₂ en fonction du taux de dopage en Fluor.	58

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les couches minces d'oxyde conducteur transparent (TCO) sont des semi-conducteurs à large bande interdite (E_g) avec une transparence à la lumière visible élevée, une bonne conductivité électrique et une réflectivité infrarouge élevée. Ils sont généralement utilisés comme électrodes transparentes dans une variété de dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires, les écrans plats, les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes organiques et les miroirs thermiques. Les films d'oxyde d'indium (In_2O_3), de dioxyde d'étain (SnO_2) [1-2] et d'oxyde de zinc (ZnO) [3-6] avec non-stœchiométrie ou avec dopage d'impuretés sont trois types de films TCO technologiquement importants [7]. Les films In_2O_3 dopés au Sn (ITO) ont été préférés dans l'industrie, mais l'indium est rare et cher et son approvisionnement peut être limité par la disponibilité des ressources naturelles [7]. Certaines tentatives ont été faites pour trouver un substitut potentiel aux films ITO, et il s'avère que les films SnO_2 dopés F (FTO) sont un bon candidat en raison de leur coût raisonnablement bas, de leur stabilité supérieure dans les conditions atmosphériques, de leur inertie chimique exceptionnelle, de leur haute dureté mécanique et meilleure résistance à la chaleur [8-9].

Un certain nombre de techniques ont été utilisées pour développer des films FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$), notamment la spray pyrolyse [9-10], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD [11], le dépôt par laser pulsé (PLD) [12] et la pulvérisation magnétron [13]. Parmi ces techniques, seule la technique spray pyrolyse représente une méthode de traitement très simple, en particulier les coûts d'équipement. Il est facile de préparer des films de n'importe quelle composition et ne nécessite pas de produits chimiques ou de substrats de haute qualité. La méthode a été employée pour le dépôt de films poreux, de films denses et pour la production de poudre [10].

Dans ce travail, nous rapportons les propriétés structurales, optiques et électriques des films de SnO_2 non dopé et dopés au Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) préparés par la méthode de spray pyrolyse et de comparer leurs performances optoélectroniques avec celles obtenues dans la littérature dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité structurale, optique et électrique.

Le manuscrit de cette mémoire se compose de trois chapitres avec au début par une introduction générale et se termine à la fin par une conclusion générale et quelques perspectives.

- ❖ Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs (TCOs) en général. Dans un premier temps, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les

Introduction générale

caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité quelques domaines d'applications des oxydes transparents et conducteurs tels que: les cellules solaires et les capteurs à gaz, etc. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde d'étain (SnO_2) qui fait l'objet de cette étude.

- ❖ Le deuxième chapitre présente la technique de dépôt spray pyrolyse par lequel les couches minces à base de SnO_2 pur et dopées aux Fluor (F) ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe, les méthodes de caractérisation de ces couches minces seront également exposées.
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de caractérisation obtenus à partir des caractérisations structurale, optique et électrique, faite sur nos films ainsi qu'une interprétation des différents résultats.
- ❖ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

Références

- [1] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films”, *The European Physical Journal Applied Physics*, Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 14.
- [2] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranfede, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica Scripta*, Vol. 95, N°. 09, (2020), pp. 095805.
- [3] Noubel Guermat, Warda Daranfede, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.
- [4] Noubel Guermat, Warda Daranfede, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [5] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016.
- [6] W. Daranfede, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi, M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, N°. 06, (2019), pp. 06001.
- [7] B.L. Zhu, Liua, K. Li, K. Lv, J. Wu, Z.H. Gan, J. Liu, D.W. Zeng, C.S. Xie, “Sputtering deposition of transparent conductive F-doped SnO₂ (FTO) thin films in hydrogen-containing atmosphere”, *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), pp. 10288-10298.
- [8] T. Jager, B. Bissig, M. Dobeli, A.N. Tiwari, Y.E. Romanyuk, “Thin films of SnO₂:F by reactive magnetron sputtering with rapid thermal post-annealing”, *Thin Solid Films*, Vol. 553, (2014), pp. 21–25
- [9] Noubel Guermat, Warda Daranfede, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1ère Conférence Nationale sur la Transition Énergétique en Algérie (CNTEA1’20), 08 – 09 Mars 2020, M’sila – Algérie

- [10] Chafia Khelifi, Abdallah Attaf, Hanane Saidi, Anouar Yahia, Mohamed Dahnoun, “Investigation of F doped SnO₂ thin films properties deposited via ultrasonic spray technique for several applications”, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 15, (2019), pp. 244 – 249.
- [11] J.W. Bae, S.W. Lee, G.Y. Yeom, “Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, (2007), pp. D34–D37.
- [12] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, “F-doped SnO₂ thin films grown on flexible substrates at low temperatures by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, Vol. 520 (2011), pp. 497-500.
- [13] T. Jäger, B. Bissig, M. Döbeli, A.N. Tiwari, Y.E. Romanyuk, “Thin films of SnO₂:F by reactive magnetron sputtering with rapid thermal post-annealing”, *Thin Solid Films*, Vol. 553, (2014), pp. 21-25.

CHAPITRE I :
PROPRIETES GENERALES DES OXYDES
TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCOS)

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales, optiques et électriques des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxyde), notamment l'Oxyde d'Étain (SnO_2) qui est l'objectif de notre travail. La dernière partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer ces films.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

I.2.1. Définition

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés et possèdent un gap élevé, leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction (BC). Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3 - 4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [5-6]. Suivant à ces caractéristiques intéressantes, les TCOs sont utilisés dans plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, les écrans plats, les diodes électroluminescentes (LED), les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. Les TCOs sont connus depuis près d'un siècle [7]. En effet, le premier film TCO, oxyde de cadmium (CdO), a été synthétisé et caractérisé dès 1907 par Karl BaEdeker [8]. D'après la littérature, les TCOs les plus utilisés sont formés par des composants binaires tels que : l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ ou ITO) [9]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse dans notre étude aux films élaborés à base de SnO_2 car il a de nombreuses applications.

I.2.2. Théorie des bandes

Les oxydes métalliques en générale et les semi-conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande, dans lequel la bande la plus haute occupée, s'appelle bande de valence (BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande de conduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée «gap» du matériau, dont la largeur E_g représente l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. E_g est donnée par la relation $E_g = E_c - E_v$ avec E_c : énergie du bas de la bande de conduction et E_v : énergie du haut de la bande de valence. Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Le tableau I.1 regroupe les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Semi-conducteur	Largeur de bande interdite, (eV)
SnO ₂	3.6
Si	1.1
Ge	0.7
TiO ₂	3.2
CdTe	1.6
In ₂ O ₃	3.75
ZnO	3.3
Cu ₂ O	2.1

Tableau I.1: Principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires [10].

I.2.3. Propriétés générales

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique élevée (environ $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$), n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique) [11]. Des films métalliques (Au, Ag, Cu,...) très fins, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais peu conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents.

Donc le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite (supérieure à 3 eV), et ce, par l'introduction d'une non-stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes).

I.2.3.1. Propriétés optique

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission (T) (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion (R) (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption (A) (absorbance ou facteur d'absorption) (voir la figure I.1).

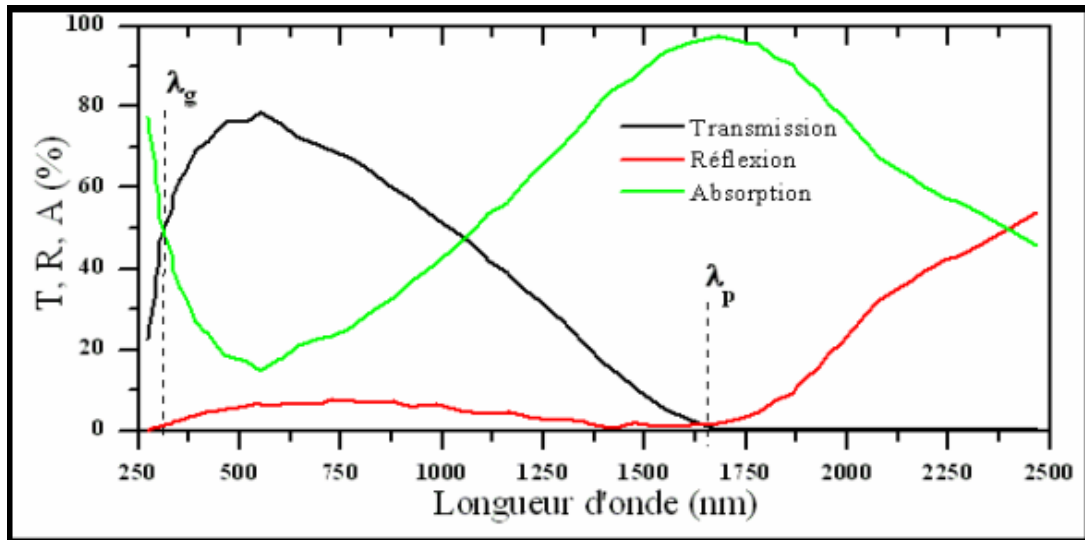


Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d’un échantillon de SnO₂:F de 1.14 μm d’épaisseur [12-13].

f. Facteur de transmission (T)

La transmission optique est définie comme le rapport entre l’intensité de la lumière transmise (Φ_T) et l’intensité de la lumière incidente à la surface (Φ_0) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100 \cdot T \dots\dots\dots(I.1)$$

g. Facteur de réflexion (R)

C’est l’intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (Φ_R) par rapport à l’intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100 \cdot R \dots\dots\dots(I.2)$$

h. Facteur d'absorption (A)

L’absorbance optique désigne le rapport entre l’intensité de la lumière absorbée (Φ_A) et l’intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100 \cdot A \dots\dots\dots(I.3)$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \dots\dots\dots(I.4)$$

En divisant la dernière relation par Φ_0 , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \dots\dots\dots(I.5)$$

i. Coefficient d'absorption (α)

Le coefficient d'absorption ou absorptivité est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion du film TCO, en utilisant la relation de Berr-Lambert

suivante [14]:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(I.6)$$

Où :

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

α : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde λ .

j. Coefficient d'extinction (k)

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde [14].

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(I.7)$$

I.2.3.2. Propriétés électrique

Les études effectuées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

Conductivité (σ)

La physique des semi-conducteurs à grand gap (E_g) décrit les propriétés électriques des TCO, plus une conductivité électrique dans la gamme 10^{-4} à 10^{-5} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Notons que la conductivité électrique (σ) des TCOs de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ).

Résistivité ρ

Dans le commerce, on trouve couramment des TCO ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques 10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 %. La figure I.2 montre la résistivité des TCOs binaires de 1972 jusqu'à 2005 [5]. Les TCOs dopés sont préparés sur des substrats en verre par différentes techniques de dépôts et des conditions d'élaboration variables.

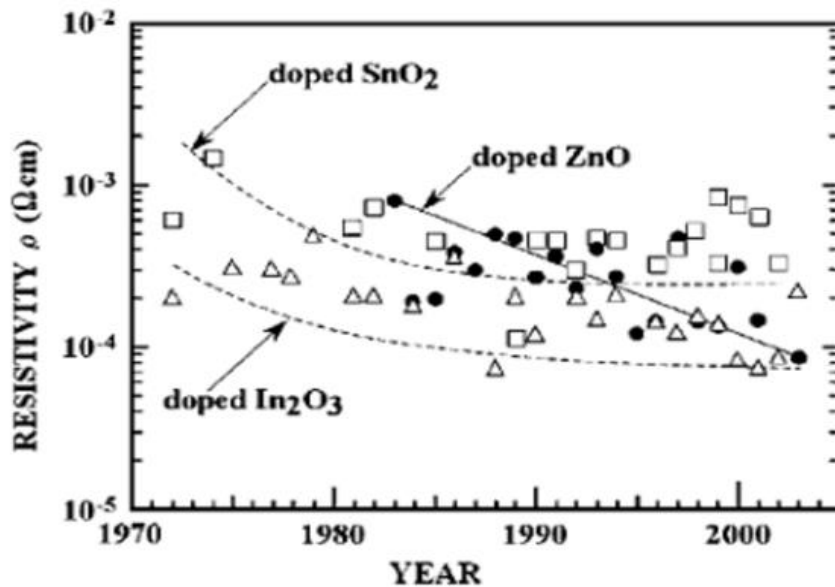


Figure I.2 : Les valeurs minimales de résistivité dopée à base de ZnO (cercle), SnO₂ (carré) et In₂O₃ (triangl) entre 1970 et 2005 [5].

Largeur de la bande interdite (Gap optique, E_g)

Le tableau I.2 donne quelques valeurs du gap optique qui varie entre 3.01 et 4.6 eV cités dans la littérature [15]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode d'élaboration et les conditions d'élaboration.

TCO	Gap optique, (eV)
SnO ₂	(3.6 – 4.2)
ZnO	(3.2 – 3.3)
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO ₂	(3 -3.2)

Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [16].

I.2.4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

I.2.4.1. Les TCOs

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCOs non dopés.

I.2.4.2. Le dopage des TCOs

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel, qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb) [17]. Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCOs dopés P.

a- Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'Oxyde d'Etain est possible avec les éléments comme : le Fluor (F), l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Quant à l'Oxyde de Zinc il est dopé généralement par l'Aluminium (Al) mais aussi par du Gallium (Ga) et de l'Indium (In).

b- Dopage de type p

Les TCOs à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCOs de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N).

La figure I.3 illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où « E_{g0} » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [18-19].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^0} \dots \dots \dots (I.8)$$

$$E_c^0(k) = E_g^0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^0} \dots \dots \dots (I.9)$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \dots \dots \dots (I.10)$$

Avec :

E_{g0} : Le gap original (correspond au matériau non dopé).

ΔE_g : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss [18].

La valeur ΔE_g est donnée par la théorie de Burstein-Moss [20] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_g\pi^2)^{-2/3}} \dots\dots\dots(I.11)$$

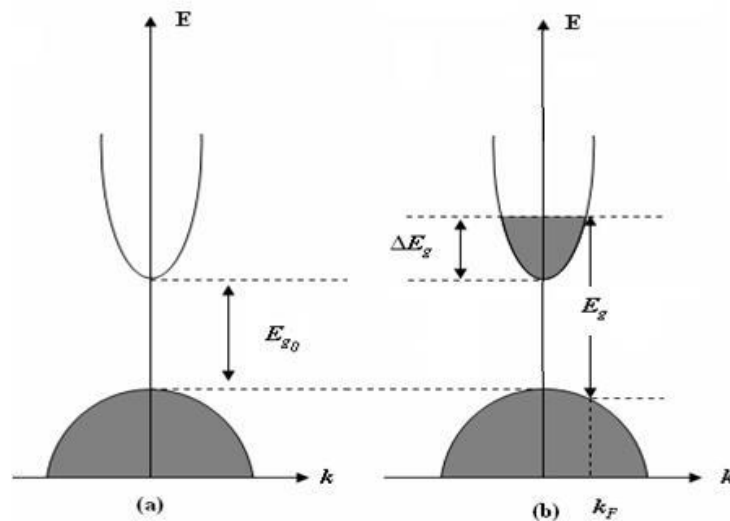


Figure I.3 : Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé [15].

I.2.5. Choix des oxydes transparents et conducteurs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui montre une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique. Le tableau (I.3) présente quelques propriétés physiques des différents TCOs.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bon résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO :B :AG

Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs [21].

I.2.5.1. Facteur de mérite

De plus, d'après la littérature il y'a d'autre facteurs de choix pour les matériaux TCOs, par exemple on peut citer : la stabilité thermique, la gravure (gravure facile des films minces TCOs est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO

pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production et la toxicité [22].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée. Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « facteur de mérite » dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon [23].

$$\sigma/\alpha = -\left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)}\right) \dots \dots \dots (I.12)$$

σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$): Conductivité électrique.

α (cm^{-1}) : Coefficient d'absorption.

R_{sq} (Ωsq) : Résistance carrée.

T (%) : Transmission totale.

R (%) : Réflexion totale.

Le tableau I.4 montre quelques valeurs de facteur de mérite cités dans la littérature [15], pour des TCOs dopés obtenus par la technique CVD (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Matériaux	Résistance carrée	Absorbance dans le visible	Facteur de qualité
ZnO :F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.5	0.02	7
ZnO :Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO :B	8	0.06	2
ZnO :In ₂	20	0.2	0.2

Tableau I.4 : Facteurs de qualité de quelle que TCO [15].

I.2.6. Applications des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. La figure I.4 représente quelques-unes de ces applications.



Figure 1.4 : Quelques Applications des TCOs [24].

d) Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCOs peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. La figure I.5 représente un capteur de gaz à base de SnO_2 sensible aux du monoxyde de carbone (CO). D'après la littérature, des capteurs à base de ZnO ou SnO_2 sont réalisés pour détecter l'éthanol et l'humidité relative [25-26]. De plus, des couches minces élaborées à partir de ZnO dopé à l'étain sont sensible à NO_2 .

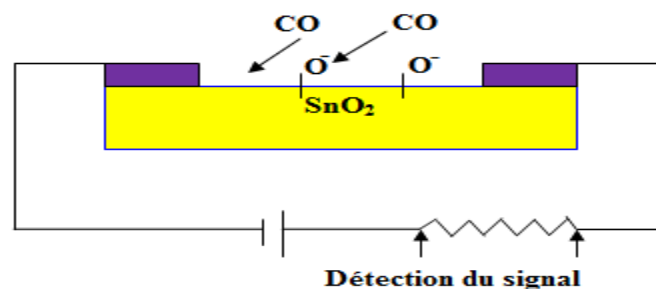


Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

e) Systèmes optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques ou inorganiques, les cellules solaires et les phototransistors utilisent les TCOs pour la double fonctionnalité de l'électrode : elle doit être transparents pour laisser passer la lumière et conductrice pour injecter/collecter les charges. Entre autres, avec des couches de TCO semi-

conductrices on peut réaliser des jonctions pn de type n-ZnO/p-Ga:N [18] ou encore p-SrCu₂O₂/n-ZnO [18].

f) Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts des couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [27].

I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO₂)

Pendant de ses dernières années, les principales applications de SnO₂ se sont situées dans les domaines de l'industrie. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute conductivité et faible absorption d'eau.

L'oxyde stannique SnO₂ est un semi-conducteur de type n faisant partie de la famille des TCOs, non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de fabrication. De plus, c'est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [22].

Notre étude porte sur ce matériau dont nous allons passer en revue les principales propriétés. Celles-ci ont été beaucoup étudiées par de nombreux auteurs, tant au niveau structural que des propriétés électriques ou optiques.

I.3.1. Propriétés de l'oxyde d'étain (SnO₂)

Le SnO₂ est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible. Le tableau 1.5 résume quelques propriétés physiques de ce matériau :

Propriété	Valeur
Masse Molaire (g .mol ⁻¹)	150.70
Densité spécifique (g .cm ⁻³)	6.915
Point de fusion °C	1630
Point d'ébullition °C	2330

Tableau I.5 : Quelques propriétés de SnO₂.

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

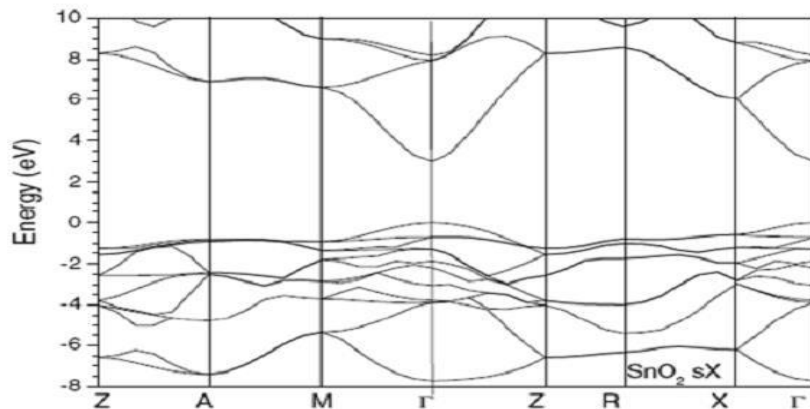


Figure I.6 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [22].

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le principal minerai d'étain. A l'état naturel (sous forme cassitérite), cristallise dans une structure de type rutile, comme le montre la figure I.7. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants: $a=b= 4.74\text{Å}$ $c= 3.19\text{Å}$ [10].

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène

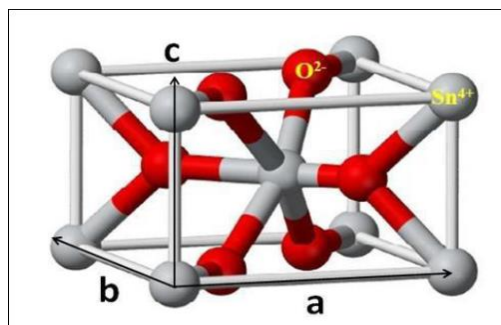


Figure I.7 : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile) [28].

I.3.1.2. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques.

Les propriétés de conduction de l'oxyde d'étain peuvent être améliorées par un dopage qui peut se faire par l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), l'Indium (In), le Fluor (F) ou le Chlore (Cl) [5].

I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 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 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

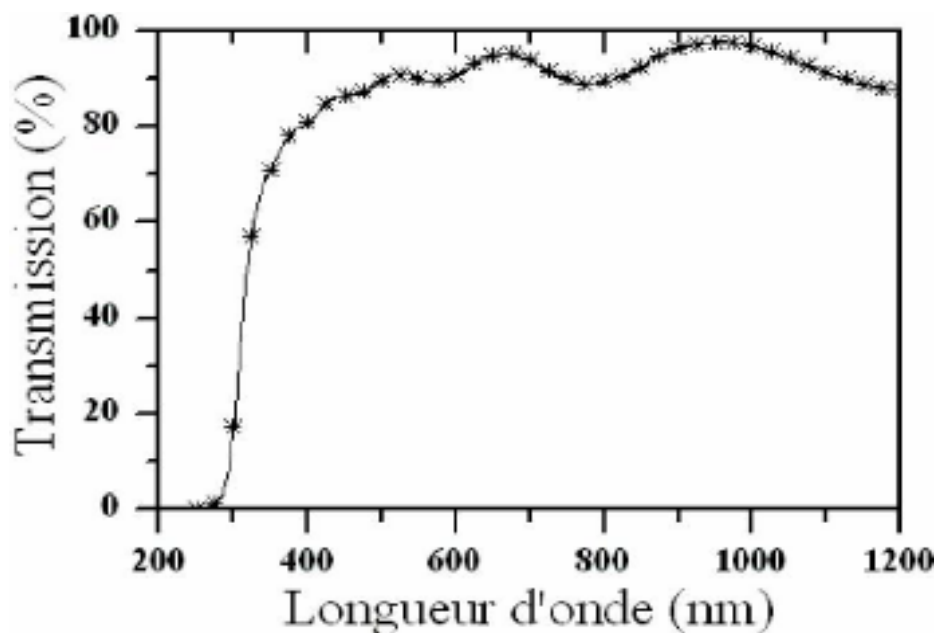


Figure I.8 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO_2 [22].

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est l'un des plus intéressants semi-conducteurs qui combine entre une faible résistivité électrique et une haute transmission optique dans la gamme du visible de spectre électromagnétique, réflectivité dans le domaine d'infrarouge, stabilité chimique dans les différents environnements acides ou basiques et un coût relativement faible. Ces excellentes propriétés permet de l'utiliser dans différents domaines d'applications comme l'optoélectronique, les cellules solaires, la catalyse, les capteurs à gaz et matériau d'anode dans les batteries au lithium. Nous reportons ici les applications de couches minces ou de nanostructures de SnO_2 en se référant aux travaux courants de recherche.

e) Capteurs à gaz

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi Yamazoe et al. résumant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO_2 , ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz [29]. Il existe plusieurs familles de capteurs chimiques qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Citons par exemple le micro capteurs à base de SnO_2 développés par la société MiCS. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [10], il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S) [29]. Depuis ce temps, cette société commercialise une génération de détecteur de gaz à base de ce matériau avec une production qui dépasse 5 millions d'unité par an [30].

Pour avoir de bonnes propriétés dans l'application capteur de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrique en Oxygène. Son caractère de conduction provient de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs (lacunes d'oxygène, impuretés, ...). Il ne pourra être conducteur que si ce n'est pas un cristal parfait [26].

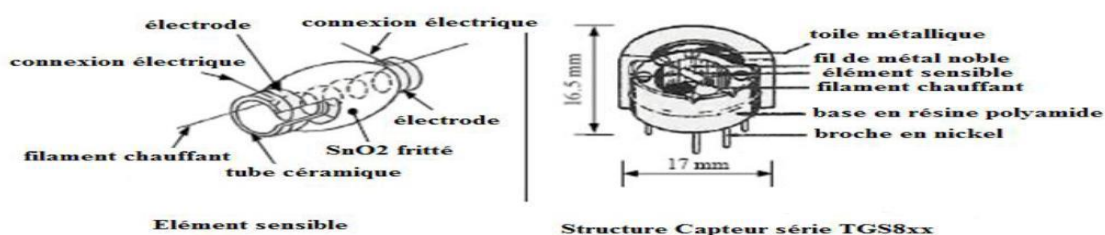


Figure I.9 : Schéma de principe d'un capteur SnO_2 utilisé pour la détection de gaz Combustibles [30].

f) Cellules solaires photovoltaïques

L'oxyde d'étain dans le domaine de photovoltaïque a connu une large utilisation comme électrode transparente dans les différents types de cellules solaires. Les oxydes conducteur transparents (TCO) utilisés dans les cellules solaires comme électrodes transparentes doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées

g) Piles au lithium

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983, de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative) [30].

Pour la fabrication de ces sources d'alimentation miniaturisées qui sont des piles à accumulation au lithium qui est depuis longtemps utilise du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le compose au lithium constitue la cathode, l'anode est composée de carbone graphite, les deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes ces électrodes sont constituées par des matériaux qui jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Des recherches sur de nouveaux matériaux sont en cours afin d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et écourter le temps de charge de la batterie.

Durant les années 1990, un grand intérêt a été donné à SnO_2 pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel a cause de la haute capacité spécifique, un faible cout [10-30]. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 .

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge/décharge. Le groupe du chimiste James Tour, a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une

batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphène nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2) [10]. L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. Il a été conclu enfin que le composé SnO_2 /graphène peut être utilisé comme anode pour les batteries du lithium-ion [6].

h) Autres applications

Plusieurs autres applications de couches minces, de nanostructures ou de nano composites à base de SnO_2 ont été réalisées dans plusieurs travaux de recherche comme super-condensateur et matériau d'anode dans le domaine de stockage d'énergie [31].

I.4. Les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [27].

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

I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite de phénomènes de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, ensuite une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes trois étapes suivantes peuvent être décrites comme suit : la nucléation, la coalescence et la croissance.

d- Nucléation

Lorsque les atomes arrivent à la surface du substrat, différents processus élémentaires se mettent en place. La figure I.10 montre les différents mécanismes de nucléation. Un flux d'atomes est en contact avec le substrat. Les atomes se déposent sur

la surface. Certains sont ré-évaporés, d'autres, ayant perdus suffisamment d'énergie cinétique vont diffuser à la surface pour former des clusters qui, à leur tour, vont s'incorporer à d'autres clusters pour former des îlots. Les îlots vont ensuite croître petit à petit et coalescer jusqu'à couvrir toute la surface [17].

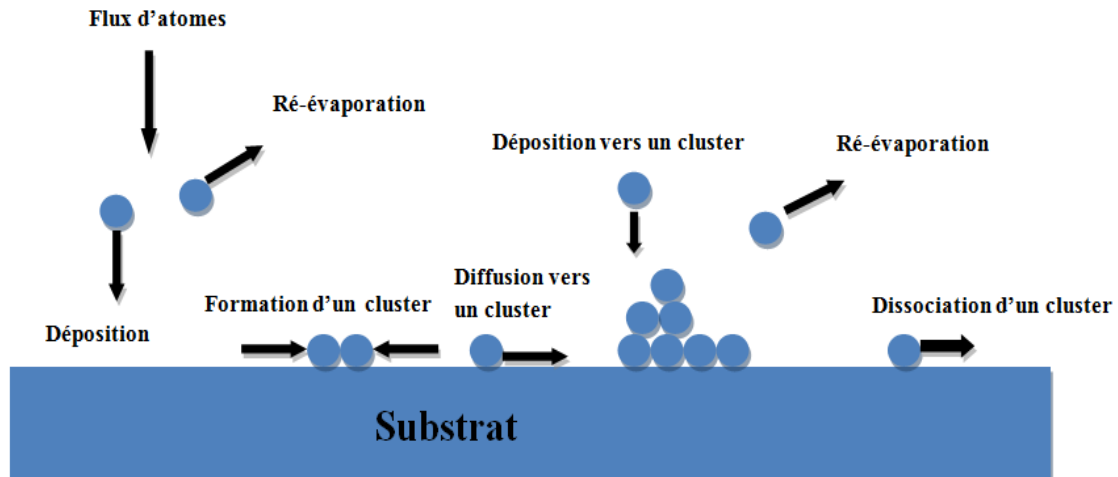


Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.

e- La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [33].

f- La croissance

La croissance de la couche sur le substrat; cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. La microstructure et composition de la couche peuvent être modifiées par le bombardement de la couche en cours de croissance par des ions de la phase vapeur (ou plasma). Ceci aura pour effet l'éjection et la recondensation d'atomes de la couche, et une mobilité superficielle améliorée pour les atomes superficiels, proches de la surface [34].

I.4.2. Principe de dépôt de couches minces

Tous les procédés de dépôt de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I.11.

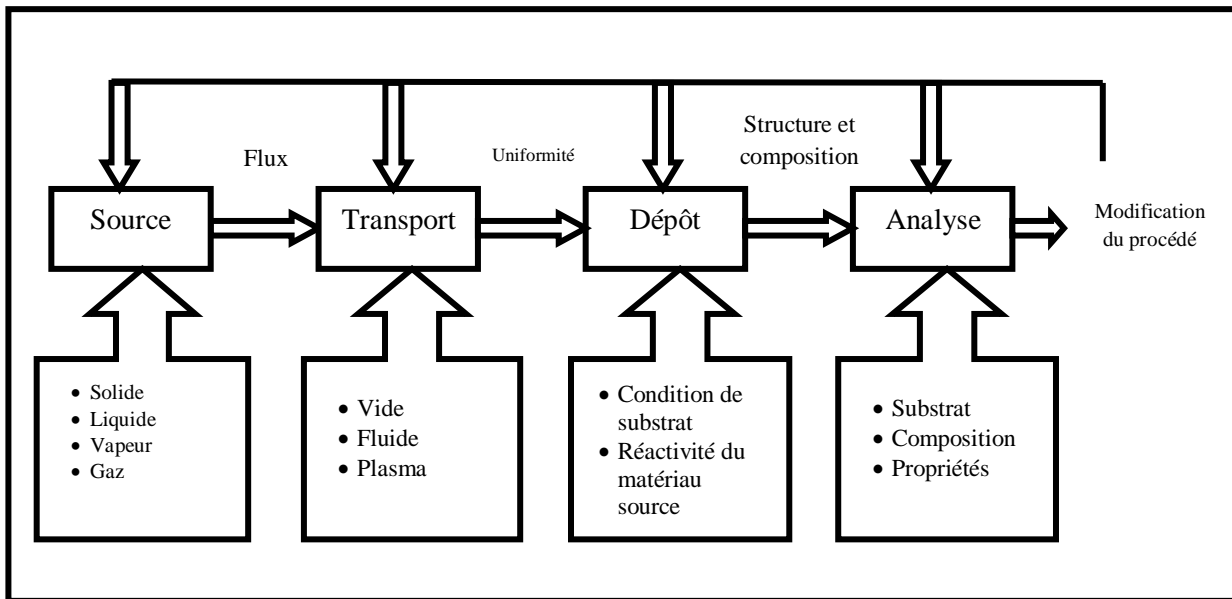


Figure I.11 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (voir la figure I.12). Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le procédé Sol-Gel et la technique pulvérisation chimique réactive (spray). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition).

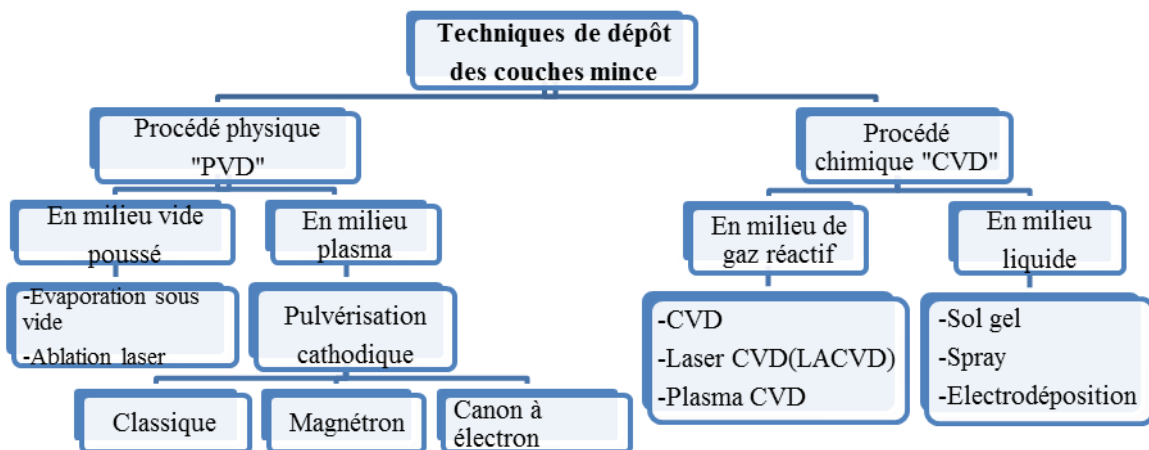


Figure I.12 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

f- 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) [27]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

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

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

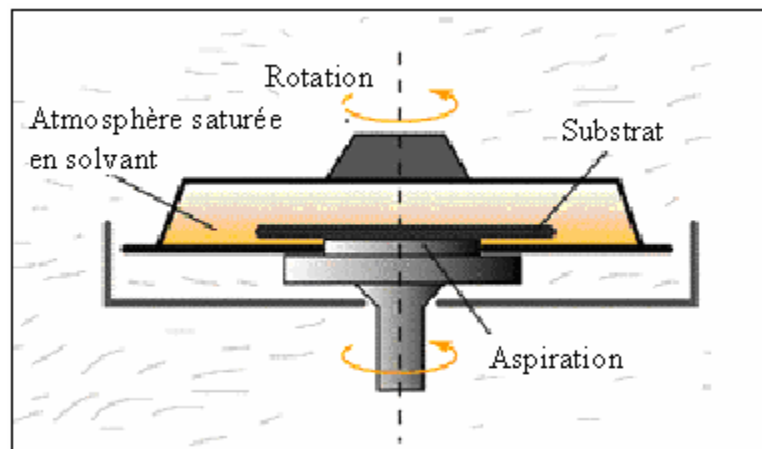


Figure I.13 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

Du point de vue industriel, 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. Nous citons qu'il y a aussi d'autres techniques de déposition utilisées telles que : Dépôt par bain chimique, LPCVD, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique ...etc.

g- Ablation laser

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure. I.14) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute

énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [17]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique

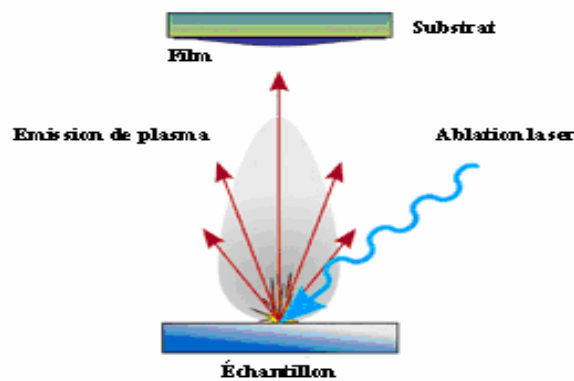


Figure I.14 : Schéma de principe d'ablation laser.

h- Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [35-36]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [6].

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

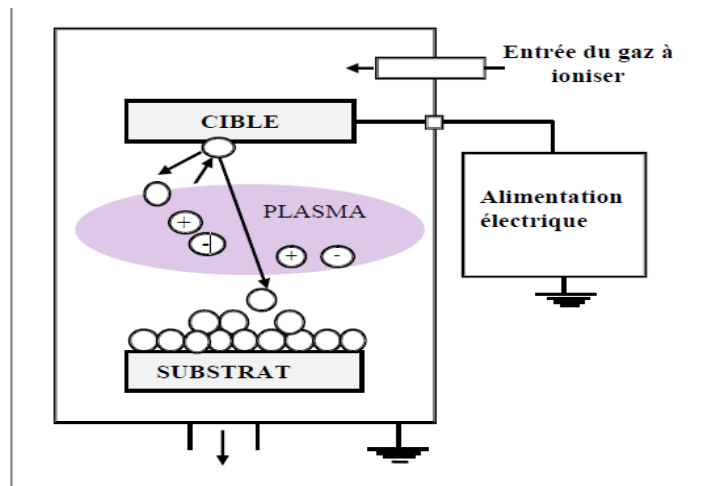


Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [37].

i- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les précurseurs utilisés sont des organométalliques tels que des acétylacétonates ou dipivaloylméthanate. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide (Figure I.16).

Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en accord avec le matériau déposé [38].

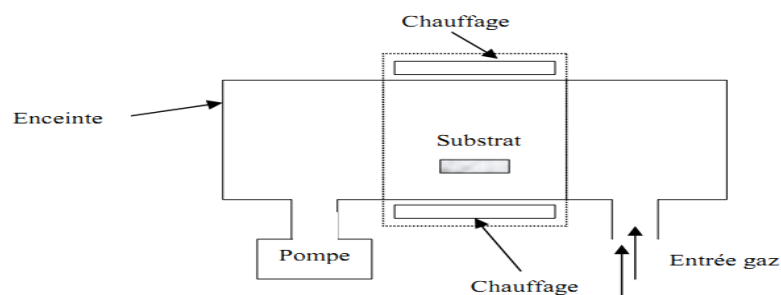


Figure I.16 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

j- Pyrolyse par Spray

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

spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air).
- ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine).
- électrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé).

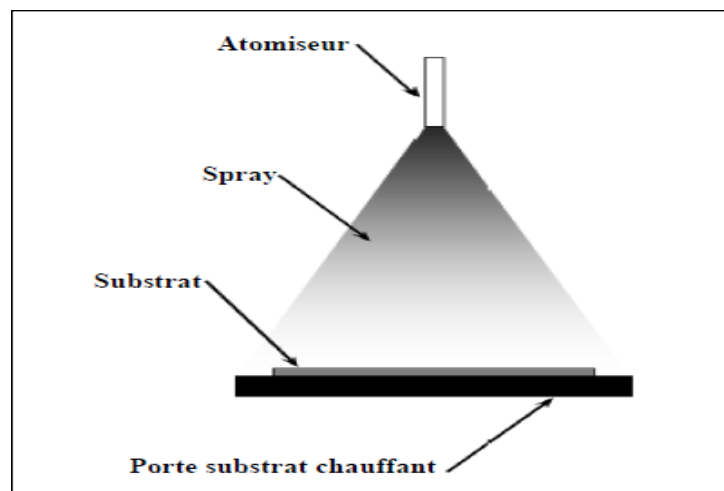


Figure I.17 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni des généralisations sur les couches minces des TCOs avec leurs propriétés telles que: structurales, optiques et électriques, notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2). Nous avons également abordé diverses applications en couches minces pour le SnO_2 (cellules photovoltaïques, capteurs de gaz, etc...) et nous avons révélé les différentes techniques physiques et chimiques de dépôt pour élaborer des films à base de SnO_2 , notamment le procédé de spray pyrolyse qui est l'objectif de notre travail.

Références

- [1] Warda Daranfed, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5, pp. 01-04, 2019.
- [2] N. Zebbar, M.S. Aida, A.Hafdallah, W. Daranfed, H. Lekiket and M. Kechouane, “Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by ultrasonic spray and ZnO/Si heterojunctions”, Materials Science Forum, Vol. 609, pp 133-137, 2009.
- [3] V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, “Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films”, Applied Surface Science, Vol. 256, pp. 6586–6591, 2010.
- [4] W. Daranfed, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, “Cu₂ZnSnS₄ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 542, pp. 22–27, 2012.
- [5] Kahina Medjoun, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2009.
- [6] Abdelkader Hafdallah, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2007.
- [7] Soumaia Abbas, “Détermination Spectroscopique des Grandeurs photoélectroniques du SnO₂ Dopé Elaboré par Spray Ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, 2016.
- [8] Iyad Saadeddin, “Préparation et caractérisation des nouvelles électrodes transparentes à base de SnO₂ (indice) et In₂(indice)O₃(indice) : sous forme de céramiques et couches minces”, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [9] Abdelkader Hafdallah, “Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, 2016.
- [10] Hocine Sefardjella, “Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain”, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2015.
- [11] Fatima Zohra Dahou, “Elaboration des Couches Minces Originales pour Réalisation de Cellules Solaires”, Thèse de Doctorat, Université d’Oran, 2011.
- [12] E. Elangovan and K. Ramamurthi, Applied Surface Science, vol. 249, p. 183, 2005.
- [13] Fatima Mahcène, “Contribution à l’étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d’oxyde de Zinc (ZnO)”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2012.

- [14] S. Boulmelh, “Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse“, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2015.
- [15] Nacer Boubrik, “Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [16] Ouiza Boussoum, “Étude de l’effet d’une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d’une cellule solaire au Silicium”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2011.
- [17] Mohamed Abdelkrim Ouaguef, “Elaboration et Caractérisation Structurale de Couches Minces du Trioxyde de Tungstène WO₃”, Mémoire de Magister, ENP - Oran, 2014.
- [18] Jérôme Garnier, “Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université d’Angers, 2009.
- [19] Fatima Khenatcha, “Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique”, Mémoire de Magister, ENSET - ORAN, 2011.
- [20] Achour Rahal, “Optimisation des conditions opératoires des couches minces de SnO₂ élaborées par ultra son”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [21] Roy G. Gordon, “Criteria for Choosing Transparent Conductors,” MRS BULLETIN/AUGUST, 2000 .
- [22] Mehdi Mesrouk, “Étude d’une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/ TCO pour une cellule solaire organique”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [23] Sylvie FAÿ, “L’oxyde de Zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires”, Thèse de Doctorat, EPF DE LAUSANNE, 2003.
- [24] F. Ynineb, “Contribution à l’élaboration des couches minces d’oxydes transparents conducteurs (TCO)”, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [25] Salah Ghanem, “Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d’oxydes de zinc pour applications capteurs”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [26] Cyril Tropis, “Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [27] Hayet Benzarouk, “Étude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces Application à l’énergie solaire”, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2013.

- [28] Mohamad Hijazi, “Capteur de gaz SnO₂ fonctionnalisé fonctionnant à température ambiante, sensible et sélectif pour la détection d’ammoniac”, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2017.
- [29] Nadia Hourri, “Mise en oeuvre d’une cellule solaire de type Grätzel à partir de l’optimisation des couches minces : TiO₂, SnO₂, ZnO et du colorant”, Mémoire de Magister, Université d’Oran des sciences et de la technologie, 2014.
- [30] Chourouk Nassiri , “Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d’étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor)”, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, 2017.
- [31] S. Ebrahimi-Koodehi, F. E. Ghodsi and J. Mazloom, “Optical, electrical, and electrochemical behavior of p-type nanostructured SnO₂:Ni (NTO) thin films”, 2018.
- [32] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar and S. Umamaheswari, Spectrochim. Acta. A: Mol.Biomol. Spectrosc., 143 (2015)172.
- [33] H, Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [34] Lazhar Ben Mabrouk, “Etude des spectres d’émission d’ions de déposition sur couches”, Mémoire de Magister, Université de Ouargla, 2003.
- [35] Lionel Sejourne, “Mise au point d’un système d’analyse par spectroscopie Raman en cellule blindée application au graphite nucléaire”, Mémoire d’Ingénieur, CNAM - Paris, 2012.
- [36] Salah Yahiaoui, “L’effet de la molarité des différentes sources d’étain sur les propriétés des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2014.
- [37] Warda Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de Cu₂ZnSnS₄”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [38] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2006.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES :
ELABORATION ET CARACTERISATIONS

I. II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopée et dopées Fluor pour différents pourcentages (2%, 4%, et 6%) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. La deuxième partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement de différentes méthodes de caractérisation mis en oeuvre, à savoir, le spectre de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie (UV-VIS) et la technique deux pointes.

II.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) comme matériau source (de Sn) que nous avons dissous dans l'eau distillé (le volume utilisé égal à 20 ml pour chaque dépôt) avec une concentration de (0.1 mol/litre). En plus pour les films de SnO_2 dopées Fluor (F), nous avons préparé trois solutions toujours avec un volume = 20 ml. Pour la source de Fluor (F) nous avons utilisé NH_4F (figure II.1). L'objectif de notre travail est d'étudier le effet de dopage au Fluor pour différentes concentration entre 0% et 6% avec un pas de 2% sur les diverses propriétés structurelles, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 .

Solutions le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (0.1M)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, (°C)
Source du dopant ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	0	10	20	450
	2	10	20	450
	4	10	20	450
	6	10	20	450

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 non dopé et dopées F (0%, 2%, 4% et 6%).



Figure II.1 : Image d'Aluminium Fluoride (NH_4F).

Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude pour élaborer ces films de SnO_2 pur et dopées F sont présentées dans le tableau II.1.

Dans ce travail nous avons choisi comme source d'étain le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui présente les propriétés physiques et chimiques suivantes :

- ✓ **Nom:** Chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain



Figure II.2 : Image de Chlorure d'Etain Hydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- ✓ **Apparence:** solide cristallin blanc ; inodore.
- ✓ **La formule moléculaire:** $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
- ✓ **Etat physique:** solide.
- ✓ **Masse moléculaire:** 225.63 (g/mole).
- ✓ **Densité:** 2.71g/ml.

- ✓ **Point de fusion:** 38 °C.
- ✓ **Solubilité:** 1187 g/l dans l'eau à 20°C.

II.3. Préparation des échantillons

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

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de SnO₂ pur et dopées F (2%, 4% et 6%) propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ❖ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ❖ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ❖ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.4. Technique de spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisse.

- ✚ **"Spray"** est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ **"Pyrolyse"** vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La

température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 pur et dopées F est de type Holmarc.

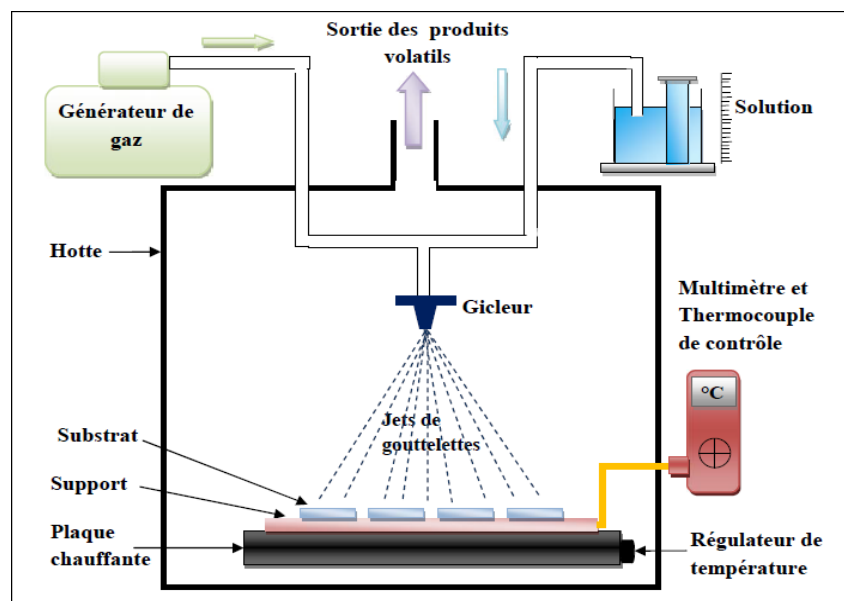


Figure II.3 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des

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

- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

II.4.1. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [1]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.3).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [2] :

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de nos films.

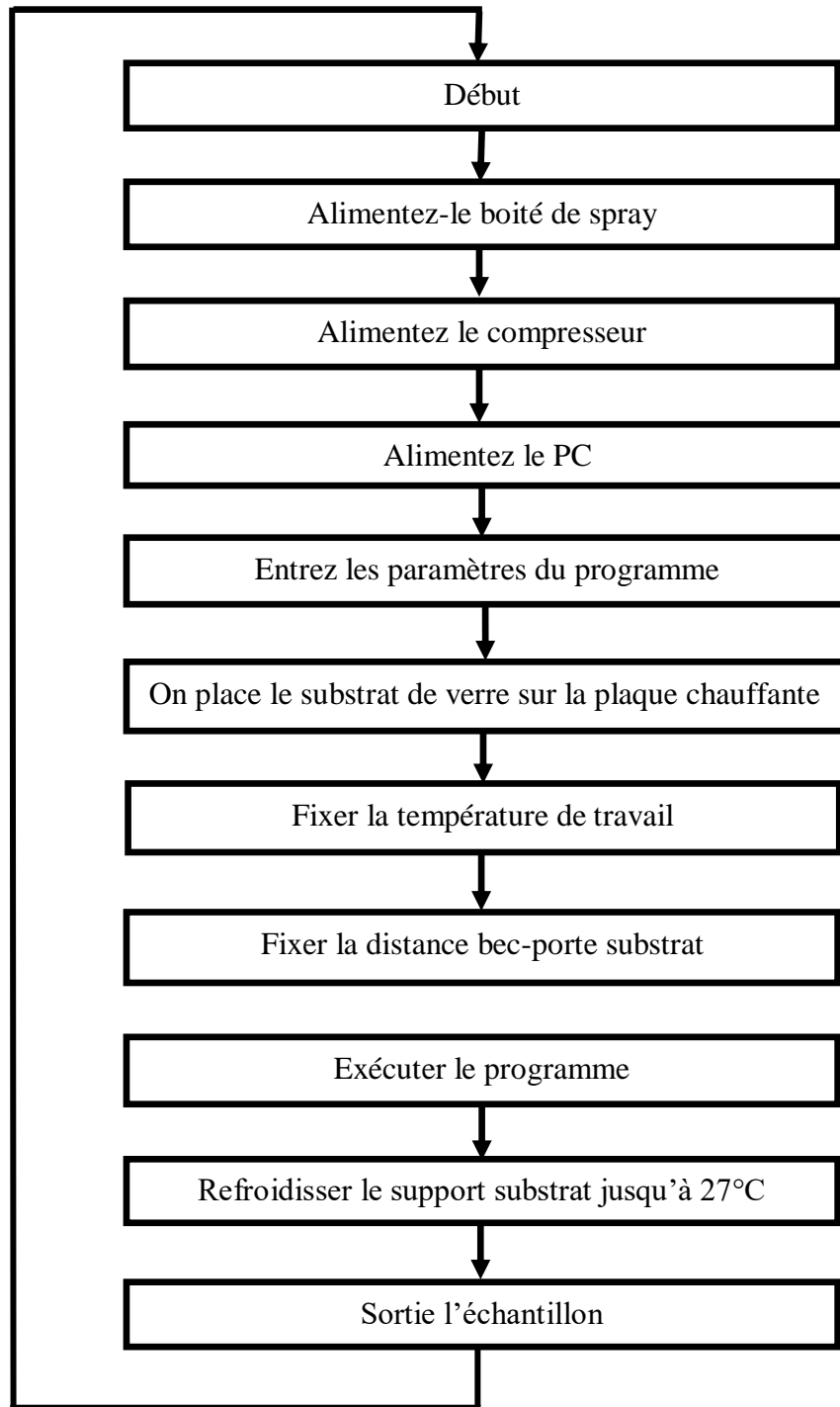


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés

II.5.1. Caractérisation structural

II.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source de Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. La figure II.5 montre le schéma du principe de cet appareil.

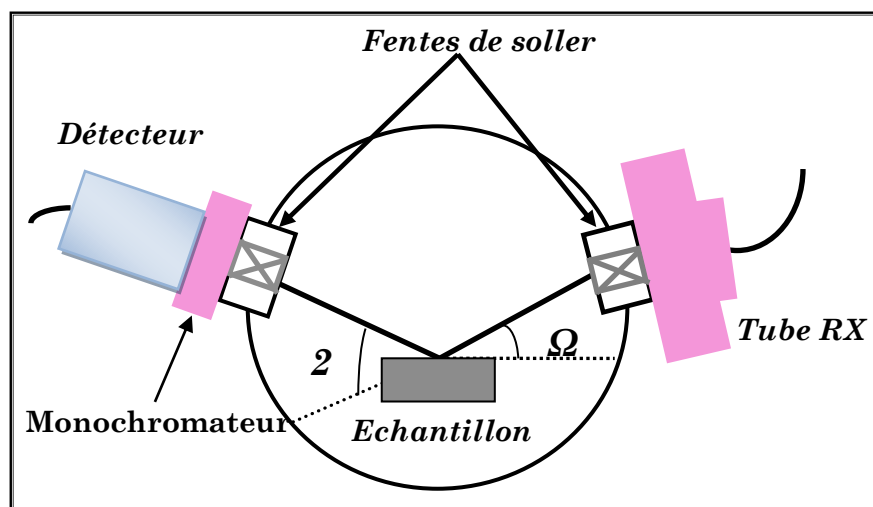


Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre [3].

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [4]:

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

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre).

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X' Pert. Les rayon-X ont été produit à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 \AA , avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (50-1429) [5]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de SnO_2 est présenté sur la figure II.6.

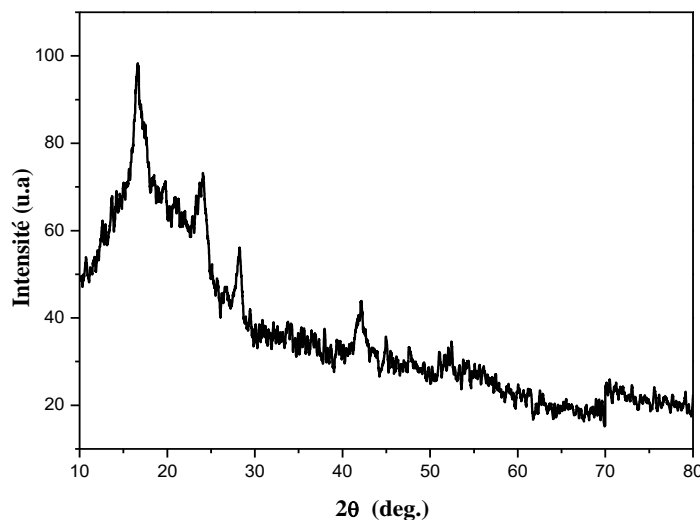


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO_2 pur élaboré à 450 °C pendant 10 min.

b. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [6]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

II.5.2. 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 à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

II.5.2.1. 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 II.7, 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'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

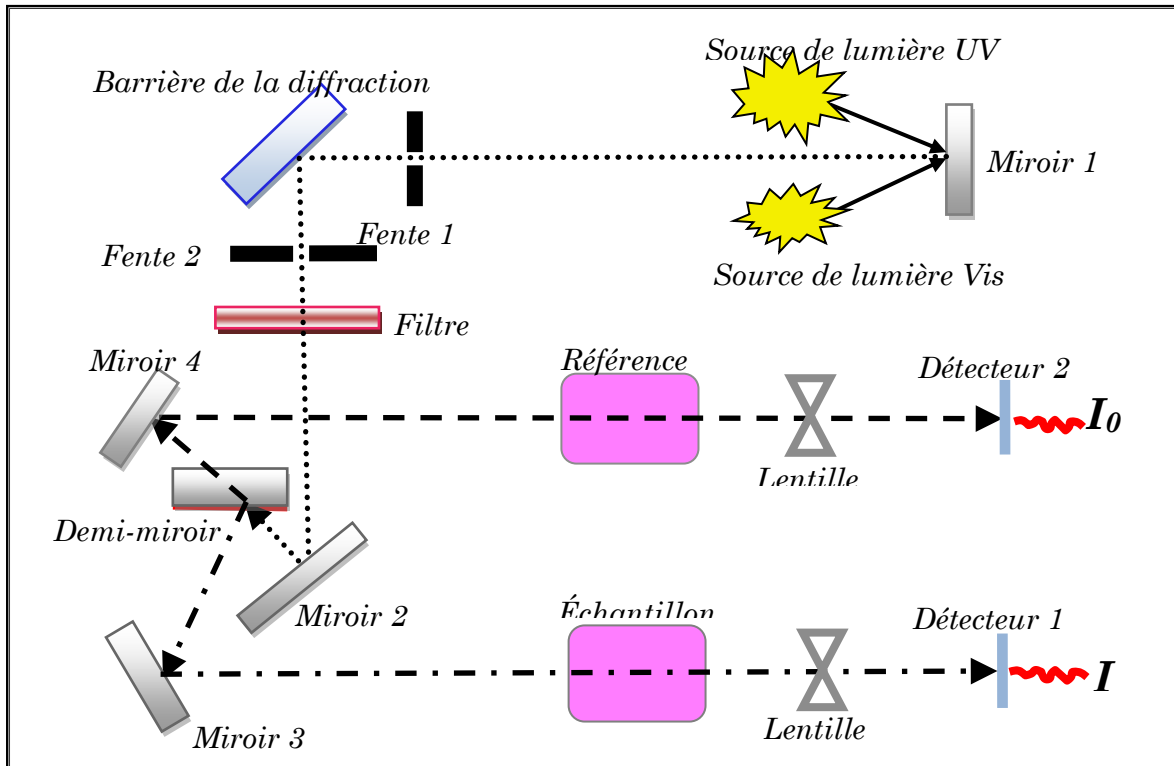


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [3].

II.5.2.2. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance (T), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [6].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de SnO_2 , ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

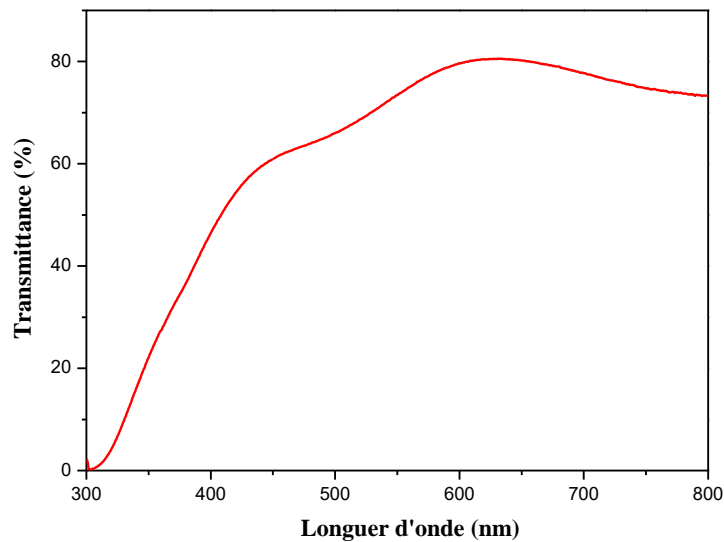


Figure II.8 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO₂ non dopé.

a. Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [7]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, T : la transmittance en (%) et α : est le coefficient d'absorption en (cm⁻¹) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [3].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.6})$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

b. La largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain (SnO₂), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [8] :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

K : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.9).

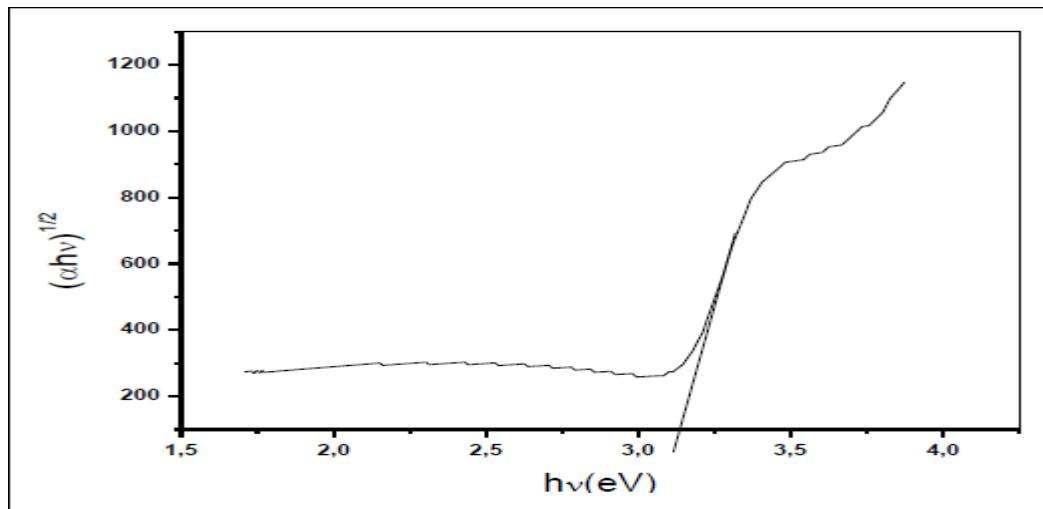


Figure II.9 : Méthode de détermination du gap optique [9].

c. Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.10). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

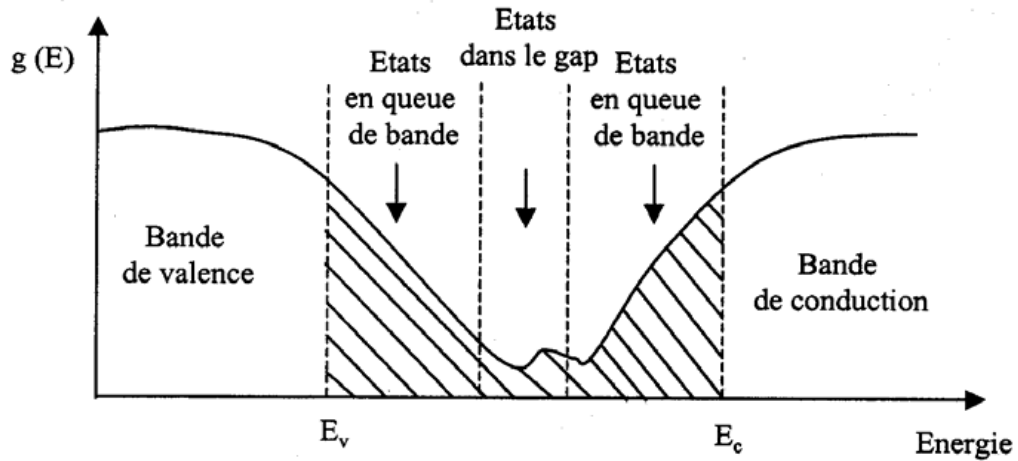


Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [3].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.8})$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.11).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.9})$$

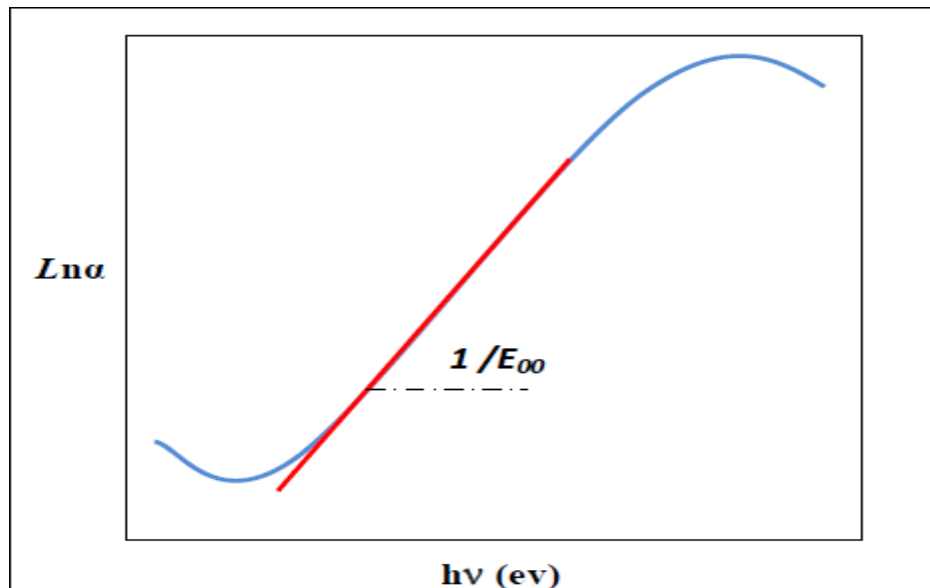


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [8].

II.5.3. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO₂ pur et dopées Fluor sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés la conductivité électrique et l'énergie d'activation.

II.5.3.a. Mesure de la résistivité électrique

La méthode de la pointe chaude a été effectuée pour déterminer le type des porteurs dominants dans nos échantillons. Partant d'un échantillon témoin (Si de type p), le coefficient de Seebeck (FEM: force électromotrice) donné par le voltmètre est de signe positif. On chauffe une extrémité de la couche mince (pointe du fer à souder), le champ thermoélectrique dirige vers l'extrémité froide positionnée à 2 mm par rapport à l'extrémité chaude. Si le voltmètre donne un signe positif, notre échantillon est de type p si non il est de type n.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteur vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (figure II.12).

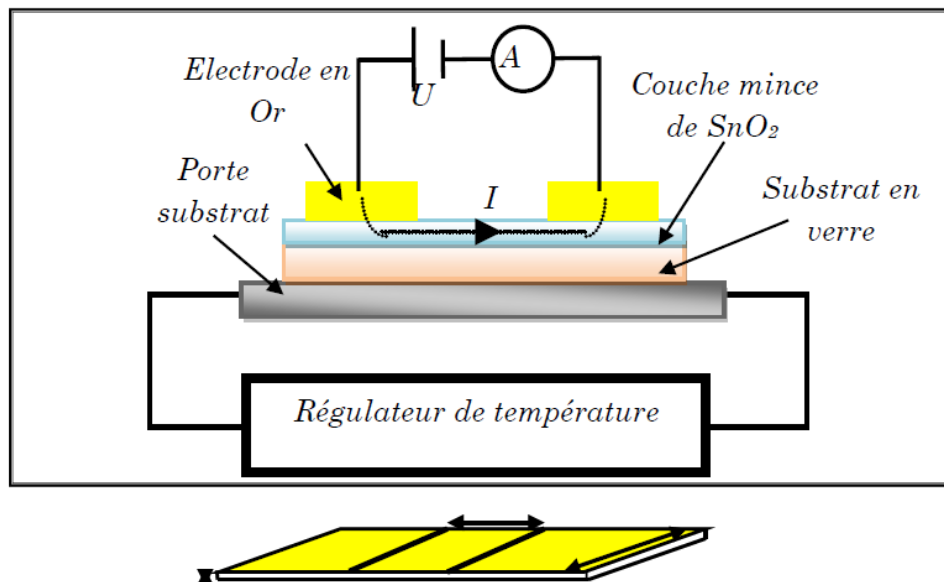


Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique deux pointes. La différence de potentielle V entre les deux points est:

$$V = R \cdot I \quad (\text{II.10})$$

Où :

I : est le courant qui passe entre les points.

R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

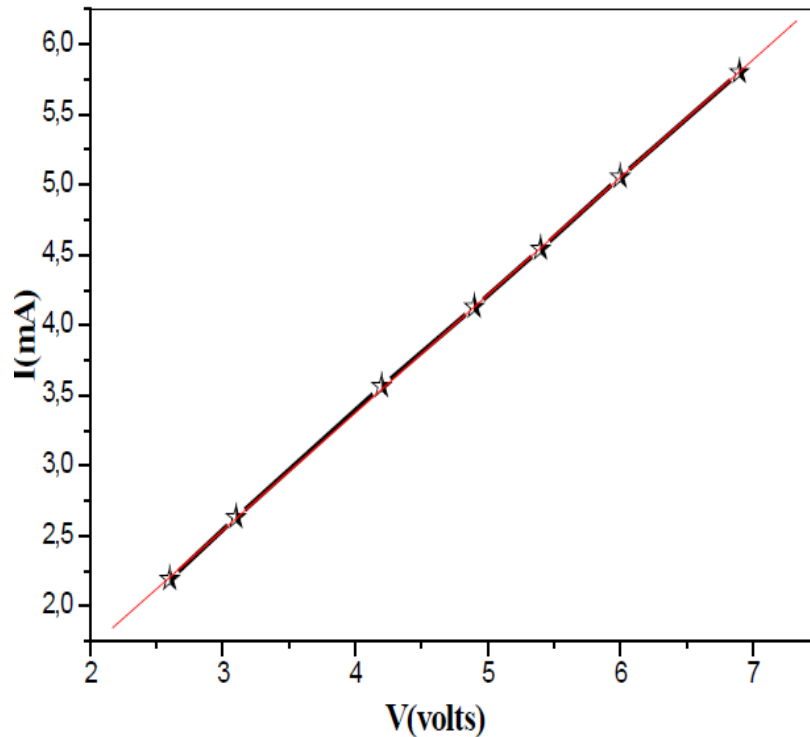


Figure II.13 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (figure II.13).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{W \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II.11})$$

II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une discription de la technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de SnO₂ non dopée et dopées Fluor (2%, 4% et 6%), ainsi que les étapes de nétoyage des substarts de verre ordinaire et les conditions expérimentals de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Références

- [1] Amel Djadal, “L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique ”, Mémoire de magister, Université de Biskra, 2012.
- [2] Mostafa Maache, “Dépôt et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse”, mémoire de magister, université Mohamed Khider - Biskra, 2005.
- [3] Warda Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de CZTS”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [4] Rafia Barir, “Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray”, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, 2018.
- [5] E. F. Keskenler, G. Turgut, S. Aydin, S. Dogan and B. Duzgun, “The effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (IV) oxide thin films prepared by sol–gel spin coating method,” Opt. App., Vol. 33, pp. 663-678, 2013.
- [6] Meriem Messaoudi, “Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [7] Mehdi Mesrouk, “Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique”, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [8] Khadidja Daideche, “Elaboration électrochimique des films minces de SnO₂ : effets des conditions d'électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université de Setif 1, 2018.
- [9] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc et Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la synthèse et la caractérisation des films minces dioxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopés déposés par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la taille des cristallites. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique des deux pointes pour la conductivité électrique. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage Fluor (2%, 4% et 6%) sur les différentes propriétés optoélectroniques des films SnO_2 .

III.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, nm	Vitesse de croissance, (nm/min)
100% SnO_2	702	70.2
SnO_2 :2% F	685	68.5
SnO_2 :4% F	624	62.4
SnO_2 :6% F	598	59.8

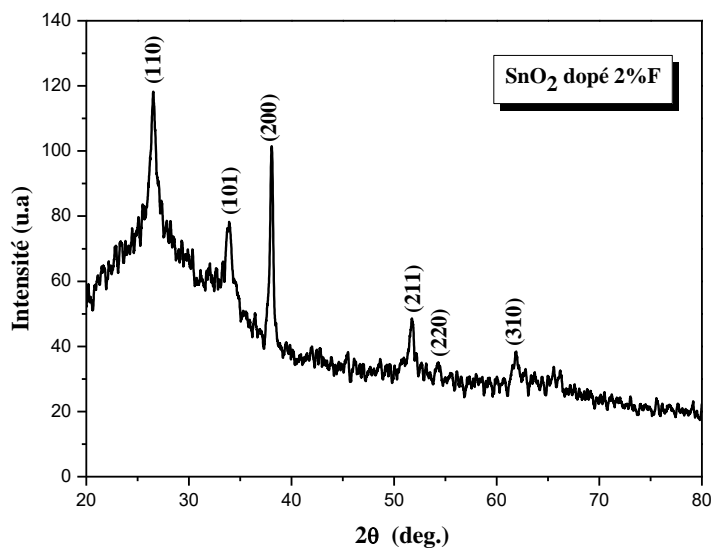
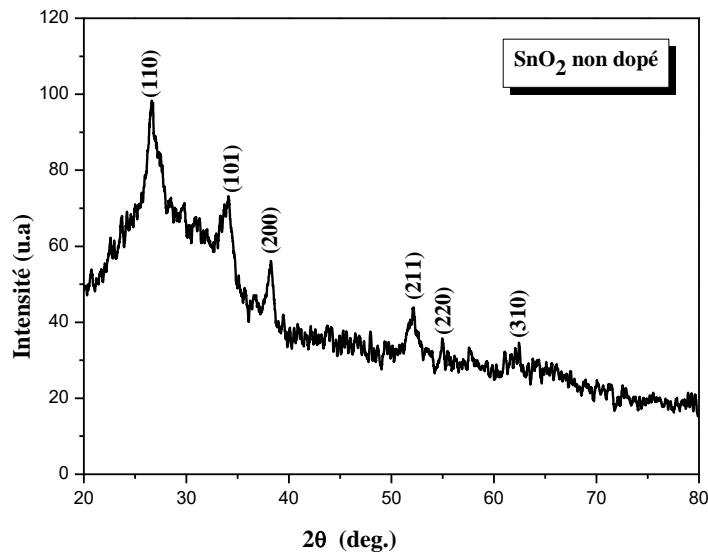
Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO_2 en fonction de taux de dopage Fluor (2%, 4% et 6%).

Sur le tableau III.1 nous avons rapporté la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance de couches minces à base de SnO_2 en fonction du taux de dopage (2%F, 4%F et 6%F). D'après le tableau III.1, on remarque que les valeurs de l'épaisseur variée dans la gamme de 702 nm jusqu'à 598 nm en fonction de dopage au Fluor. On remarque aussi toujours sur le tableau III.1, une décroissance de la vitesse de dépôt (V_d) de 70.2 nm/min à 59.8 nm/min en fonction de l'augmentation de la concentration de de 0% à 6%, respectivement. Le même comportement à été observé par Guermat et al. [1]. Cette décroissance de V_d en fonction de dopage est du probablement à la diminution des molécules

d'oxygène dans le solvant qui est insuffisant pour augmenter la vitesse de croissance, c'est-à-dire une diminution de l'épaisseur du film [1]. Donc, on peut conclure que nos films préparés avec différents taux de dopage au Fluor (0%, 2%, 4% et 6%) entraînent une diminution de la vitesse de croissance et par conséquent une décroissance de l'épaisseur de la couche mince.

III.3. Caractérisation structurelles

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de SnO_2 pure et dopées Fluor. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents taux de dopant, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces $\text{SnO}_2 : x\% \text{F}$ ($x = 0, 2, 4$ et 6).



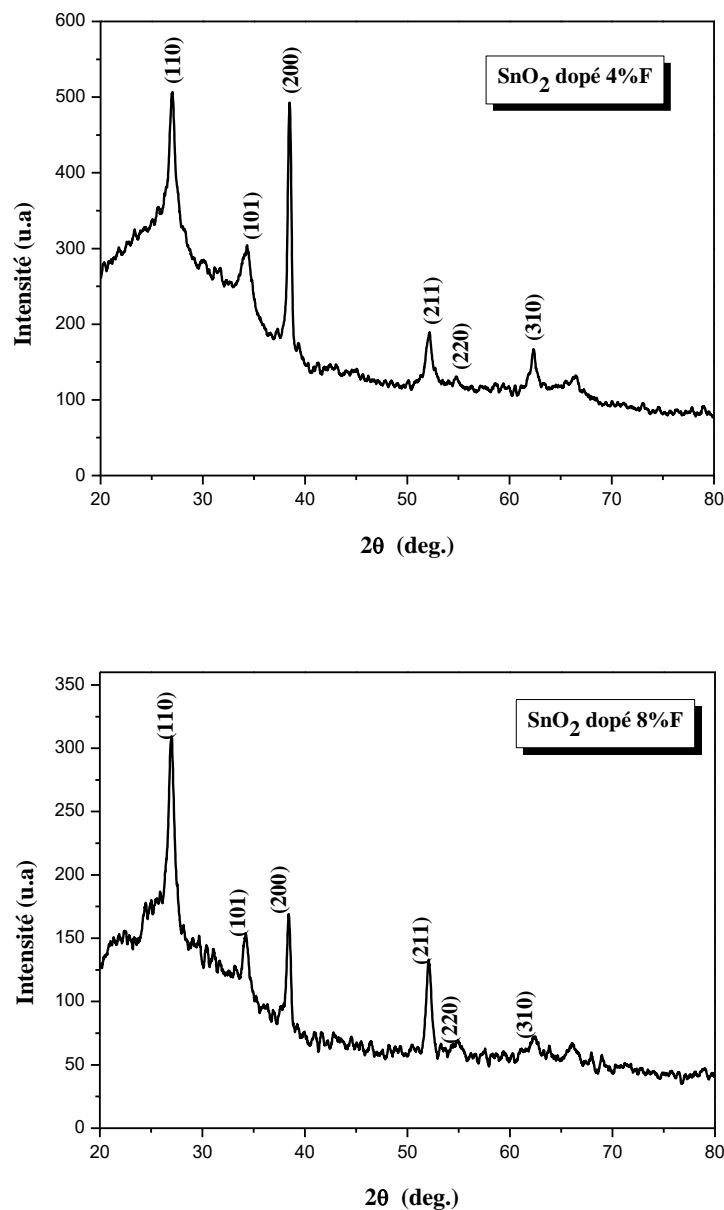


Figure III.1 : Evolution de spectre de diffraction des rayons X des films SnO₂ en fonction de taux de dopage Fluor (2%, 4% et 6%).

D'après la figure III.1 on observe la présence de plusieurs pics dans les spectres de diffraction des rayons X pour les couches minces de SnO₂ non dopée et dopées F (2%, 4% et 6%), à $2\theta = 26.84^\circ$, 34.30° , 38.54° , 52.19° , 54.94° et 62.28° correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220) et (310). L'orientation préférentielle correspondant à $2\theta = 26.84^\circ$ est attribuée au plan (110) pour les films de SnO₂ pur et SnO₂:2%F, d'une part. D'autre part, avec l'addition de F pour des concentrations égales à 4% et 6% on a un changement dans l'orientation du palan (110) vers (200). Ces résultats comparés aux fichiers références JCPD (fiche N° 41-1445) [2-3], sont permis de confirmer que la structure des films

est de type cassitérite (rutile tétragonale) pour toutes les dépôts. Aucun pic de la phase impureté provenant du dopant F ou de leur oxyde n'est détectée (même remarque pour les couches riches en F). Ceci s'explique facilement par la forte dilution de Fluor dans la structure de SnO₂.

a- La taille des cristallites de nos films élaborés

La taille des cristallites (D) des films de SnO₂ no dopé et dopés aux %F pour l'orientation (110) ont été calculés à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [4-9]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.

Echantillon	FWHM	D, nm
100% SnO ₂	0.57556	14.145
SnO ₂ :2% F	0.50145	15.001
SnO ₂ :4% F	0.48925	15.145
SnO ₂ :6% F	0.47558	16.245

Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) et de la taille des cristallites (D) en fonction de dopage au F (2%, 4% et 6%) pour les couches minces du SnO₂.

Les valeurs de la taille des cristallites et la FWHM en fonction de concentration de dopage de fluor sont récapitulées dans le tableau III.2. Nous remarquons que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites. Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Ce comportement est en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [10-11]. De plus, on constate aussi que les valeurs de la taille des cristallites augmentent à partir de 14.145 nm dans le cas du film non dopé pour atteindre 16.245 nm à une concentration de 6% du dopant en raison des atomes O qui sont remplacés par F dans le réseau F-SnO₂. D'après Kim et al. [12] cette augmentation est probablement due à l'augmentation des atomes de fluor arrivant sur le substrat qui ont une grande rayonne atomique, provoquant ainsi une augmentation des nombres de nucléation qui se combinent pour former des grains plus gros.

III.4. Caractérisation optiques

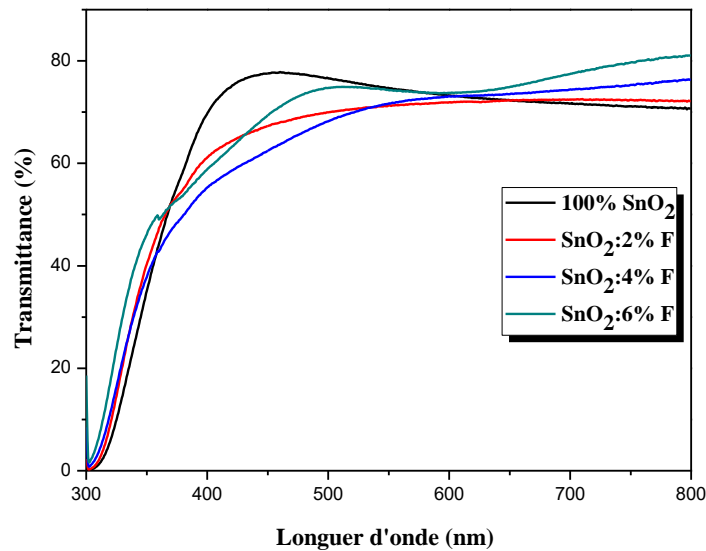


Figure III.2 : Spectres de transmission optique des films de SnO₂ non dopé et dopés Ni (2%, 4% et 6%).

L'utilisation des couches du SnO₂ comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires en couche mince demande des films ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du SnO₂ pour différents taux de dopage au Fluor (0%, 2%, 4% et 6%) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible (300-800 nm). Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour nos films élaborés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante, et sont reportés dans la figure III.2. D'après la figure III.2, on remarque que tous les films élaborés ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 76% (tableau III.2). De plus, toujours sur la même figure on constate aussi une amélioration de la transmission optique avec le dopage au Fluor, ce qui indique une bonne incorporation de Fluor dans la structure du SnO₂. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux d'après la littérature [1][13].

Echantillon	Transmittance, (%) pour $\lambda = 800$ nm
100% SnO ₂	71
SnO ₂ :2% F	73
SnO ₂ :4% F	77
SnO ₂ :6% F	81

Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour de couches minces à base de SnO₂ dopé au F (0%, 2%, 4% et 6%).

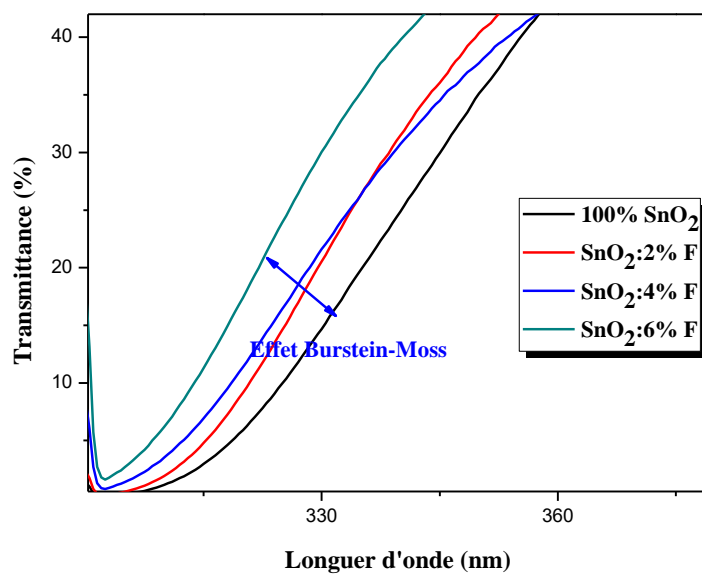


Figure III.3 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda \leq 400$ nm de nos films.

Pour mieux voir l'effet de dopage sur le comportement de nos films (SnO₂ non dopé et dopés F), nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm comme illustré dans la figure III.3. Dans cette région des longueurs d'onde ≤ 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé avec l'ajoute de %F, ce shift se traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [2, 14-15] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Ce comportement a été illustré par plusieurs travaux [1-2]. Donc on peut conclure que le dopage améliore la transmittance de SnO₂ pur, ceci peut être utilisé comme électrode transparent dans les cellules solaire en couche mince.

a. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)

La valeur de gap optique de nos films à base de SnO_2 pur et dopé au Fluor est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des films élaborés. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur de E_g est déterminée par le trace $(ah\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(ah\nu)^2 = 0$) (voir le tableau III.3).

Echantillon	Gap optique, (eV)
100% SnO_2	3.542
SnO_2 :2% F	3.738
SnO_2 :4% F	3.740
SnO_2 :6% F	3.891

Tableau III.3 : Valeurs du gap optique (E_g) de couches minces à base de SnO_2 en fonction de dopage au Fluor (0%, 2%, 4% et 6%).

D'après le tableau III.3 on constate que les valeurs du E_g obtenus sont dans la gamme de 3.542 -3.891 eV pour nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [2-3, 17]. De plus, suivant le tableau III.3 on remarque aussi que E_g augmente avec l'ajoute de %F, se déplace vers les hautes énergies (Blue shift) qui traduit l'effet Burstein-Moss par rapport à celui du SnO_2 pur et prend une valeur maximale ($E_{g_{\max}} = 3.891$ eV) pour le dopage égal à 6%. L'effet Burstein-Moss observe lorsque le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage. Donc on peut conclure que le Fluor augmente le gap optique.

b. Energie d'Urbach (E_U , désordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) de couches minces de SnO_2 non dopée et dopées au F sont regroupées dans le tableau III.4.

Echantillon	Energie d'urbach, (eV)
100% SnO_2	321
SnO_2 :2% F	297
SnO_2 :4% F	289
SnO_2 :6% F	262

Tableau III.4 : Valeurs de l'énergie d'urbach (désordre) de nos films.

Suivant le tableau III.4, on observe une diminution de désordre (E_U) en fonction de l'addition de Fluor (0%, 2%, 4% et 6%) au SnO_2 . Ce comportement est du probablement à la faible densité de défauts de structure caractérisés par une faible énergie d'Urbach dans le réseau de films [2] [17]. Par conséquent, l'évolution de E_U est contrôlé par la variation du gap optique (voir la figure III.4). Ce résultat est en bon accord avec Guermat et al. [3].

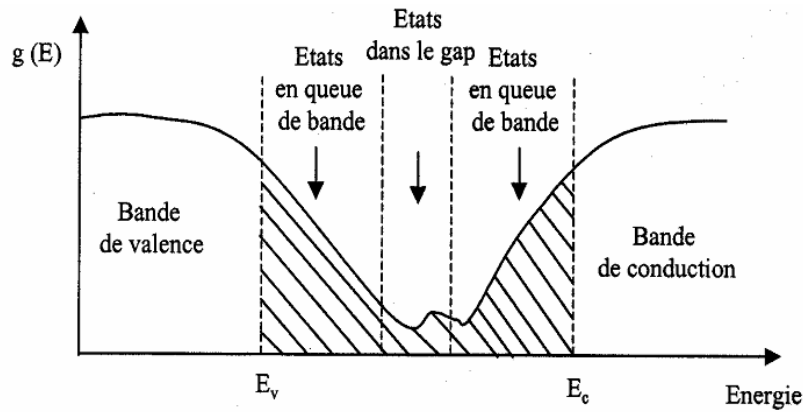


Figure III.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [18-21].

c. Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétéro-structures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les films SnO_2 non dopé et dopés au Fluor (2%, 4% et 6%) et, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [5] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \dots\dots\dots (III.3)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.5.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
100% SnO_2	3.542	2.199
SnO_2 :2% F	3.738	2.152
SnO_2 :4% F	3.740	2.151
SnO_2 :6% F	3.891	2.116

Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

D'après le tableau III.5 on remarque une diminution de l'indice de réfraction (n) en fonction de dopage au Fluor par rapport au SnO_2 non dopé. Les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.116 et 2.199, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite (E_g), on peut conclure que la couche ($\text{SnO}_2:6\%F$) qui présente la plus grande bande interdite ($E_g = 3.891$ eV) a une petite valeur de l'indice de réfraction ($n = 2.116$). Donc on peut conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique.

d. Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [5] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots \dots \dots \text{(III.4)} \text{Où } N = 2.$$

Echantillon	Porosité
100% SnO_2	12.224
$\text{SnO}_2 : 2\% F$	9.517
$\text{SnO}_2 : 4\% F$	9.485
$\text{SnO}_2 : 6\% F$	7.371

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Le tableau III.6 illustre les valeurs de la porosité calculées pour des films de SnO_2 non dopé et dopés au Fluor (2%, 4% et 6%), qui sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. D'après le tableau III.6, on remarque une diminution de la porosité de 12.224% jusqu'à 7.371% dans la gamme de dopage entre 0%F et 6%F, est due probablement à la diminution des indices de réfractations parce que les épaisseurs des films diminués (tableau III.1) donc une décroissance de la densification des films élaborés.

III.3. Caractérisation électriques

Le tableau III.7 regroupe les valeurs de la conductivité électrique par la méthode de quatre pointes des films de SnO_2 non dopé et dopés au Fluor élaborés par la méthode de spray pyrolyse.

Echantillon	Conductivité électrique (σ), ($\text{cm}.\Omega$) ⁻¹
SnO ₂ non dopé	4.126
SnO ₂ :2% F	8.749
SnO ₂ :4% F	11.634
SnO ₂ :6% F	14.057

Tableau III.7 : Variation de la conductivité des films SnO₂ en fonction du taux de dopage en Fluor.

D'après le tableau III.7, on constate une croissance de la conductivité électrique de 4.126 ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹ à 14.057 ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹ pour des taux de dopage au Fluor de 0% à 6%, respectivement. Ce comportement est du probablement à l'augmentation de la concentration de porteurs et / ou la mobilité. Autrement dit, cette variation est en bon accord avec la variation du gap optique (tableau III.3), ce qui est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres. Cette variation est en bon accord avec plusieurs travaux [4-5] [22].

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de dopage au Fluor (F) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de l'oxyde d'étain (SnO_2) élaborés par la méthode de spray pyrolyse, une série de dopage a été élaboré en variant le pourcentage de Fluor de 0%, 2%, 4% et 6%. A partir des résultats trouvés lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes on peut conclure que les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain dopé Fluor pour élaborer un matériau de bonnes propriétés optoélectronique (Transmittance et conductivité) sont :

- ❖ La caractérisation structurelle (DRX) montre que la structure des films est de type cassitérite (rutil tétragonale) pour toutes les dépôts (SnO_2 non dopé et dopés au F), avec aucun pic de la phase impureté provenant du dopant F ou de leur oxyde n'est détectée.
- ❖ La caractérisation optique a montré que les valeurs de la transmittance augmentent avec l'ajoute de fluor au SnO_2 pur.
- ❖ La caractérisation électrique a montré que la conductivité électrique de film de SnO_2 non dopé mesuré par la méthode de quatre pointes est améliorée en fonction de dopage au F dans la gamme de 2% et 6%.

Références

- [1] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, ‘‘Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by spray pyrolysis’’, The 5TH International Conferene on Advances in Mechanical Engineering (ICAME’19), 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey, ISBN: 978-605-9546-16-4.
- [2] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Darnfed, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, ‘‘Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis’’, *Physica Scripta*, Vol. 95, N°. 09, (2020), pp. 095805.
- [3] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, ‘‘Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films’’, *The European Physical Journal Applied Physics (EPJ AP)*, Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 14.
- [4] Warda Darnfed, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, ‘‘Structural, optical and electrical properties of Cu–doped SnO₂ nanostructures’’, *The First International Visio Conference on Materials Science and Engineering (ICMSE’21)*, 17-18 November, Khenchela – Algeria.
- [5] Warda Darnfed, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, ‘‘Analysis of the effect of copper concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of Cu:SnO₂ thin films’’, *1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS’22)*, 10-13 May 2022, Konya, Turkey.
- [6] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, ‘‘Evolution of structural and optoelectronic properties in magnesium doped and magnesium-manganese-fluorine co-doped zinc oxide thin films’’, *1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation (IC-CMEP’22)*, 09 – 10 March 2022, Ouargla– Algeria.
- [7] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Kamel Mirouh, ‘‘Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis’’, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, Vol. 5, Nr. 5, (2021), pp. 873-880. ISSN: 2588-1760.
- [8] Warda Darnfed, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, ‘‘A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications’’, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 13, N°. 6, (2021), pp. 06016. doi:10.21272/jnep.13(6).06016.
- [9] Noubel Guermat, Warda Darnfed, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, ‘‘Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films’’, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, (2021), pp. 129134.

- [10] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, “One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers”, *Sensors and Actuators B* 213 (2015) 171–180.
- [11] R. Ariya Nachiar, S. Muthukumaran, “Structural, photoluminescence and magnetic properties of Cu-doped SnO₂ nanoparticles co-doped with Co”, *Optics and Laser Technology* 112 (2019) 458–466.
- [12] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, “Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, Vol. 516, (2008), pp. 5052–5056.
- [13] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, 1ère Conférence Nationale sur la Transition Énergétique en Algérie (CNTEA1'20), 08 – 09 Mars 2020, M'sila – Algérie.
- [14] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 05, (2020), pp. 347 – 352.
- [15] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co₃O₄ thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, N°. 02, (2020), pp. 121 – 126.
- [16] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, Kamel Mirouh, “Study the Properties of a Composite Material of 100% SnO₂ Deposited by Spray Pyrolysis”, *The 1st Conference on Electrical Engineering (CEE'19)*, 22 – 23 April 2019, Ecole Militaire polytechnique Chahid Abderrahmane Taleb Algiers – Algeria.
- [17] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, pp. 01-04.
- [18] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Elaboration of tin oxide (SnO₂) thin films doped and co-doped with divalent metal”, *1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation (IC-CMEP'22)*, 09 – 10 March 2022, Ouargla– Algeria.
- [19] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO₂ prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05

December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04.

[20] Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Preparation and characterization of Tin Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis”, International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18), 17-18 December 2018, El Oued – Algeria.

[21] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, Kamel Mirouh, “Synthesis and characterization of SnO₂ thin films deposited ultrasonic spray pyrolysis”, The first International Conference on Industrials Metrology and Maintenance (ICIMM'18), 28-29 October 2018, Setif – Algeria.

[22] Noubel Guermat, Warda Daranféd, “Deposition times influence on properties of 8 wt% Fluorine – doped Tin Oxide thin films deposited by spray pyrolysis”, International Conference on Mechanics and Materials (ICMM'19), 11- 12 November 2019, Setif – Algeria.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur de l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopée et dopées au Fluor ($\text{SnO}_2:2\%F$, $\text{SnO}_2:4\%F$ et $\text{SnO}_2:6\%F$) afin d'étudier l'effet de la concentration de F sur les propriétés structurales, optiques et électriques de SnO_2 .

Pour cela, nous avons fixé les paramètres de dépôt tels que : la température de substrat égale à 450°C , la molarité à 0.1 mol/l , la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à 20 cm et un temps de dépôt = 10 min . A partir des résultats obtenus en fonction de la concentration de Fluor pour différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

- ❖ L'analyse par DRX a montré que les films déposés à une structure tétragonale de type rutile et sont poly-cristallines par la présence de plusieurs pics dans les spectres de diffraction des rayons X pour les couches minces de SnO_2 non dopée et dopées F (2%, 4% et 6%), à $2\theta = 26.84^\circ, 34.30^\circ, 38.54^\circ, 52.19^\circ, 54.94^\circ$ et 62.28° correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220) et (310). De plus, l'orientation préférentielle correspondant à $2\theta = 26.84^\circ$ est attribuée au plan (110) pour les films de SnO_2 pur et $\text{SnO}_2:2\%F$, d'une part. D'autre part, avec l'addition de F pour des concentrations égales à 4% et 6% on a un changement dans l'orientation du plan (110) vers (200).
- ❖ La largeur à la mi-hauteur (FWHM) varie inversement avec la taille des cristallites (D). Autrement dit, une augmentation de D de nos films en fonction de l'ajoute de %F au film de SnO_2 .
- ❖ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre que tous les films élaborés ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 76%. De plus, l'ajoute des concentrations de Fluor entre 2%, 4% et 6% améliorent la transmittance de SnO_2 déposé par la méthode de spray pyrolyse. Autrement dit, la largeur de la bande interdite (E_g) augmente en fonction de %F avec une valeur maximale ($E_{g_{\max}} = 3.891\text{ eV}$) pour le dopage égal à 6%.
- ❖ L'analyse électrique montre que les films dopés aux Fluor améliorent la conductivité électrique du film SnO_2 non dopé ($\sigma = 4.126\text{ }(\Omega.\text{cm})^{-1}$) avec une valeur grande pour le film dopé au 6%F ($\sigma = 14.057\text{ }(\Omega.\text{cm})^{-1}$).

Après les résultats trouvés dans ce travail, on peut conclure que la concentration de Fluor

Conclusion Générale

égale à 6% augmente la transmittance et améliore la conductivité électrique de SnO₂ pur déposé par la méthode spray pyrolyse.

Comme perspective, pour améliorer encore la transmittance et la conductivité électrique de nos films à base de SnO₂ et toujours pour les mêmes taux de concentrations (2%, 4% et 6%) on peut changer certaines conditions tels que : les sources (de SnO₂ et/ou de F), le temps de dépôt (5 min, 10 min, 15 min, ...), la température de substrat (300°C, 400°C, 450 °C et 500°C), la molarité (0.1 mol/l, 0.12 mol/l, ...), la distance substrat-atomiseur (10 cm, 12 cm, 15 cm, ...), la méthode de dépôt (Sol gel, CVD,...) afin d'étudier l'effet de ces conditions sur les propriétés optoélectroniques des films élaborés.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons caractérisé et étudié l'effet de Fluor pour plusieurs concentrations 2%, 4% et 6% sur les propriétés structurales, optiques et électriques de film de SnO₂ non dopé déposés par la méthode spray pyrolyse. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, spectrophotomètre UV-visible pour les propriétés optiques et la méthode des quatre pointes pour les propriétés électriques. Les échantillons déposés montre que films élaborés par la méthode spray pyrolyse sont poly-cristallines avec une structure tétragonale de type rutile, avec une orientation préférentielle correspondant à $2\theta = 26.84^\circ$ est attribuée au plan (110) pour les films de SnO₂ pur et SnO₂:2%F, et un changement de l'orientation du palan (110) vers (200) pour les concentrations 4%F et 6%F. L'ajoute du dopant au F entre 2% et 6% augmente la transmittance avec une valeur maximale égale à 83% pour SnO₂:6%F. L'analyse électrique montre que le Fluor améliore la conductivité électrique du film SnO₂ pur déposé par la méthode de spray pyrolyse avec une valeur grande égale à $14.057 (\Omega.cm)^{-1}$. D'après ce travail on peut l'utilisé le SnO₂:6%F comme électrode transparente conductrice dans les cellules solaires en couche mince.

Mots clés : Couche mince, SnO₂:%F, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité électrique.

Abstract :

In this work, we characterized and studied the effect of Fluor for several concentrations 2%, 4% and 6% on the structural, optical and electrical properties of undoped SnO₂ film deposited by the spray pyrolysis method. For this, several techniques were used for the characterization of our films: X-ray diffraction (XRD) for the structural study, UV-visible spectrophotometer for the optical properties and the four-point method for the electrical properties. The samples deposited show that films produced by the spray pyrolysis method are polycrystalline with a tetragonal structure of the rutile type, with a preferential orientation corresponding to $2\theta = 26.84^\circ$ is attributed to the (110) plane for the films of pure SnO₂ and SnO₂: 2%F, and a change in the orientation of the hoist (110) to (200) for the 4%F and 6%F concentrations. The addition of dopant to F between 2% and 6% increases the transmittance with a maximum value equal to 83% for SnO₂:6%F. Electrical analysis shows that fluorine improves the electrical conductivity of the pure SnO₂ film deposited by the pyrolysis spray method with a high value equal to $14.057 (\Omega.cm)^{-1}$. According to this work, SnO₂:6%F can be used as a conductive transparent electrode in thin film solar cells.

Keywords: Thin film, SnO₂:%F, Pyrolysis spray, XRD, Transmittance, Electrical conductivity.

ملخص :

في هذا العمل ، قمنا بتمييز ودراسة تأثير الفلور لتركيزات متعددة 2% و 4% و 6% على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لغشاء SnO₂ غير المثبت المترسب بطريقة الانحلال الحراري بالرش. لهذا الغرض ، تم استخدام العديد من التقنيات لتوصيف أفلامنا: حيود الأشعة السينية (XRD) للدراسة الهيكلية ، ومقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية للخصائص البصرية وطريقة النقاط الأربع للخصائص الكهربائية. تبين العينات المودعة أن الأغشية التي تم إنتاجها بطريقة الانحلال الحراري بالرش متعددة البلورات مع هيكل رباعي الزوايا من النوع الروتيل ، مع اتجاه تفضيلي يقابل $\theta = 26.842^\circ$ يُنسب إلى المستوى (110) لأفلام SnO₂ و SnO₂ النقي: 2% F ، وتغيير في اتجاه الرافعة (110) إلى (200) لتركيزات 4% F و 6% F. تزيد إضافة dopant إلى F بين 2% و 6% من النفاذية مع قيمة قصوى تساوي 83% لـ SnO₂: 6% F. يوضح التحليل الكهربائي أن الفلور يحسن التوصيل الكهربائي لفيلم SnO₂ النقي المترسب بواسطة طريقة رش الانحلال الحراري بقيمة عالية. تساوي $14.057 (\Omega.cm)^{-1}$ وفقاً لهذا العمل ، يمكن استخدام SnO₂: 6% F كقطب كهربائي شفاف موصل في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

الكلمات المفتاحية: غشاء رقيق ، SnO₂:%F ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، النفاذية ، التوصيل الكهربائي.