

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 : SCIENCE ET TECHNOLOGIES
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

KARDI AHLAM et BEN SAOUCHA Siham

Intitulé

Elaboration et Caractérisation Des Couches Minces
du SnO₂ Non Dopée et Dopées Fluor par Spray
Pyrolyse

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. S. KOUDA	Université de M'Sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université de M'Sila	Rapporteur
Dr. T. BENDIB	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciements

Nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous donner
La volonté et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions notre encadreur Dr. **Noubeil**
GUERMAT, enseignant à l'université de Mohamed BOUBIAF
M'sila, pour nos avoir encadre, pour nos avoir guide et
encouragé dans ce travail, pour tous les connaissances
scientifiques et les conseils qu'il nous a apport.

Nous exprimons toute notre gratitude à nos parents pour leur
encouragement, la confiance et le soutien morale dont ils ont
fait preuve tout au long de ces années de études.

Nous sommes très reconnaissantes aux membres du jury, qui
ont bien l'honneur d'examiner ce modeste travail.

Enfin, nous remercions s'adresser à tous ceux qui ont participé
de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

A nos très chers parents.

A nos très chers frères et sœurs.

A toute nos familles.

A tous les amies

SIHAM + AHLAM

Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Liste des symboles	VI
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les couches minces

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralité sur les couches minces.....	3
I.2.1. Définition d'une couche mince	3
I.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	4
I.2.3. Applications des couches minces.....	4
I.2.4. Techniques de dépôts des couches minces	6
I.2.4.a. Méthodes physiques	6
a. Dépôt par pulvérisation cathodique	6
b. Dépôt par évaporation thermique	8
I.2.4.b. Méthodes chimiques	9
a. Dépôt en phase vapeur «CVD»	9
b. Dépôt en phase liquide «CSD»	11
I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)	13
I.3.1. Généralités sur les matériaux TCO.....	13

I.3.2. Les applications des TCO	14
I.3.2.a. Les cellules solaires	15
I.3.2.b. Revêtements - couches protectrices ou intelligentes.....	16
I.3.2.c. Capteurs de gaz.....	16
I.3.2.d. Systèmes optoélectroniques.....	18
I.3.3. Dopage des oxydes transparents et conducteurs.....	19
I.3.3.a. Les types de dopage.....	20
a- Dopage de type p.....	20
b. Dopage de type n.....	21
I.4. L'oxyde d'étain (SnO_2) et leur propriété.....	22
I.4.1. Propriétés optiques du dioxyde d'étain.....	24
I.4.1.a. La transmittance.....	24
I.4.2. propriétés électroniques du dioxyde d'étain.....	25
I.5. Conclusion.....	28

Chapitre II : Méthode expérimentale

II.1. Introduction.....	29
II.2. Préparation des solutions.....	29
II.3. Préparation des échantillons	31
II.4. Technique de spray pyrolyse	31
II.4.1. Principe général du procédé Spray.....	35
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	35
II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés.....	37
II.5.1. Caractérisation structural	37
II.5.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)	37
II.5.2. Caractérisation optique	37

II.5.2.a. Spectroscopie UV-Visible	39
II.5.2.b. Les spectres de transmittance	40
II.5.3. Caractérisation électriques	44
II.5.3.a. Mesure de la résistivité électrique.....	44
II.6. Conclusion.....	47

Chapitre III Résultats et discussions

III.1.Introduction	48
III.2. Vitesse de croissance	48
III.3. Caractérisation structurale	50
III.3.1. Spectres de diffraction des rayon X	53
III.4. Caractérisation optiques	54
III.5. Caractérisation électrique	60
III.6. Conclusion	61
Conclusion générale	62
Références	64

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	<i>Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée</i>	4
<i>I.2</i>	<i>Techniques et procédés de dépôt de couches minces</i>	6
<i>I.3</i>	<i>Schéma du principe de la pulvérisation</i>	8
<i>I.4</i>	<i>Principe de l'évaporation thermique</i>	9
<i>I.5</i>	<i>Phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD</i>	10
<i>I.6</i>	<i>Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD</i>	11
<i>I.7</i>	<i>Schéma d'une installation de pyrolyse par spray</i>	12
<i>I.8</i>	<i>Structures des TCO</i>	13
<i>I.9</i>	<i>Nombre de publications des films à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) et d'Oxyde d'Etain (SnO₂) depuis 2000 à 2015</i>	14
<i>I.10</i>	<i>Illustration de quelques applications des TCO</i>	15
<i>I.11</i>	<i>Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches</i>	16
<i>I.12</i>	<i>Exemple de détection de gaz</i>	17
<i>I.13</i>	<i>Exemple de capteur à CO basé sur une Couche mince de SnO₂</i>	17
<i>I.14</i>	<i>Marché des TCO par applications</i>	19
<i>I.15</i>	<i>Structure des bandes du : (a: TCO non dopé et b: TCO dopé)</i>	21
<i>I.16</i>	<i>Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile)</i>	22
<i>I.17</i>	<i>Maille élémentaire du SnO₂</i>	23
<i>I.18</i>	<i>Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14 μm d'épaisseur</i>	25
<i>I.19</i>	<i>Diagramme des niveaux d'énergie des bandes de SnO₂</i>	27
<i>II.1</i>	<i>Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.</i>	32
<i>II.2</i>	<i>Image d'un thermocouple et régulateur de température</i>	33
<i>II.3</i>	<i>Interface de logiciel de commande le boîtier spray</i>	34
<i>II.4</i>	<i>Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film</i>	36
<i>II.5</i>	<i>Géométrie de détection du diffractomètre</i>	37
<i>II.6</i>	<i>Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO₂ pur élaboré à 400 °C.</i>	38
<i>II.7</i>	<i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible</i>	40

II.8	<i>Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO₂ dopé 10% F</i>	41
II.9	<i>Méthode de détermination du gap optique</i>	42
II.10	<i>Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.</i>	43
II.11	<i>Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.</i>	44
II.12	<i>Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes</i>	45
II.13	<i>Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.</i>	46
III.1	<i>Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO₂ non dopé et dopé F pour différents concentrations 0%, 6%, 8%, 10% et 12%</i>	49
III.2a	<i>Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ non dopée</i>	50
III.2b	<i>Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 6%F</i>	50
III.2c	<i>Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 8%F.</i>	51
III.2d	<i>Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 10%F</i>	51
III.2 ^e	<i>Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 12%F</i>	52
III.3	<i>Variation de la taille des cristallites et FHML des films SnO₂/ %F (0%, 6%, 8%, 10% et 12%)</i>	53
III.4	<i>Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO₂ pour différents taux de dopage de Fluor</i>	54
III.5	<i>Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Fluor</i>	55
III.6	<i>Variation du désordre (E_{00}) des films SnO₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Fluor</i>	57
III.7	<i>fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes</i>	58

Liste des tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	Quelques propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain	24
<i>I.2</i>	Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain	25
<i>I.3</i>	Quelques propriétés électriques du dioxyde d'étain	27
<i>II.1</i>	Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopé et dopées F (0%, 4%, 6%, 8%, 10% et 12%).	30
<i>III.1</i>	Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopé F pour différents concentrations 6%, 8%, 10% et 12%.	48
<i>III.2</i>	Valeurs du gap optique des Films SnO ₂ dopées fluor	55
<i>III.3</i>	Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO ₂ dopées fluor	56
<i>III.4</i>	Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO ₂ non dopé et dopé Fluor pour différents pourcentages	59
<i>III.5</i>	Les valeurs de la porosité des films SnO ₂ non dopé et dopé Fluor pour différents pourcentages.	59
<i>III.6</i>	Variation de la conductivité des films SnO ₂ en fonction du taux de dopage en Fluor	60

Liste des symboles

Symbole	Description
E	le gap original (correspond au matériau non dopé).
ΔE_g	le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss.
λ	longueur d'onde de rayonnement x incident
d_{hkl}	Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl)
N	L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl)
θ	L'angle de diffraction
D	la taille des grains
A	le coefficient d'absorption
D	l'épaisseur du revêtement
T	la transmittance
K	Constant
E_g	gap optique
$h\nu$	l'énergie d'un photon
I	le courant qui passe entre les points
R	la résistance de la couche
D	l'épaisseur du film
T	le temps de dépôt

Introduction générale

Introduction générale

Les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO : Transparent Conductivity Oxyde) sont des matériaux les plus importants pour l'application dans les énergies renouvelables et des technologies d'économie d'énergie. Les TCO, oxydes et non oxydes, peuvent en effet jouer un rôle important dans la production et les économies d'énergie. Une raison fondamentale pour laquelle les TCOs sont le point focal intéressant, est qu'ils peuvent faire preuve d'une grande transparence vis-à-vis de la région visible ainsi que d'une conductivité élevée. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par plusieurs techniques de dépôt tel que : la pulvérisation cathodique [1], l'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 pneumatique. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces d'étain. De plus, 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, le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques [5]. De plus, L'oxyde d'étain est un matériau semi-conducteur de type n avec un large intervalle de bande (E_g) 3.5 eV, avec jusqu'à 95% de transparence optique dans la plage visible et de la résistivité de 10^{-4} - $10^6 \Omega \text{ cm}$. SnO_2 ont une conductivité élevée due aux défauts intrinsèques, c'est-à-dire manque en oxygène. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couche minces d'oxyde d'étain (non dopée, dopées) à l'aide de la technique Spray pyrolyse puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches pour voir l'effet de dopant Fluor sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos couches.

La présentation de notre travail comprend trois chapitres:

- ✚ Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) puis l'oxyde d'étain (SnO_2) et ses applications sous forme de couches minces.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la technique Spray pyrolyse utilisé dans ce travail pour élaborer des couches minces ainsi qu'une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.
- ✚ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les couches minces

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les couches minces

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électroniques des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO : Transparent Conductivity Oxide), notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2) qui est l'objectif de notre travail. Ainsi que les différentes techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer les TCO et ces applications.

I.2. Généralité sur les couches minces

Au cours des dernières années, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [6]. Les méthodes de fabrications des couches minces sont devenues très variées. Le choix de la technique de dépôt dépend donc des résultats attendus. Selon l'effet mis en œuvre dans le procédé de déposition des couches minces, on peut classer ces méthodes en deux groupes : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Nous rappelons dans ce qui suit quelques techniques d'élaboration des couches minces en insistant sur la méthode spray ultrasonique, la méthode que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons [7].

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions (voir la figure I.1), à savoir l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres [8]

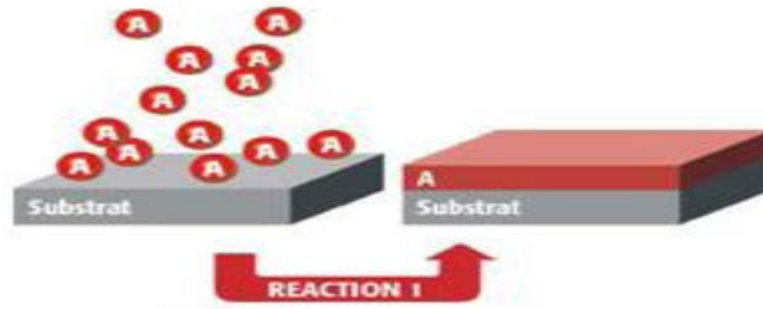


Figure I.1 : Représentation schématique du processus de formation de la couche désirée [18].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [15].

I.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces, on peut citer : les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [15].

I.2.3. Applications des couches minces

La mise on œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans être exhaustif, le domaine de la mécanique, des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration. Selon le type d'application les procédés de fabrication Sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines [11] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...
- **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2.4. Techniques de dépôts des couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure (I.2) [10].

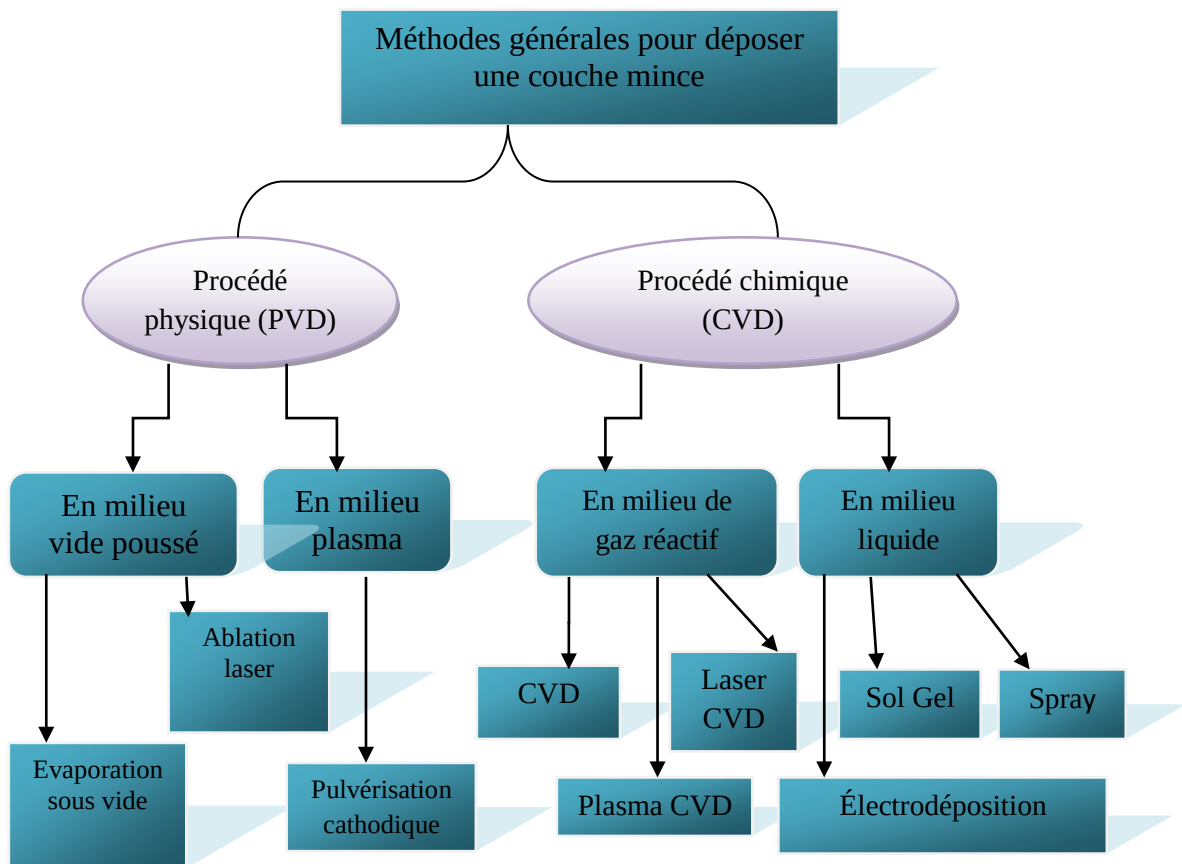


Figure I.2 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

I.2.4.a. Méthodes physiques

a. Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode (voir la figure I.3), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une

cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés

Pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [9] L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs .Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la températures maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le future [15].

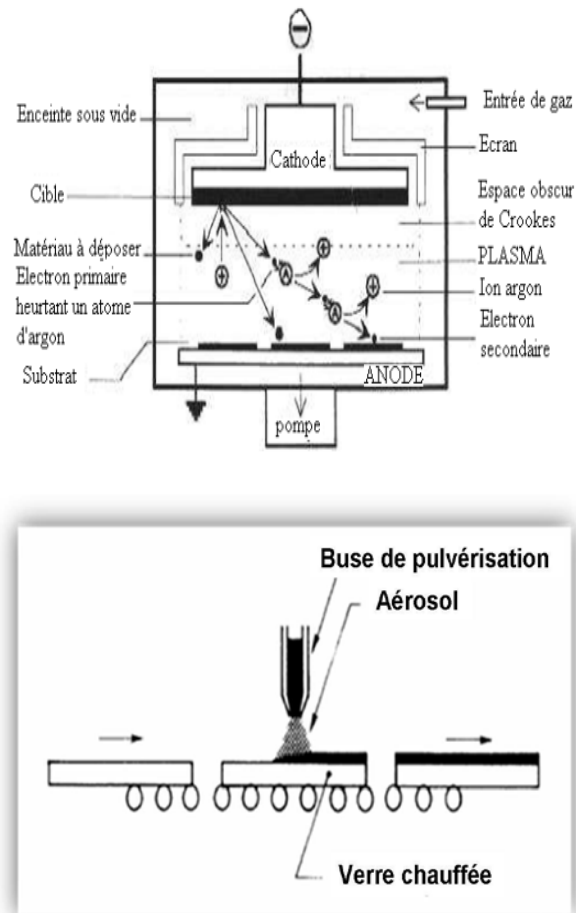


Figure I.3. Schéma du principe de la pulvérisation [16 ,18].

b. Dépôt par evaporation thermique

C'est un procédé très simple est mis en œuvre dans de nombreux laboratoires de recherche qui consiste à chauffer un matériau dans un creuset, à le transformer en phase vapeur puis à provoquer la croissance du même matériau en phase solide sur les zones non protégées du wafer (voir la figure I.4). Ce sont les métaux qui sont principalement déposés par cette technique car le point de fusion est relativement bas. Le matériau peut être chauffé par une résistance mais aussi par un faisceau d'électrons quand il est nécessaire d'atteindre des températures plus importantes [10].

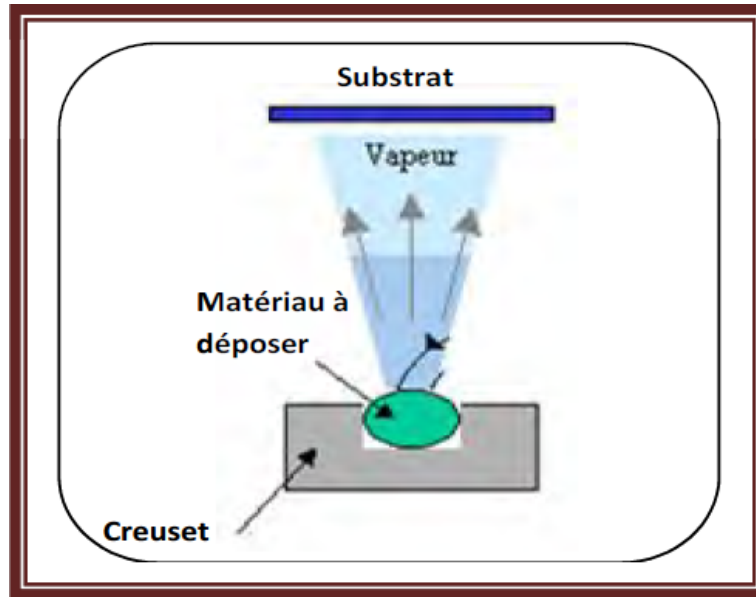


Figure I.4 : Principe de l'évaporation thermique [21].

I.2.4.b. Méthodes chimiques

a. Dépôt en phase vapeur « CVD »

Le dépôt chimique en phase vapeur ou "Chemical Vapour Deposition" (CVD) consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat. Cette technique est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison) permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. L'appareillage est constitué d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur

Incluant un système de chauffage et un régulateur de pression. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs.

Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétraméthyl étain) ou bien des chlorures stanniques

(SnCl_4 ou SnCl_2) dans le réacteur CVD (Figure I.5). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est introduit parallèlement dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré [12].

Dans un réacteur CVD, il se produit des phénomènes physico-chimiques depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites (Figure I.5) Ces phénomènes se résument par les étapes suivantes [20] :

- transport des précurseurs gazeux dans le réacteur.
- réactions chimiques entre les précurseurs gazeux aux hautes températures à l'intérieur du réacteur.
- d' dépôt au contact avec le substrat des espèces chimiques qui participent aux réactions.
- évacuations des espèces gazeuses produites par les réactions chimiques.

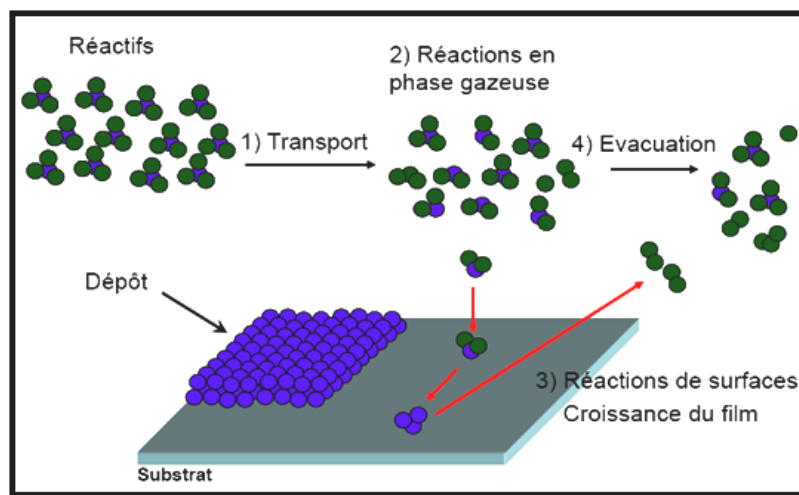


Figure I.5 : Phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD.

Prenant l'exemple de dépôt des couches SnO_2 dans un réacteur APCVD, ces dernières sont obtenues en mettant une quantité du chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en ébullition contrôlée par une résistance chauffante ; les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'oxygène de pression de 0.5 bar à l'intérieur du tube et entrent en réaction, pour se déposer sur

Les substrats de silicium et de verre déjà introduits dans le four qui est porté à la température de 490 °C. La réaction chimique qui mène à la déposition de l'oxyde d'étain est la suivante [20] :

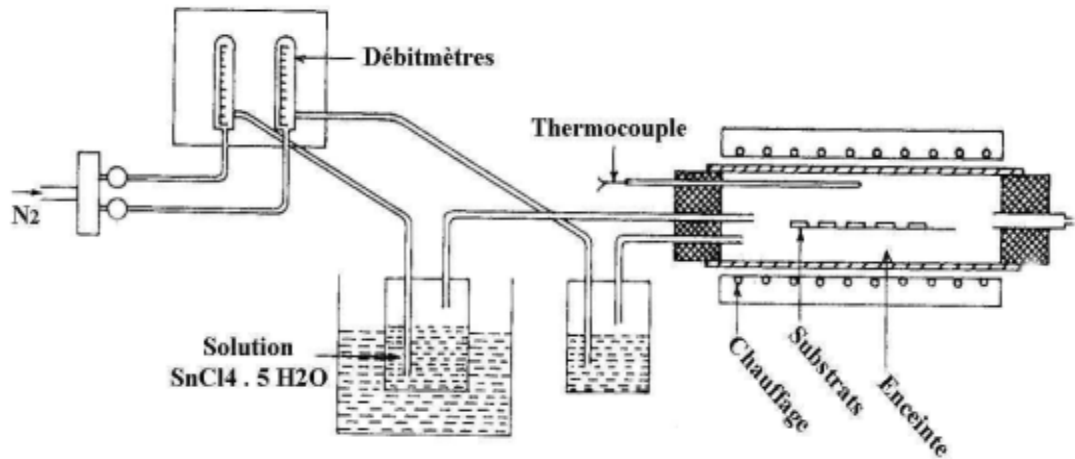
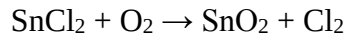


Figure I.6 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [12].

b. Dépôt en phase liquide « CSD »

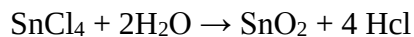
Sol-gel

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

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.[8]

🌈 La 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 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...). Toutefois la teneur en chlore résiduel n'est pas étrangère à l'évolution des propriétés du film.

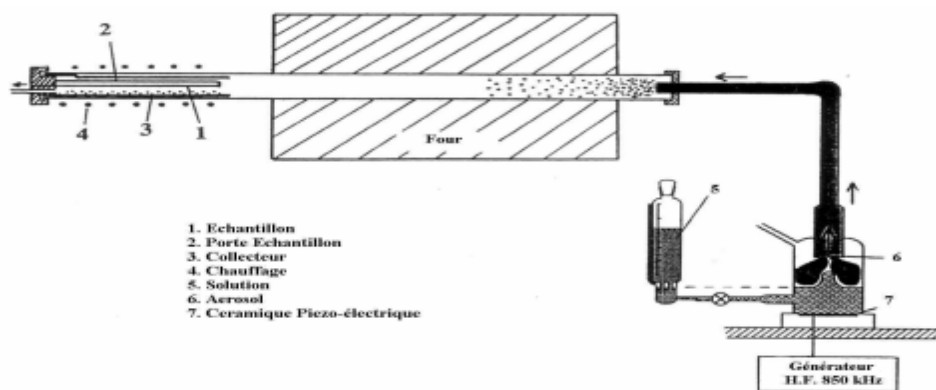


Figure I.7: Schéma d'une installation de pyrolyse par spray [13].

I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.3.1. Généralités sur les matériaux TCO

Les 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 [7]. La remonte de l'utilisation des TCO au début du vingtième siècle, quand Bädcker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus, ensuite citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 . Pour améliorer les

Propriétés électriques de ces oxydes transparents les scientifiques ont eu recours au dopage le SnO_2 est dopé l'Sb [2-3] ou au F [4-5] ou l'In [6-7] etc.... [7,10].

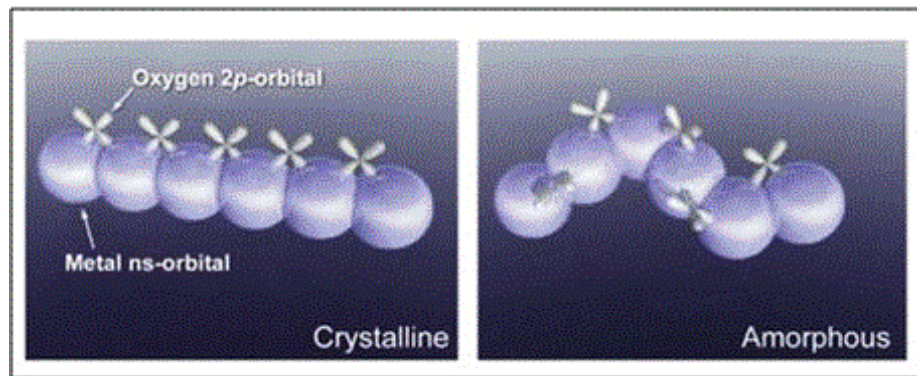
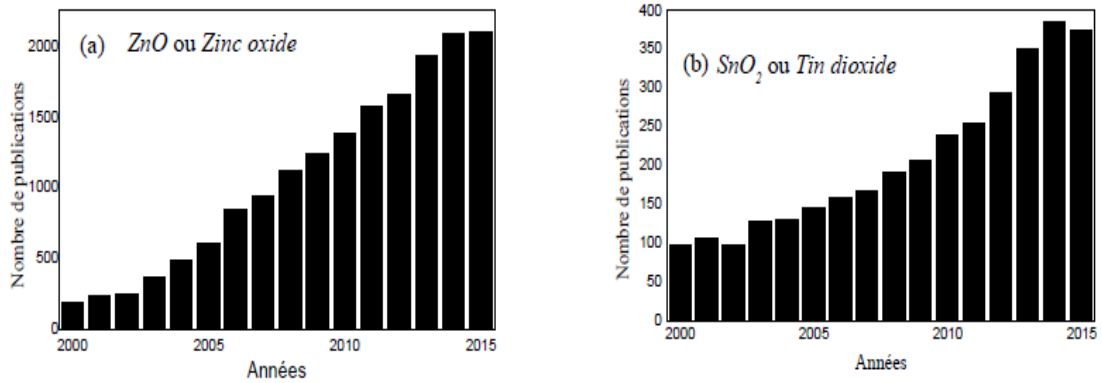


Figure I.8 : Structures des TCO [20].

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant, et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide [14].



Figures I.9 : Nombre de publications des films à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) et d'Oxyde d'Etain (SnO₂) depuis 2000 à 2015 [7].

D'après la littérature [7], l'évolution des publications depuis les années 2000 jusqu'en 2015 concernant l'Oxyde de Zinc (ZnO) et l'Oxyde d'Etain (SnO₂) (voir la figure I.9). Ces deux oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés structurales, optiques et électriques par rapport aux autres matériaux des oxydes métalliques. Parmi les oxydes métalliques on s'intéresse dans ce travail à l'oxyde d'étain (SnO₂).

I.3.2. Les applications des TCO

Les TCO de type n sont d'jà utilisé dans une large variété d'applications, telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise du véhicule contre le gel et le brouillard [18], les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (Figure I.10).

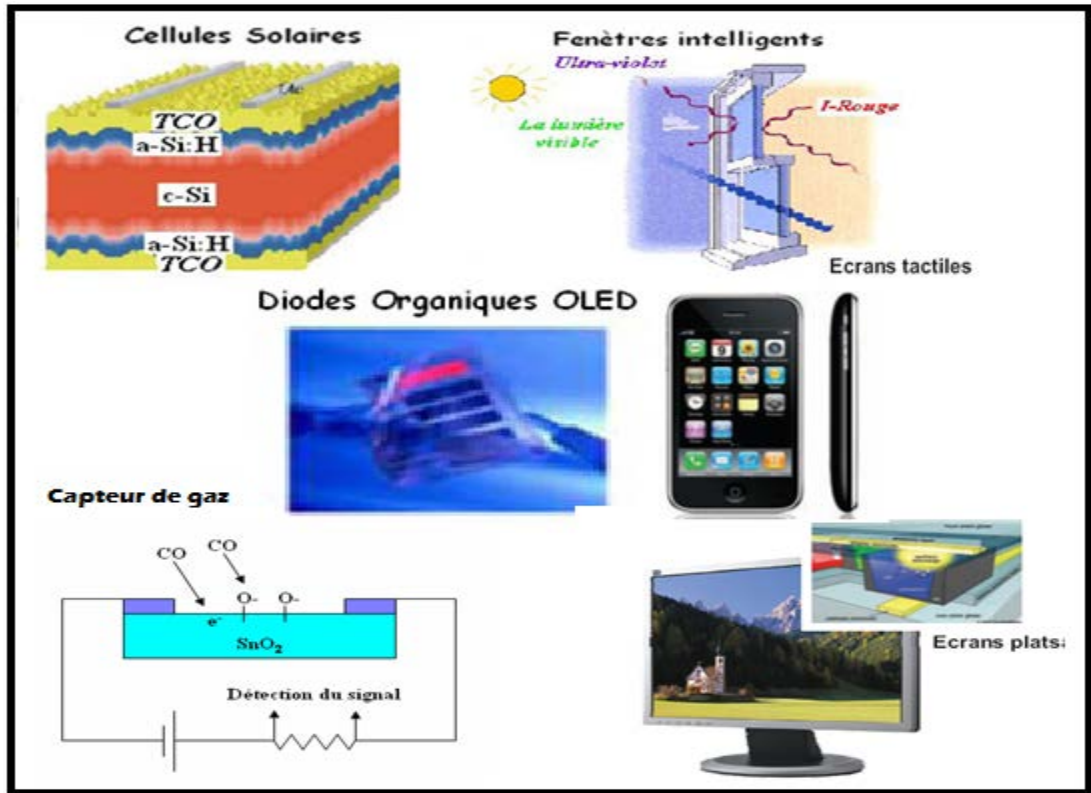


Figure I.10 : Illustration de quelques applications des TCO [18].

I.3.2.a. Les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénées. Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères,... etc. [20].

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques.

Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une

Électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de

l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électro chromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃ [21]. Un exemple de cellule est donné à la figure (I.11).

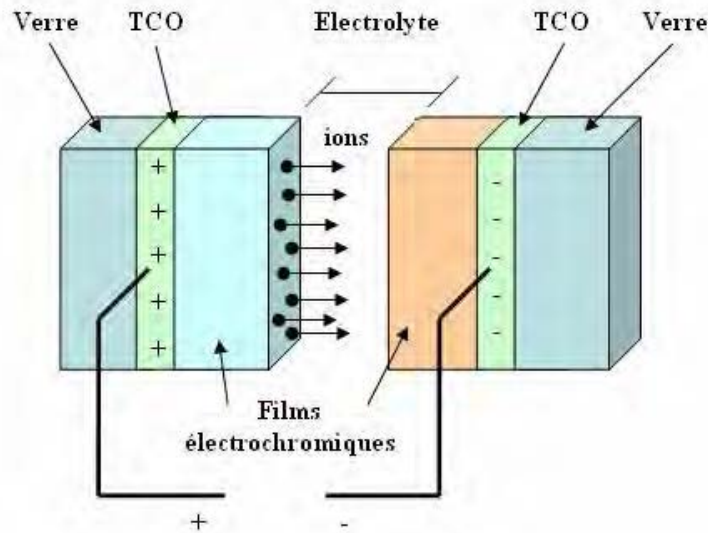


Figure I.11 : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches [21].

I.3.2.b. Revêtements - couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques, en effet, les TCO réfléchissent les rayonnements proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)) et des fenêtres électrothermiques [20].

I.3.2.c. Capteurs de gaz

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante (voir la figure I.12). Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible [20].



Figure I.12 : Exemple de détection de gaz [19].

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.13 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [21].

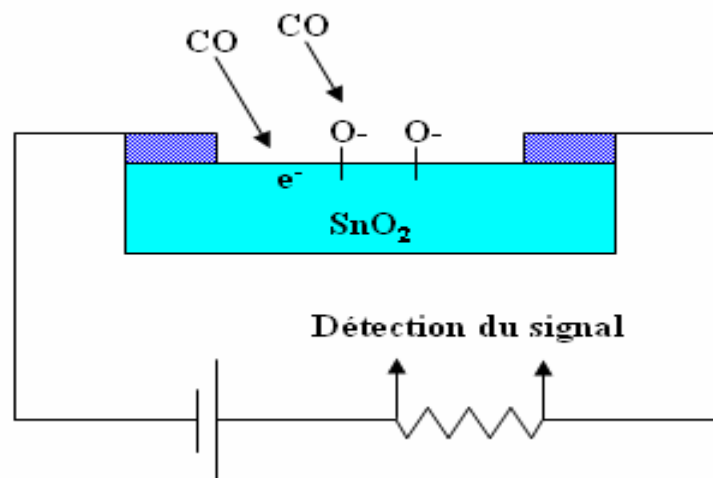


Figure I.13 : Exemple de capteur à CO basé sur une Couche mince de SnO_2 [21].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyau et al. Montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO. En associant des TCO à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – MgIn_2O_4 , l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité :

7 ppm. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO_2 ou l'utilisation de nanostructures telles que des nano fils de ZnO [21].

Les oxydes métalliques utilisées dans la détection des gaz présentent donc des variations des propriétés électriques après adsorption chimique de molécules gazeuses. Le comportement électrique de ces matériaux semi-conducteurs dépend des modes d'interaction du solide avec la phase gazeuse environnante. Ces interactions sont principalement de trois types :

- * la réduction ou l'oxydation des oxydes métalliques.
- * l'adsorption du gaz à la surface du semi-conducteur.
- * l'échange d'ions.

I.3.2.d. Systèmes optoélectroniques

Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [20].

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n- ZnO /p-GaN.

Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont

Envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED [21]. L'application principale des TCO se concentre essentiellement dans les afficheurs (Figure I.14) [20].

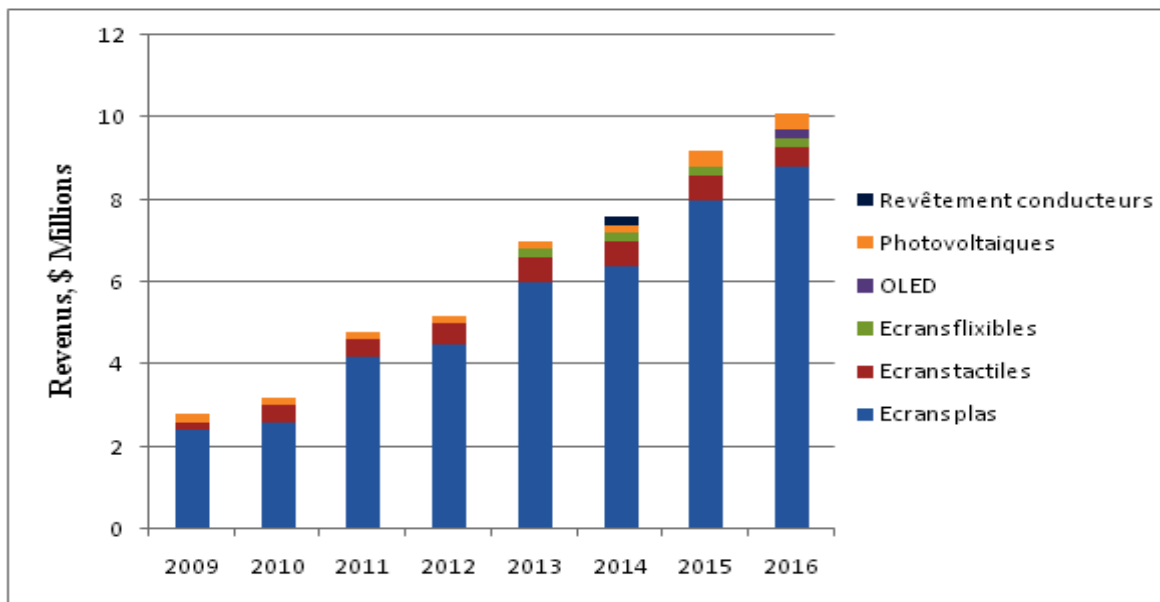


Figure I.14 : Marché des TCO par applications [20].

Le marché des TCO a pris un essor important ces dernières années et devrait continuer à croître à l'avenir: ce marché représentait 2.5 milliards de dollars en 2009 et devrait quasiment quadrupler d'ici 2016, d'après les estimations de Nano Markets [20]. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multipliée par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années [20].

I.3.3. Dopage des oxydes transparents et conducteurs

Le dopage des oxydes transparents et conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n réalisé en 1947 par J.M. Michel, qui a dopé le dioxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés

vers l'étude des TCO dopés P. Il y a deux type de dopage soit dans les semi-conducteur soit dans les matériaux de TCO se sont dopage de type n et dopage de type p.

I.3.3.a. Les types de dopage

a- Dopage de type p

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N). La figure I.16 illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où « E_g^0 » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [13].

$$E_V^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^0} \dots\dots\dots(I.1)$$

$$E_C^0(k) = E_g^0 - \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_C^0} \right) \dots\dots\dots(I.2)$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation [13]:

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_g \dots\dots\dots(I.3)$$

Avec :

E : le gap original (correspond au matériau non dopé).

ΔE_g : le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss.

La valeur ΔE_g est donnée par la théorie de Burstein-Moss [13].

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{VC}^*)(3n_F \pi^2)^{\frac{2}{3}}} \dots\dots\dots(I.4)$$

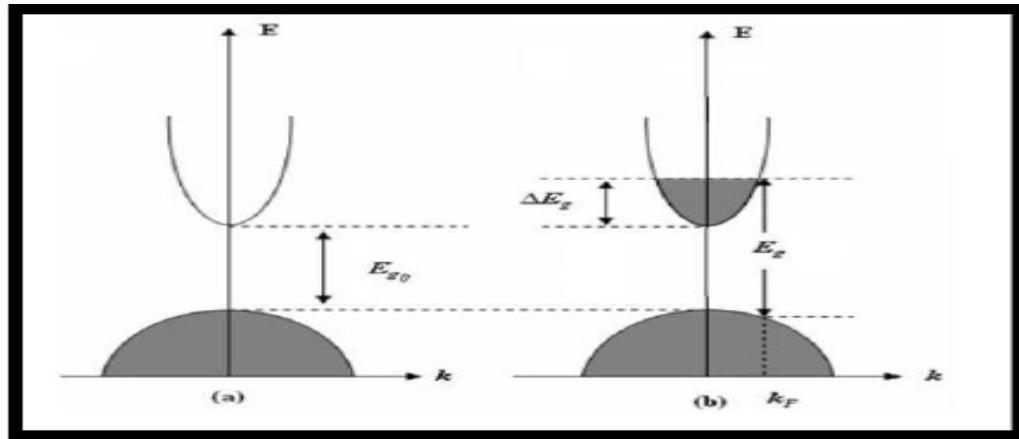


Figure I.15 : Structure des bandes du : (a: TCO non dopé et b: TCO dopé) [14].

b. Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal au de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur.

Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga), de l'indium (In) et d'étain (Sn) [13 ,35].

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type *n* ou *p*.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [59] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [60]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le Co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le Co-dopage Al-Ti du ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 . Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore ou encore au lithium.

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage [21].

I.4. L'oxyde d'étain (SnO_2) et leur propriété

Dans les dernières années, l'oxyde d'étain est devenu un sujet de recherche intéressant (Figure I.17 (b)). Le dioxyde d'étain (SnO_2) 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 noire, elle est

Connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par sa densité est de l'ordre de 7.3 g/cm^3 . Le SnO_2 relativement réfractaire et fond à 1620°C [14]. Autrement dit, l'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n . De plus, SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère.

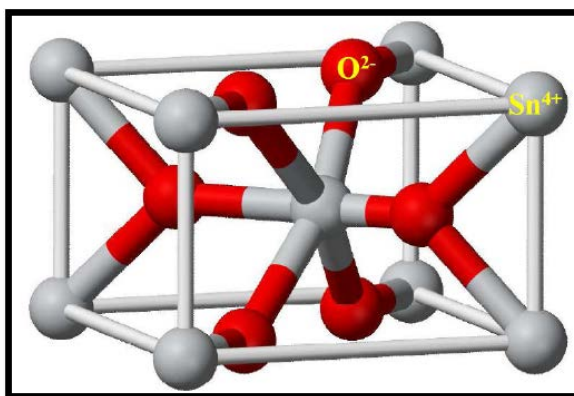


Figure I.16 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [14].

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (Figure I.17). La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique ($a = b = 0.475$ nm et $c = 0.318$ nm) et contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (voir la figure I.5). Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/nm$) donnée par $(u; u; 0)$, $(1-u; 1-u; 0)$, $(1/2+u; 1/2-u; 1/2)$ et $(1/2-u; 1/2+u; 1/2)$ avec $u = 0.31$. L'étain occupe la position 2a: $(1/2; 1/2; 1/2)$ et $(0; 0; 0)$. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0.071 nm et 0.14 nm [12]. Dans des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique. Cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [12].

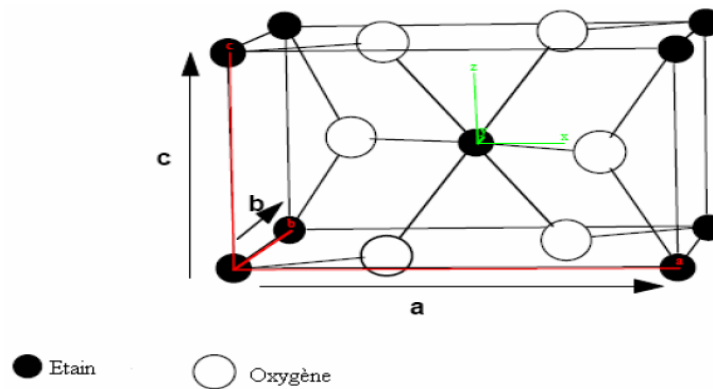


Figure I.17 : Maille élémentaire du SnO_2 [12].

L'oxyde d'étain (SnO_2) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. Le SnO_2 polycristallin est considéré comme un ensemble de grains monocristallins séparés par des joints de grain. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement les deux caractéristiques principales du matériau: la taille des grains et le contact entre grain responsable en parti des propriétés électriques [14]. D'après la littérature, la plupart des auteurs signalent que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température d'élaboration [9]. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375 °C, les films déposés sont amorphes [9].

Dans le tableau I.1, nous avons représenté les propriétés cristallographiques principales du dioxyde d'étain [14].

Propriété	Valeur
Point de fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse moléculaire (g.mol^{-1})	150,70
Densité spécifique	6.915
Masse effective	$m^* = 0.3m_0$
Masse volumique (g.cm^{-3})	6,915

Tableau I.1 : Quelques propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain [14].

I.4.1. Propriétés optiques du dioxyde d'étain

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc / \lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valance à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 – 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.5 eV [12,14].

I.4.1.a. La transmittance

Les propriétés optiques des matériaux sont caractérisées par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) (voir la figure I.18).

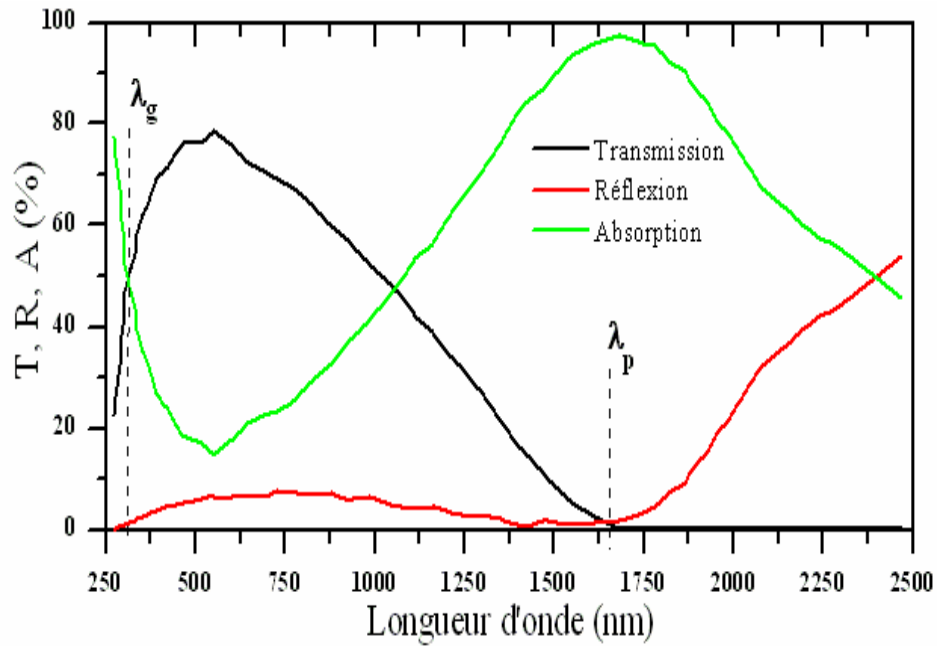


Figure I.18 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur [21].

L'étude de la courbe de transmission, dans le domaine de l'UV-Visible, d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants : l'indice de réfraction du film, l'épaisseur et l'énergie de gap.

L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.8 eV. Loin de sa stœchiométrie le SnO_2 a une gamme allant de 3.6 à 4.15 eV. Ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration. L'indice de réfraction n est compris entre 1.8 à 2.2 [17].

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	70-90
Indice de réfraction à 452 (nm)	1.91-2.093
Indice de réfraction à 1200 (nm)	1.73
Fréquences du spectre visible (nm)	400-800
Gap optique (eV)	3.5-4.2

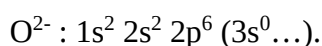
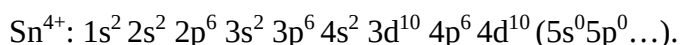
Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain [14].

I.4.2. propriétés électroniques du dioxyde d'étain

Dans un semi-conducteur, un courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous. Autrement dit, les semi-conducteurs sont des

matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants [13].

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite ($E_g = 3.5\text{--}4.2\text{ eV}$). La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO_2 est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques [14]. Les propriétés électriques du SnO_2 caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité [17]. Les configurations électroniques de Sn^{+4} et O^{2-} , sachant que les numéros atomiques de Sn et O sont respectivement 50 et 8, sont les suivantes [12,14]:



Ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO_2 stœchiométrique) mais une fois il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque c'est les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes de II-VI et qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn^{+4} (0.071 nm) ou l'ion oxygène (0.140 nm).

L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO_2 se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type n , ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO_2 déposées ont une structure polycristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe [17].

Sur le diagramme correspondant au SnO_2 (voir la figure I.19), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon à peu près satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le

cristal puisque Jacquemin trouve une bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3.5 et 4 eV à 20 °C). Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain. Les derniers niveaux cœurs sont les états $\text{Sn } 4d^{5/2}$ et $\text{Sn } 4d^{3/2}$ qui sont situés respectivement à 22.2 eV et 23.2 eV [14].

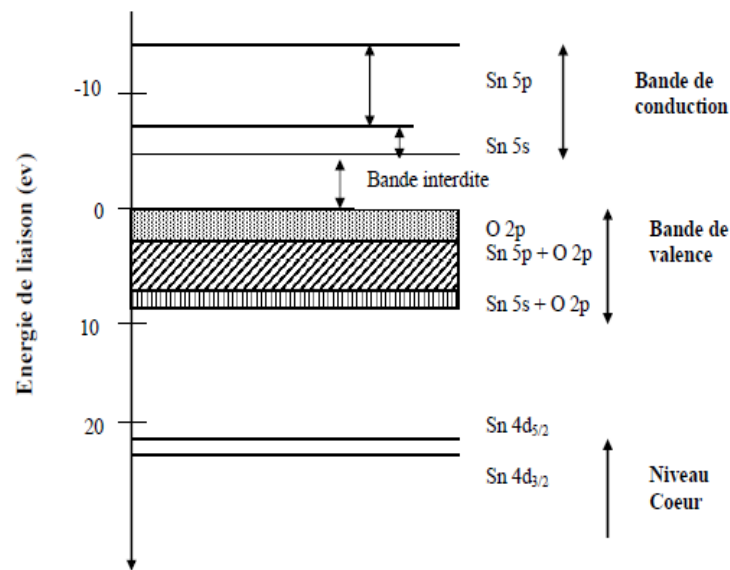


Figure I.19 : Diagramme des niveaux d'énergie des bandes de SnO_2 [17].

Dans le tableau I.3, nous présentons les propriétés électriques les données physico-chimiques essentielles du dioxyde d'étain [14]:

Propriété	Valeur
Nature de la bande interdite	Directe
Conductivité électrique à l'état pur $(\Omega.\text{cm})^{-1}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Conductivité électrique selon conditions de dépôt $(\Omega.\text{cm})^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$ - $1.3 \cdot 10^{-4}$
Type de conductivité	N

Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques du dioxyde d'étain [14].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni des généralisations sur les couches minces TCO. Nous avons également abordé diverses applications des oxydes métalliques (cellules photovoltaïques, capteurs de gaz, etc....) et nous avons révélé les différentes méthodes de développement et les techniques physiques et chimiques de dépôt pour élaborer des films, notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2).

Chapitre II

Méthode de Spray pyrolyse et techniques de caractérisations

Chapitre II: Méthode expérimentale

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopés Fluor pour différents pourcentages (4%, 6%, 8%, 10% et 12%) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. La deuxième partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisation mis en œuvre, à savoir, le spectre de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie (UV-VIS) et les deux pointes

II.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme matériau source (de Sn) que nous avons dissous dans l'eau distillé (le volume utilisé est 20 ml pour chaque dépôt) avec une concentration de (0.1 mol/litre). En plus de la couche mince de SnO_2 dopées Fluor, nous avons préparé cinq solutions toujours avec un volume de 20 ml. Pour la source de Fluor (F) nous avons utilisé NH_4F . L'objectif de notre travail est d'étudier les effets de dopage Fluor pour différentes concentration entre 0% et 12% avec un pas de 2% sur les diverses propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2

Solutions le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), (0.1 M)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, (°C)
Source du dopant (NH_4F)	0	7	12	400
	4	7	12	400
	6	7	12	400
	8	7	12	400
	10	7	12	400
	12	7	12	400

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 non dopé et dopées F (0%, 4%, 6%, 8%, 10% et 12%).

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

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

Nom: chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.

Apparence: solide cristallin blanc ; inodore.

La formule moléculaire: $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Etat physique: solide

Masse moléculaire: 225.63 (g/mole)

Densité: 2.71g/ml

Point de fusion: 38 °C

Solubilité: 1187 g/l dans l'eau à 20°C.

II.3. Préparation des échantillons

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

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de SnO_2 pur et dopées Fluor propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

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

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

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

II.4. Technique de spray

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

✚ "Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

✚ "Pyrolyse" vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un

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

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

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

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

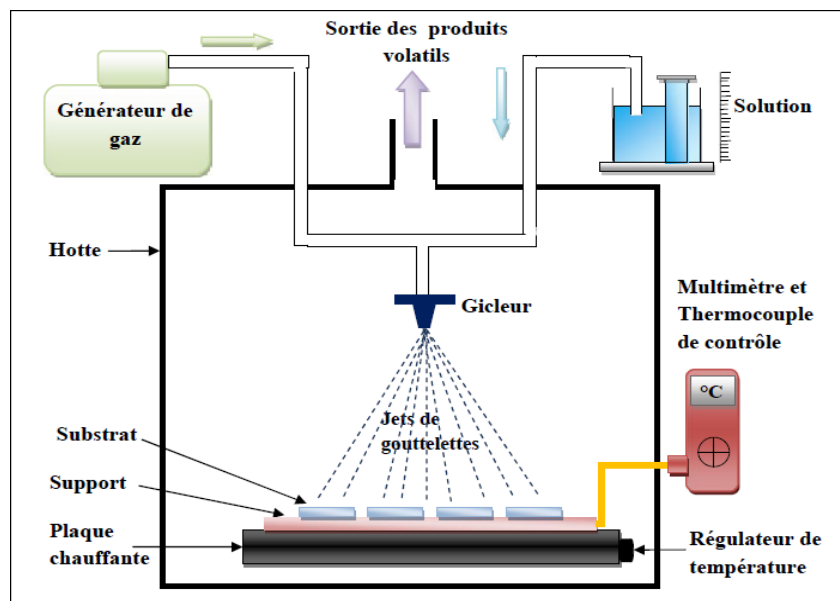


Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur et un thermocouple**.

La figure II.2 montre une image d'un thermocouple et régulateur de température avec une résistance chauffante réalisée et calibrée au niveau de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.



Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.

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

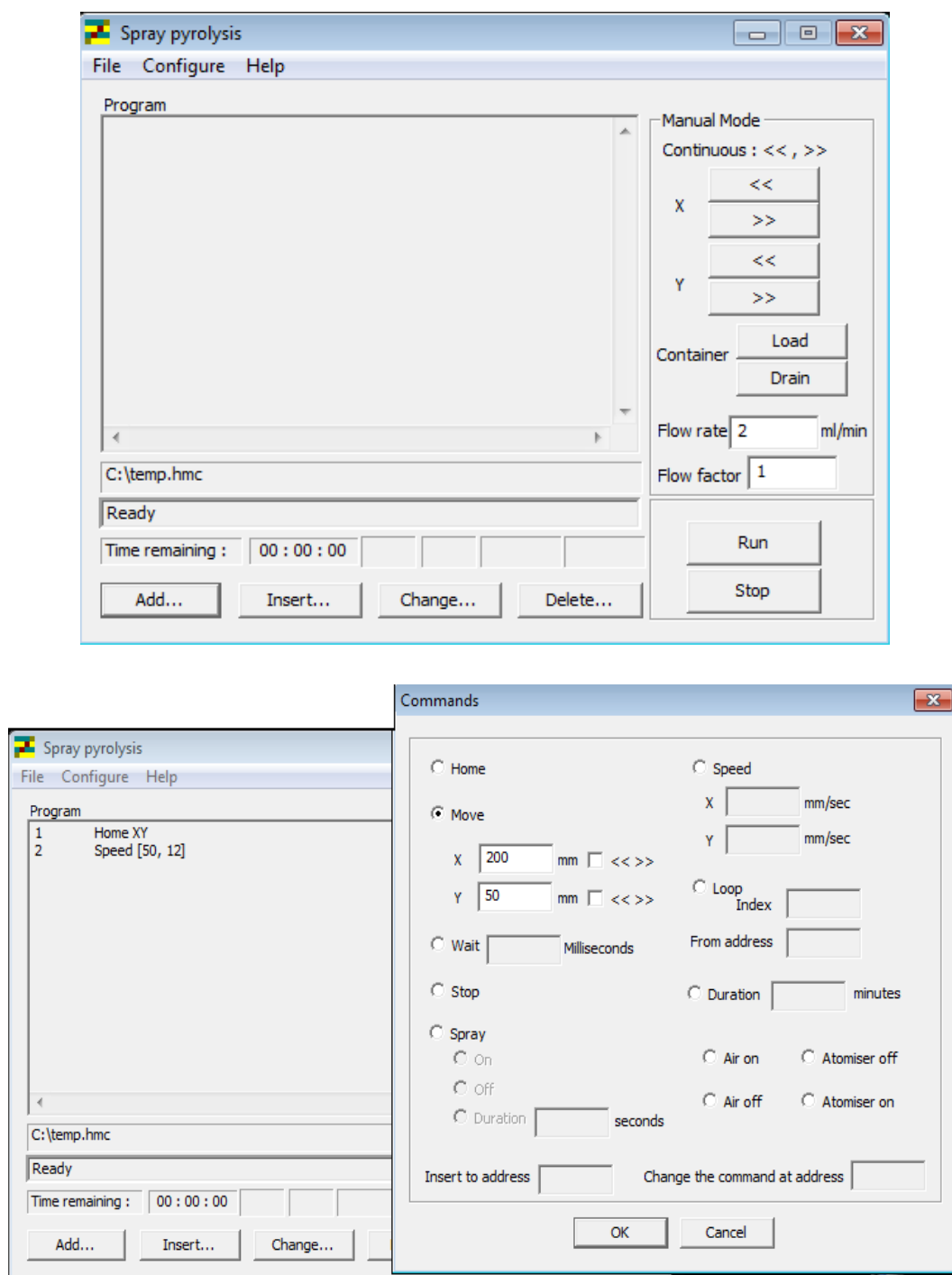


Figure II.3 : Interface de logiciel de commande le boîtier spray.

II.4.1. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions

instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.2).

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

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

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

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

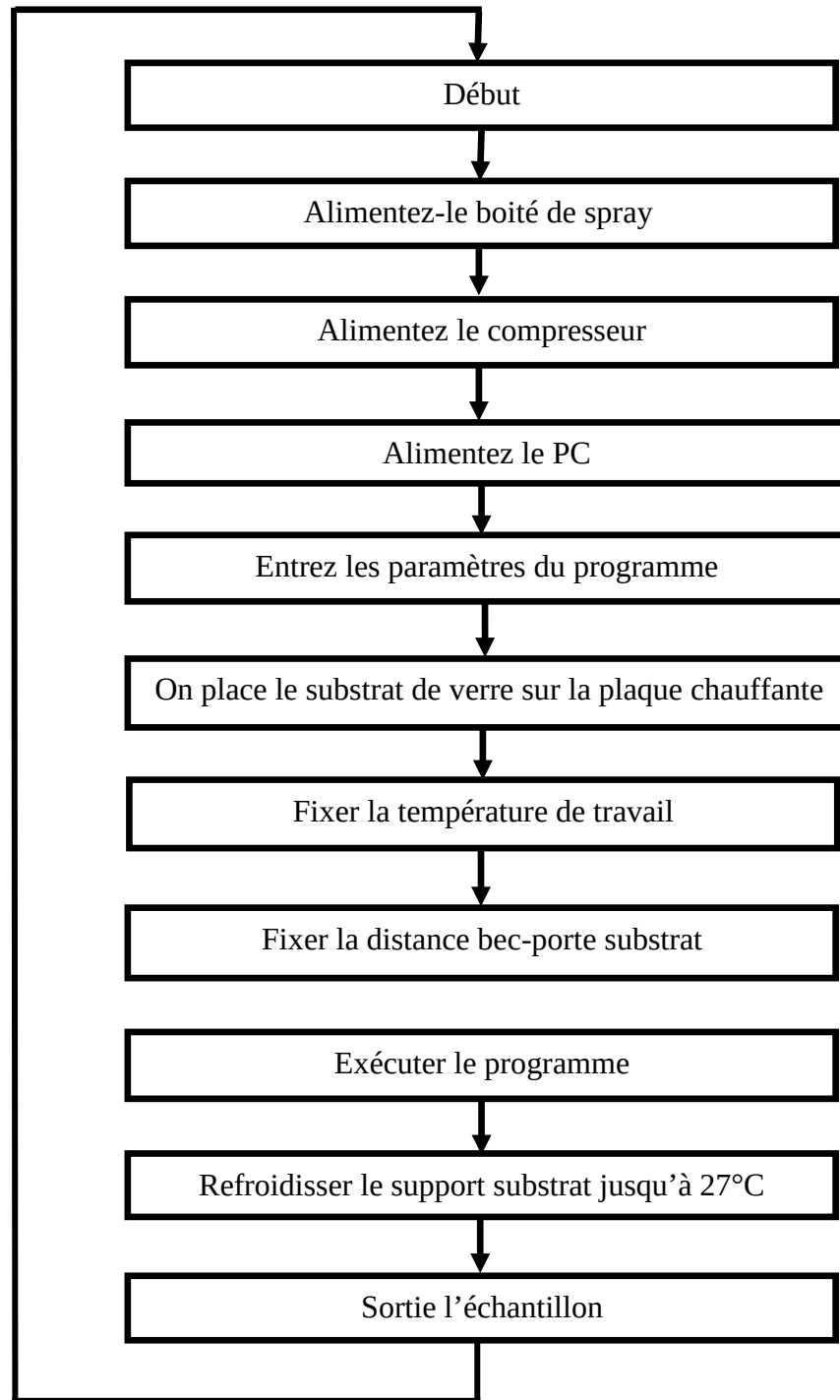


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

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

II.5.1. Caractérisation structural

II.5.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)

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

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

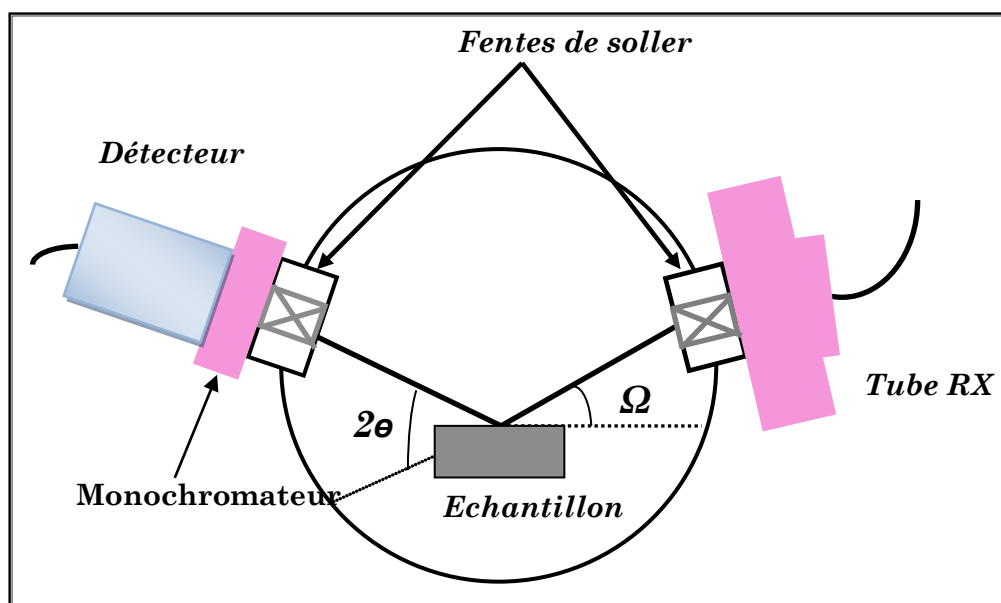


Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.

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

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

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

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre).

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

θ L'angle de diffraction.

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

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X'Pert. Les rayons-X ont été produit à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1.5418 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (50-1429) [22]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de SnO_2 est présenté sur la figure II.6.

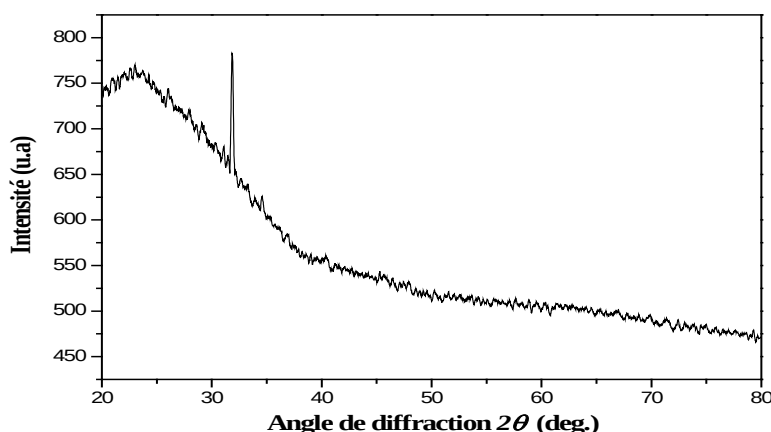


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de SnO_2 pur élaboré à 400 °C.

a-Détermination de la taille des grains

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

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

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

II.5.2. Caractérisation optique

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

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

II.5.2.a. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En

exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [23].

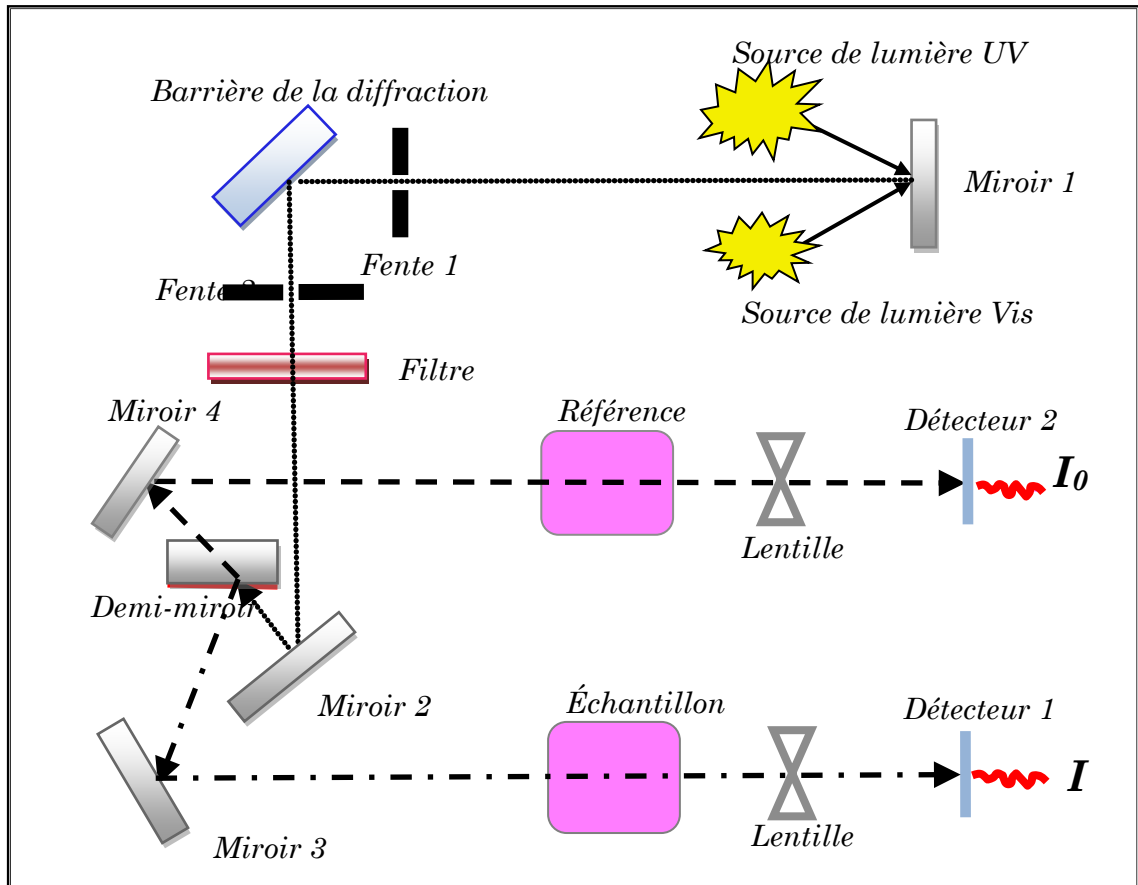


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [23].

II.5.2.b. Les spectres de transmittance

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

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

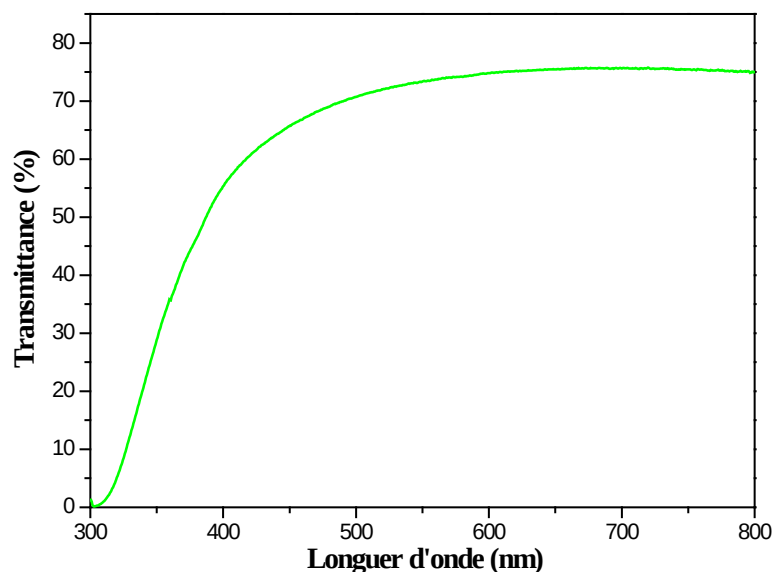


Figure II.8 : Le spectre de transmission d'une couche mince du SnO₂ dopé 10% F.

a- Le coefficient d'absorption

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

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d] \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

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

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

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

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

Pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain (SnO_2), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

K : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

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

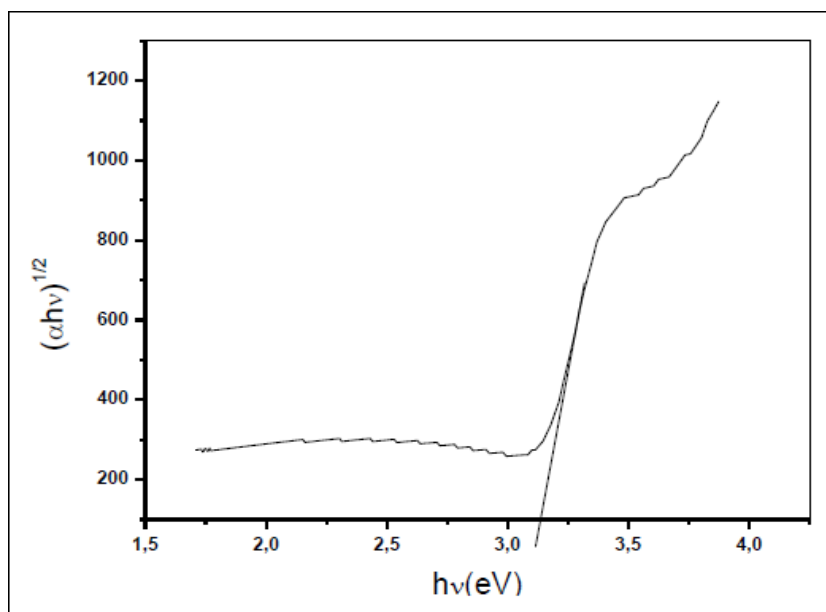


Figure II.9 : Méthode de détermination du gap optique.

c- Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.10). Lorsque le désordre

devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

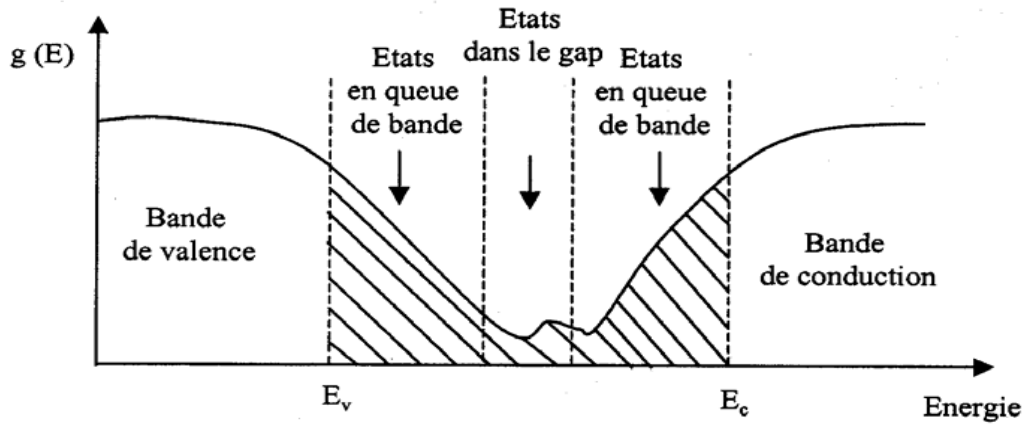


Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.6)$$

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

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.7)$$

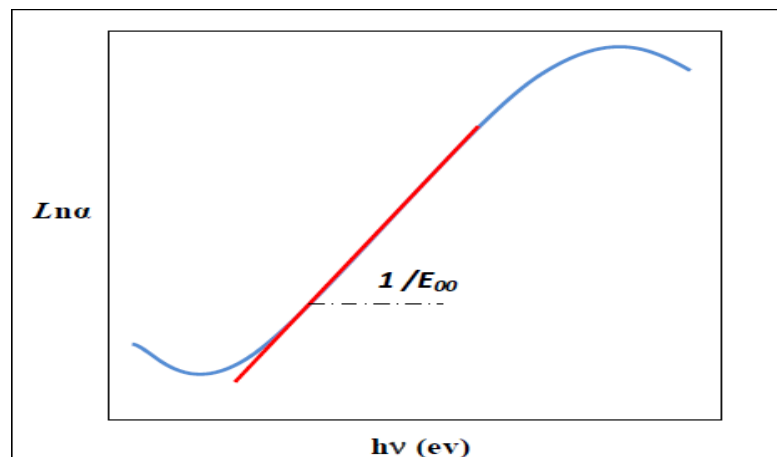


Figure II.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.5.3. 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.5.3.a. Mesure de la résistivité électrique

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

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

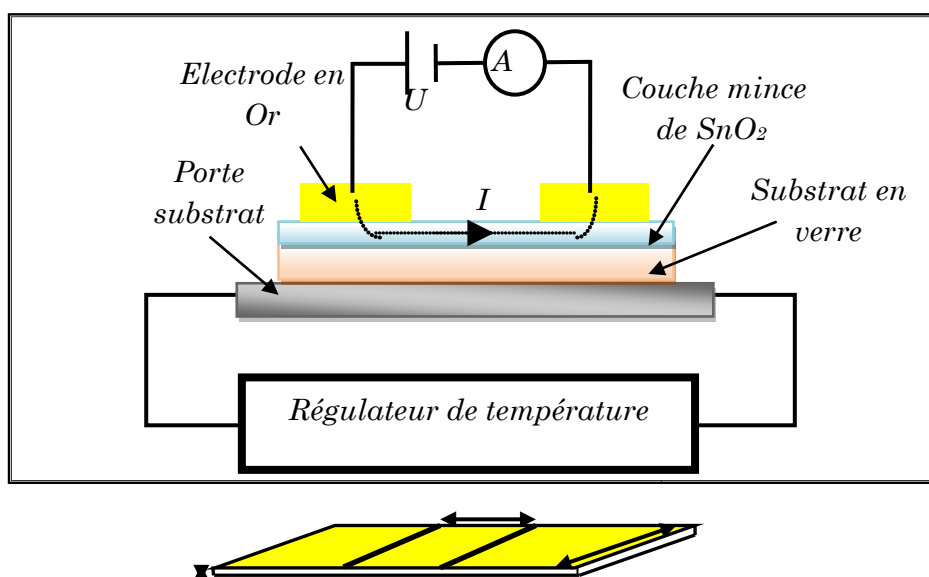


Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

La différence de potentielle V entre les deux points est:

$$V = RI \dots\dots\dots (II.8)$$

Où :

I : est le courant qui passe entre les points.

R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

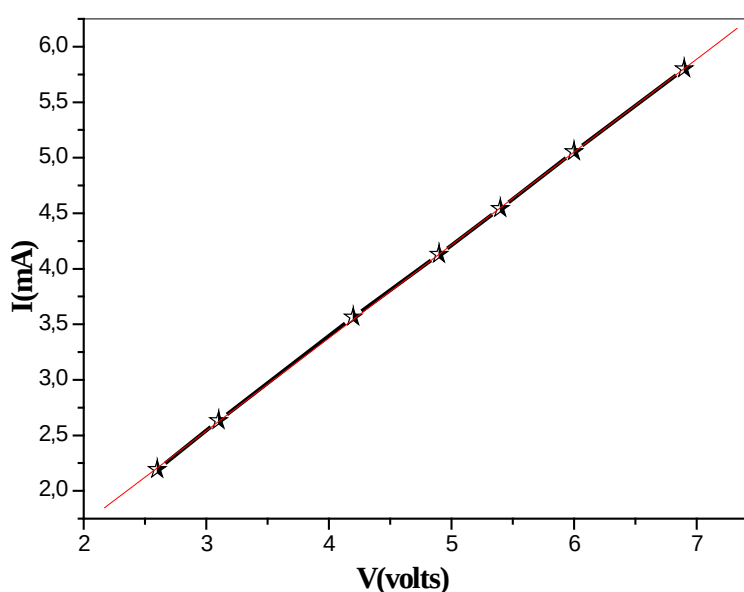


Figure II.13 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

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

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L ,

l'épaisseur d , et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{W \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \dots \dots \dots \textbf{(II.9)}$$

II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de SnO₂ non dopée et dopées Fluor (4%, 6%, 8%, 10% et 12%), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations optiques et électriques. L'objectif c'est d'étudier l'effet de dopage par Fluor sur des films d'oxyde d'étain non dopé déposés par la technique spray pyrolyse. L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de quatre valeurs croissantes de fluor en masse dans la solution, à savoir : 6%, 8%, 10% et 12%. Nous rappelons que les conditions de dépôts utilisés dans ce travail sont maintenant constantes pour tous les couches minces déposés (Distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 12 cm, Temps de dépôt = 5 min, Molarité = 0.1 mol/litre le solvant de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le solvant (l'eau distillé et le méthanol). Température de substrat = 400 °C).

III.2. Vitesse de croissance

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de SnO_2 non dopé et dopées Fluor en fonction de dopage sont illustrées dans le tableau III.1. On observe d'après le tableau III.1, que les valeurs de l'épaisseur variée entre 565 nm et 321 nm en fonction de dopage. Ce comportement a été observé par d'autres auteurs dans la littérature [24].

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
SnO_2 non dope	565	113
SnO_2 dopé F 6%	512	102.4
SnO_2 dopé F 8%	407	81.4
SnO_2 dopé F 10%	374	74.8
SnO_2 dopé F 12%	321	64.2

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO_2 non dopé et dopé F pour différents concentrations 6%, 8%, 10% et 12%.

La vitesse de croissance (V_d) des couches 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.

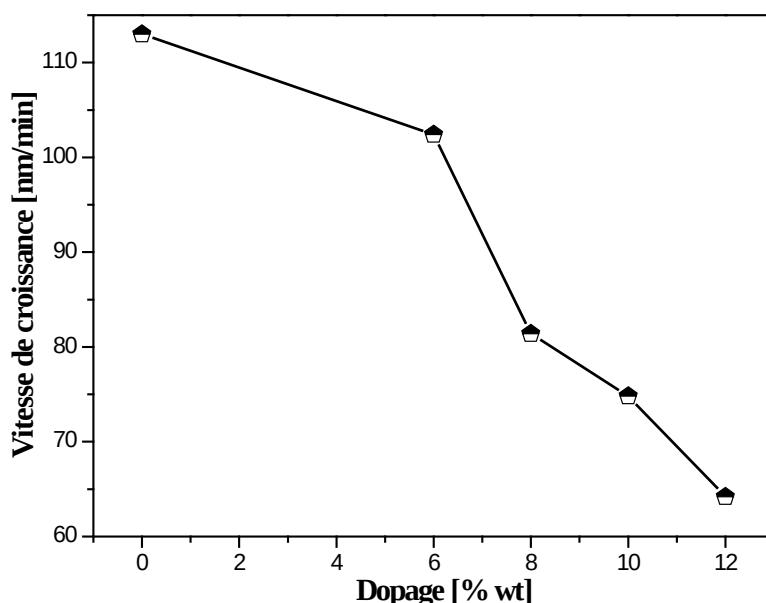


Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO_2 non dopé et dopé F pour différents concentrations 0%, 6%, 8%, 10% et 12%.

La figure III.1, montre l'évolution de la vitesse de croissance des films SnO_2 non dopé et dopés en fonction de différents pourcentages de F. On remarque une diminution de Vd de 113 nm/min à 64.2 nm/min pour F% de 0% à 12%, respectivement. Selon la loi de l'action de masse, le dopant ajouté détermine la vitesse de croissance de dépôt des films de SnO_2 [24]. Donc cette décroissance de Vd en fonction de dopage Fluor est du probablement à la diminution des molécules d'oxygène dans le solvant qui est insuffisant pour augmenter la vitesse de croissance, c'est-à-dire une diminution de l'épaisseur du film (voir le tableau III.1). Donc, on peut conclure que les films dopés préparés avec différents taux de dopage entraînent une diminution de la vitesse de croissance et par conséquent une décroissance de l'épaisseur de film.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X de cinq couches minces de SnO_2 dont une est non dopée (figure III.2a) et les autres sont dopés à 6% en F (figure III.2b), 8% en F (figure III.2c), 10% en F (figure III.2d) et 12% en F (figure III.2e).

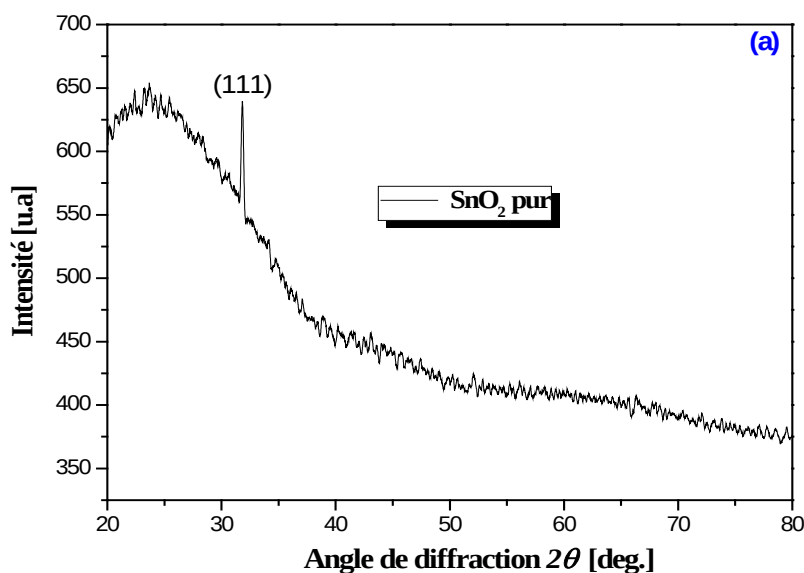


Figure III.2a : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO_2 non dopée.

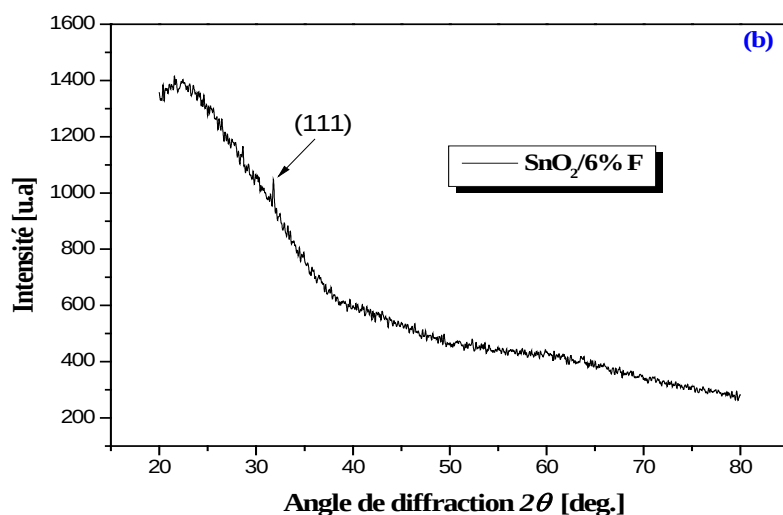


Figure III.2b : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO_2 dopée 6%F.

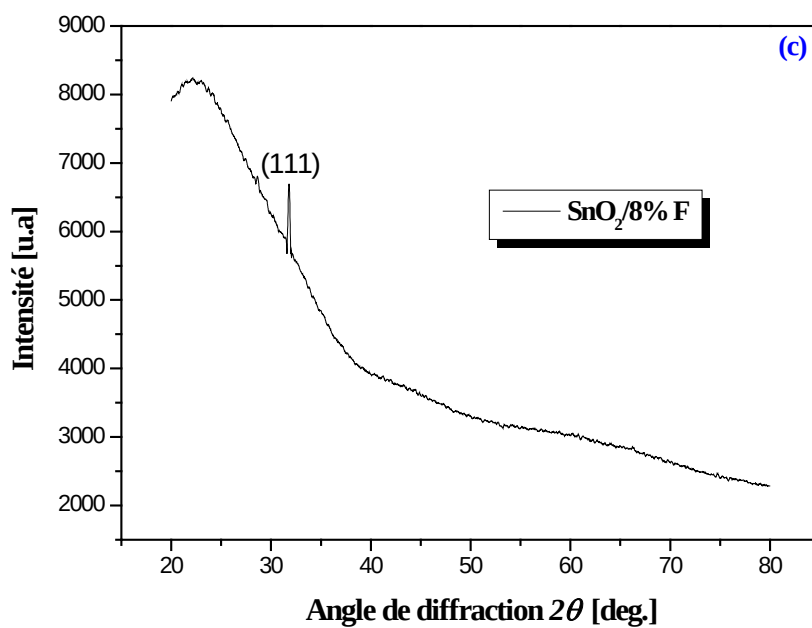


Figure III.2c : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 8%F.

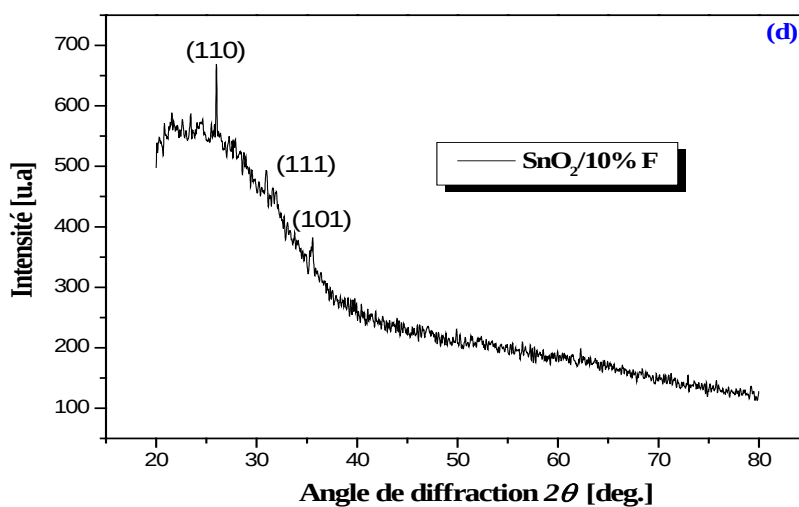


Figure III.2d : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 10%F.

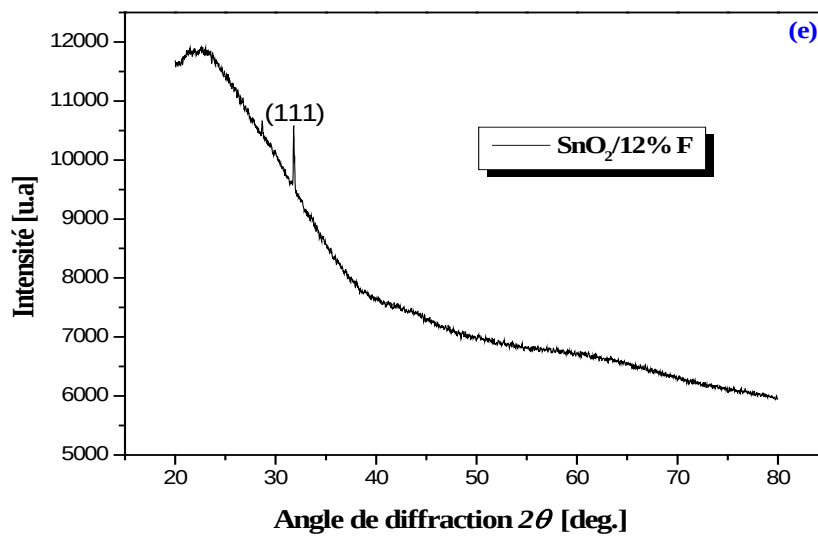


Figure III.2e : Evolution de spectre de diffraction des rayons X de couche mince du SnO₂ dopée 12%F.

D'après la figure III.2a, on constate la présence d'un seul pic plus intense située à $2\theta=31.69^\circ$. 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 31.69° pour tous les films déposés [22]. Pour le film de SnO₂ dopé F avec 6% (voir la figure III.2b), on remarque l'existence d'un pic située autours $2\theta = 31.89^\circ$ correspondant à la direction (111). Autrement dit, suivant la figure III.2c on constate la présence toujours le pic (111) pour l'angle de diffraction égal à 31.89° mais avec une intensité plus grande par rapport au pic de film dopé 6%. Cette augmentation dans l'intensité de l'orientation préférentielle (111) est interprétée par l'amélioration de la cristallinité des films élaborés [5]. La figure III.2d, montre le spectre DRX du film SnO₂ dopé 10%F. D'après cette figure, on remarque la présence de trois pics situés autours 26.27° , 31.39° et 35.63° correspondant aux directions (110), (111) et (101), respectivement. Le pic le plus intense (110) correspond à la structure tetragonal [26]. Avec la croissance de dopage 12%F (figure III.2e), le retour de la présence du pic (111) de la structure cubique. Donc on peut conclure que, le dopage Fluor change la structure des films SnO₂.

a- Taille des cristallites

La figure III.3, présente la variation de la taille de cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les différents taux de dopage Fluor (0%, 6%, 8% et 10% et 12%)

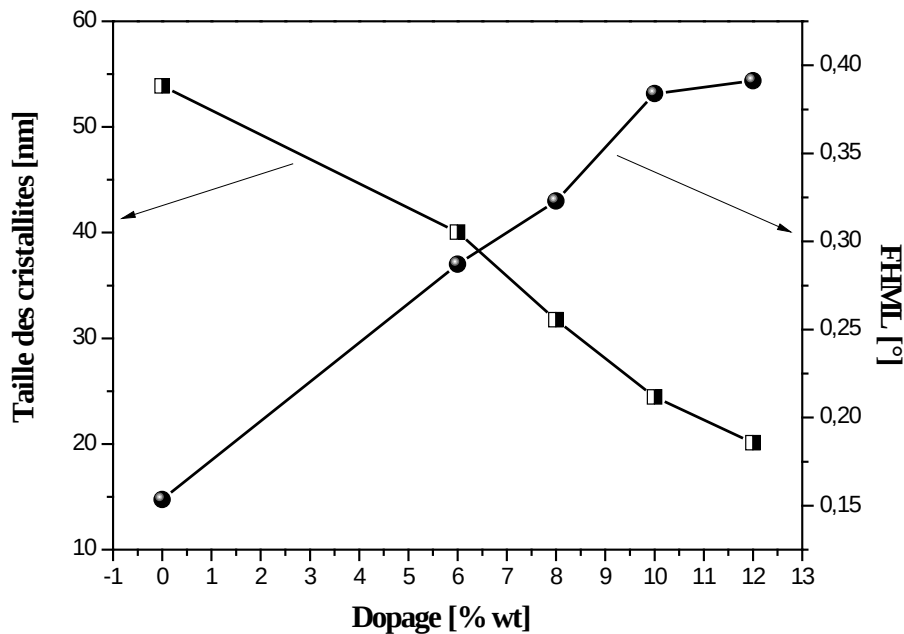


Figure III.3 : Variation de la taille des cristallites et FHML des films SnO₂/F (0%, 6%, 8%, 10% et 12%).

D'après la figure III.3 on constate une diminution de la taille des cristallites avec une augmentation de FHML des films SnO₂ non dopé et dopés F. De plus, on remarque aussi 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. Nabeel A. Bakr et al. [25] ont constaté une variation similaire de la taille des cristallites en fonction de la concentration de dopage pour SnO₂:F déposé par spray ultrasonique. Donc on peut conclure, en effet la diminution de la taille des cristallites sous l'effet du dopage provoque une diminution de l'épaisseur.

III.4. Caractérisation optiques

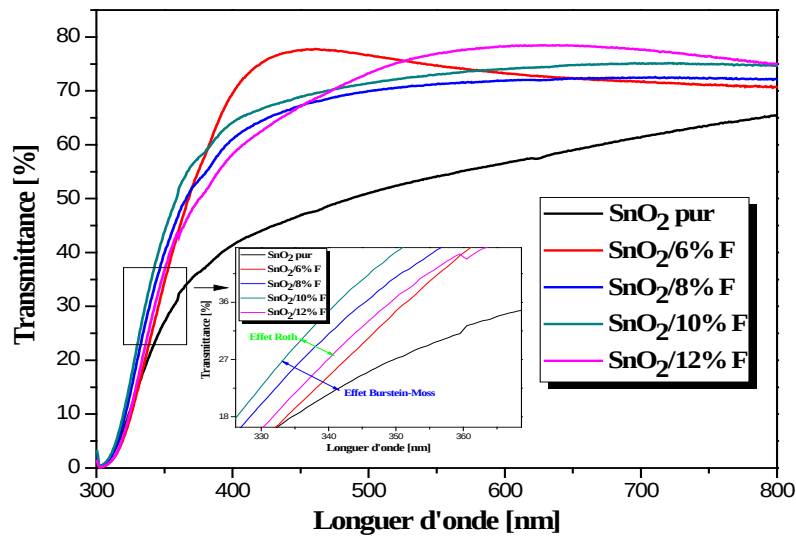


Figure III.4 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO₂ pour différents taux de dopage de Fluor.

La figure III.4 présente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du taux de Fluor (0%, 6%, 8%, 10% et 12%). D'après la figure III.3, on observe une augmentation de la transmittance de 65% à 76% en fonction de la concentration du dopage de 0% à 12%, respectivement. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux d'après la littérature [31] [29]. De plus, pour mieux voir l'effet de dopage sur le comportement des films de SnO₂ nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm comme le montre l'insert de la figure III.4. Dans cette région des longueurs d'onde ≤ 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé et qui suit le taux de dopage jusqu'à la concentration de 10% Fluor en masse, ce shift se traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [33] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV puis on remarque aussi l'effet inverse un shift vers les grandes longueurs d'onde exprimant effet Roth [33] où la structure des bandes se change due à la présence de dopant. Autrement dit, on remarque pour les longueurs d'onde ≥ 400 nm une augmentation de transmittance en fonction du

taux de dopage. Ce comportement a été illustré par plusieurs travaux [32]. Donc, on peut conclure que le dopage améliore la transmittance.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La méthode pour déduire la valeur du gap optique (E_g) est détaillée dans le chapitre II. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $((\alpha h\nu)^2 = 0)$, les valeurs obtenues de E_g sont reportées dans le tableau III.2.

Echantillon	Gap optique [eV]
SnO ₂ pur	3.46
SnO ₂ /6% F	3.82
SnO ₂ /8% F	3.84
SnO ₂ /10% F	3.92
SnO ₂ /12% F	3.85

Tableau III.2 : Valeurs du gap optique des Films SnO₂ dopées fluor.

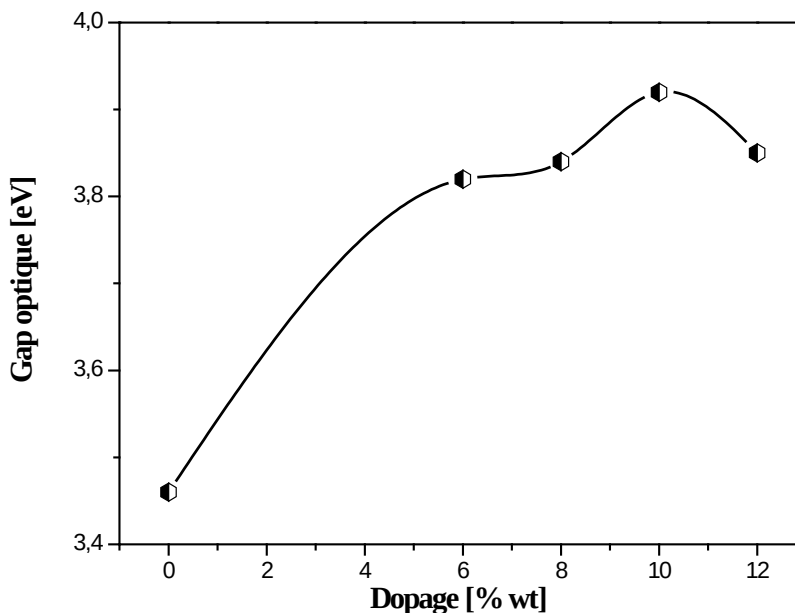


Figure III.5 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Fluor.

La variation de l'énergie de gap (E_g) pour les films SnO_2 non dopés et dopés Fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0% à 12% en masse est représentée dans la figure III.5. On remarque d'après la figure III.5, une augmentation de E_g de 3.46 eV à 3.92 eV pour taux de dopage allant de 0% jusqu'à 10%, respectivement. Cette variation a été trouvée par plusieurs auteurs [27]. Ce comportement est du probablement attribuée aux différentes concentrations de fluor utilisées dans le film, à la variation d'épaisseur et aux conditions expérimentales telles que la pression de travail et la

température de dépôt. De plus, cette augmentation du gap optique traduit l'effet B-M. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, des couches de SnO_2 , situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau [33] Autrement dit, pour le taux de dopage de 10% à 12% le gap se réduit suivant l'effet Roth. Donc, on peut conclure que l'incorporation de Fluor modifiait la distribution des pièges dans l'intervalle de bande interdite (gap optique) pour tous les films.

b- Energie d'Urbach (déordre)

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur E_{00} . Les calculs sont représentés dans le tableau III.3, les valeurs de l'énergie d'Urbach sont dans la gamme 338-314 meV pour le taux de dopage F varié entre 0% et 12%.

Echantillon	Energie d'Urbach [meV]
SnO_2 pur	338
$\text{SnO}_2/6\% \text{ F}$	329
$\text{SnO}_2/8\% \text{ F}$	317
$\text{SnO}_2/10\% \text{ F}$	307
$\text{SnO}_2/12\% \text{ F}$	314

Tableau III.3 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO_2 dopées fluor.

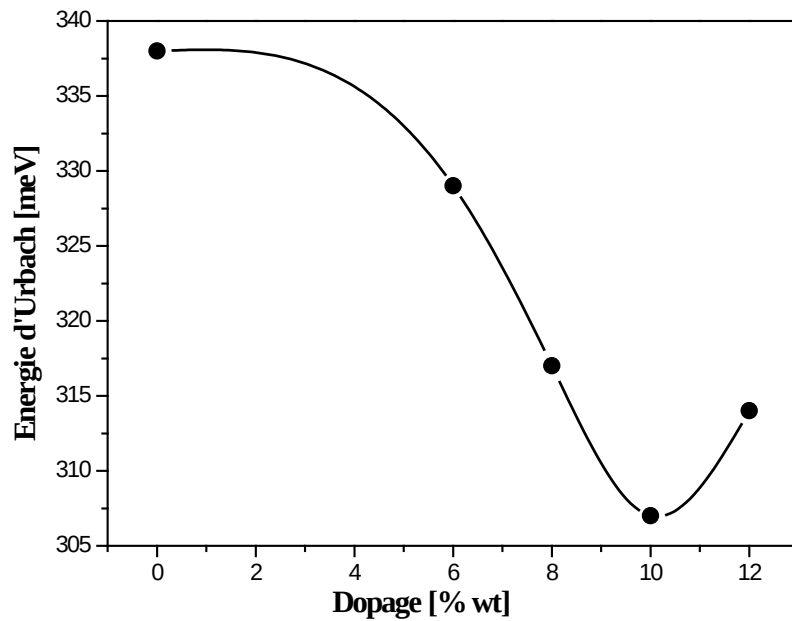


Figure III.6 : Variation du désordre (E_{00}) des films SnO_2 en fonction de différents pourcentages de dopage Fluor.

La figure III.6, représente la variation de E_{00} des films de SnO_2 non dopé et dopé Fluor (0%, 6%, 8% 10% et 12%). D'après la figure III.6, on constate une décroissance de E_{00} des films SnO_2 en fonction de taux de dopage jusqu'à 10%F, d'une part. D'autre part, on observe aussi une croissance de E_{00} dans l'intervalle de dopage entre 10% et 12%. De plus, on remarque que l'évolution de l'énergie d'urbach est inversement proportionnelle à celle du gap optique. Cette variation inverse entre E_{00} et E_g est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes (voir la figure III.6). Des résultats similaire ont aussi été trouvés pour du $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposé par Spray pyrolyses [27].

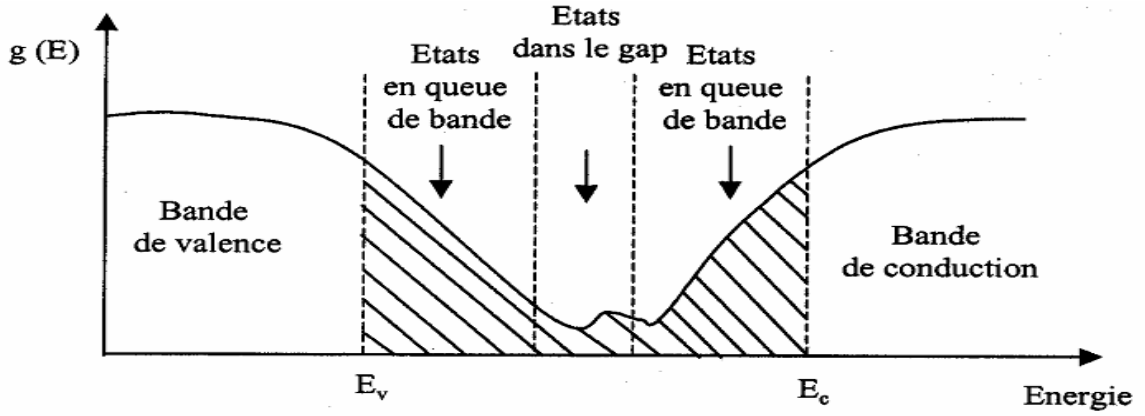


Figure III.7 : fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [23].

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_2 non dopé et dopés Fluor, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [34] :

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

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.3.

Echantillon	Indice de refraction
SnO ₂ pur	2.220
SnO ₂ /6% F	2.132
SnO ₂ /8% F	2.128
SnO ₂ /10% F	2.109
SnO ₂ /12% F	2.125

Tableau III.4 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO₂ non dopé et dopé Fluor pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.4, on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopage, nous constatons que l'indice de réfraction des couches est affecté par l'augmentation de dopage en fluore. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [3]. Cette comportement est du probablement à la densification des films élaborés.

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 [34] :

$$\rho(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) * 100 \quad \dots\dots\dots (III.3)$$

Où N = 2.

Temps de dépôt, [min]	Polarisité (%)
SnO ₂ pur	13.399
SnO ₂ /6% F	8.332
SnO ₂ /8% F	8.093
SnO ₂ /10% F	6.946
SnO ₂ /12% F	7.913

Tableau III.5 : Les valeurs de la porosité des films SnO₂ non dopé et dopé Fluor pour différents pourcentages.

Le tableau III.5 illustre les valeurs de porosité calculées des films SnO_2 en fonction de dopage, qui sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. D'après le tableau III.6 on remarque une diminution de la porosité de 13.399% jusqu'à 6.946% pour un taux de dopage de 0%F à 10%F, est due probablement à la diminution des indices de réfractions parce que les épaisseurs des films diminués donc une décroissance de la densification des films élaborés. D'autre part, l'augmentation de la porosité pour les films dopés Fluor entre 10% et 12% est peut être à la densification des films.

III.5. Caractérisation électriques

Par la méthode de deux pointes nous avons déterminé les valeurs des conductivités des films SnO_2 en fonction du taux de dopage en F (0%, 6%, 8%, 10% et 12%). Les valeurs des conductivités des films de SnO_2 pur et dopés sont données dans le tableau suivant.

Echantillon	Conductivité, $(\Omega.\text{cm})^{-1}$
SnO_2 pur	3.885
$\text{SnO}_2/6\% \text{ F}$	13.890
$\text{SnO}_2/8\% \text{ F}$	40.291
$\text{SnO}_2/10\% \text{ F}$	79.103
$\text{SnO}_2/12\% \text{ F}$	61.764

Tableau III.6 : Variation de la conductivité des films SnO_2 en fonction du taux de dopage en Fluor.

D'après le tableau III.6, on observe une augmentation de la conductivité électrique de $3.885 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $79.103 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour des taux de dopage Fluor de 0% à 10%, respectivement. De plus, on remarque aussi une diminution de la valeur de la conductivité de $79.103 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $61.764 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ dans la gamme de dopage entre 10-12%. Le changement de la conductivité est attribuée au changement de la concentration de porteurs et / ou la mobilité. Autrement dit, cette variation est en bon accord avec la variation du gap optique (figure III.5), ce qui est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre et pour étudier l'influence de dopage Fluor sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de l'oxyde d'étain, une série de dopage a été élaboré en variant le pourcentage de Fluor de 0%, 6%, 8% 10% et 12%. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes on peut conclure que les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain dopé Fluor pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectronique (Transmittance et conductivité) sont :

-  Le dopage au Fluor affecte peu la cristallisation de l'oxyde d'étain.
-  La caractérisation optique a montré que nos couches dopées ont une forte transmittance par rapport au film non dopé.
-  Une amélioration de la conductivité en fonction de dopage des films élaborés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde d'Étain (SnO_2) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet de dopage Fluor sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de SnO_2 pur à partir de chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: comme précurseur de l'étain), le Fluor à partir de NH_4F , un temps de dépôt égal à 7 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 16 cm, une température du substrat égale à 400 °C et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Les taux de dopage varié entre 4% et 12% avec un pas de 2%.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de SnO_2 en fonction de dopage Fluor avec les différentes caractérisations sont :

✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montre que 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 31.69° pour tous les films déposés. Avec le film dopé 6% F on a une augmentation dans l'intensité de l'orientation préférentielle (111) qui conduit à une amélioration de la cristallinité de film élaboré. De plus, pour le film SnO_2 dopé 10%F on a une présence de trois pics situés autours 26.27° , 31.39° et 35.63° correspondant aux directions (110), (111) et (101), respectivement, avec un pic le plus intense (110) correspond à la structure tetragonal. Autrement dit, pour le dernier film dans cette étude qui correspond au film dopé 12% F on a un retour de la présence du pic (111) de la structure cubique. Donc on peut conclure que, le dopage Fluor change la structure des films SnO_2 déposés par la technique Spray pyrolyse.

✚ 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 augmentation de la transmittance de 65% à 76% en fonction de la concentration du dopage de 0% à 12%, respectivement. Donc, on peut conclure que le dopage améliore la transmittance de nos films. De plus, une augmentation de E_g

de 3.46 eV à 3.92 eV pour taux de dopage allant de 0% jusqu'à 10%, respectivement. Autrement dit, on obtient une décroissance de E_{00} des films SnO_2 en fonction de taux de dopage jusqu'à 10%F, d'une part. D'autre part, on observe aussi une croissance de E_{00} dans l'intervalle de dopage entre 10% et 12%. L'indice de réfraction diminue avec une diminution de la porosité de 13.399% jusqu'à 6.946% en fonction de dopage.

✚ L'analyse électrique montre que on a une augmentation de la conductivité électrique de $3.885 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $79.103 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour des taux de dopage Fluor de 0% à 10%, respectivement. De plus, on obtient aussi une diminution de la valeur de la conductivité de $79.103 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $61.764 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ dans la gamme de dopage entre 10-12%.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleur transmittance et une conductivité élevée pour le film dopé 10% Fluor. Comme perspective, pour améliorer la conductivité des autres films dopés Fluor on propose un co-dopage Fluor et Nickel pour différents concentrations et/ ou de déposer des films épais

Références :

- [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 SnO₂ 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. Daranf, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, ‘‘Cu₂ZnSnS₄ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis’’, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 542, pp. 22–27, 2012.
- [5] Warda DARANFED, Kamel MIROUH, Noubel GUERMAT, Mehdi KHALFALLAH, ‘‘Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis’’, IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5, pp. 01-04, 2019.
- [6] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, le diplôme de doctorat en science physique, université mentouri-constantine (2011) .
- [7] A. GAHTAR, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, Magister en physique, Centre Universitaire el oued (2010) .
- [8] M. Bekkouche, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO purs et dopées en Bi par voie Sol-gel, Mémoire de fin d’étude en Master
- [9] A. HAFDALLAH, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique (2007) .
- [10] S. DILMI et I. TALI , Élaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse, diplôme de Master Académique, Université Mohamed Boudiaf – M’silla (2017/2018) .

- [11] H. BERKANE, Élaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al-N et Al-Cr-N, ,
- [12] M. Bourahla, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel, Master en Physique, Université de Boumerdes (2017).
- [13] S. LAGHRIB, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation , docteur en sciences, universite farhat abbas-setif .
- [14] A. BELAOURA, Etude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO, Mémoire se master, Université Larbi Tebessi-Tébessa (2016).
- [15] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, universite mentouri – constantine (2005).
- [16] S. CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Universite farhat abbas-setif-UFAS(ALGERIE)
- [17] A. BEN HAOUA, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, doctorat en sciences physique, Université Kasdi Merbah Ouargla (2016).
- [18] P. NGUWUO, élaboration et caractérisation des couches minces de CuInS₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur, thèse présentée en vue l'obtention, université de Montréal (2015).
- [19] N. BOUFAA , Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂, universite mentouri – constantine (2012).
- [20] N. Melle ZIANI, Effet de l'épaisseur de la couche antireflet `a base d'un TCO sur les cellules solaires a hétérojonction `a base de silicium, M'EMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU (2013).
- [21] Fayssal YNINEB, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE (2010).

- [22] 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.
- [23] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de CZTS”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [24] Chitra Agashe, S. S. Major, “Effect of heavy doping in SnO₂:F films”, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 2965-2969, 1996.
- [25] Nabeel A. Bakr, Sabah A. Salman, Mohammed N. Ali, “Effect of Fluorine Doping on Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method”, *Advances in Materials*, pp. 23-30, 2016.
- [26] S.A. Yousaf AND S. Ali, “The effect of fluorine doping on optoelectronic properties of tin-dioxide (F: SnO₂) thin films”, *Coden JNSMAC*, Vol. 48, pp. 43-50, 2009.
- [27] Achour Rahal, Said Benramache and Boubaker Benhaoua, “The effect of the film thickness and doping content of SnO₂:F thin films prepared by the ultrasonic spray method”, *Journal of Semiconductors*, Vol. 34, pp. 1-5, 2013.
- [28] H. M. Hashem, G. Kamel, S. Soltan, A. M. Moustafa, M. Hammam and A. A. Ramadan, “Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices”, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, No. 1, pp. 55-65, 2016.
- [29] H.M. Yatesa, P. Evans, D.W. Sheel, “The influence of F-doping in SnO₂ thin films”, *Physics Procedia*, Vol. 46, pp. 159 – 166, 2013.
- [30] A. V. Moholkar, S. M.Pawar, K. Y.Rajpure, C. H.Bhosale, J. H. Kim, Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films, *Applied Surface Science* 255, pp. 9358-9364, 2009.
- [31] D.R. Acosta, E. Zironi, W. Estrada and E. Montoya, “SnO₂:F Thin Films with High Fluorine Contents Produced by Spray Pyrolysis at Constant Substrate Temperature”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 441, pp. 235-241, 1996.

- [32] O. S. Elsherif, G. E. A. Muftah, O. Abubaker, I. M. Dharmadasa, “Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells”, J Mater Sci: Mater Electron, pp. 1-7, 2016.
- [33] Atmane Benhaoua, Achour Rahal, Boubaker Benhaoua, Mohamed Jlassid, “Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic”, Superlattices and Microstructures, Vol. 70, pp. 61-69, 2014.
- [34] Allag Abdlekrim, “Optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ par spray”, Thèse de Doctorat LMD, Université de Biskra,
- [35] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo P´erez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010), 80

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde d'étain(SnO_2) non dopée et dopées Fluor pour différents taux 6%, 8%, 10% et 12% déposées par spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation de DRX montre queles 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 31.69° pour tous les films déposés. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une augmentation de la transmittance (de 65% à 76%) et le gap optique (de 3.46 eV à 3.92 eV) avec une décroissance de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de dopage F. Pour la caractérisation électrique, la conductivité électrique variée entre $3.885 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et $79.103 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour les films dopés Fluor dans la plage 0%-12%. Donc, le Fluor est un paramètre important utilisé pour améliorer la transmittance et la conductivité des films à base de SnO_2 élaborés par Spray pyrolyse.

Mots-clés : Couches minces, SnO_2 , Fluor, DRX, Transmittance, Spray pyrolyse.

Abstract

In this work, we have developed and characterized thin films of tin oxide (SnO₂) undoped and doped with fluorine for different rates 6%, 8%, 10% and 12% deposited by pyrolysis spray. The results of the characterization of XRD shows that the layers are crystalline with a cubic structure due to the existence of the more intense peak relative to the orientation (111) located around the angle 31.69 ° for all deposited films. Analysis by the UV-Visibl spectrophotometer shows an increase in transmittance (from 65% to 76%) and the optical gap (from 3.46 eV to 3.92 eV) with a decrease in the refractive index and porosity as a function of doping. F. For electrical characterization, the electrical conductivity varies between 3.885 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ and 79.103 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ for Fluor doped films in the range 0% -12%. Therefore, Fluorine is an important parameter used to improve the transmittance and conductivity of SnO₂-based films produced by Pyrolysis Spray.

Keywords: Thin films, SnO₂, Fluorine, DRX, Transmittance, Pyrolysis Spray.

ملخص

في هذا العمل, قمنا بتطوير و دراسة خصائص الطبقات الرقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) غير مطعم و مطعم بالفليور بنسب مختلفة (6%, 8%, 10%, و 12%) تترسب بواسطة رذاذ الانحلال الحراري.

نتائج التوصيف من DRX يوضح أن الطبقات تكون بلورية ذات بنية مكعبة بسبب وجود الذروة الأكثر كثافة بالنسبة إلى الاتجاه (111) الموجود الموجود حول الزاوية 31.69° لجميع الطبقات المودعة .

يظهر التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية Visibl زيادة في النفاذية (من 65% إلى 76%) و الفجوة البصرية (من 3.46 فولط إلى 3.92 فولط) مع انخفاض في معامل الانكسار و المسامية كوظيفة من التطعيم و بالنسبة للتوصيف الكهربائي تتراوح الناقلية الكهربائية بين ($3.885 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ و $279.103 \Omega\text{cm}^{-1}$) للطبقات المطعمة fluor في المدى من (0% إلى 12%) لذلك يعد الفليور معاملة مهمة تستخدم لتحسين نفاذية و توصيل الطبقات المستندة إلى SnO_2 التي تنتجها رذاذ الانحلال الحراري

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة, SnO_2 , الفليور, DRX, النفاذية, رذاذ الانحلال الحراري