

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

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE  
N° : .....



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE  
FILIERE : ELECTRONIQUE  
OPTION : INSTRUMENTATION

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

**Par:**

TABI Amel ET TAHMI Nadjat

**Intitulé**

**Élaboration et caractérisation des couches  
minces d'oxyde d'étain par spray  
pyrolyse**

**Soutenu devant le jury composé de:**

Dr.F .KEBAILI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Dr. R. CHABANE	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2018 /2019**

*Remerciement*

*Nous remercions en premier lieu DIEU le tout puissant pour nos avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.*

*La première personne que nous allons remercier est bien évidemment notre directeur de mémoire qui nous a soutenu et merveilleusement encadré, merci GUERMET Noubel, docteur à l'université de M'sila*

*nous tiens à remercier les membres du jury, Madame KEABAILI Farida, docteur à l'université de M'sila, Madame R. CHABANE, docteur à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à nos professeurs.*

*Nous n'oublions pas d'exprimer mes remerciements tous les enseignants du Département d'Electronique, notamment les enseignantes de la spécialité instrumentation en électronique.*

*Ce travail n'aurait certainement jamais vu le jour sans l'aide, le soutien et le dévouement de Certaines personnes.*

*Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

***Dédicace***

***Je dédie ce modeste travail***

***A mes très chers parents, que ALLAH les garde et les protège pour leurs soutien moral et financier, pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés.***

***A mes soeurs et mes frères et A toute ma famille de près ou de loin.***

***A tous les amis d'études surtout ceux d'électronique.***

**Nadjat**

*Dédicace*

*Je veux dédier les fruits de cet humble travail  
A qui est dans mon cœur, qui veillait sur notre repos et qui sacrifiait  
beaucoup pour notre succès:*

*Chère mère Djamila.*

*"Qui m'a appris à penser avant d'agir et à qui l'a fait  
Soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, par quelqu'un  
qui n'a ménagé aucun effort pour le bien:*

*Mon cher père Khaled.*

*Qui peut être fier et qui trouve ici le résultat de nombreuses années de  
sacrifices et de difficultés pour m'aider à avancer dans la vie*

*À mon frère Mohammed et Farouk*

*Pour toute la famille Tabi et la famille Cheikh.*

*À mes chers amis qui m'ont accompagné tout au long de ce cours:*

*Ma binôme : Nadjat*

*A tous mes collègues de ma promotion.*

*Pour tous mes professeurs du primaire au supérieur.*

*Et à tous ceux qui me sont chers.*

*Amel*

## Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Introduction générale .....	1

### Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1.Introduction.....	4
I.2.Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) .....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.3. Oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ).....	5
I.3.1.Généralités.....	5
I.3.2. Propriétés physicochimiques de SnO <sub>2</sub> .....	5
<i>I.3.2.1.Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain.....</i>	<i>5</i>
<i>I.3.2.2.Propriétés optiques.....</i>	<i>6</i>
<i>I.3.2.4.Propriétés électriques.....</i>	<i>8</i>
I.3.3. Domaines d'application de l'oxyde d'étain.....	10
I.4. Couches minces.....	16
I.4.1. Définition d'une couche mince.....	16
I.4.2 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	17
I.5. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.....	19
I.5.1.Techniques de dépôt.....	19
I.6. Conclusion.....	27

### Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisations des couches minces

II.1. Introduction .....	29
II.2. La technique de spray pyrolyse .....	29
II.2.1. Définition.....	29
II.2.2. Principe général du procédé spray.....	29

II.2.3. Montage expérimental utilise.....	33
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	36
II.3. Procédure expérimentale .....	37
II.3.1. Préparation et nettoyage des substrats.....	37
II.3.2. Préparation des solutions.....	38
II.4. Techniques de caractérisation des couches minces.....	39
II.4.1. Caractérisation structurale .....	40
II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	40
II.4.1.2. Détermination des propriétés structurales.....	41
II.4.2. Caractérisation optique.....	42
II.4.2.1. La spectroscopie (UV-VIS) .....	42
II.4.2.2. Spectre de transmission .....	44
II.4.2.3. Détermination du coefficient d'absorption.....	44
II.4.2.4. Détermination du gap optique.....	45
II.4.2.5. L'énergie d'Urbach.....	45
II.4.2.6. Détermination de l'indice de réfraction.....	47
II.4.2.7. Détermination de la porosité.....	47
II.4.3. Caractérisation électriques.....	47
II.4.3.1. Mesure de la résistivité électrique .....	47
II.4.4. Caractérisation morphologique (MEB).....	50
II.5. Conclusion.....	52

### Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	54
III.2. Vitesse de croissance.....	54
III.3. Caractérisation structurale.....	56
III.4. Caractérisation optiques.....	58
III.5. Caractérisation morphologiques.....	65
III.6. Caractérisation électriques.....	67
III.7. Conclusion.....	68
Conclusion générale.....	70

**Références bibliographiques.....72**

**Résumé**

**Abstract**

**ملخص**

**Liste des tableaux**

**Tableau I.1** : Choix des couches TCO.....15

**Tableau III.1** : les valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO<sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.....59

**Tableau III.2** : Variation de l'indice de réfraction en fonction de temps de dépôt des films de SnO<sub>2</sub>.....63

**Tableau III.3** : Variation de la porosité en fonction de temps de dépôt des films de SnO<sub>2</sub>.....64

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> depuis 1990 à 2013.....	4
<b>Figure I.2</b> : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	6
<b>Figure I.3</b> : Exemple d'un spectre de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du film élaboré à base de SnO <sub>2</sub> /1%Zinc pour un temps de dépôt égale à 3 min.....	6
<b>Figure I.4</b> : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.....	8
<b>Figure I.5</b> : Mesure de tension suivant le sens du courant et du champ magnétique.....	9
<b>Figure I.6</b> : Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO <sub>2</sub> celons la température du dépôt.....	11
<b>Figure I.7</b> : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO <sub>2</sub> , Sn ou SnO <sub>2</sub> [17].....	12
<b>Figure I.8</b> : Temps de réponse d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain. Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C [13].....	13
<b>Figure I.9</b> : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz [14].....	14
<b>Figure I.10</b> : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.....	15
<b>Figure I.11</b> : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	16
<b>Figure I.12</b> : les trois modes de croissance d'une couche mince [21][22].....	18
<b>Figure I.13</b> : Méthodes générales de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.....	19
<b>Figure I.14</b> : Image de la technique du Dip Coating [23].....	20
<b>Figure I.15</b> : Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et SnO <sub>2</sub> mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO [23].....	21
<b>Figure I.16</b> :Schéma d'une installation de dépôt par évaporation sous vide [23]. Pression: 10 <sup>-5</sup> Torr, Température du substrat : 50 à 300 °C.....	22
<b>Figure I.17</b> : Schéma d'une installation de pulvérisation, Pression: 7.10 <sup>-3</sup> Torr, plasma : argon+oxygène.....	23
<b>Figure I.18</b> : Schéma d'un appareillage de pulvérisation magnétron. Pression: 1 10 <sup>-3</sup> Torr [24].....	23
<b>Figure I.19</b> : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [28].....	24
<b>Figure I.20</b> : Schéma d'un installation de PACVD. [23] Composition Ar/O <sub>2</sub> (50-50%), température du substrat: 400 °C.....	25

<b>Figure I.21:</b> Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [25].....	26
<b>Figure II.1 :</b> Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray CVD celons la température du dépôt [32].....	31
<b>Figure II.2 :</b> Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique type Holmarc.....	33
<b>Figure II.3 :</b> Image d'un thermocouple et régulateur de température.....	34
<b>Figure II.4 :</b> Interface de logiciel de commande le boîte spray.....	35
<b>Figure II.5 :</b> Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	36
<b>Figure II.6 :</b> Image des substrats de verre ordinaire.....	37
<b>Figure II.7 :</b> Image de Chlorure d'Etain Hydrate.....	39
<b>Figure II.8 :</b> Image de la bouteille du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).....	40
<b>Figure II.9:</b> Image d'un appareil à rayons X.....	40
<b>Figure II.10 :</b> Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....	41
<b>Figure II.11 :</b> Illustration montrant la définition de $\Delta(2\theta)$ à partir de la courbe de DRX.....	42
<b>Figure II.12 :</b> Représentation schématique du spectrophotomètre.....	43
<b>Figure II.13 :</b> Spectre typique de transmittance d'une couche mince de $\text{SnO}_2$ déposée par spray pyrolyse.....	44
<b>Figure II.14 :</b> Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .....	45
<b>Figure II.15 :</b> Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	46
<b>Figure II.16 :</b> Détermination de L'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	46
<b>Figure II.17 :</b> Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.....	48
<b>Figure II.18 :</b> Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.....	49
<b>Figure II.19 :</b> Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).....	50
<b>Figure III.1 :</b> Evolutions de l'épaisseur des films $\text{SnO}_2$ en fonction du temps de dépôt.....	54

<b>Figure III.2 :</b> Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO <sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.....	55
<b>Figure III.3 :</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches SnO <sub>2</sub> pour des temps de dépôt egale à : 3 min, 5 min, 7 min et 9 min.....	56
<b>Figure III.4 :</b> Variation de la taille des cristallites et FHML pour les quatre temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min).....	57
<b>Figure III.5 :</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de SnO <sub>2</sub> pour différents temps de dépôt.....	58
<b>Figure III.6 :</b> Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de SnO <sub>2</sub> en fonction des temps de dépôt (3 min, 5min, 7 min et 9 min).....	59
<b>Figure III.7 :</b> Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de SnO <sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.....	60
<b>Figure III.8 :</b> Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\ln \alpha$ en fonction $h\nu$ pour des couches minces de SnO <sub>2</sub> en fonction des temps de dépôt (3 min, 5min, 7 min et 9 min).....	61
<b>Figure III.9 :</b> Variation du désordre $E_{00}$ (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de SnO <sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.....	62
<b>Figure III.10 :</b> fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	63
<b>Figure III.11a:</b> Micrographie MEB de la surface d'une couche de SnO <sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 5 min.....	65
<b>Figure III.11b:</b> Micrographie MEB de la surface d'une couche de SnO <sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 9 min.....	65
<b>Figure III.12 :</b> EDX de film à base de SnO <sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 5 min.....	66
<b>Figure III.13 :</b> Variation de la résistivité et la conductivité des films SnO <sub>2</sub> en fonction de temps de dépôt.....	67

## **Introduction générale**

## Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en électronique, photovoltaïque et en optoélectronique. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par plusieurs méthodes de dépôt tel que : le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique [1], évaporation thermique [2], la technique sol-gel et la technique Spray pyrolyse [3]. Parmi les méthodes de dépôt on s'intéresse dans ce travail à la technique Spray pyrolyse. Cette technique présente plusieurs avantages tel que : la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, la facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et avec un faible coût [3] [4].

Autrement dit, parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO), les couches minces d'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques [5].

L'objectif de notre travail, est d'optimiser la qualité des films de  $\text{SnO}_2$  déposés par l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques, électriques et morphologiques des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  pur élaborées par la technique spray pyrolyse. Pour cela, on a effectué différentes caractérisations physico-chimiques et morphologiques. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films déposés par la technique de spectroscopie UV-Visible, structurellement par la diffraction des rayons X et électriquement par la méthode de deux pointes ainsi que la morphologie de surface par le microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope).

Notre mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

- Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique sur l'oxyde transparent conducteur TCO «définition, propriétés, applications ... » et

particulièrement l'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) « propriétés, domaines d'application ... », et sur les couches minces « définition, formation et croissance... ».

- Le deuxième chapitre, est consacré à la description de la technique Spray pyrolyse utilisé dans ce travail, ainsi les méthodes de caractérisations des couches minces de  $\text{SnO}_2$  utilisées dans cette étude, la technique de spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X et la méthode de deux pointes et la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le dernier chapitre, présente les résultats expérimentaux trouvés par l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés de nos films élaborés à partir de 100%  $\text{SnO}_2$  et la discussion des résultats.

Enfin, nous terminerons ce travail de mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **Chapitre I- Généralités sur les couches minces**

## I.1. Introduction

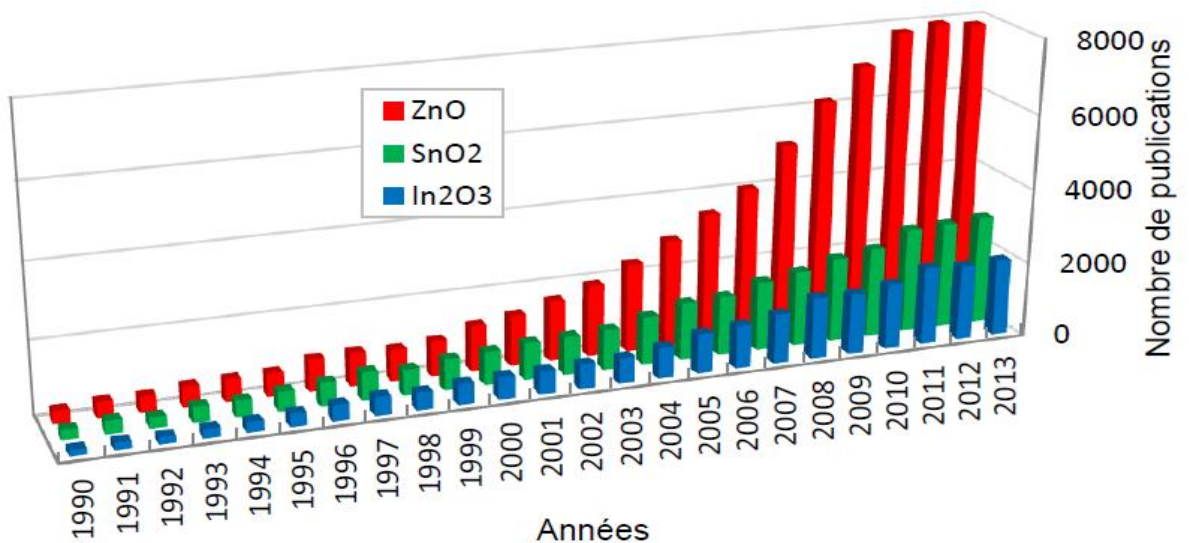
Dans ce chapitre nous présentons une recherche bibliographique sur les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides), notamment l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) et leurs propriétés fondamentales (cristallographiques, optiques et électriques) et certaines de ces applications, suivies de visualiser les étapes de la formation et de la croissance d'une couche mince. En fin de ce chapitre, nous présentons quelques techniques de dépôts utilisés pour élaborer l'oxyde d'étain.

## I.2. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

### I.2.1. Définition

Les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [6],

la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80 [7]. Il existe un grand nombre de matériaux d'oxydes transparents et conducteurs, et les plus connus sont : l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ), l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et l'oxyde de gallium ( $\text{GaO}$ ). Le plus souvent ces matériaux sont déposés sur le verre ordinaire, ils sont également compatibles avec certains supports plastiques. Suivant à ces caractéristiques intéressantes, ils sont employés comme substrats dans de nombreuses applications tels que : cellules solaires, capteur de gaz, LCD, écrans plats, vitrages bâtiment ...



**Figure I.1** : Evolution du nombre de publications traitant de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  depuis 1990 à 2013 [8].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 90 jusqu'en 2013. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés.

Un intérêt particulier a été porté dans cette étude à l'oxyde d'étain déposé par la technique de Spray pyrolyse.

### **I.3. Oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)**

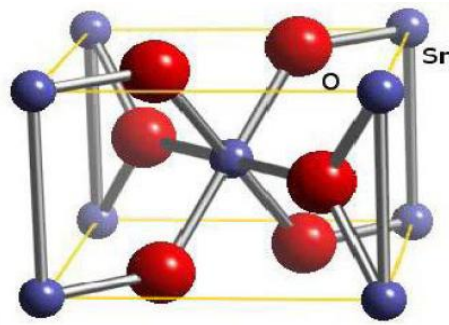
#### **I.3.1. Généralités**

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de 7,3 g/cm<sup>3</sup>. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [9]. De plus, l'oxyde d'étain est de type n. SnO<sub>2</sub> est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [10].

#### **I.3.2. Propriétés physicochimiques de SnO<sub>2</sub>**

##### ***I.3.2.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain***

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous forme SnO<sub>2</sub> ou bien SnO. L'oxyde d'étain à l'état naturel se trouve (sous forme cassitérite) cristallisé avec une structure tétragonale, comme le montre la figure I.2, de type Rutile avec un groupe d'espace D<sub>4h</sub>. les paramètres du réseau cristallin sont les suivants  $a = 4,74 \text{ \AA}$  et  $c = 3,19 \text{ \AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ( $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier voir la figure I.2.



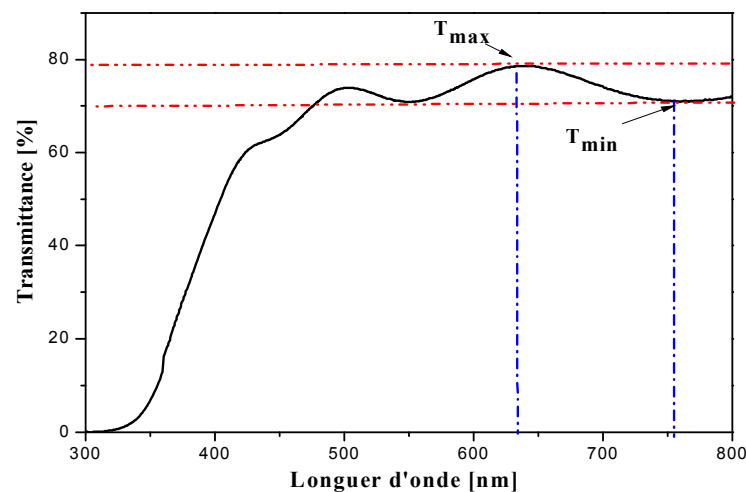
**Figure I.2** : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [9].

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain. La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en (101) ou (110) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration, les techniques d'élaboration et le taux de dopage.

### ***1.3.2.2. Propriétés optiques***

L'oxyde d'étain contient une absorption élevée dans le domaine ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine infrarouge. Cependant, les films minces d'oxyde d'étain présentent une forte transition dans la gamme du spectre visible.

L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde (Figure I.3) permet d'identifier trois paramètres importants:



**Figure I.3** : Exemple d'un spectre de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du film élaboré à base de SnO<sub>2</sub>/1%Zinc pour un temps de dépôt égale à 3 min.

**a- L'indice de réfraction**

L'indice de réfraction est déterminé en utilisant la relation suivante (valable dans le cas où au moins un des (T<sub>min</sub>) et de la lumière naturelle est présent):

$$\begin{cases} n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 + S)}} \\ N_{1,2} = \left(\frac{1 + S^2}{2}\right) + 2S \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \end{cases} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont l'indice de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ<sub>1</sub> et λ<sub>2</sub>, T<sub>min</sub> et T<sub>max</sub> représentent les courbes de transmission maximale et minimale. L'indicateur du substrat S étant connu, nous pouvons revenir à la valeur d'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde, N=2.

**b- L'épaisseur de la couche**

L'épaisseur de la couche est calculée à l'aide des valeurs d'indice de réfraction de deux longueurs d'onde différentes et de la formule [11]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots (I.2)$$

Les longueurs d'onde seront les longueurs correspondant à deux de la marge de brouillage dans la courbe de transmission (voir la figure I.3).

**c- L'énergie de gap du semi-conducteur**

Dans le cas de semi-conducteurs à transmission directe, la bande interdite est affichée dans la relation suivante:

$$\alpha(h\nu)^2 = A^* (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (I.3)$$

où A est une constante, α(hν) est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde), ν la fréquence d'absorption et E<sub>g</sub> le gap optique (exprimé en eV).

Le coefficient d'absorption α peut être calculé directement à partir de la courbe de transmission, comme suit:

$$T = (1-R) \exp.(- \alpha.d) \dots\dots\dots (I.4)$$

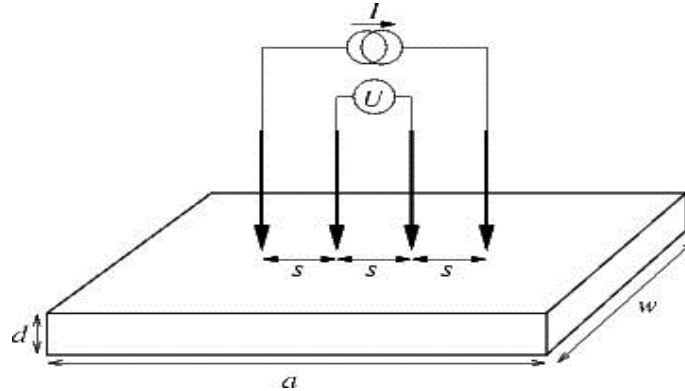
Avec la transmission T, le coefficient de réflexion R et l'épaisseur d de la couche (nm).

### I.3.2.4. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des propriétés SnO<sub>2</sub> sont la résistivité du film, la densité de porteurs de charge et le transport. Plusieurs techniques peuvent être utilisées:

#### a- Mesure de la résistivité

Ceci est fait en plaçant quatre pointes pour la distance  $S$  sur la surface de l'échantillon avec une pression égale. Les mesures électriques sont effectuées à l'aide d'une échelle de résistance à quatre points, comme illustré à la figure I.4.



**Figure I.4 :** Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes [12].

La source de courant force une certaine intensité entre les deux points extérieurs et montre une différence de potentiel entre les deux points internes. Cette méthode permet d'éliminer la résistance de contact parasite entre les pointes et les matériaux. Grâce à cette technique, il apparaît que dans le cas de films minces, la résistance carrée  $R$  et la résistivité  $\rho$  (exprimées respectivement en  $\Omega$  et  $\Omega.cm$ ) sont données par les relations :

$$R = 4.53 * V/I \text{ et } r = 4.53 * d * V/I \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec  $V$  représentant la tension mesurée (V),  $I$  le courant imposé (A) et l'épaisseur  $d$  des films (cm).

Cependant, pour appliquer ces formules, il est nécessaire de prendre en compte deux paramètres relatifs à l'épaisseur de la classe ( $d$ ):

- 1-  $d < 0.1 s$  : Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique sont réparties verticalement dans la couche par rapport à des points. Dans ce cas, on peut considérer qu'il n'y a pas de perte de signal due à la propagation dans la couche profonde.
- 2- Les pointes doivent être situées à plus de 20 secondes des bords de l'échantillon. Cela permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies, évitant ainsi la

perturbation des lignes de champ résultant des limites de l'échantillon reflétant le champ électrique.

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée  $\sigma$  et exprimée en  $\text{W}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \dots\dots\dots (I.6)$$

Avec  $n$ : densité de porteurs de charges ( $\text{porteurs}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

$\mu$ : Mobilité des porteurs de charges ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

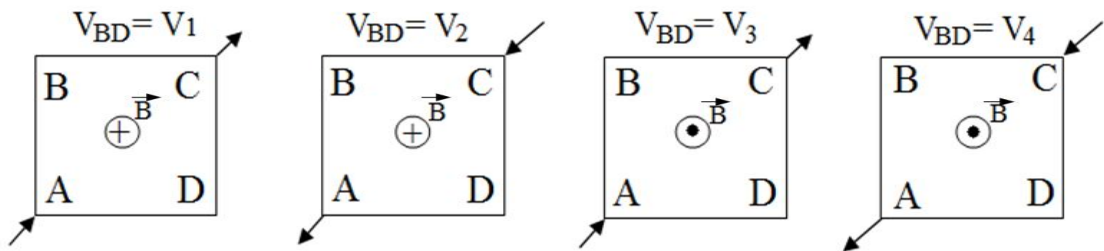
$q$ : Charge de l'électron.

**b- Mesure de la concentration en porteurs par effet Hall**

Pour déterminer ces deux quantités, il est nécessaire de mesurer l'effet Hall sur les films. Ces mesures consistent à appliquer un champ magnétique  $B$  verticalement à l'échantillon carré dont les quatre coins sont reliés aux instruments de mesure.

Le champ magnétique génère une force qui tend à séparer les charges positives des charges négatives, créant ainsi un champ électrique faible  $E$  (appelé champ de Hall) qui développe une tension  $V_H$  appelée tension de Hall.

Pour éliminer les effets parasites, en particulier à cause des effets des contacts sur l'échantillon, quatre mesures sont effectuées en fonction de la direction du courant  $I$  et du champ magnétique, comme indiqué sur la figure I.5. Sur cette figure, les flèches indiquent la direction de l'écoulement du courant.



**Figure I.5 :** Mesure de tension suivant le sens du courant et du champ magnétique.

La tension de Hall sera donnée par la relation suivante :

$$V_H = (V_2 + V_3 - V_1 - V_4) \dots\dots\dots (I.7)$$

Connaissant la tension de Hall et la résistivité, nous pourrions établir les grandeurs relatives à la mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la densité (respectivement exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\text{cm}^{-3}$ ) par les formules suivantes [13] :

$$\mu_H = (|d \cdot V_H| / |B \cdot I \cdot \rho|) \dots\dots\dots (I.8)$$

Avec :  $d$  : épaisseur (cm).

$V_H$ : tension de Hall (V).

$B$  : champ magnétique (T).

$I$  : courant imposé (A).

$\rho$  : résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

$q$  : charge de l'électron (C).

### I.3.3. Domaines d'application de l'oxyde d'étain

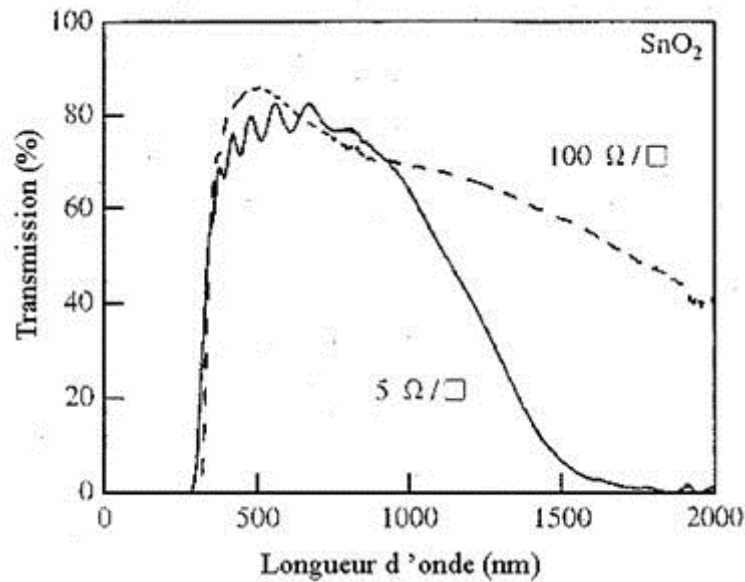
Caractéristiques électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (transport optique élevé, nature des semi-conducteurs de type n, conductivité électrique élevée, etc.) permettent de nombreuses applications, mais nous concentrerons sur celles des capteurs de gaz et applications op photovoltaïques.

#### a- Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour réaliser des vitrages à isolation renforcée. En effet, sa forte transmission optique dans les propriétés visuelles (90%) et ses propriétés de réflexion infrarouge permettent de produire du verre très transparent mais avec une barrière thermique en inversant l'infrarouge ou bien pour réduire les échanges thermiques avec l'extérieur.

Habituellement utilisées pour la réflexion thermique, les couches métalliques minces (par exemple, les couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être remplacées par des couches contenant de l'oxyde de fluor contenant un certain nombre de supports sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [14].

Comme on peut le voir sur la figure I.6, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [14].



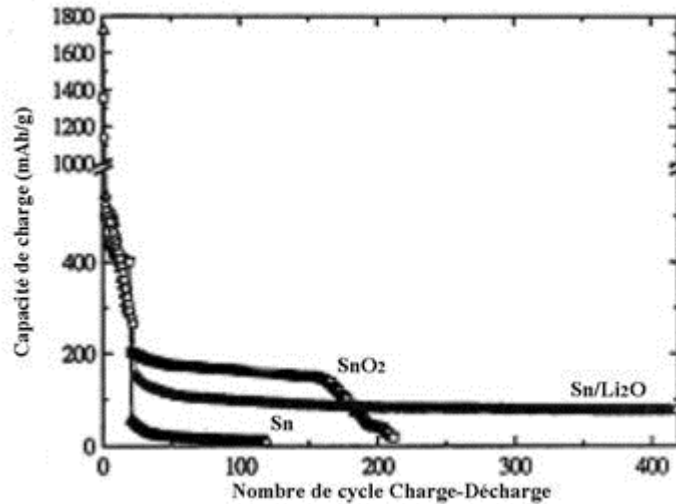
**Figure I.6 :** Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de  $\text{SnO}_2$  [14].

#### **b- Electrodes**

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [15]. Dans le cas de l'utilisation du pôle d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes de platine ou de titane utilisées en général), le milieu d'oxydation au phénol est beaucoup moins formé et est détruit plus rapidement.

#### **c- Piles au lithium**

Le lithium est utilisé depuis longtemps pour la fabrication de batteries de stockage en raison de sa densité d'énergie et de sa capacité de stockage d'énergie élevées. Dans le cas de ces batteries, le composé de lithium contient la cathode et l'anode est constituée de carbone graphite. Afin de réduire l'utilisation de ces derniers, ceci afin de réduire la congestion liée au carbone tout en augmentant la capacité énergétique des batteries, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [16]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [17] ou bien sous forme de multicouches  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$  [16]. Dans ce dernier cas, la figure I.7 montre que l'utilisation d'un composé permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge réalisables de l'accumulateur, même si la capacité de charge est inférieure à l'oxyde d'étain pur.



**Figure I.7 :** Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO<sub>2</sub>, Sn ou SnO<sub>2</sub> [17].

#### d- Les capteurs chimiques

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont affectées par l'environnement chimique gazeux lorsque la couche est touchée. Ainsi, l'absorption par craquage chimique des espèces chimiques à la surface de la couche ou sa modification chimique modifie sa délivrance en modifiant les conditions électroniques des semi-conducteurs en déplaçant les électrons du barreau de valence à la bande conduction. Ce processus se fait en trois étapes [14].

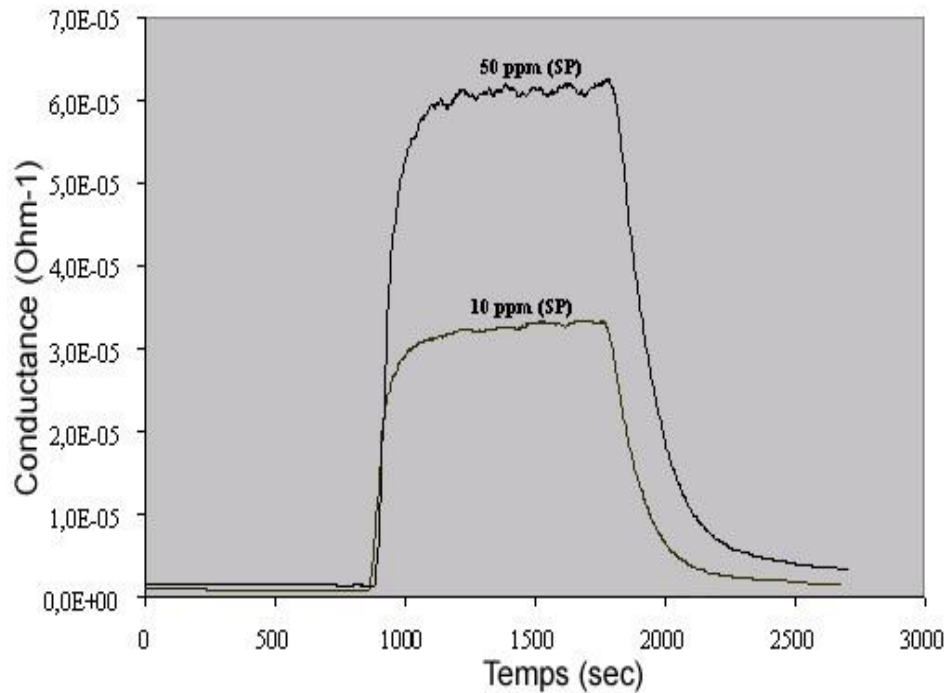
Au début, la couche est touchée par l'air et l'adsorption des molécules d'oxygène se désintègre et les ionise sous forme de O<sup>-</sup> (l'espèce la plus stable à haute température) en déchirant un électron de la bande. Connectez la couche.

Dans la deuxième étape, les molécules de gaz réduites à détecter à la surface interagissent avec la libération des anions de l'électron vers la couche de liaison de l'oxyde et la conductivité électrique varie proportionnellement au nombre de sites d'oxydation actifs et au nombre de molécules de gaz chimiques à la surface.

Dans une troisième étape, après l'arrêt des gaz, l'oxygène de l'atmosphère est absorbé par la surface de l'oxyde et revient à l'état d'équilibre créé au cours du premier processus. . Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose qu'il n'y ait pas de phénomène toxicologique des sites par les molécules secondaires résultant des réactions d'oxydation.

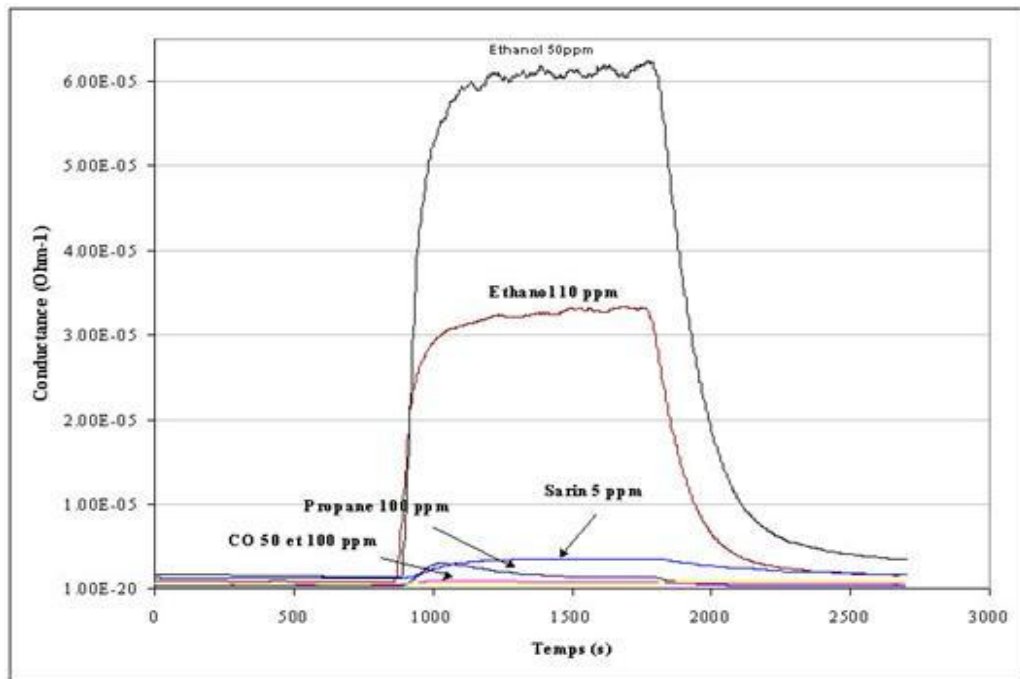
La figure I.8 présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé au laboratoire [13]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à

l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.



**Figure I.8 :** Temps de réponse d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain.  
Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C [13].

De plus, les capteurs chimiques possèdent des sensibilités différentes suivant les gaz détectés [14]. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure I.9, les capteurs développés au laboratoire montrent une améliorée sensibilité à l'éthanol qu'au monoxyde de carbone, propane ou encore au sarin.



**Figure I.9** : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz [14].

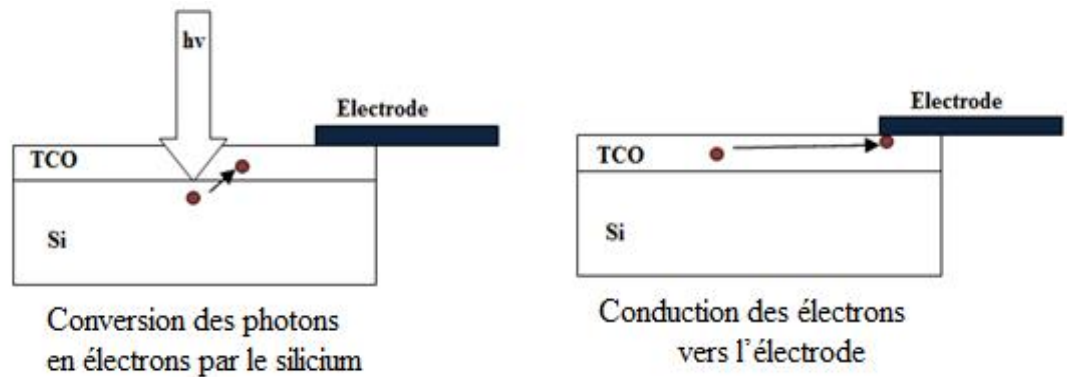
#### e- Les applications photovoltaïques

Le principe de la cellule photovoltaïque est de convertir l'énergie des photons en énergie électrique. Si le photon atteint un matériau semi-conducteur avec moins d'énergie que la valeur de l'intervalle optique, il ne sera pas absorbé mais il sera réfléchi. Dans le cas où l'énergie des photons est supérieure ou égale à l'énergie de l'espace (par exemple), le photon transférera son énergie à un électron de la plage d'équivalence avec son transfert à la plage de conduction.

Une fois que les électrons sont formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous qui ont été formés afin de diriger les électrons vers les électrodes d'assemblage. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction [18]), par une barrière potentielle entre le métal et les semi-conducteurs ou par l'interface entre deux semi-conducteurs qui font varier la densité des porteurs.

Dans le cas des oxydes métalliques, les cellules photovoltaïques sont constituées d'une couche d'oxyde conducteur transparent déposée sur un silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion de photons en électrons, et les couches d'oxyde métallique servent de connecteurs électroniques aux électrodes pour permettre la collecte et la transmission du signal électrique produit par le silicium (voir figure I.10). Pour pouvoir utiliser dans ce type d'application, les couches doivent avoir une transmission optique

très élevée associée à la conductivité électrique la plus élevée: nous parlerons ensuite de la couche TCO (OTC : Oxyde Conducteur Transparent).



**Figure I.10** : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

Essayons de voir la position de l'oxyde d'étain par rapport aux autres couches de TCO actuellement utilisées. Le tableau I.1 montre la correspondance entre les propriétés clés des cellules photovoltaïques et les couches de coût total de possession qui répondent mieux à ces caractéristiques:

Matériau	Propriétés
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Plus faible coût de fabrication
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Meilleure stabilité chimique
$\text{SnO}_2:\text{F}$ , $\text{ZnO}:\text{F}$	Plus faible toxicité
$\text{SnO}_2:\text{F}$ , $\text{ZnSnO}_3$	Meilleur contact avec Si
$\text{SnO}_2:\text{F}$ , $\text{TiN}$	Meilleure résistance mécanique
$\text{SnO}_2:\text{F}$ , $\text{TiN}$ , $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Meilleure stabilité thermique
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , $\text{ZnO}:\text{F}$	Meilleure transparence
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	Meilleure conductivité

**Tableau I.1** : Choix des couches TCO [13].

Comme on peut le voir, les couches d'oxyde d'étain dopé fluor font partie des plus fréquemment référencées dans ce tableau. D'après la littérature [13], de nombreuses actions, telles que l'oxyde d'étain (avec l'antimoine ou le fluor), peuvent

avoir une densité de porteurs d'environ  $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  et une forte transmission optique dans le domaine visible (supérieure à 90%).

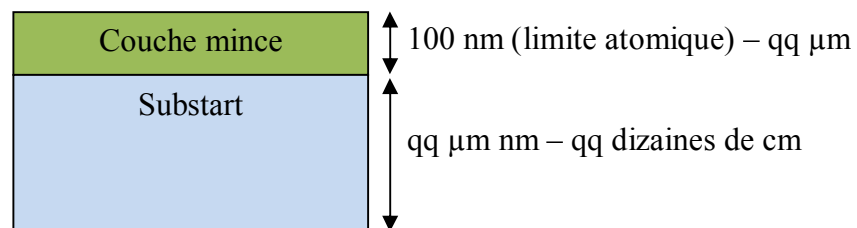
En fait, l'oxyde d'étain peut être utilisé dans une cellule solaire pour les trois propriétés suivantes:

- ✚ Couche conductrice : valeur de conductivité élevée dans le cas du dopé de fluor ou de l'antimoine  $\text{SnO}_2$ .
- ✚ Couche barrière de protection chimique : En effet, le silicium accumulé sur le verre est confronté aux problèmes d'oxydation et cette situation est caractérisée par l'oxyde d'étain comparé à la silice avec l'avantage de la stabilité.
- ✚ Couche antireflet/anti couleur.

## I.4. Couches minces

### I.4.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé " substrat " (voire la figure I.11).



**Figure I.11** : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage
- Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infra-rouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- Economique : l'élaboration des composants électroniques avec un peu d'étape technologique [19].

### I.4.2 Mécanisme de formation d'une couche mince

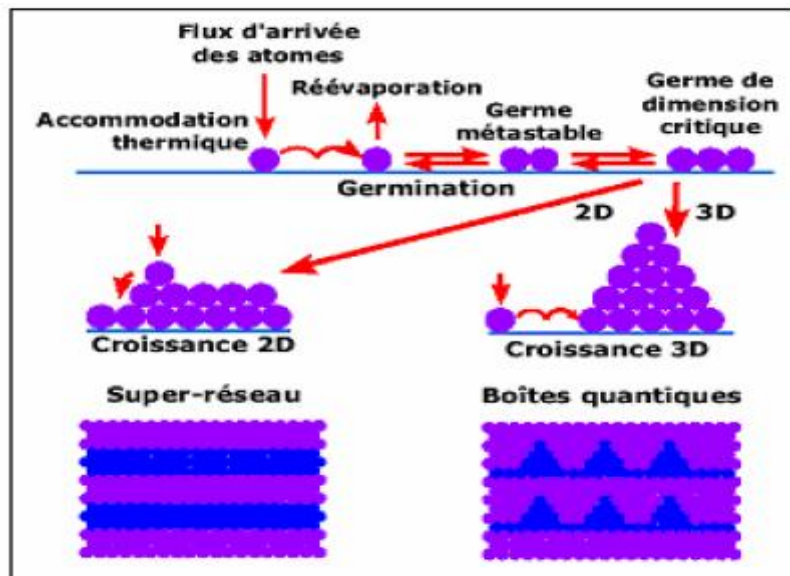
La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [20]:

- L'espèce, au moment de l'impact sur le substrat, perd sa composante de vitesse déplacement et est physiquement absorbé à la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, se déplaçant ainsi à la surface. Pendant ces voyages, et quand ils arrivent dans des endroits favorables, des grappes se développeront et se développeront.
- Ces groupes, appelés îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et ont tendance à bien sûr pour désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îles se heurtent, elles se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, la thermodynamique creuse devient stable. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Ce stade de formation d'îlots stables, chimisorbés et de taille suffisante, s'appelle la nucléation.
- Nombreuses contre-indications au corps et une dimension de la caractéristique de la nucléation à saturation. S'il est possible d'augmenter la densité centrale, malgré les paramètres positifs, l'énergie des incidents, le quantum de la température et de la surface, l'activation énergétique, l'absorption, la désorption, la diffusion thermique, etc. la topologie et la nature du substrat. Il est également possible d'appliquer parallèlement à la surface du substrat pour une distribution en surface de la paire d'absorbeur d'impact perpendiculaire directement après l'incident. Et globalement, le taux de croissance est beaucoup plus grand que le taux de croissance perpendiculaire.
- L'étape suivante du processus de formation d'une classe supérieure est l'intégration. Les îles commencent à se regrouper en réduisant la surface de la couche inférieure Couvert. L'adhésion peut être accélérée en augmentant le mouvement de surface des espèces adsorbants, par exemple en augmentant la température du substrat. Au cours de cette phase, on peut observer la formation de nouvelles îles sur les surfaces libérées par la proximité de l'île ancienne.
- Les îles deviennent des îles qui continuent à se développer et ne laissent que des trous ou des canaux de petite taille. Dans cette étape, la structure de la couche sort du type discontinu au type poreux. Progressivement, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

- Nous pouvons donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant qu'il s'agit d'une séquence statistique de nucléation, puis croissance et diffusion en surface et formation d'îlots, puis formation d'îlots de grandes dimensions et enfin formation d'une couche continue. En fonction des paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance des îlots peuvent être les suivantes:

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I.12, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [21][22].



**Figure I.12** : les trois modes de croissance d'une couche mince [21][22].

## I.5. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain

Quelques soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants :

- ❖ le milieu environnant (gaz, liquide...).
- ❖ les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- ❖ le substrat (nature, température).
- ❖ recuits éventuels des couches.

La complexité de ces processus nous oblige à voir au travers d'exemples quels sont les différents modes de croissance des couches et quelles peuvent être les différences majeures concernant les caractéristiques physico-chimiques des films minces d'oxyde d'étain.

### I.5.1. Techniques de dépôt

Les méthodes utilisées dans le processus de préparation des couches minces d'Oxyde d'Etain, en raison des nombreuses utilisations de ces classes, classent ces méthodes en deux catégories principales par méthode de sédimentation, qu'elle soit physique ou chimique (voire la figure I.13 suivante).

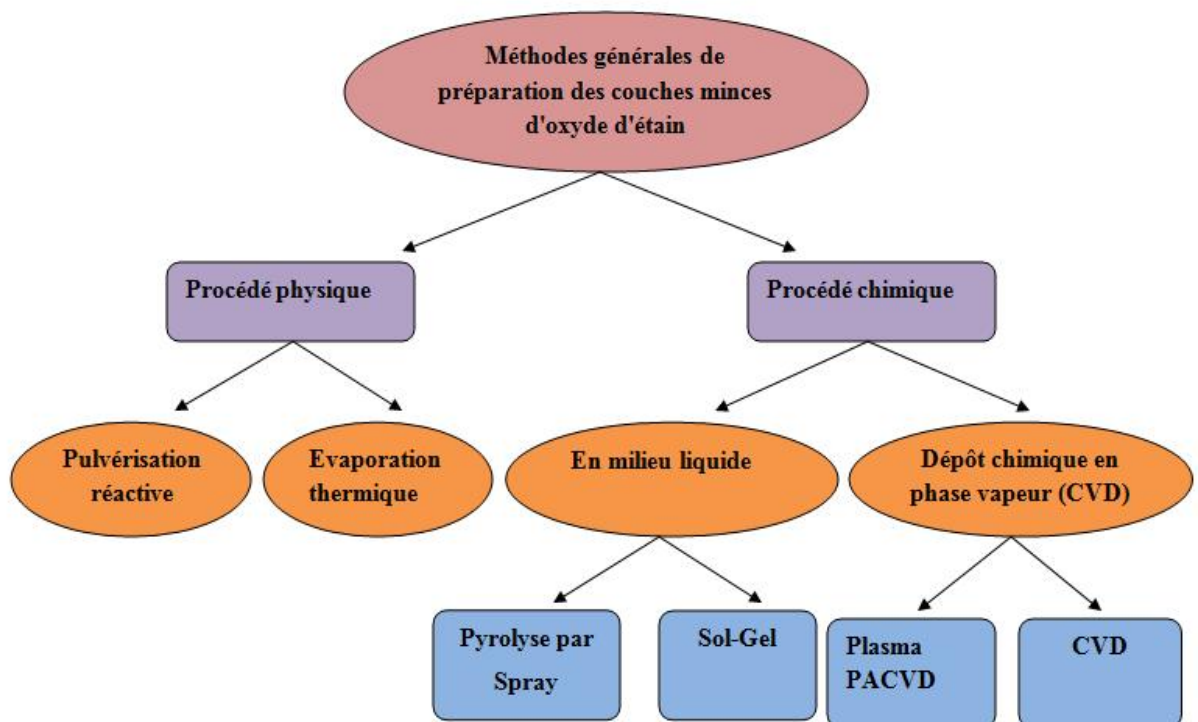


Figure I.13 : Méthodes générales de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.

### a- Le Dip Coating

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution très concentrée de réactifs (par exemple,  $\text{SnCl}_4$  dans une solution dans de l'eau ou de l'éthanol), puis est absorbée lentement dans une atmosphère humide et chaude générant des réactions d'oxydation de l'étain. (voire la figure I.14 ). Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température  $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ). L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue [23]. Les couches d'oxyde qui forment finalement l'acier sont soumises à l'air à des températures proches de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . L'avantage de cette technique est le contrôle très précis de l'épaisseur de dépôt.



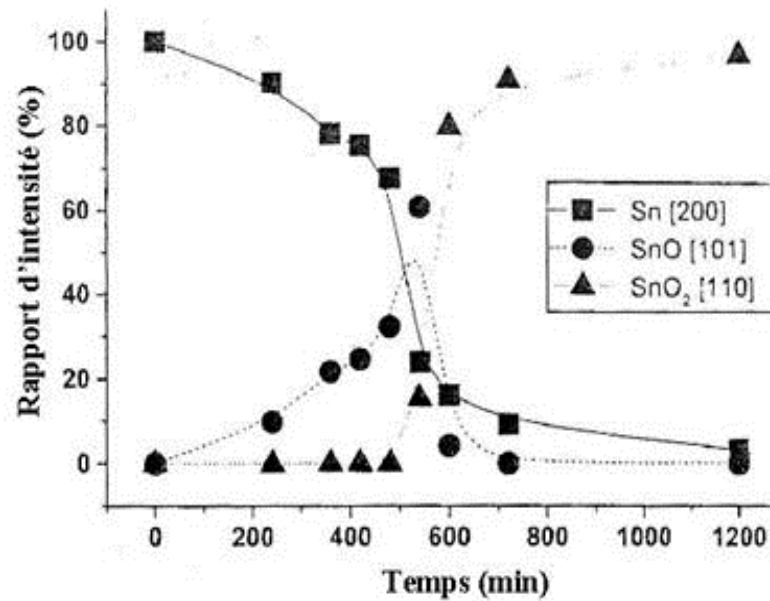
**Figure I.14 :** Image de la technique du Dip Coating [23].

### b- L'oxydation thermique

Nous parlerons ici plus précisément de la technique dite RGTO (Rheotaxial Growth Thermal Oxidation). Cette technique est constituée de deux étapes :

- ✓ Dans un premier temps, un film mince (200 nm) d'étain métallique est déposé par évaporation thermique sur une surface plane maintenue à haute température (supérieure à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) à un vide poussé ( $10^{-5}$  Torr) à une vitesse comprise entre 1 et  $7\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  [24].
- ✓ Ensuite, le film métallique est lentement oxydé par un cycle de recuit à des températures de l'ordre de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  assurant ainsi une totale transformation de l'étain métallique en  $\text{SnO}_2$  [23][25].

Les deux paramètres clés dans cette technique sont le temps et la température de l'oxydation. En effet, les travaux de Diegues et al. [23] ont montré qu'un temps minimal d'oxydation doit être respecté afin de permettre la conversion totale de l'étain métallique en  $\text{SnO}_2$  : environ 10 heures pour des températures de l'ordre de 500 à 600 °C (Figure I.14).

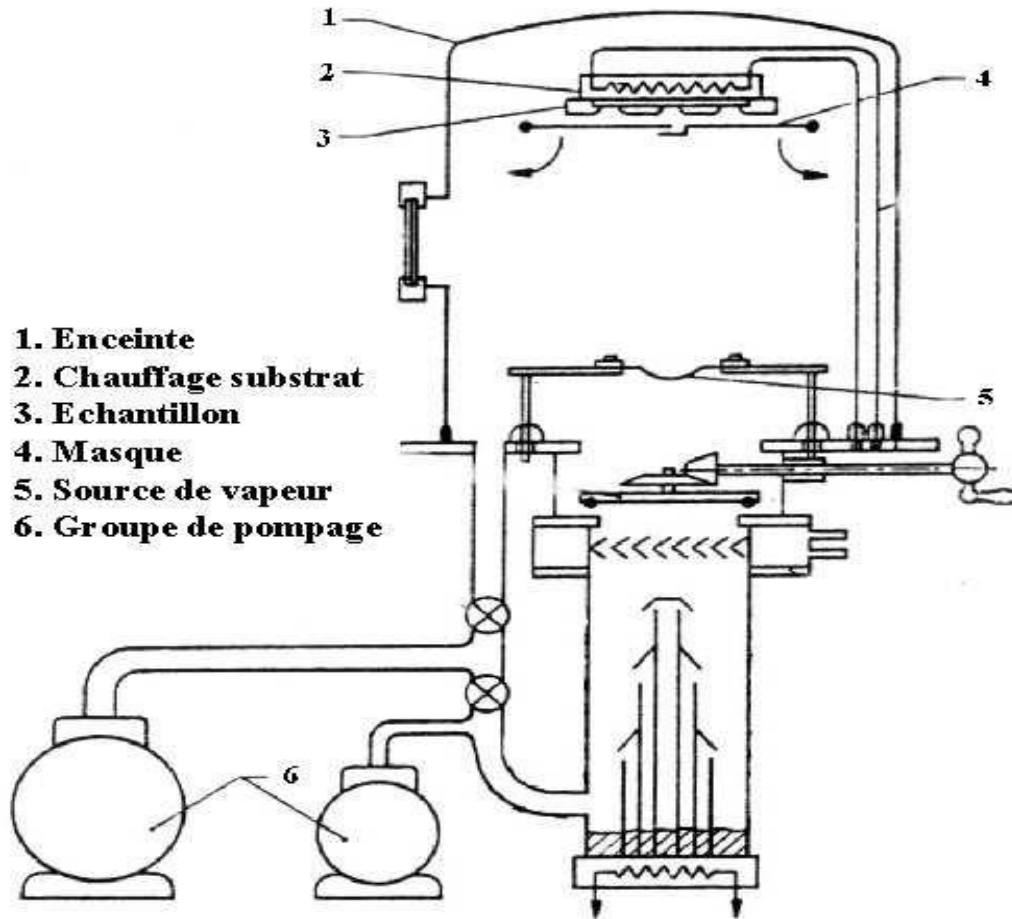


**Figure I.15 :** Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et  $\text{SnO}_2$  mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO [23].

Un film d'étain métallique (par évaporation thermique et repositionnement sur la cible) peut être formé selon différentes méthodes:

- L'étain métallique est placé dans un creuset par résistance chauffante.
- D'autres sources d'énergie peuvent être utilisées pour chauffer des précurseurs tels qu'un bombardement par faisceau d'électrons ou un rayonnement laser.

La figure I.16 montre des dispositifs pour déposer des couches d'étain métallique. Dans ce cas, le processus consiste à faire bouillir le métal au moyen d'un pot chauffé à la chaleur. Avoir un masque devant le substrat permet de protéger le substrat jusqu'à ce que le système atteigne un système d'évaporation permanente afin de déposer un film homogène sur l'échantillon.

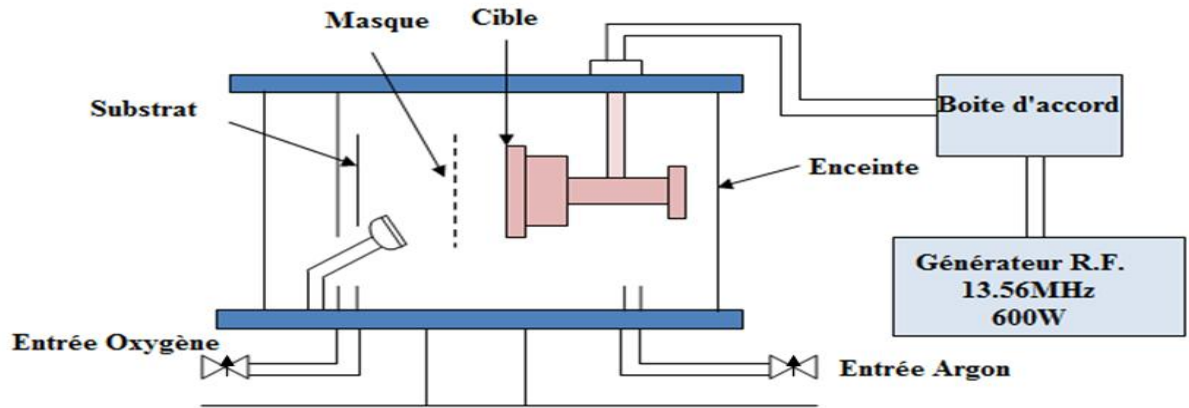


**Figure I.16** :Schéma d'une installation de dépôt par évaporation sous vide [23].

Pression:  $10^{-5}$  Torr, Température du substrat : 50 à 300 °C.

### c- La pulvérisation réactive

La cathode d'étain est traversée par un courant dans l'atmosphère d'oxygène et d'argon. Le courant provoque la pulvérisation dans l'étain qui réagit avec l'oxygène de l'atmosphère. Des films d'oxyde d'étain sont déposés dans l'électrode positive pour améliorer l'homogénéité du film. Un dispositif de refroidissement peut être ajouté pour mieux contrôler la température. Cette opération est réalisée sous vide pour faciliter la pulvérisation d'étain. Les films formés sont généralement amorphes si la température du substrat est inférieure à 200 °C. La nature des dépôts peut être contrôlée par la pression, la nature de la cible, les gaz de pulvérisation, la nature du substrat et la température...

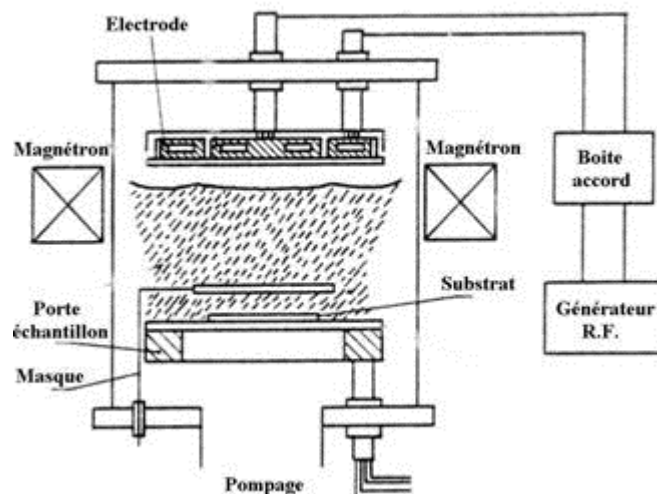


**Figure I.17 :** Schéma d'une installation de pulvérisation .

Pression:  $7 \cdot 10^{-3}$  Torr, plasma : argon+oxygène.

D'autres procédés sont dérivés de la pulvérisation. On peut ainsi trouver le dépôt assisté par ions réactifs (RIAD : Reactive Ion Assisted Deposition) [25]. Cette technique consiste à coupler le pistolet de pulvérisation au pistolet à ions oxygène (dont le débit est régulé en travaillant sur la tension d'accélération).

L'autre technique dérivée est la pulvérisation magnétron qui consiste à coupler à l'électrode de pulvérisation un champ magnétique (perpendiculaire au champ électrique) permettant d'avoir une densité électronique importante et de faciliter la pulvérisation en travaillant à des pressions plus faibles ( $1 \cdot 10^{-3}$  Torr au lieu de  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr [24]).



**Figure I.18 :** Schéma d'un appareillage de pulvérisation magnétron.

Pression:  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr [24].

#### d- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour la précipitation de fines couches d'oxydes métalliques. Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) provoque la formation de précurseurs actifs de minéraux organiques. (tétraméthylétain) ou bien des chlorures stanniques ( $\text{SnCl}_4$  ou  $\text{SnCl}_2$ ) dans le réacteur CVD (figure I.19). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré [26][27].

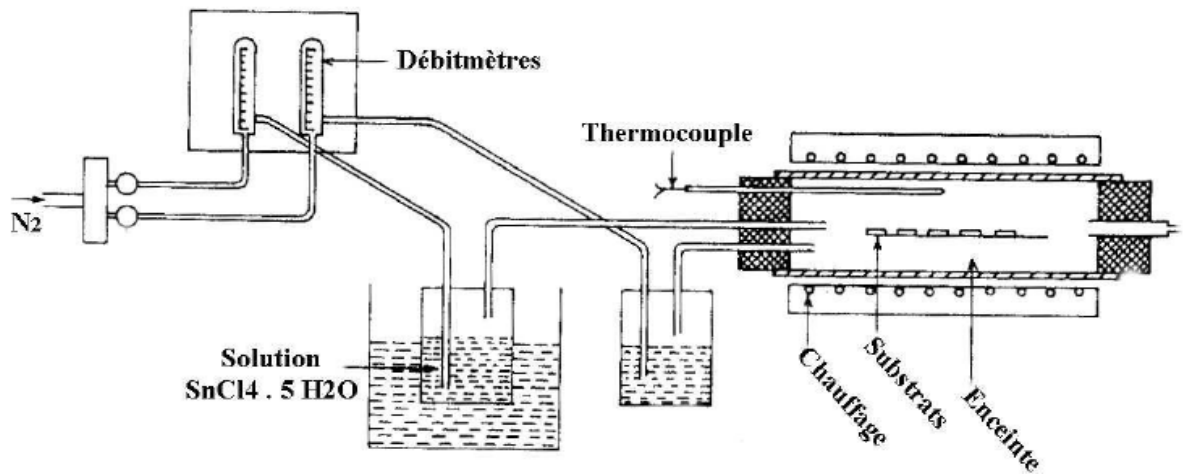
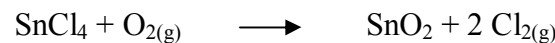


Figure I.19 :Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [28].

Un exemple de réactions pouvant se produire entre l'oxygène et les réactifs cités précédemment est présenté ci-dessous



L'utilisation d'une telle technique avec des composés chlorés peut provoquer par inadvertance un dopage par le chlore lors de la croissance du film. Le chlore agit en tant que donneur d'électrons et peut donc modifier considérablement les propriétés électriques des films. De plus, pour ce type de précurseur, il est nécessaire de travailler à haute température ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ce qui peut conduire à une altération du substrat et exclure son utilisation sur des substrats thermiquement sensibles comme les polymères ou certains masques utilisés pour la micro-lithographie.

Afin de palier ces différents problèmes, il est possible de travailler à l'aide de précurseurs organométalliques dont les températures de décomposition sont plus faibles. Dans ce cas, il est possible de former de films dont la structure serait du type  $\text{SnC}_x\text{O}_{2-x}$  et dont les propriétés seront différentes de celles de l'oxyde d'étain.

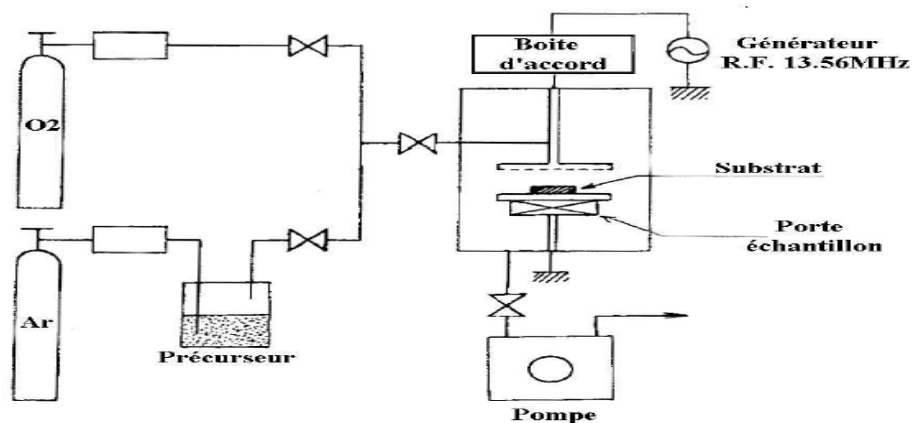
Quel que soit le cas, le contrôle des caractéristiques des films d'oxydes formés par CVD passe par le contrôle permanent de la température du substrat.

#### e- Le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD)

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt d'une couche d'oxyde d'étain sur un substrat découle de la formation d'espèces réactives. En CVD, la création de ces espèces se fait par la décomposition thermique des composés. Dans le cas du dépôt en phase gazeuse assisté par plasma, c'est le plasma qui va provoquer la décomposition des précurseurs. Le grand nombre d'espèces réactives créées va permettre tout un ensemble de réactions de recombinaison conduisant à la formation d'un film.

L'intérêt de cette technique est multiple :

- ❖ Tout d'abord, les gammes de température utilisées en PACVD sont toujours inférieures à 150 °C permettant le dépôt sur une large gamme de substrats.
- ❖ De plus, les dépôts sont obtenus en voie "sèche", c'est-à-dire par des procédés en phase gazeuse. Ceci permet d'éliminer toutes les étapes de séchage (comme dans le cas d'un dépôt par électrolyse).
- ❖ Enfin, cette technique est industriellement envisageable puisque les vitesses de dépôt sont relativement élevées (entre 20 et 150  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) [13][23][25].



**Figure I.20** : Schéma d'une installation de PACVD. [23]

Composition Ar/O<sub>2</sub> (50-50%), température du substrat: 400 °C.

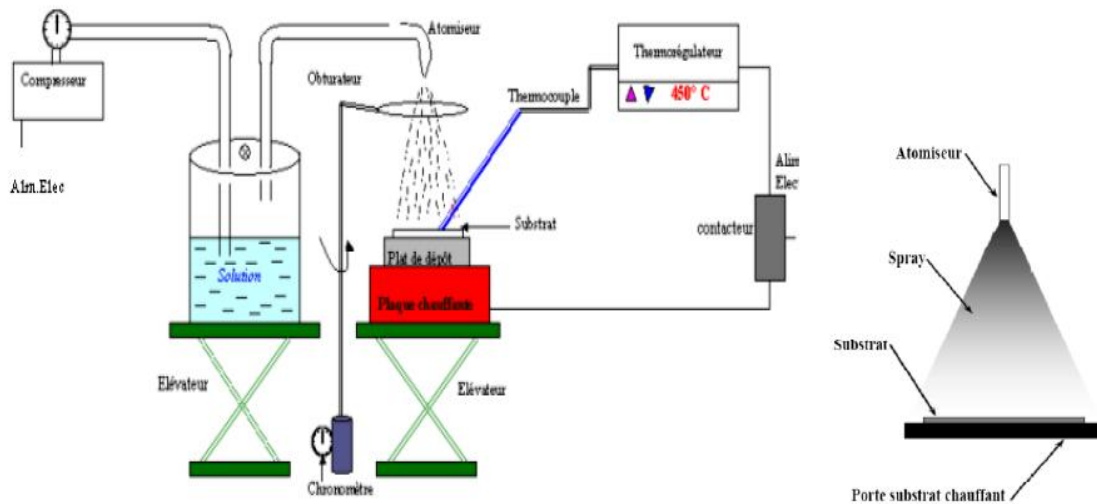
Le dépôt de couches d'oxydes métalliques par LECVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition) peut être rattaché à la technique plasma. En effet, la production des espèces réactives se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser [13][23].

#### f- Pyrolyse par Spray

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée. Pour la fabrication de films d'oxyde d'étain, une solution aqueuse de chlorure d'étain est pulvérisée sur un substrat à (250 °C – 650 °C). La réaction est la suivante :



L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [25]. Toutefois la teneur en chlore résiduel n'est pas étrangère à l'évolution des propriétés du film.



**Figure I.21:** Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [25].

## **I.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) fait partie. Dans un deuxième temps, nous avons également rappelé les propriétés générales de l'étain cristallographiques, électriques et optiques de  $\text{SnO}_2$  et de ses domaines d'utilisation. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  sont aussi présentées dans ce chapitre.

**Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de  
caractérisations des couches minces**

## II.1. Introduction

La première partie de ce chapitre aborde à la technique de dépôt spray pyrolyse pneumatique utilisé pour la fabrication des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$ . Tandis que, la seconde partie présente les techniques de caractérisations, mis en œuvre, à savoir, le spectre de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie (UV-VIS) et les deux pointes ainsi que la morphologie de surface par le microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope).

## II.2. La technique de spray pyrolyse

### II.2.1. Définition

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces.

- ✚ **Spray** est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ **La pyrolyse** vient de pyrolytique est indiqué 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 [29].

### II.2.2. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projeté, 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 enceinte ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [30]. 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.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de

précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne [30].

#### a. Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- La pulvérisation Pneumatique : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations hautes fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol [30].

#### b. La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguier ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure II.1).

**Schéma A** : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

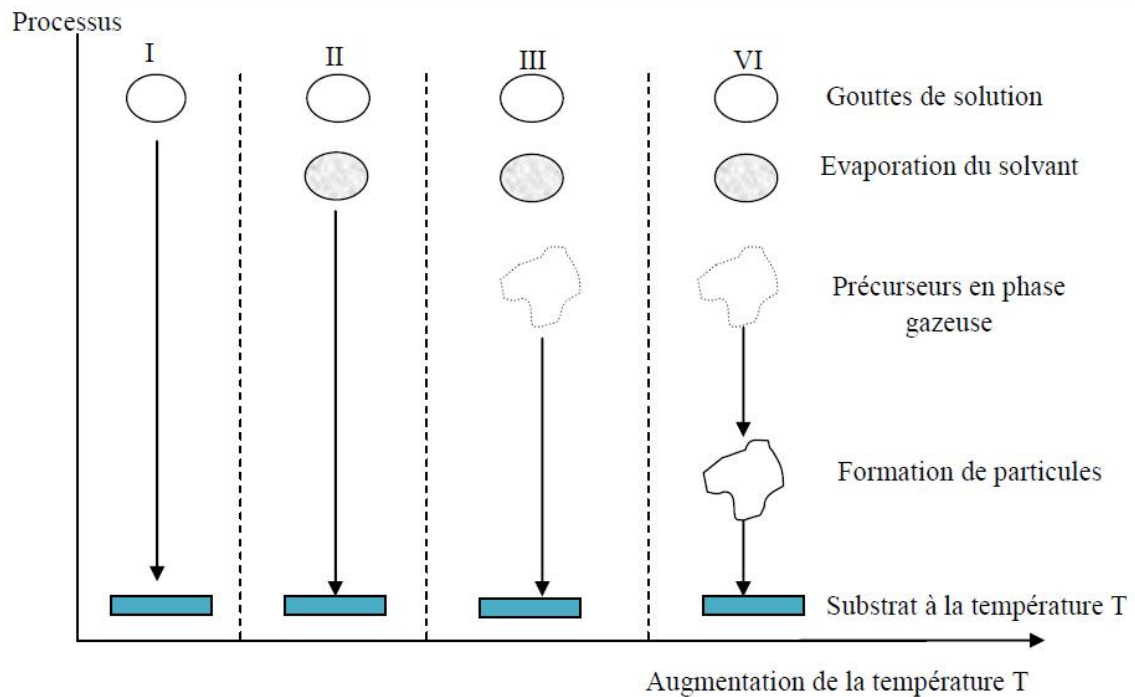
**Schéma B** : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

**Schéma C** : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

**Schéma D** : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [31].



**Figure II.1** : Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray CVD selon la température du dépôt [32].

### c. Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrures, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) est nécessaire. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mol/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de

changer la taille moyenne des particules fluides éjectées. D'après la littérature, quelques techniques incluent de préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [30].

#### **d. Génération de gouttelettes**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse de gouttelettes produites par les atomiseurs [30].

Concernant l'atomisation, plusieurs méthodes ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation [30], etc.

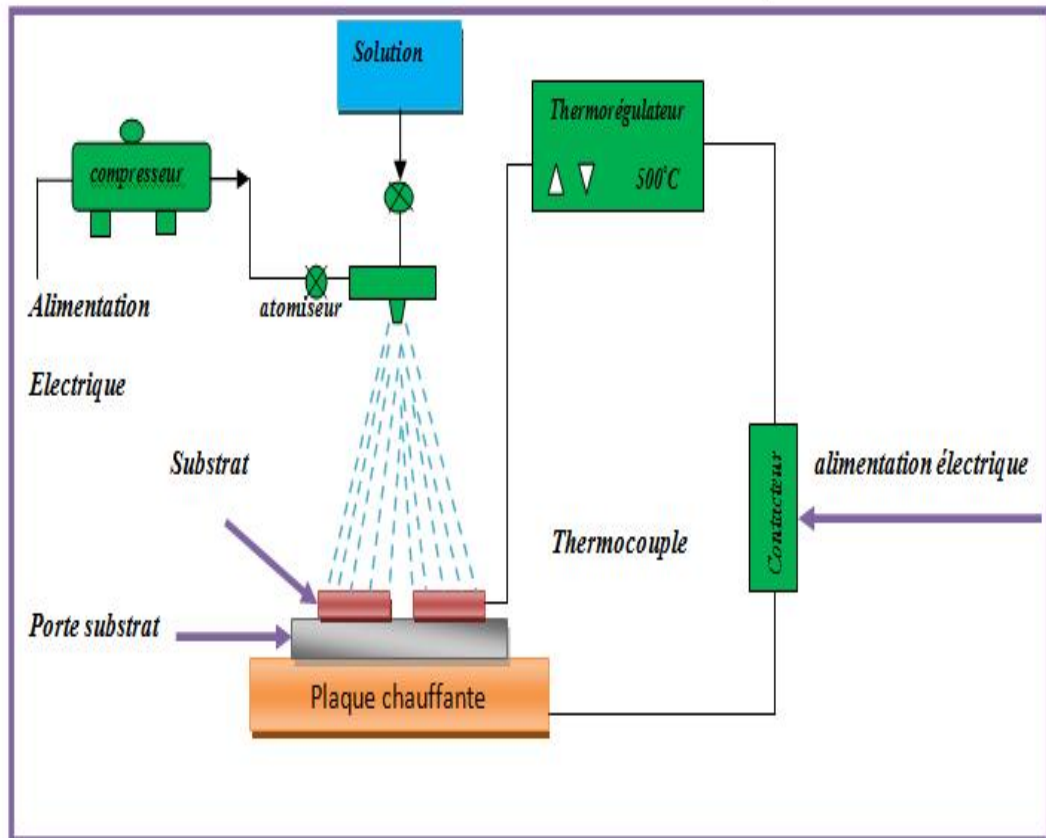
Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu' $O_2$  pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés,  $N_2$  ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [30].

#### **e. Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600 °C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés [30].

### II.2.3. Montage expérimental utilise

Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude pour déposer des couches minces à base de SnO<sub>2</sub> pour différentes temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min) est un boîtier spray de type Holmarc (voir la figure II.2). Le schéma de principe du notre système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.2.



**Figure II.2 :** Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique type Holmarc.

Les parties les plus importantes de notre système spray pyrolyse de type Holmarc système sont :

- ✚ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ✚ **Une porte solution** : c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

- ✚ **Une résistance chauffante** : Pour chauffer le 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 porte substrat** : c'est un plateau (de Ferre) de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- ✚ **Un thermocouple de contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un régulateur de température permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.
- ✚ **Un régulateur de température** : il sert contrôler la température.

La figure II.3 montre une image d'un thermocouple et régulateur de température avec une résistance chauffante a été réalisé et calibrer au niveau de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.



Figure II.3 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.

Logiciel que nous avons utilisées pour piloter le boîtier spray est schématisé dans la figure suivante:

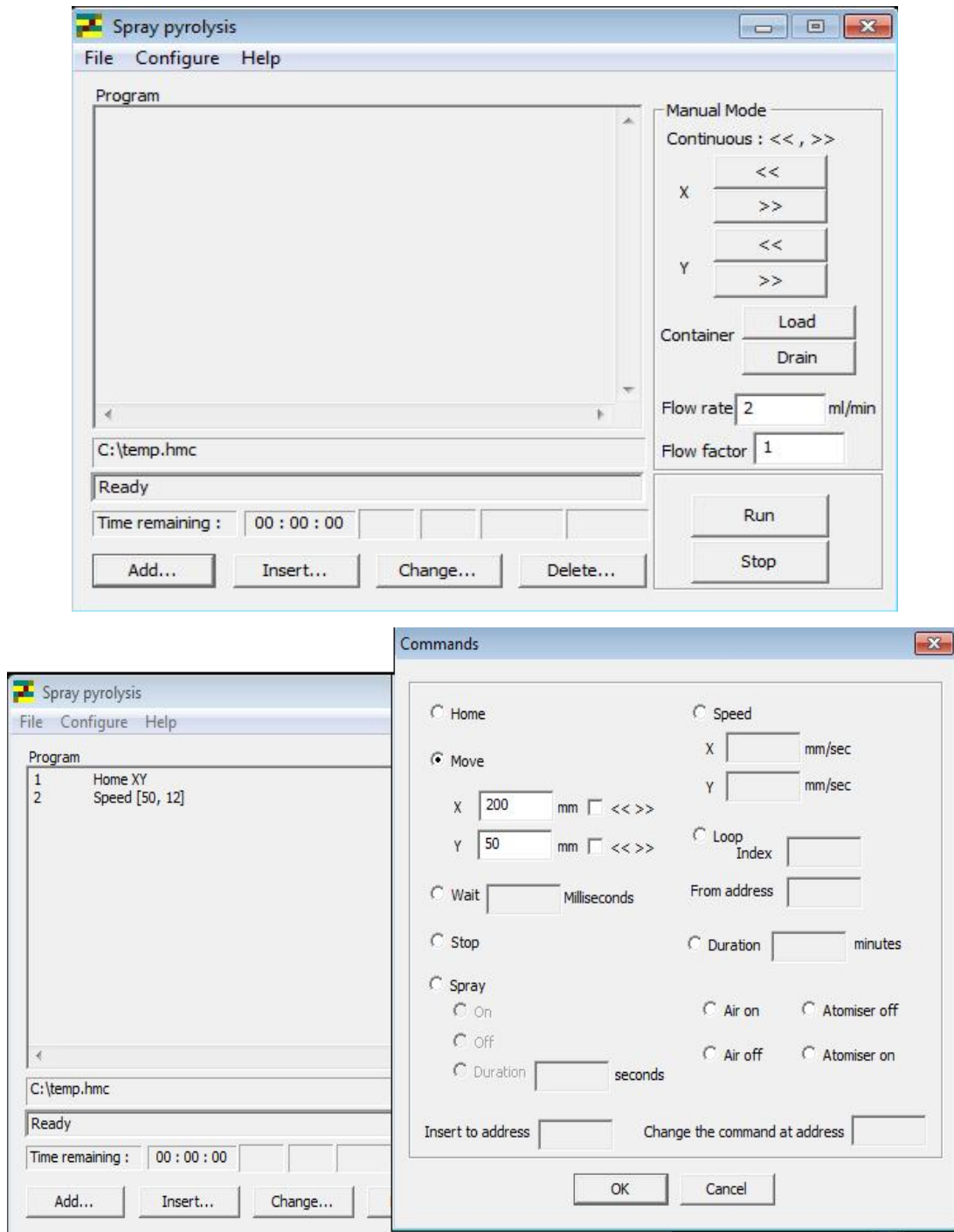


Figure II.4 : Interface de logiciel de commande le boîtier spray.

#### II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

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

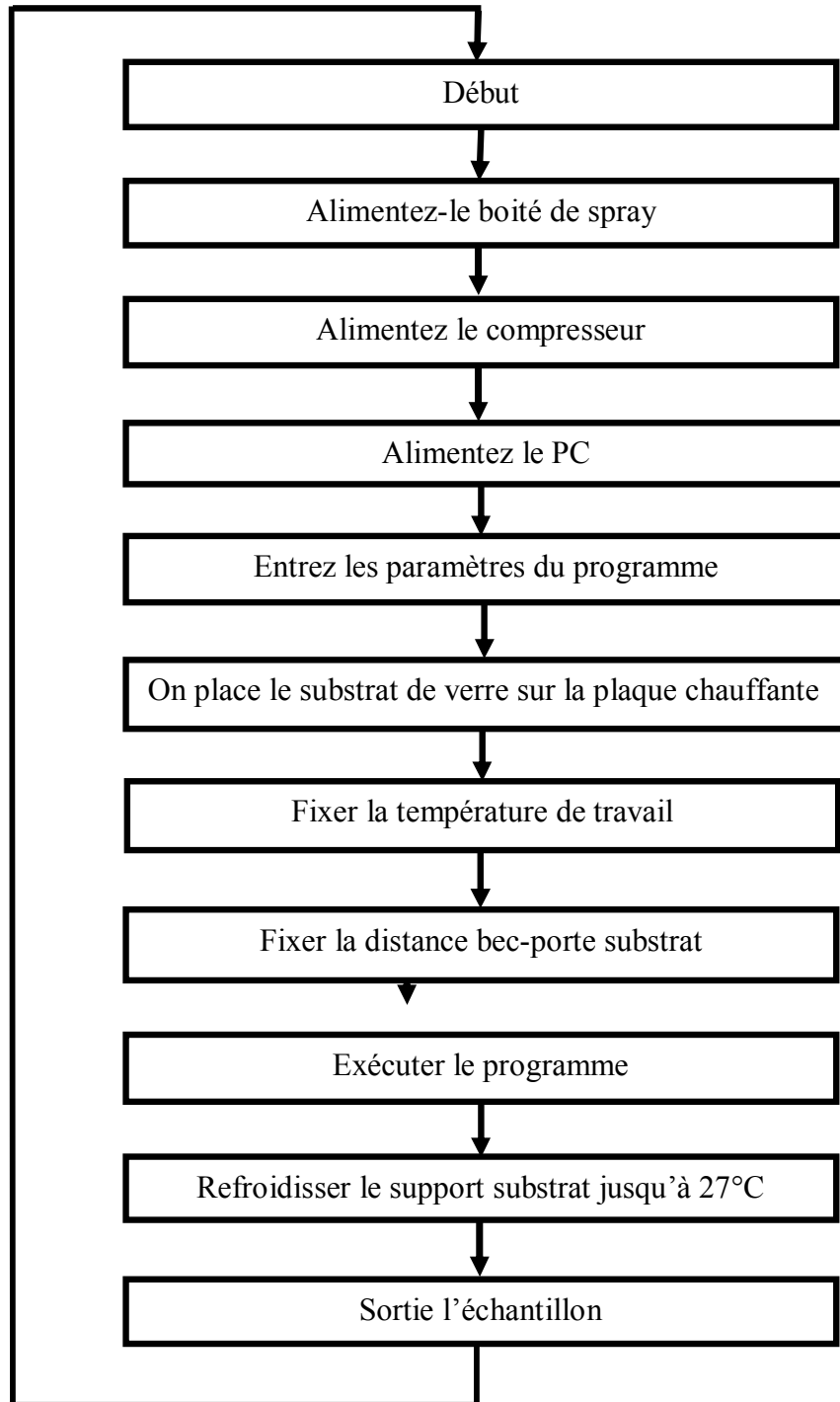


Figure II.5 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

## II.3. Procédure expérimentale

### II.3.1. Préparation et nettoyage des substrats

Les substrats sont des lames de verre ordinaire d'épaisseur d'environ 2 mm découpées en rectangles de dimensions (2.5×1.5 cm<sup>2</sup>). Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique mais il permet aussi de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV-visible.



**Figure II.6 :** Image des substrats de verre ordinaire.

La propriété et l'état de surface du substrat sont d'importants critères pour obtenir une bonne qualité de dépôt, adhérent et uniforme. Les substrats devraient être impeccablement nettoyés, puisque les films ont, habituellement, tendance à mal adhérer aux surfaces "sales". Leur nettoyage est donc une étape déterminante: il faut éliminer traces de graisse (contaminations organiques) et résidus de poussière de la surface et vérifier, même à l'œil nu, l'absence de rayures et de défauts de planéité.

Les substrats en verre 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 boites.

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

### II.3.2. Préparation des solutions

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> ont été préparées à partir de chlorure d'étain (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O : comme précurseur de l'étain) avec une masse de 2.25 g dissous dans l'eau distillée (50 ml) et du méthanol (50 ml) pour avoir une solution de départ d'une concentration molaire égal à 0.1 mol/l.

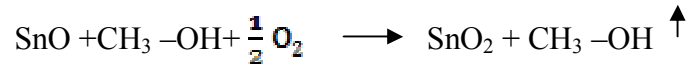
Dans la solution basique, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phases, où les différents composants précipitent à des moments différents. Pour surmonter ceci et obtenir des solutions homogènes. La solution de mélange a été agitée à une température fixée à 50 °C pendant une deux heures pour obtenir une solution homogène et transparente.

Les réactions chimiques se déroulant dans le processus de pulvérisation sont les suivantes:

- Dans la solution:



- Dépôt de réaction de SnO<sub>2</sub> (sur le substrat chauffé):



Dans notre travail nous avons préparé nos couches pour différentes temps d'élaboration entre 3 min et 9 min avec un pas de 2 min. Pendant notre étude on a fixé la température du substrat à 350 °C, la distance Bec (atomiseur)-porte substrat à 12 cm et la molarité de la solution à 0.1 mol/litre.

Les différentes propriétés physiques et chimiques de chlorure d'Etain Hydrate (voir la figure II.7) et Méthanol (voir la figure II.8) sont :

➤ **Chlorure d'étain (II) dihydraté**

-Synonymes: chlorure stanneux, dichlorure d'étain, sel d'étain.

- Formule moléculaire : (SnCl<sub>2</sub> -2 H<sub>2</sub>O).

-Apparence : Solide cristallin blanc ; Inodore

-Masse volumique: 2.71 (g/cm<sup>3</sup>).

-Masse moléculaire : 225.63 (g/mol).

-Point d'ébullition (°C) : 652.

-Point de fusion (°C) : 38.

-Solubilité: 1187 (g/L) dans l'eau à 20°C.



Figure II.7 : Image de Chlorure d'Etain Hydrate.

➤ **Méthanol**

- Synonymes: d'alcool méthylique, de carburol, d'alcool de bois.
- Formule moléculaire :  $\text{CH}_3\text{OH}$
- Apparence : liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique
- Masse volumique:  $0,16 \text{ Kg/ m}^3$
- Masse moléculaire :  $32.041905 \text{ g/mol}$
- Indice de réfraction :  $1.33066$  à  $15^\circ\text{C}$  ,  $1.32840$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $1.32652$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- Point d'ébullition ( $^\circ\text{C}$ ) :  $647^\circ\text{C}$
- Point de fusion ( $^\circ\text{C}$ ) :  $-97.8^\circ\text{C}$
- Conductivité électrique : à  $25^\circ\text{C}$  est  $5.10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$



Figure II.8 : Image de la bouteille du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

## II.4. Techniques de caractérisation des couches minces

Après l'élaboration de nos films à base de  $\text{SnO}_2$  pur en fonction de temps de dépôt, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de temps d'élaboration. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes techniques de caractérisation.

### II.4.1. Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X qui a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

#### II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) (X-Ray Diffraction) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées (voir la figure II.8).



Figure II.9: Image d'un appareil à rayons X.

#### a. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.9). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée : [32]

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(II.1)$$

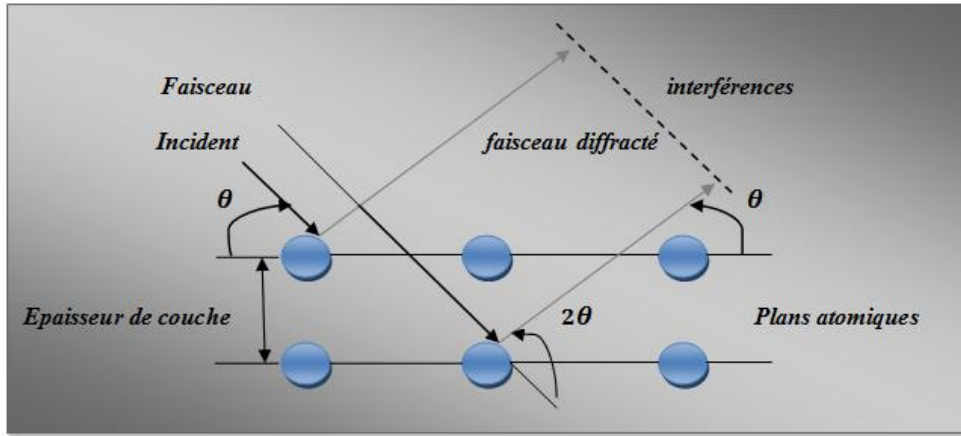
Ou :

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

$\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : est un entier.

$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X.



**Figure II.10** : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.

Dans le même composé, plusieurs familles peuvent avoir un plan existant. Pour cette raison, un balayage assez grand angle est effectué. La variation d'angle vous permet de spécifier les angles qui ont n entier dans l'équation de Bragg. Si l'angle est connu et que la longueur d'onde est fixe et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

#### II.4.1.2. Détermination des propriétés structurales

##### a. Détermination de la taille des cristallites

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation.[30]

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Ou :

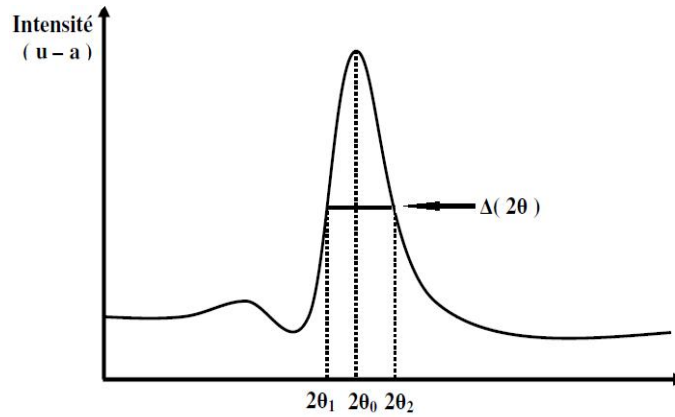
$D$  :est la taille des grains en Å .

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  :la position du pic de diffraction considéré.

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

La figure II.11 montre comment définir  $\Delta(2\theta)$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.



**Figure II.11** : Illustration montrant la définition de  $\Delta(2\theta)$  à partir de la courbe de DRX [32].

#### II.4.2. Caractérisation optique

Les films de  $\text{SnO}_2$  présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photo-protecteurs. La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

##### II.4.2.1. La spectroscopie (UV-VIS)

Les champs de spectroscopie sont généralement distingués en fonction de l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines: ultraviolets, infrarouges et micro-ondes visibles. Dans notre cas, nous avons utilisé spectrophotomètre d'enregistrement à double faisceau, dont le principe est représenté sur la figure II.11. Nous avons pu dessiner des courbes représentant la variation de transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans la plage UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800 nm)[33].

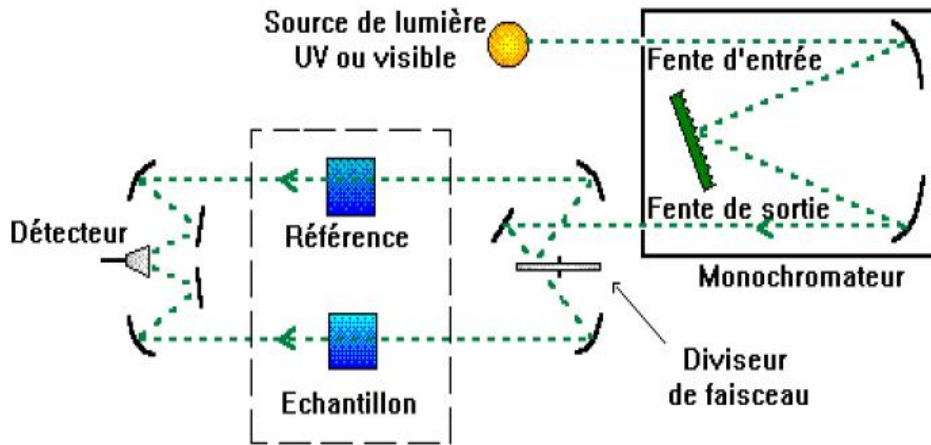


Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre[33].

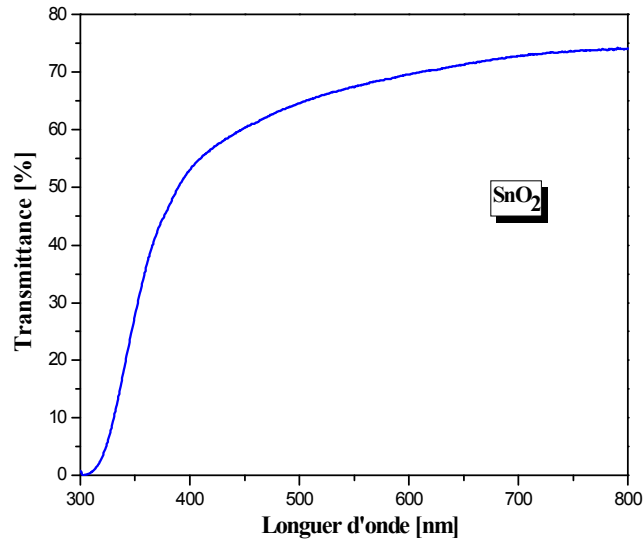
### a. Principe

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $d$  contenant une espèce absorbante.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).

**II.4.2.2. Spectre de transmission**

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport entre l'intensité lumineuse transmise et l'intensité lumineuse incidente[33].



**Figure II.13 :** Spectre typique de transmittance d’une couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée par spray pyrolyse.

**II.4.2.3. Détermination du coefficient d’absorption**

Dans la gamme spectrale où la lumière est absorbée et connaissant l’épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d’absorption pour chaque valeur de la transmittance  $T$  en (%) qui correspond à une énergie de la loi de Beer-lambert [34].

$$T = \frac{I}{I_0} \mathbf{100} \dots\dots\dots(\mathbf{II.4})$$

Ou

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(\mathbf{II.5})$$

$I_0$ : est l’intensité de la lumière incidente.

$I$ : l’intensité lumineuse transmise.

$\alpha$ : le coefficient d’absorption .

$d$ :l’épaisseur de la couche .

cette relation peut s’écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots(\mathbf{II.6})$$

Si on exprime  $T$  en (%), cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \dots\dots\dots(II.7)$$

**II.4.2.4. Détermination du gap optique**

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [30] :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(II.8)$$

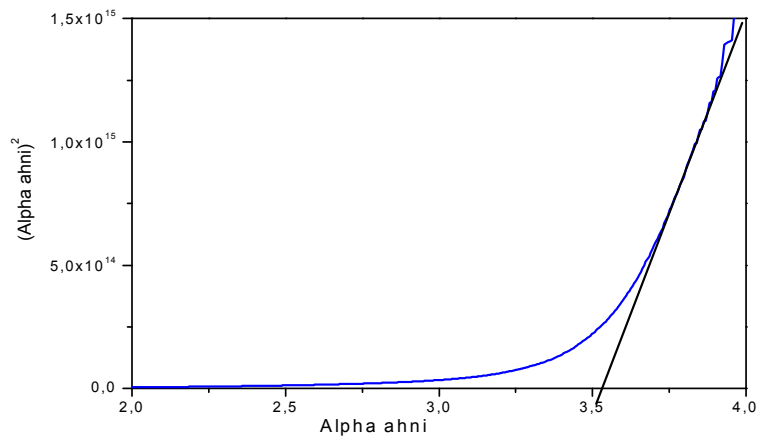
Ou :

**A**: Constante.

**$E_g$**  [eV] : gap optique.

**$h\nu$** : L'énergie d'un photon

La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie photonique  $h\nu$  (figure II.13), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique .



**Figure II.14** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

**II.4.2.5. L'énergie d'Urbach**

Lorsque dans un matériau se produisent des variations dans les 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 des 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.14) 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 [34].

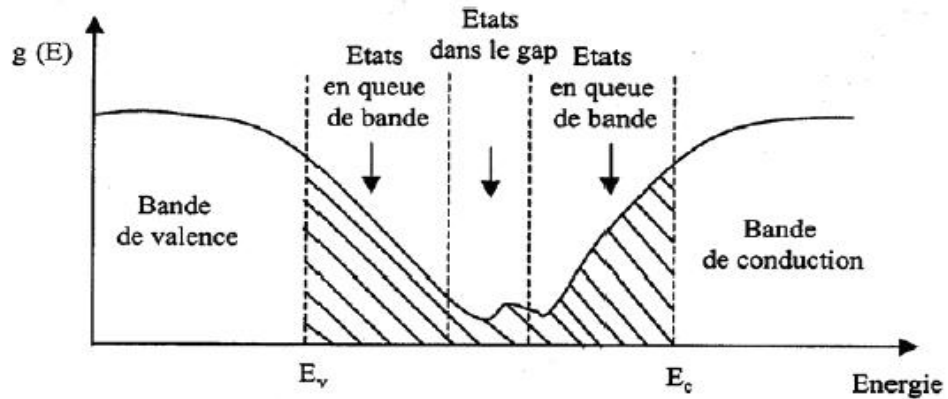


Figure II.15 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [34].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [35] :

$$\alpha = a_0 \exp(h\nu/E_u) \dots \dots \dots (II.9)$$

Et

$$\ln(\alpha) = \ln(a_0) + (h\nu/E_u) \dots \dots \dots (II.10)$$

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

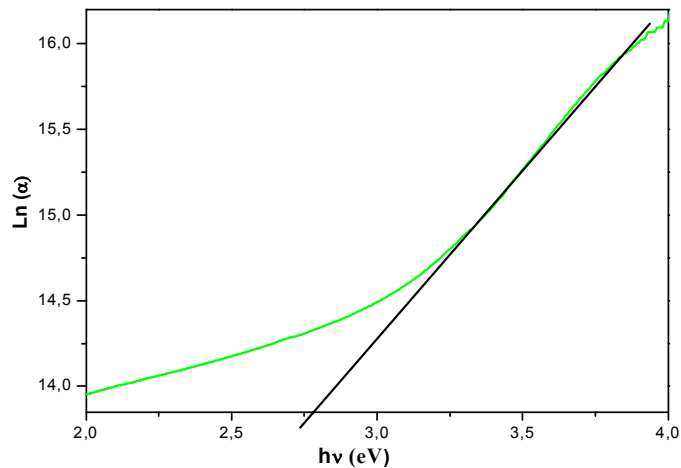


Figure II.16 : Détermination de L'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

**II.4.2.6. Détermination de l'indice de réfraction**

L'indice de réfraction peut être défini comme "la manifestation macroscopique de la réponse microscopique du matériau à une force périodique". L'indice de réfraction résulte d'un phénomène microscopique de polarisation des atomes dû à l'onde électromagnétique incidente. L'indice de réfraction est parfois appelé la "constante optique" d'un matériau, cette quantité étant à la fois variable et liée aux propriétés optiques, cristallographiques ou même diélectriques du matériau.[35]

L'indice de réfraction du film peut être calculé à partir de la relation de Herve et Vandamme suivante [36] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots(II.11)$$

où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13,6 eV et 3,4 eV respectivement.

**II.4.2.7. Détermination de la porosité**

La porosité est la propriété d'un matériau de petite taille pores ou cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gazeux). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction n en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [36] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) 100 \dots\dots\dots(II.12)$$

Où N = 2

**II.4.3. Caractérisation électriques**

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons. Parmi les propriétés électriques on s'intéresse à la résistivité électrique.

**II.4.3.1. 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 les quelles 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.17).

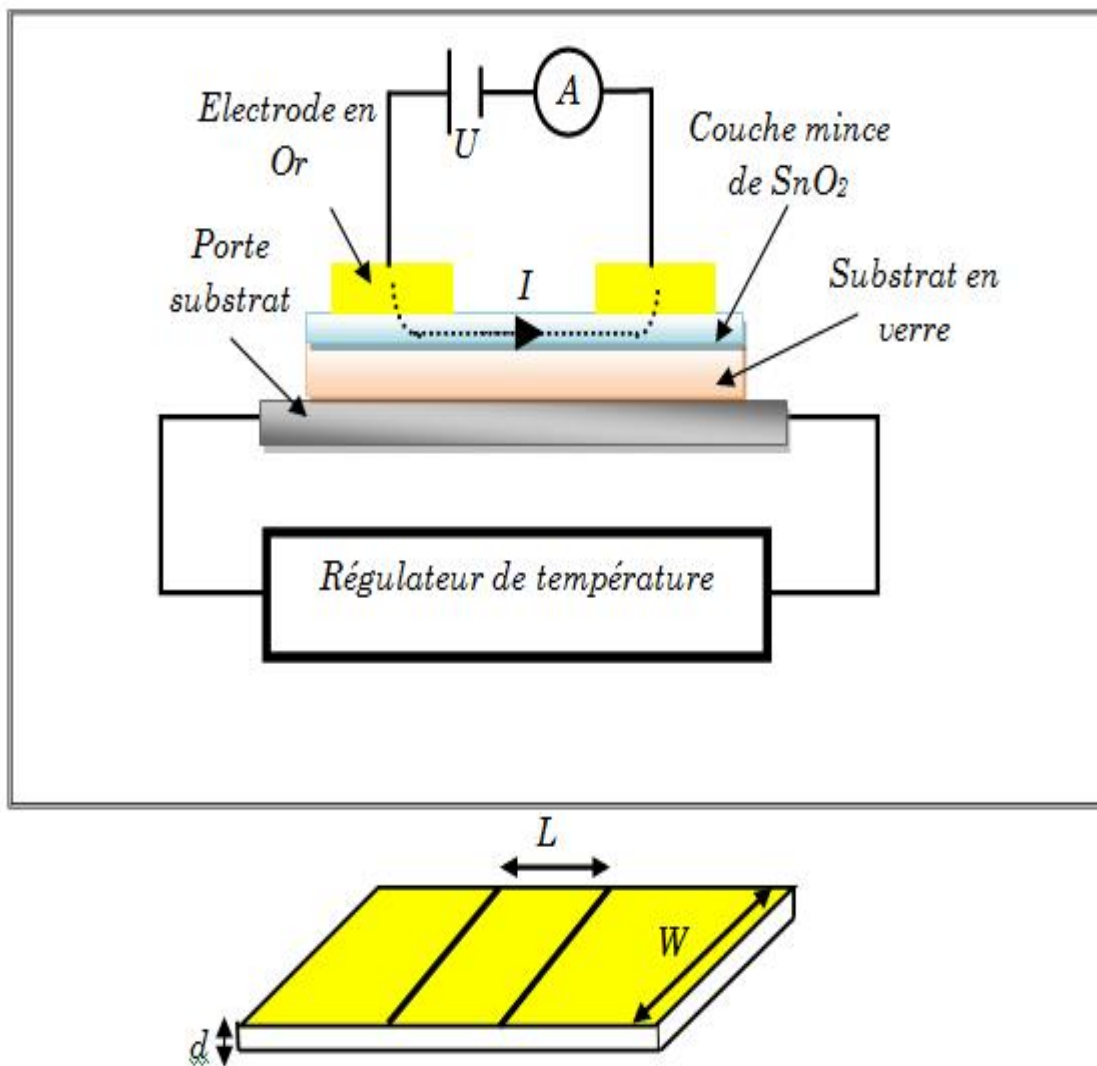


Figure II.17 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est:

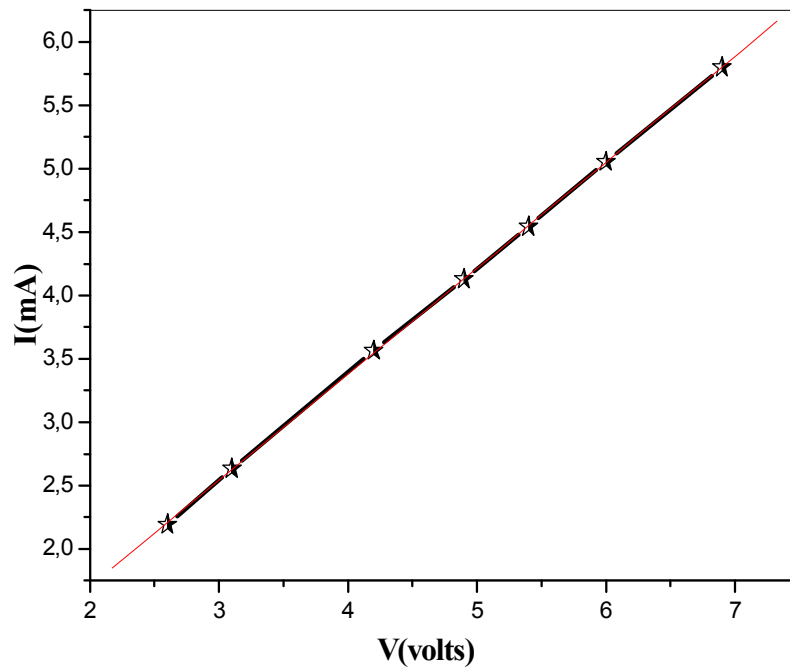
$$V= RI \dots\dots\dots(II.13)$$

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.



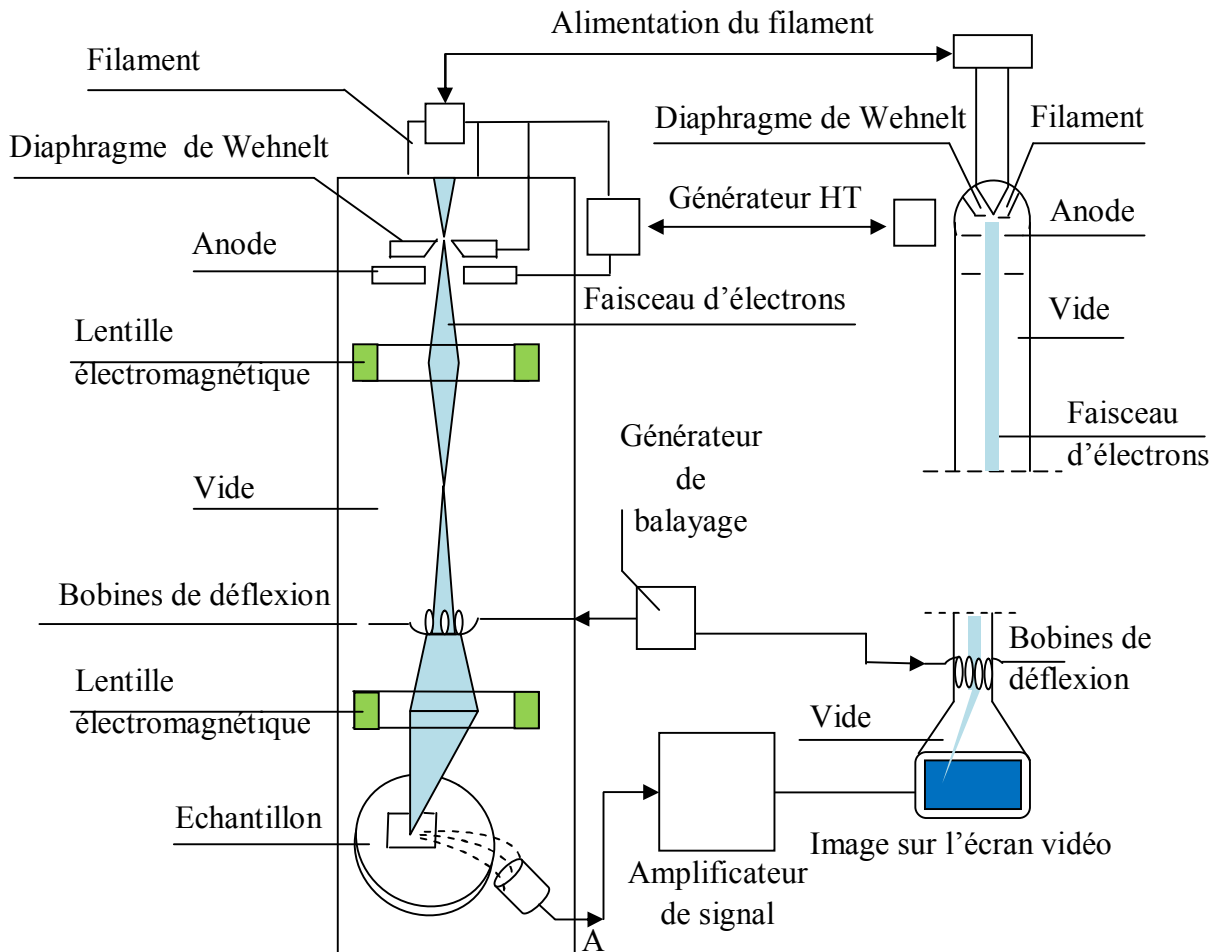
**Figure II.18** : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

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.18).

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  $\sigma$ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left( \frac{L}{W \cdot d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \dots \dots \dots (\text{II.14})$$

**II.4.4. Caractérisation morphologique (MEB)**



**Figure II.19 :** Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à

Cette technique de caractérisation permet de visualiser la morphologie surfacique des couches déposées jusqu'à des détails micrométriques ou nanométriques, selon le type du microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) et le matériau utilisé. Le principe est basé sur l'interaction

électron-matière, dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon. Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir figure II.19). Dans le MEB, les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (figure II.19). L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend l'observation impossible.

## II.5. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique de spray pyrolyse utilisée pour élaborer des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min), ainsi que des étapes de nettoyage des substrats de verre et des conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

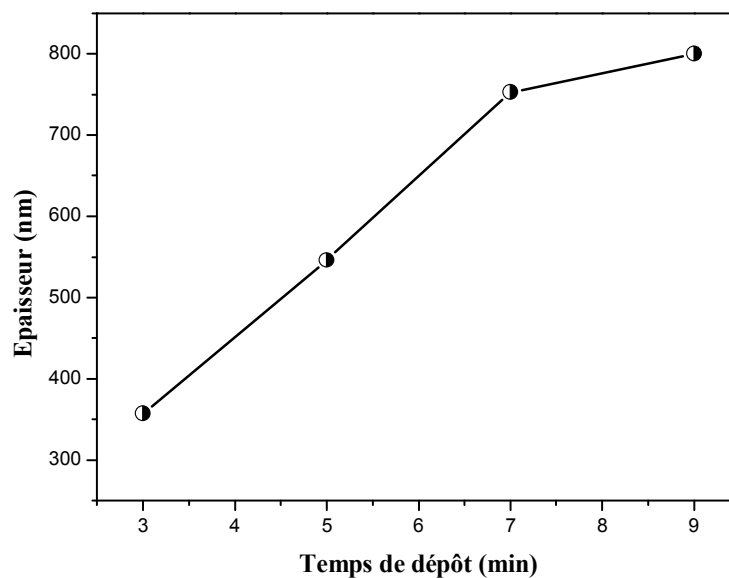
### III.1. Introduction

L'étude des propriétés physique-chimiques du  $\text{SnO}_2$  pur a fait l'objet de nombreuses études sur le plan théorique (comme tentative d'explication de ces propriétés), que sur le plan expérimental mettant en évidence d'autres aspects, jusque-là, non observés.

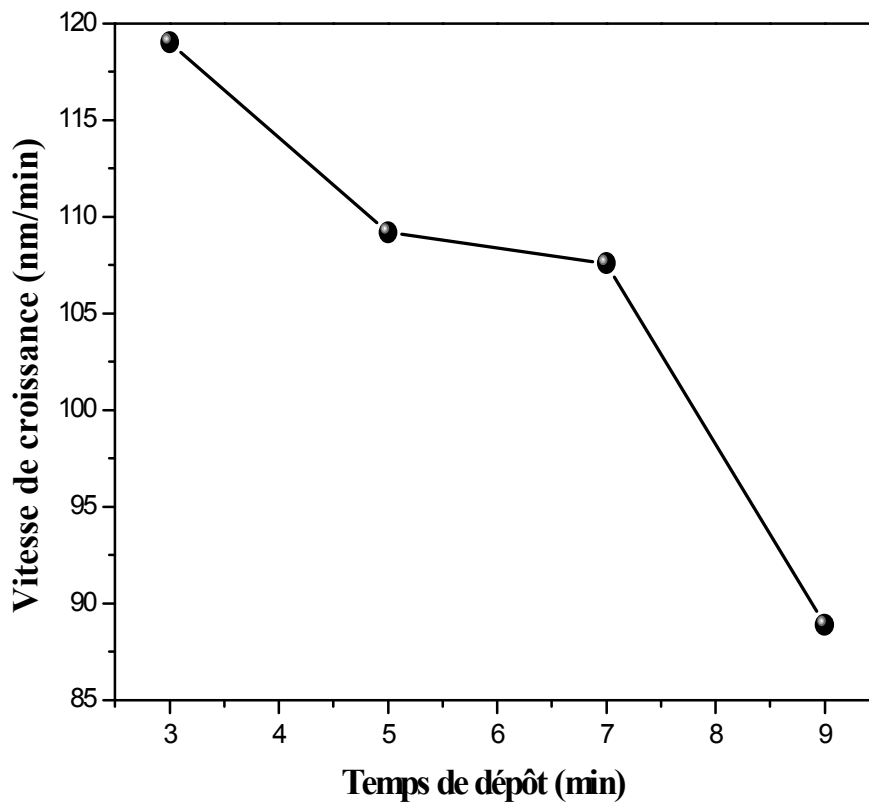
Dans ce chapitre, l'étude portera sur l'influence de temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques des couches minces à d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) à température égal à  $350^\circ\text{C}$  déposés par la technique spray pyrolyse. Pour cela, nous avons réalisés une série d'échantillons avec différentes temps de dépôt : 3 min, 5 min, 7 min et 9 min.

### III.2. Vitesse de croissance

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de  $\text{SnO}_2$  en fonction de temps de dépôt sont présentées dans la figure III.1, elles variées de 357 nm à 800 nm. D'après la figure III.1, on remarque une augmentation d'épaisseur de films mince de  $\text{SnO}_2$  avec l'augmentation de temps de dépôt, ce qui est interprété par l'augmentation de la quantité de précurseur. L'évolution de l'épaisseur se comporte de manière presque linéaire avec le temps de déposition.



**Figure III.1** : Evolutions de l'épaisseur des films  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt.



**Figure III.2 :** Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO<sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.

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

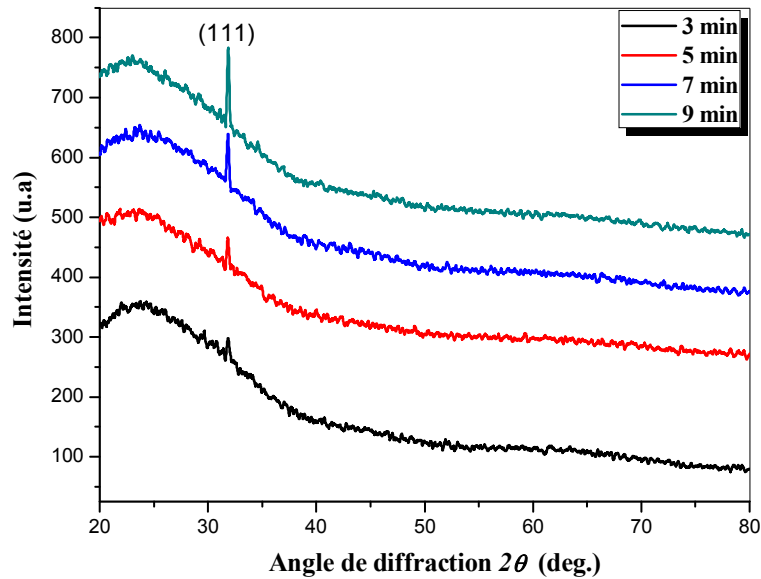
$$V_d = d/t \dots \dots \dots (III.1)$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Sur la figure III.2 nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt pour des films à base de SnO<sub>2</sub>. On constate d'après la figure III.2 une diminution de la vitesse de croissance en fonction du temps de dépôt. Le même résultat a été observé par Mohamad F et al. [37] en étudiant des films de SnO<sub>2</sub> déposés par technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol (AACVD) pour des temps de dépôt varié entre 10 min - 20 min et une température de substrat égal à 450°C.

### III.3. Caractérisation structurale

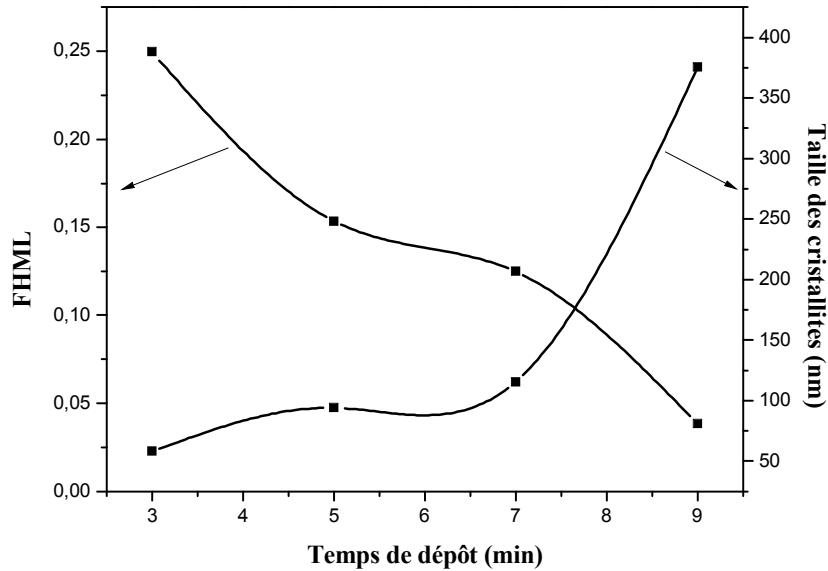


**Figure III.3 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches SnO<sub>2</sub> pour des temps de dépôt égale à : 3 min, 5 min, 7 min et 9 min.

Sur les figures III.3 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du SnO<sub>2</sub> pour différentes temps de dépôt. D'après la figure précédente, on constate pour le faible temps de dépôt (3 min) les coexistences de deux phases mono-oxyde qui correspondent à la phase SnO et la phase dioxyde qui correspondent SnO<sub>2</sub> qui est le but de notre travail. De plus, pour des temps de dépôt entre 5 min et 9 min, on observe la dispersion de la phase mono-oxyde (SnO). Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 50-1429), les couches sont cristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (111) situé autour de l'angle 31.88° pour tous les films déposés [38]. Autrement dit, on remarque aussi l'augmentation de l'intensité du pic (111) en fonction de l'augmentation du temps de dépôt. D'après Daranféd et al. [39], cette augmentation dans l'intensité de l'orientation préférentielle (111) est interprétée par l'amélioration de la cristallinité des films élaborés, d'une part. D'autre part, l'augmentation de l'intensité du pic avec la croissance de l'épaisseur (temps de dépôt) est due probablement à la densification des films élaborés (l'augmentation de la quantité de matériau avec le temps de déposition).

**a- Taille des cristallites**

La figure III.4, présente la variation de la taille de cristallites (D) et de la largeur à mi-hauteur (FHML) pour les différents temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min).



**Figure III.4 :** Variation de la taille des cristallites et FHML pour les quatre temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min).

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur et la formule de Scherrer [40], on a obtenu les valeurs des tailles de cristallites (D) illustrées dans la figure III.4, qui ont été calculées dans le cas du pic (111).

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

Ou,

$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg.

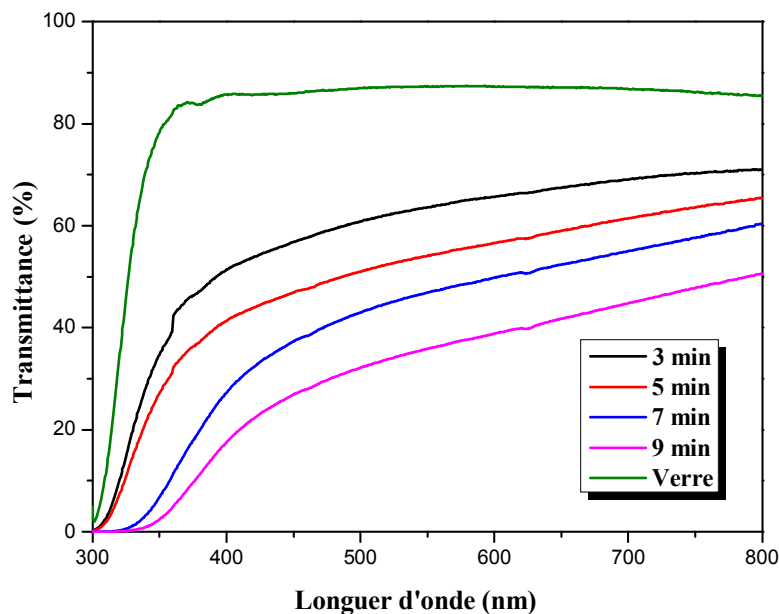
$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian

D'après la figure III.4, on remarque 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.

Toujours sur la figure III.4, on constate que la taille de cristallite augmente avec la croissance du temps de déposition. Ce comportement est prévisible car il est généralement admis que l'élévation de la température du substrat ou la durée du recuit s'accompagnent toujours d'une augmentation de la taille des cristallites. Lors de la croissance de films avec une température de substrat élevée, les espèces en croissance ont une plus grande mobilité de surface, ce qui leur donne la possibilité de former des cristallites. Demet Tatar et al. [41] ont constaté une variation similaire de la taille des cristallites en fonction de la concentration de dopage pour  $\text{SnO}_2:\text{F}$  déposé par spray ultrasonique. De plus, l'augmentation de la taille de cristallite conduit à une amélioration dans la structure cristalline des films.

### III.4. Caractérisation optiques

Les spectres de la transmission (T) des couches minces du 100%  $\text{SnO}_2$  déposées sur des substrats de verre ordinaires en fonction de la longueur d'onde (300-800 nm) à la température ambiante pour différents temps de dépôt sont présentés dans la figure III.5.



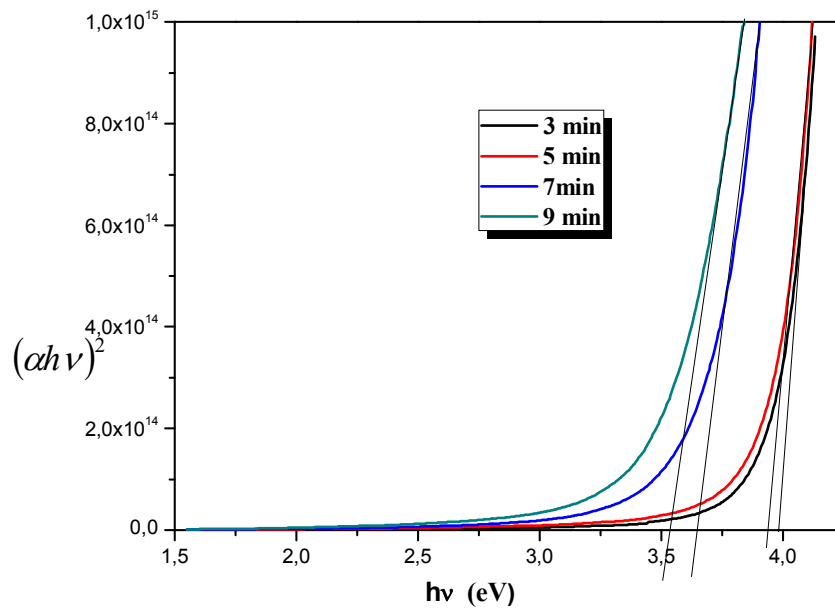
**Figure III.5 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de  $\text{SnO}_2$  pour différents temps de dépôt.

Temps de dépôt, (min)	Transmittance, (%)
3	71
5	66
7	61
9	51

**Tableau III.1** : les valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO<sub>2</sub> en fonction du temps de dépôt.

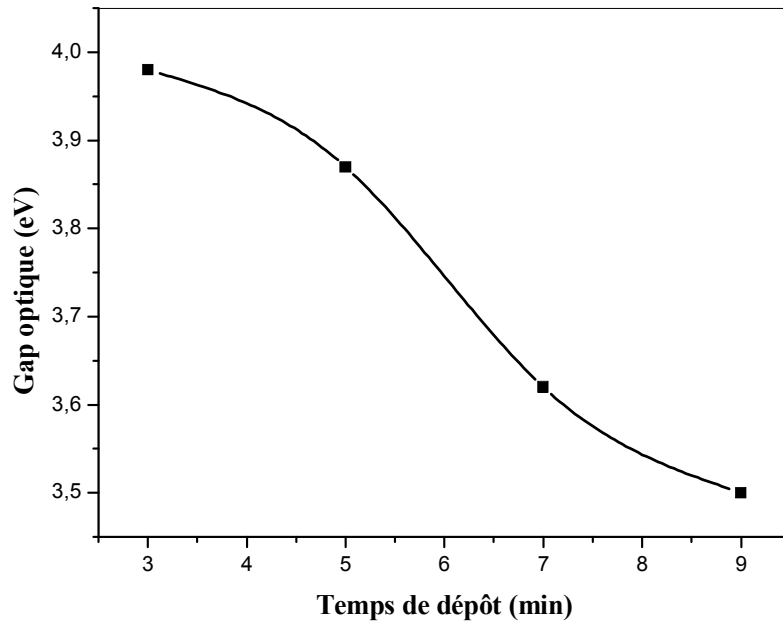
D'après la figure III.5, on observe que les couches minces du SnO<sub>2</sub> montrent une transmission optique qui varie entre 71% et 51% dans la gamme de longueur d'onde 400 nm-800 nm, quand le temps de dépôt varie entre 3 min à 9 min (voir le tableau III.1). On remarque aussi, une diminution de la transmission optique avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui est interprété par l'augmentant de la quantité de SnO<sub>2</sub> à la surface du verre, ce qui suggère une augmentation de l'épaisseur. Le même comportement a été observé par les travaux de E. Elangovan et al. [42], la diminution de la transmission des films avec la croissance de la quantité de SnO<sub>2</sub>.

#### a- Détermination d'énergie de Gap optique E<sub>g</sub>



**Figure III.6** : Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction des temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min).

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique ( $E_g$ ) de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre II. La valeur  $E_g$  est déterminée en traçant  $(ah\nu)^2$  en fonction  $(h\nu)$  et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ( $(ah\nu)^2 = 0$ ) (voir la figure III.6).



**Figure III.7 :** Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt.

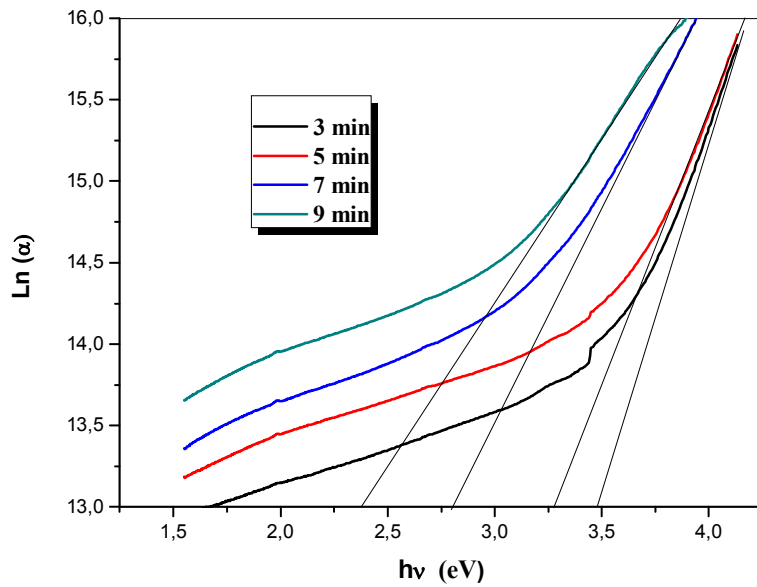
La figure III.7 montre la variation du gap optique de couches minces élaborées à base de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt. D'après la figure III.7, on remarque que la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) diminue de 3,98 eV à 3,5 eV lorsque le temps de dépôt augmente de 3 min à 9 min, respectivement. Cette diminution du gap optique est due à l'amélioration de la qualité cristalline confirmée par le résultat de DRX. Nous observons un décalage de l'énergie du gap vers les basses énergies (décalage vers le rouge) avec l'augmentation des temps de déposition et aussi par l'augmentation de la taille des cristallites (figure III.4). Cela peut aussi être dû à la diminution des défauts, ce qui pourrait être le nombre d'oxygène. Shanthi et al. [43], ont étudié la variation du gap optique en fonction des temps de dépôt des films  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{SnO}_x:\text{F}$  et  $\text{SnO}_x:\text{Sb}$  déposés par pyrolyse par pulvérisation et ont également observé une réduction du gap optique. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [44].

**b- Energie d'Urbach (désordre)**

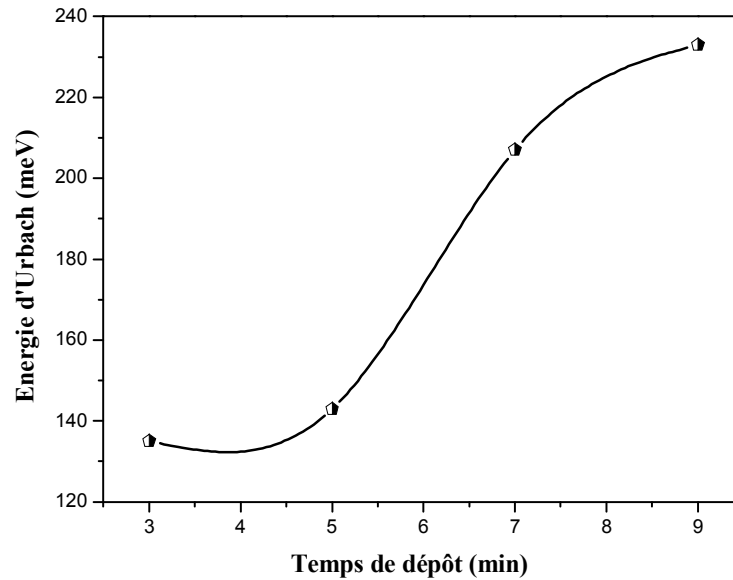
Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. Selon la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la formule [45]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_0} \dots\dots\dots(III.3)$$

Le désordre ou l'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ) peut être estimé à partir de l'inverse de la pente de la courbe linéaire de  $\ln(\alpha)$  par rapport  $(h\nu)$  (voir la figure III.8).



**Figure III.8 :** Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $\ln \alpha$  en fonction  $h\nu$  pour des couches minces de  $\text{SnO}_2$  en fonction des temps de dépôt (3 min, 5min, 7 min et 9 min).



**Figure III.9 :** Variation du désordre  $E_{00}$  (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt.

La figure III.9, représente la variation du désordre  $E_{00}$  (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de dépôt.

Nous constatons d'après la figure III.9 que les valeurs de  $E_{00}$  du  $\text{SnO}_2$  augmentent avec l'augmentation des temps de dépôt. Cette augmentation de l'énergie d'Urbach est due à la réduction du gap optique (figure III.7) est tout à fait possible du fait de l'augmentation de l'épaisseur. On peut donc dire que l'épaisseur est synonyme de désordre dans nos films. Il convient de rappeler que le taux de croissance élevé des atomes n'a pas le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables, ce qui entraîne l'apparition d'une grande densité de défauts de structure caractérisés par une forte énergie d'Urbach dans le réseau de films. Par conséquent, une augmentation des temps de dépôt conduit à un film d'énergie hautement d'énergie Urbach avec un faible gap optique (lorsque le désordre devient trop important les queues peuvent se franchir, voir la figure III.10). Cette résultat est en bon accord avec Qui et al. [46].

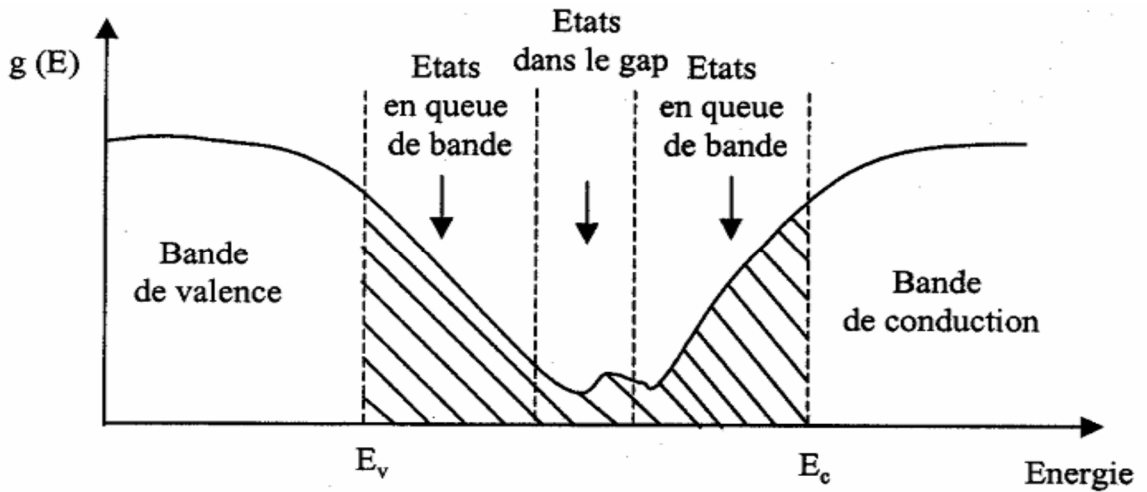


Figure III.10 : fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [47].

c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

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 hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches SnO<sub>2</sub> non dopées, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [48] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots (III.4)$$

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.2.

Temps de dépôt, (min)	Indice de réfraction
3	2.096
5	2.121
7	2.180
9	2.210

Tableau III.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de temps de dépôt des films de SnO<sub>2</sub>.

D'après le tableau III.2, on remarque une augmentation de l'indice de réfraction en fonction de temps de déposition. De plus, les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.096 et 2.210, puisque  $n$  est fortement liée au gap optique. Donc on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite ( $E_g$ ) a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. Autrement dit, l'augmentation de l'indice de réfraction est du probablement à la densification des films élaborés par la croissance de l'épaisseur en fonction du temps d'élaboration. Le même comportement a été trouvé par plusieurs auteurs d'après la littérature [48] [49].

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 [48] :

$$\rho(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{(N^2 + 2)}{n^2 + 2}\right) 100 \dots \dots \dots (III.5)$$

Où  $N = 2$  [48], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.3.

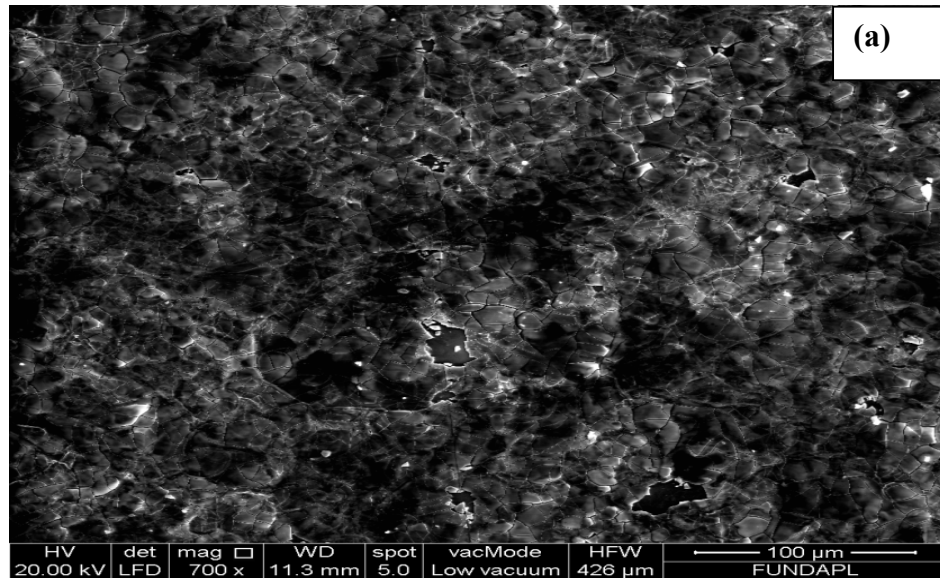
Temps de dépôt, (min)	Porosité, (%)
3	6.15
5	7.67
7	11.14
9	12.84

**Tableau III.3 :** Variation de la porosité en fonction de temps de dépôt des films de SnO<sub>2</sub>.

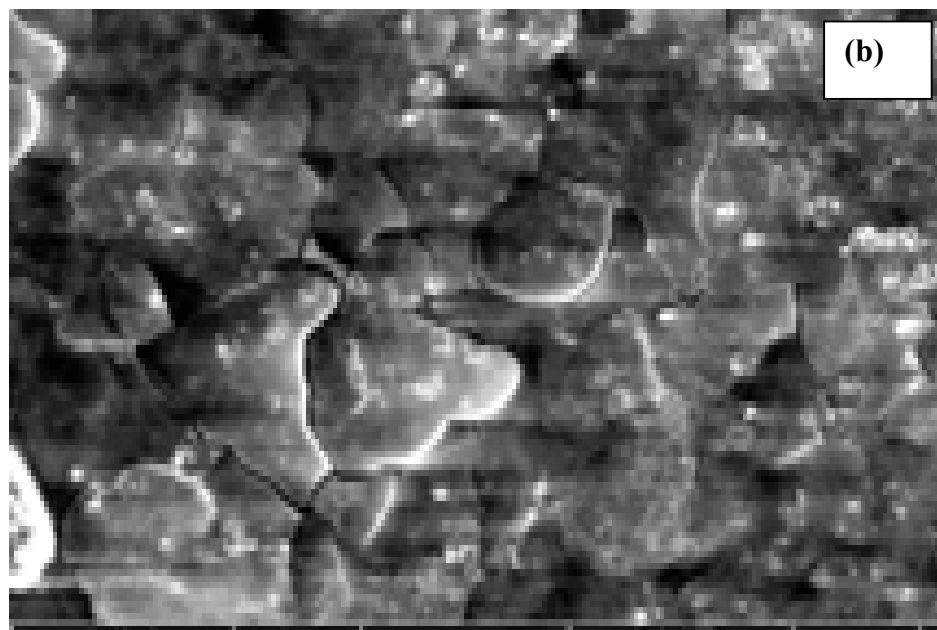
D'après le tableau précédent on constate une croissance de la porosité en fonction de temps de dépôt. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [31]. Ce comportement est dû probablement à l'augmentation des indices de réfractions (tableau III.2).

### III.5. Caractérisation morphologiques

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de SnO<sub>2</sub> pur pour mettre en évidence certains effets dus au changement du temps de dépôt. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB).



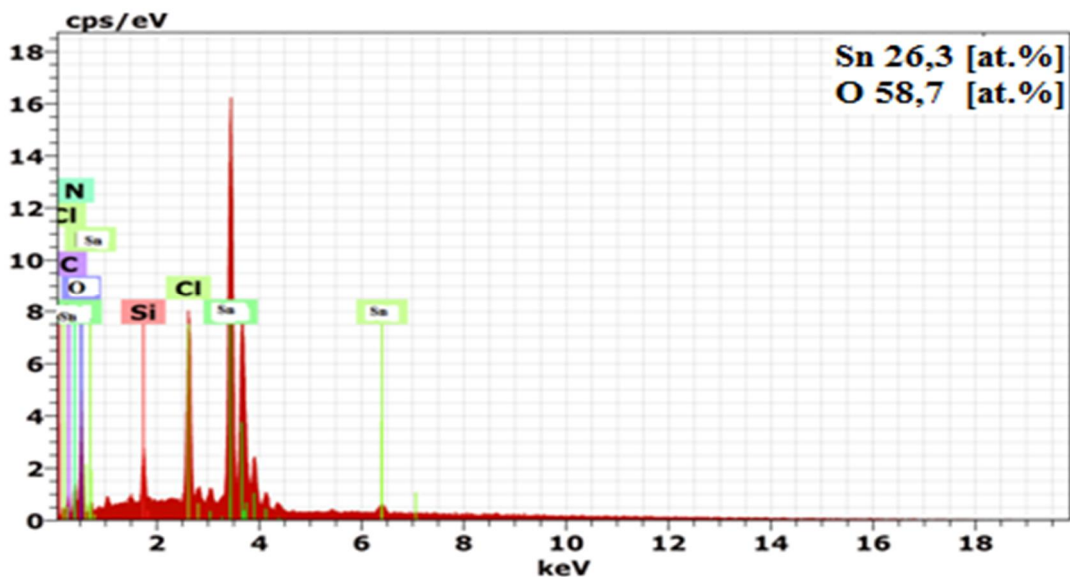
**Figure III.11a:** Micrographie MEB de la surface d'une couche de SnO<sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 5 min.



**Figure III.11b:** Micrographie MEB de la surface d'une couche de SnO<sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 9 min.

Les observations au MEB ont montré que les couches de SnO<sub>2</sub> sont relativement denses. D'après la figure III.11a et la figure III.11b, on observe une surface homogène avec une présence des grains pour les deux images de MEB de nos films (5 min et 9 min). De plus, on remarque aussi la taille des grains augmente avec l'augmentation de temps de dépôt. Ce comportement conduit à la densification des films élaborés de SnO<sub>2</sub> en fonction de temps d'élaboration. Ceci est confirmé par les résultats trouvés par la caractérisation structurales (DRX) et la caractérisation optique (transmittance). Autrement dit, l'augmentation de la taille des grains mène à l'augmentation de la porosité. Ce résultat est en bon accord avec le résultat trouvé de la porosité (tableau III.3). Donc on peut conclure, les films à base de SnO<sub>2</sub> pur pour de temps de dépôt élevés (dans notre étude égal à 9 min) on peut l'utiliser comme une couche sensible dans les capteurs de gaz.

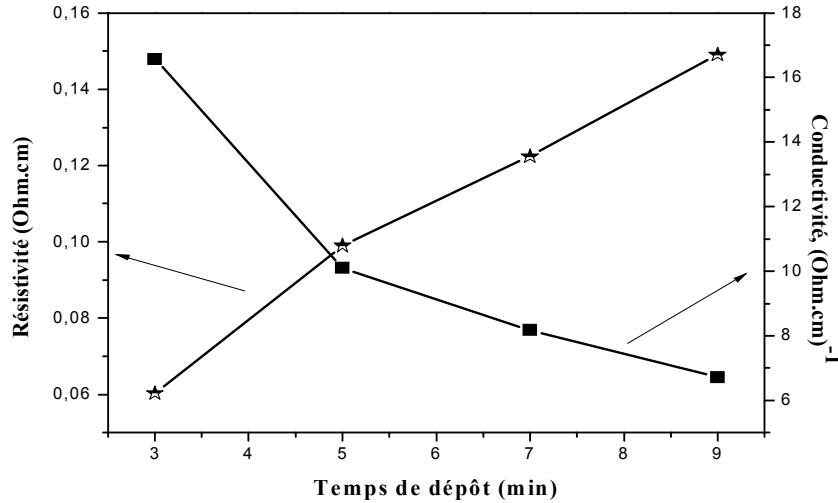
Pour la connaissance de la composition de nos films, nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La figure III.12, montre un exemple de EDX de film SnO<sub>2</sub> élaboré à 5 min. D'après la figure III.12, on constate dans le film la présence des mêmes éléments de notre précurseur à savoir Sn et l'oxygène mais avec des concentrations différentes de 26.3% pour le Sn et 58.7% pour l'oxygène. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent de notre substrat du verre.



**Figure III.12 :** EDX de film à base de SnO<sub>2</sub> pur préparée avec un temps de dépôt égal à 5 min.

### III.6. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de temps de dépôt ont été caractérisées par la technique de deux pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.



**Figure III.13 :** Variation de la résistivité et la conductivité des films SnO<sub>2</sub> en fonction de temps de dépôt.

Les valeurs de la résistivité et la conductivité des films sont représentées dans la figure III.13. D'après la figure III.13, on remarque que la conductivité (la résistivité) diminue (augmente) de 16.573 (Ω.cm)<sup>-1</sup> à 6.710 (Ω.cm)<sup>-1</sup> (de 6.034 10<sup>-2</sup> Ω.cm à 14.904 10<sup>-2</sup> Ω.cm) avec la croissance de temps d'élaboration de 3 min à 9 min respectivement. Ce comportement est similaire d'après les travaux rapportés dans la littérature [48]. Autrement dit, la croissance de la résistivité (décroissance de la conductivité) en fonction de temps de dépôt est probablement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces élaborées par conséquent à la densification des films déposés.

### III.7. Conclusion

Ce chapitre a porté sur une étude de l'effet de temps de dépôt (3 min, 5 min, 7 min et 9 min) sur les propriétés structurale, optique, morphologiques et électrique des couches minces à base d'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) déposées par spray pyrolyse.

Les résultats de la caractérisation de DRX montre que pour le faible temps de dépôt (3 min) les coexistences de deux phases mono-oxyde qui correspondent à la phase SnO et la phase dioxyde qui correspondent  $\text{SnO}_2$ . De plus, la dispersion de la phase mono-oxyde (SnO) pour des temps de dépôt entre 5 min et 9 min. Autrement dit, les couches élaborées ont une structure cubique avec une orientation préférentielle (111). L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une transmittance acceptable dans la région UV-Vis et une diminution du gap optique de 3.98 à 3.5 eV avec l'augmentation du temps de dépôt.

L'analyse morphologique (MEB) montre que la taille des grains augmente avec l'augmentation de temps de dépôt, qui conduit à une densification des films élaborés de  $\text{SnO}_2$ .

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de  $\text{SnO}_2$  pur à partir de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : comme précurseur de l'étain), une température du substrat égale à  $350^\circ\text{C}$ , une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 12 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Le temps de déposition est varié dans cette mémoire entre 3 min et 9 min avec un pas de 2 min.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de  $\text{SnO}_2$  pur en fonction de temps de dépôt avec les différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes sont :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montre que pour le faible temps de dépôt (3 min) les coexistences de deux phases mono-oxyde qui correspondent à la phase SnO et la phase dioxyde qui correspondent à la phase  $\text{SnO}_2$ . De plus, la dispersion de la phase mono-oxyde (SnO) pour des temps de dépôt entre 5 min et 9 min. Autrement dit, les couches élaborées ont une structure cubique avec une orientation préférentielle (111).
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une transmittance acceptable dans la région UV-Vis et une diminution du gap optique de 3.98 eV à 3.5 eV avec une augmentation de l'énergie d'Urbach en fonction de temps de dépôt. De plus, une croissance de l'indice de réfraction de 2.096 à 2.210 avec une augmentation de la porosité toujours en fonction de temps d'élaboration.

- ✚ L'analyse morphologique (MEB) montre que la taille des grains augmente avec l'augmentation de temps de dépôt, ceci est bon accord avec les résultats de DRX.
- ✚ L'analyse électrique montre que la conductivité (la résistivité) diminue (augmente) de  $16.573 (\Omega.cm)^{-1}$  à  $6.710 (\Omega.cm)^{-1}$  (de  $6.034 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$  à  $14.904 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$ ) avec la croissance de temps d'élaboration de 3 min à 9 min respectivement.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour les faibles temps, qui peuvent être utilisé pour fabriquer des couches minces comme des électrodes transparents et conducteurs. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés pour des temps élevés on propose de dopé ces films avec Fluor, Nickel, .....

## References

- [1] Ziad Y. Banyamin, Peter J. Kelly, Glen West and Jeffery Boardman, “Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, *Journal of Coatings*, Vol. 4, pp. 732-746, 2014.
- [2] Shadia J. Ikhmayies, “Properties of Amorphous SnO<sub>2</sub> Thin Films, Prepared by Thermal Evaporation”, *International Journal of Materials and Chemistry*, Vol. 4, pp. 173-177, 2012.
- [3] V. Bilgin, I. Akyuzb, 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. Daranféd, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 542, pp. 22–27, 2012.
- [5] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5*, pp. 01-04, 2019.
- [6] Belarbi Asma, *Elaboration et Caractérisation Optique des Couches d’oxydes et Applications*, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, 2018.
- [7] Jérôme Garnier, *Elaboration de couches minces d’oxydes Transparents et Conducteurs par spray CVD assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Ecole doctorale n° 432, Sciences des Métiers de l’Ingénieur, 2009.
- [8] Fayssal Ynineb, *Etude et Réalisation de Structures a base d’oxyde de Zinc*, Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri Constantine, 2015.
- [9] Atmane Ben haoua, *Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires*, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [10] Bourahla Meriem, *Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel*, Mémoire de Master, Université de Boumerdès, 2017.
- [11] Hafdallah Abdelkader, *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.

- [12] <http://pmrb.free.fr/work/thse/htm/mainse26.html>
- [13] <http://nbauduin.free.fr/french/chapitre1.html>
- [14] Salah Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider -Biskra, 2014.
- [15] Merrouche Aicha, Zerzour Kenza, Elaboration et étude des Propriétés des Couches minces à base d'oxyde d'étain dopées par le FER, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 2015.
- [16] Boufaa Nassima, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [17] Sefardjella Hocine, Propriétés Opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat, Université 20 août 1955- Skikda, 2015.
- [18] Somia Gattal, Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub>, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2016.
- [19] Taouririt Takieddine, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université Med Khider- Biskra, 2013.
- [20] Ghalmi Leila, Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2018.
- [21] Noua Bouhssira, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [22] Rahal Achour, Elaboration des verres conducteurs par dépôt de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université d'El oued, 2013.
- [23] Bedhraf Benrabah, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO<sub>2</sub> Préparées par la Technique « dip-coating », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, 2010.
- [24] Sedda Kamel, Etude du gap de la structure de bandes électronique de matériaux semi-conducteurs : cas du SnO<sub>2</sub> élaboré par CVD, Mémoire de Magister, Université de Boumerdès, 2009.

- [25] Souad Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif.
- [26] Issam Rahil, Élaboration et caractérisation Laboration et caractérisation de Revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2008.
- [27] Bourahla Meriem, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2017.
- [28] Goudjil Tawous, Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [29] Messaouda Khammar, Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches minces, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine ,2010.
- [30] Lilia Baghriche, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes de Zinc et Sulfure de Zinc Préparées par spray ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri,2015.
- [31] Allag Abdlekrim, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2016.
- [32] Boubrik Nacer. Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou,2013.
- [32] Derbali Ammar, « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2011.
- [33] Daranfard Warda, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister Université Mentouri de Constantine.

- [34] Larbah Youssef, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS », Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011.
- [35] Melle Hellal Mouna, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines », mémoire de magister, Université de Constantine 1, 2014.
- [36] Allag Abdelkrim, Sa'ad Rahmane†, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida, and Kouidri Nabila, Optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> thin films sprayed at different deposition times, *Chin. Phys. B* Vol. 25, No. 4 (2016) 046801.
- [37] Mohamad F. Mohamad Noh, Mohd F. Soh, Muhammad A. Riza, Javad Safaei, Siti N. F. Mohd Nasir, Norfaizzatul W. Mohamad Sopian, Chin H. Teh, Mohd A. Ibrahim, Norasikin Ahmad Ludin, and Mohd A. Mat Terid, "Effect of Film Thickness on Photoelectrochemical Performance of SnO<sub>2</sub> Prepared via AACVD", *Physica Status Solidi*, Vol. 255, pp. 1-7, 2018.
- [38] 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.
- [39] Warda Daranf, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, "Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5*, pp. 01-04, 2019.
- [40] A. Mahmood, N. Ahmed, Q. Raza, T.M. Khan, M.M. Hassan and N. Mahmood, "Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by the reactive e-beam evaporation technique," *Phy. Scri.*, vol 82, pp. 1 – 8, 2010.
- [41] T. Demet, T. Guven and D. Bahattin, "Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation and some physical properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by spray pyrolysis technique," *Rom. J. Phys.*, vol. 58, pp. 143-158, 2013.
- [42] E. Elangovan and K. Ramamurthi, "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films," *Appl. Surf. Sci.*, 249, pp.183-196, 2005.
- [43] Shanthi S., Subramaniam C., Ramasamy P. "Studied the variation of optical gap depending on the deposition times for films SnO<sub>x</sub>, SnO<sub>x</sub>:F, and SnO<sub>x</sub>:Sb deposited by spray pyrolysis", *Mater. Sci. Eng. B*. 1999. Vol. 57. P. 127—131.

- [44] A. Zaier, F.O. Elaz, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar and M.S. Aida, “A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route,” *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12, pp. 279-284, 2009.
- [45] Warda Daranféd and Mohamed Salah Aida, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis,” *J. of All. and Com.* 542, pp. 22-27, 2012.
- [46] Q. Qi, Z. Tong, L. li, Z. Xuejun, Y. Qingjiang, Z. Yi and Y. Haibin, “Selective acetone sensor based on dumbbell-like ZnO with rapid response and recovery.” *Sens. Actu. B: Chem.*, vol. 134, pp. 166–170, 2008.
- [47] Warda Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>”, thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2013.
- [48] A. Allag, Saad Rahmane, A. Ouahab, H. Attouche and N. Kouidri, “Optoelectronics properties of SnO<sub>2</sub> thin films sprayed at different deposition times”, *Chin. Phys. B*, Vol. 25, pp. 01-07, 2016.
- [49] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, “Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique”, *Applied Surface Science* 252, pp. 7844–7848, 2006.

## Résumé

Dans ce contexte, nous avons déposé, en utilisant la technique de pyrolyse par pulvérisation, sur des substrats de verre nettoyés, une couche mince de SnO<sub>2</sub> utilisant différents temps de dépôt allant de 3 min à 9 min. Du chlorure d'étain a été utilisé comme solution de départ avec une molarité de 0,1 mol / l à une température égale à 350 ° C. Les principaux résultats de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés structurales et optiques sont les suivants: L'analyse structurale du film de SnO<sub>2</sub> déposé à faible temps de dépôt a révélé la présence de phase SnO. De plus, en augmentant le temps de dépôt, nous avons noté la formation de la phase d'orientation du SnO<sub>2</sub> (111) avec l'absence de la phase du SnO. Les films obtenus présentent de bonnes propriétés optiques avec une valeur de transparence moyenne supérieure à 60% dans le domaine visible et des valeurs de gap varie entre 3,98 et 3,5 eV.

**Mots-clés:** SnO<sub>2</sub>; Films minces; XRD; Transmission; Vaporiser la pyrolyse.

## Abstract

In this context, we have deposited using spray pyrolysis technique on cleaned glass substrates a thin SnO<sub>2</sub> layers using different deposition times from 3 min to 9 min and tin chloride was used as starting solution with a molarity of 0.1 mol/l at temperature equal 350 °C. The main results of the deposition time effect on the structural and optical properties are: Structural analysis of SnO<sub>2</sub> film deposited at low deposition time revealed the presence of SnO phase. Moreover, increasing the deposition time, we noted the formation of the SnO<sub>2</sub> orientation phase (111) with the absence of the SnO phase. The obtained films show good optical propertiest with an average transparency value greater than 60% in the visible region and the gap values varies between 3.98 to 3.5 eV.

**Keywords—SnO<sub>2</sub>;** Thin films; XRD; Transmittance; Spray pyrolysis.

## ملخص

تم تطبيق الانحلال الحراري بالرش على ركائز الزجاج النظيف بطبقة رقيقة من SnO<sub>2</sub> باستخدام وقت ترسب يتراوح بين 3 دقائق إلى 9 دقائق. من كلوريد القصدير ، تم استخدامه كحل بدء مع مولات 0.1 مول / لتر عند 350 درجة مئوية. الفيلم الإنشائي لـ SnO<sub>2</sub>. بالإضافة إلى ذلك ، قمنا بزيادة وقت الترسيب ، ولاحظنا تشكيل مرحلة التوجيه من SnO<sub>2</sub> (111). لقد مرت الأفلام بخصائص بصرية جيدة بمتوسط شفافية أكبر من 60٪ في قيم النطاق والفجوة المرئية يتراوح بين 3.98 و 3.5 فولت.

**كلمات مفتاحية:** SnO<sub>2</sub>؛ أغشية رقيقة XRD. انتقال. المرذاذ الانحلال الحراري.