

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° :...1/INST/2020...



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

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

Par:

Zerouti Kenza ET Ziane Zineb

Intitulé

**Étude les propriétés des couches minces
de SnO₂ dopées Cuivre déposées par
spray pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. H. BAKHTI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Dr. M. BENTOUMI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Nous remercions ALLAH tout puissant de nos avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser notre mémoire

Nos sincères remerciements et nos profonde reconnaissance vont a nos directeur de mémoire **Dr . Noubel GUERMAT** Sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas.

Nous tenons à lui exprimer ici toute nos gratitude pour nos avoir accueilli dans son groupe de recherche, et pour nos avoir permis de mener avec succès ce travail de mémoire. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel. Nous le remercions aussi pour l'autonomie qu'il nous avons accordé pendant nos travaux de recherche, tout en restant disponible, nos permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles. Nous le remercions tout spécialement pour nos avoir encourage

Nous voudrions remercier aussi les membres du jury qui nos ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nos profonds remerciements vont également à chef de département **Dr .E.Bakhti** et à tous nos enseignants, ainsi que tous les membres du Département d'Electronique.

Nous remerciement vont enfin à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :
A nos très chers parents leurs affections et leur
amour Que dieu les garde et les protège .

A nos très chers frères et sœurs.

A toute nos familles.

A tous les amis
et collègues et à tous ceux qui connaissent la
famille **Zerouti** et **Ziane**

Kenza ET Zineb



Sommaire

Remerciements i

Dédicace.....ii

Sommaireiii

Liste des figures..... viii

Liste des tableaux..... ix

Introduction générale..... 1

Chapitre I. Propriétés générales des oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.1. Introduction3

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs3

 I.2.1. Définition3

 I.2.2. Choix des oxydes transparents et conducteurs.....4

 I.2.3. Propriétés des TCOs.....5

 I.2.3.1. Propriétés optiques5

a. La transmission ou le facteur de transmission (T).....5

b. La réflexion ou le facteur de réflexion (R).....6

c. L'absorption ou le facteur d'absorption (A).....6

d. Le coefficient d'absorption α6

 I.2.3.2. Propriétés électriques des TCOs.....7

a. Conductivité7

Sommaire

b. <i>La résistance surfacique : R_s</i>	7
c. <i>La mobilité : μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)</i>	7
d. <i>Largeur de la bande interdite des TCOs</i>	9
I.2.4. Les TCOs à l'état intrinsèque et dopés.....	9
I.2.4.1. Les TCOs intrinsèques.....	9
I.2.4.2. Le dopage des TCOs.....	10
a. <i>Dopage de type n</i>	10
b. <i>Dopage type p</i>	10
I.2.5. Applications des oxydes transparents et conducteurs.....	11
I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO_2)	12
I.3.1. Propriétés de (SnO_2)	12
I.3.1.1. Propriétés électriques	13
I.3.1.3. Propriétés optiques	14
I.3.2. Applications des couches minces d'oxyde d'étain	15
a. Piles au lithium	16
b. Capteurs à gaz	17
I.4. Les couche mince	18
I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces	18
a- Nucléation	18
b- La coalescence	18
c- La croissance	19
I.4.2. Applications des couches minces.....	22

I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces	22
a) Sol gel.....	24
b) Electrodéposition (Galvanoplastie).....	27
c) Ablation laser.....	27
d) Pulvérisation cathodique	28
e) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	29
f) Pyrolyse par Spray.....	30
I.5. Conclusion	31

**Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et
Caractérisation**

II.1. Introduction	32
II.2. Préparation des solutions	32
II.3. Préparation des échantillons	33
II.4. Technique de spray pyrolyse	34
II.4.1. Principe général du procédé Spray	36
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	37
II.5. Techniques de caractérisation	38
<i>Partie A - Caractérisation structural.....</i>	<i>38</i>
II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX)	38
II.5.1.1. Détermination de la taille des grains	40
<i>Partie B - Caractérisation optique.....</i>	<i>41</i>
II.5.2. Spectroscopie UV-Visible	41

Sommaire

II.5.3. Traitement du spectre de transmission	43
II. 5.3.1. Détermination du coefficient d'absorption	44
II. 5.3.2. Gap optique	46
II. 5.3.3. Energie d'Urbach (désordre).....	47
<i>Partie C - Caractérisation électrique</i>	49
II.5.4. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes	49
II.6. Conclusion.....	50
Chapitre III . Résultats et discussions	
III.1. Introduction	51
III.2. Vitesse de croissance	51
III.3. Caractérisation structurelle	52
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X.....	52
a- Taille des cristallites.....	54
III.4. Caractérisation optiques	56
a. Détermination d'énergie de Gap optique E_g	58
b. Energie d'Urbach (désordre).....	60
c. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	62
III.5. Caractérisation électriques.....	64
III.6. Conclusion	65
Conclusion générale	66
Références bibliographiques.....	68

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Nombre de publications de la couche mince à base de SnO ₂ d'après la littérature.....	4
Figure I.2 : Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres.....	8
Figure I.3 : Les principales applications des TCO.....	11
Figure I.4 : Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020.....	12
Figure I.5 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile).....	13
Figure I-6 : Diagramme énergétique du SnO ₂	14
Figure I-7 : transmission et réflexion d'un film SnO ₂ dopé fluor.....	15
Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion.....	16
Figure I.9 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	17
Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.....	19
Figure I-11 : Les étapes ultérieures de la croissance.....	20
Figure I-12 : Modes de croissance de la couche mince.....	21
Figure I-13 : Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique.....	23
Figure I-14 : Différentes méthodes d'élaboration des films	24.
Figure I.15 : (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating	24
Figure I-16 : Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films.....	25
Figure I-17 : Principe du spin-coating.....	26
Figure I-18 : Principe d'électrodéposition	26
Figure I-19 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.....	28
Figure I-20 : Schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique.....	29
Figure I-21 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.....	29
Figure I-22 : Dispositif du technique spray pyrolyse.....	30
Figure II.1 : Image du spray pyrolyse.....	34
Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	36
Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	37
Figure II.4 : Image de l'appareil de rayons X de type Philips X' Pert-PRO model PW3040.....	38
Figure II.5 : Montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	39
Figure II.6 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	40
Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	41
Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	42
Figure II.9 : Image de l'appareil de spectrophotomètre UV-Visible de type SHUMAZU (UV 3101-PC).....	43
Figure II.10 : Spectre typique de transmittance d'un film SnO ₂ pur en fonction de la longueur d'onde.....	44

Liste des figures

Figure II.11 : Spectre de réflexion optique d'une couche d'oxyde de zinc dopé avec Al déposée sur un substrat de verre.....	46
Figure II.12 : Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$	47
Figure II.13 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	48
Figure II.14 : Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de Lna en fonction de $h\nu$	49
Figure II.15 : Mesures par la technique des quatre pointes.....	50
Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopé Cu pour différents concentrations 1%, 2%, 3%, 4% et 5%.....	52
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO ₂ pour différents taux de dopage de Cuivre (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).....	53
Figure III.3 : Position de pic (111) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO ₂ pur, SnO ₂ /1% Cu, SnO ₂ /2% Cu, SnO ₂ /3% Cu et SnO ₂ /4% Cu.....	54
Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO ₂ /%Cu (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).....	55
Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO ₂ pour différents taux de dopage de Cuivre.....	56
Figure III.6 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.....	58
Figure III.7 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO ₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Cuivre.....	59
Figure III.8 : Variation du désordre (E_{00}) des films SnO ₂ en fonction de différents pourcentages de dopage Cuivre.....	62
Figure III.9 : Variation de la conductivité des films de SnO ₂ fonction du taux de dopage en Cuivre.....	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Facteur de qualité σ/A pour quelques TCO.....	5
Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.....	9
Tableau I.3 : Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO ₂ suivant différents dopants.....	15
Tableaux I.4 : Quelques applications de couche minces.....	22
Tableau II.1 : Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ non dopée et dopées en Cuivre (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).....	32
Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO ₂ non dopé et dopé Cu pour différents concentrations 1%, 2%, 3% et 4%.....	51
Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO ₂ non dopé et dopées Cu (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).....	57
Tableau III.3 : Valeurs du gap optique des Films SnO ₂ dopées Cuivre.....	59
Tableau III.4 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO ₂ dopées Cuivre.....	61
Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO ₂ non dopé et dopé Cuivre pour différents pourcentages.....	63
Tableau III.6 : Les valeurs de la porosité des films SnO ₂ non dopé et dopé Cuivre pour différents pourcentages.....	64

Introduction

générale



Introduction générale

Parmi les oxydes métalliques, le dioxyde d'étain (SnO_2) a fait l'objet de recherches approfondies en raison de ses propriétés structurales, optiques et électriques et du grand nombre d'applications dans les dispositifs commerciaux [1]. SnO_2 est devenu un matériau prometteur en raison de ses propriétés uniques telles que la haute conductivité électrique et une transparence optique élevée dans la partie visible (300 – 800 nm) [2] [3]. De plus, SnO_2 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite directe [4]. Il a une structure tétragonale-rutile dans lequel les atomes de Sn sont présents aux coins, ainsi que dans le centre du corps de la cellule unitaire [3]. Cet oxyde métallique a une large gamme d'applications dans les électrodes transparentes, les diodes électroluminescentes organiques, les dispositifs optoélectroniques, les batteries au lithium, les capteurs de gaz, les réflecteurs thermiques et l'électronique à base de polymère [5]. Pour contrôler et optimiser les différentes propriétés des couches minces à base de SnO_2 , diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser les films de SnO_2 comme : le sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt laser pulsé, l'évaporation à base de plasma et le spray pyrolyse [4] [5]. Les chercheurs tentent activement de réaliser différentes morphologies de l'oxyde d'étain (SnO_2) car le changement de morphologie de surface entraîne un changement de réactivité de surface qui affecte finalement ses propriétés structurales, optiques et électriques. Le dopage de SnO_2 peut améliorer les propriétés précédentes. Ainsi, l'expérimentation de différents dopants avec SnO_2 a été toujours un sujet intéressant pour les chercheurs. Les métaux de transition étant rentables et facilement disponibles, se présentent comme des candidats parfaits en tant que dopants. Le dopage de SnO_2 avec un métal de transition offre une approche efficace pour contrôler les propriétés structurales, optiques et électriques. Divers cations de métaux de transition tels que Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc. [3]. Ont été signalés comme étant de bons candidats pour le dopage de SnO_2 dans un réseau cristallin. Ainsi, le domaine d'application de SnO_2 peut être étendu à de larges régions lors du dopage avec un métal de transition.

Dans ce travail, des couches minces à base de SnO_2 pur et dopées au Cuivre (Cu) ont été élaborées en utilisant la méthode de spray pyrolyse. L'effet du taux de dopage au Cuivre (1%, 2%, 3% et 4%) sur les propriétés structurales, optiques et électriques du SnO_2 a été

Introduction général

étudié en détail. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces propriétés de ces matériaux déposés.

Le mémoire comprend trois chapitres, en plus une introduction et une conclusion générale.

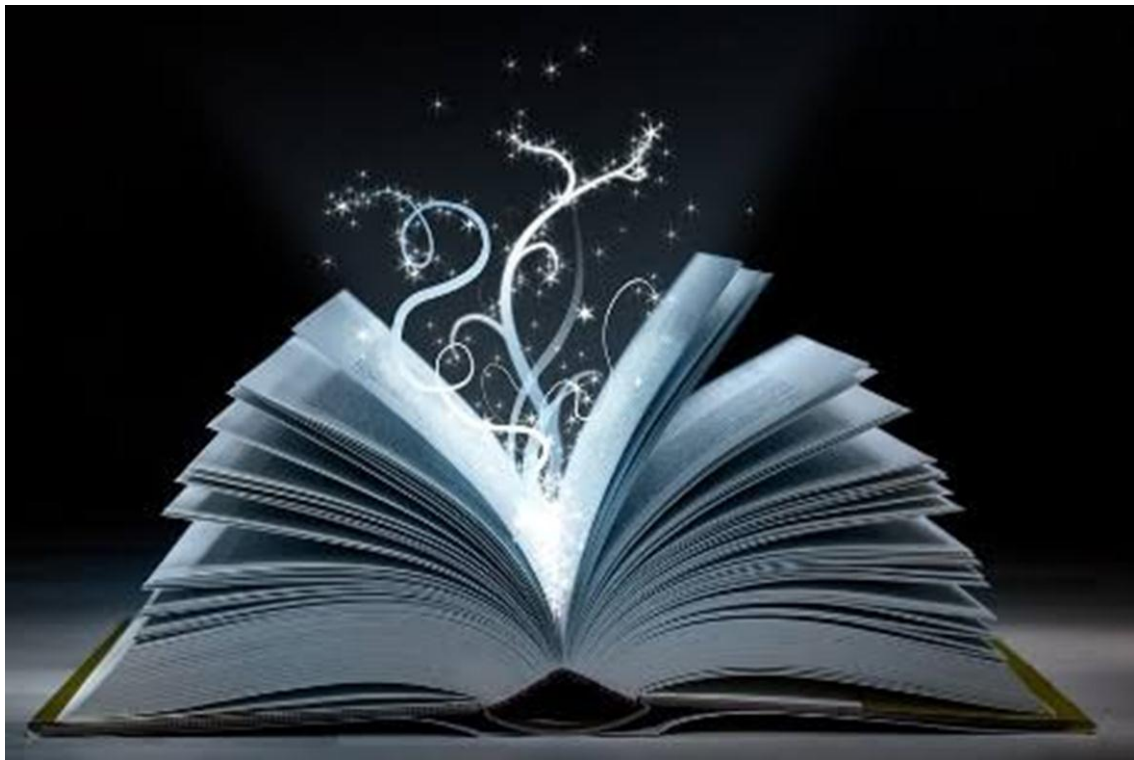
Le premier chapitre sera consacré à une généralité sur les Oxydes Transparentes et Conducteurs (OTC) et en particulier le SnO₂ et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différentes étapes d'élaboration des films de SnO₂ non dopé et dopés au Cuivre par la technique spray pyrolyse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Et dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de dopage par Cuivre sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films à base de SnO₂ préparées par spray pyrolyse.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

*Chapitre I. Propriétés générales
des oxydes transparents et
conducteurs (TCO)*



I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO : en anglais Transparent Conductive Oxides), notamment l'Oxyde d'Etain (SnO_2) qui est l'objectif de notre étude. Puis nous donnerons une description des quelques techniques de dépôt physiques ou chimiques utiliser pour élaborer des couches minces.

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.2.1. Définition

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCOs ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO) [1]. Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [1]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL), les interfaces opto-électriques, les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [1].

Parmi les matériaux TCO, on s'intéresse dans notre étude au SnO_2 car il est de nombreuses applications dans les objets du quotidien et il est démontré les meilleures propriétés par rapport aux autres matériaux. De plus, la figure I.1 montre l'évolution de nombre des publications à base de SnO_2 depuis les années 2000 jusqu'en 2015 [2].

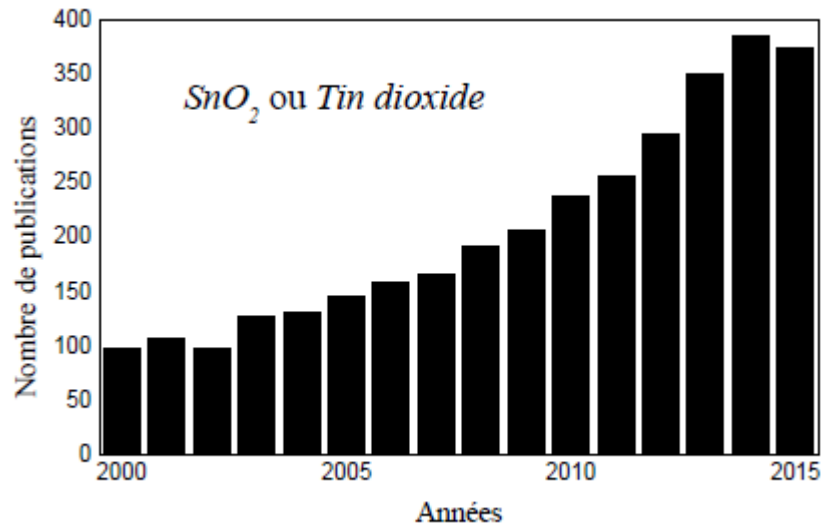


Figure I.1 : Nombre de publications de la couche mince à base de SnO₂ d’après la littérature [2].

I.2.2. Critère du choix d’un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée.

Des essais d’évaluation quantitatifs de la qualité d’un TCO ont été proposés sous forme de facteur de qualité Q s’exprimant en (Ω^{-1}) qui est défini comme le rapport de la conductivité électrique σ sur l’absorbance optique A donné par la relation [6]:

$$Q = \sigma/A = [Rs \ln(T + R)]^{-1} = T * \sigma * d \dots\dots\dots(I.1)$$

Où

- $\sigma[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$:conductivité électrique.
- $A [\text{cm}^{-1}]$:coefficient d’absorption
- $Rs [\Omega/\text{cm}]$:résistance carré.
- $T[\%]$:transmission totale dans le visible.
- $R[\%]$:réflectivité totale dans le visible.
- $d[\text{cm}]$:épaisseur du film .

Le critère de choix d’un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D’autres paramètres, tels que les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCOs [6]. A l’aide de l’équation précédente, Gordon à

évaluer les facteurs de mérite de plusieurs TCO, les valeurs qu'il a obtenues sont entre 0 et 7, comme le représente le tableau I.1 [7].

Matériau	Résistance carré (Ω/cm)	Absorbance dans le Visible: A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO ₂ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I.1 : Facteur de qualité σ/A pour quelques TCO [6] .

I.2.3. Propriétés des TCOs

I.2.3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres **T** (Transmittance ou facteur de transmission), **R** (Réflectance ou facteur de réflexion), **A** (absorbance ou facteur d'absorption) et **α** (coefficient d'absorption).

a. La transmission ou le facteur de transmission (T)

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (Φ_O).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_O} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100 \cdot T \quad \dots\dots\dots \text{(I.2)}$$

b. La réflexion ou le facteur de réflexion (R)

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière qui est réfléchié au niveau de sa surface (Φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_o).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_o} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100 \cdot R \quad \dots\dots\dots (I.3)$$

c. L'absorption ou le facteur d'absorption (A)

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (Φ_A) et l'intensité lumineuse incidente (Φ_o).

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_o} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100 \cdot A \quad \dots\dots\dots (I.4)$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\Phi_o = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad \dots\dots\dots (I.5)$$

On obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad \dots\dots\dots (I.6)$$

d. Le coefficient d'absorption α

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance **d** traversée au coefficient d'absorption **α** par l'équation suivante [8]:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha \cdot d) \quad \dots\dots\dots (I.7)$$

Avec : **T** et **R** sont la transmission et la réflexion du film TCO et **α** étant son coefficient d'absorption qui est lié au **coefficient d'extinction k** par la relation (I. 8) :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \dots\dots\dots (I.8)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents et conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction **n**, le coefficient d'extinction **k** et le gap optique **Eg** de l'oxyde en question.

I.2.3.2. Propriétés électriques des TCOs

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

a. Conductivité

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ , s'exprimant en $(S.cm^{-1})$ ou $(\Omega.cm)^{-1}$, est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C). La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega.cm)$:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots (I.9)$$

b. La résistance surfacique : R_s

Comme les oxydes transparents et conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation suivante [7]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots (I.10)$$

c. La mobilité : μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue comme illustré dans la figure I.4 [8].

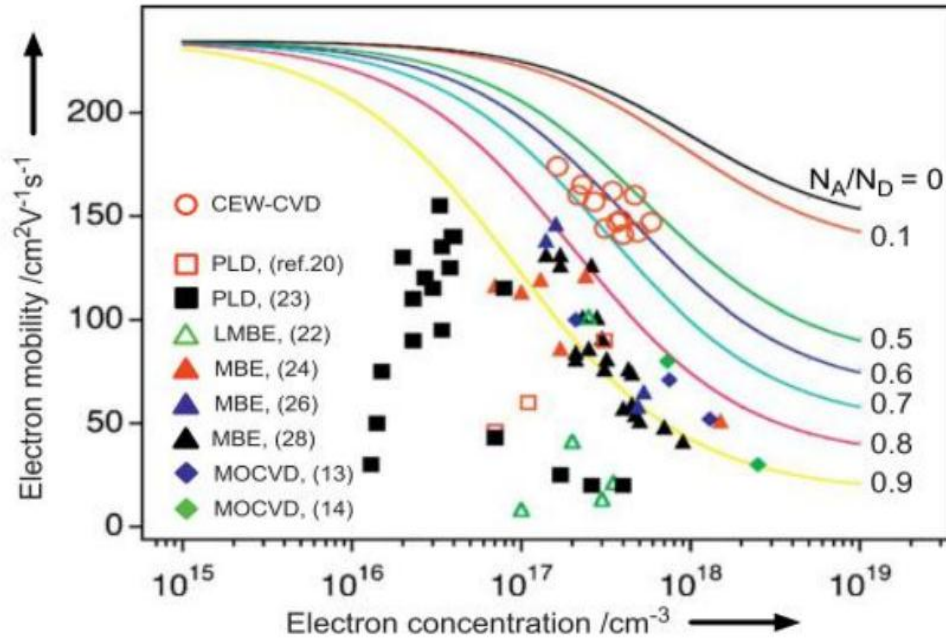


Figure. I.2 : Variation de la mobilité du ZnO en fonction de la concentration des porteurs libres [8].

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée « n_c ». En dessous de « n_c », le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [7] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_o^* \approx 0.25 \dots\dots\dots (I.11)$$

Où :

a_o^* : Rayon de Bohr effectif du matériau.

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCOs. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \dots\dots\dots (I.12)$$

Où : τ : le temps de relaxation entre deux collisions.

l : le libre parcours moyen.

V_f : la vitesse de l'électron.

m^* : masse effective des électrons.

d . La largeur de la bande interdite des TCOs

Les oxydes transparents et conducteurs ont un large gap. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts. Les largeurs des bandes interdites de quelques TCOs sont listées dans le tableau I.2.

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

Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [7]

I.2.4. Les TCOs à l'état intrinsèque et dopés

I.2.4.1. Les TCOs intrinsèques

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les TCOs. En effet, dans la structure cristalline certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnement en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O²⁻. Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes [9].

Lorsque la concentration des lacunes est importante, l'interaction entre les lacunes ne peut plus être négligée et l'extension des niveaux d'énergie correspondants conduit à la formation d'une bande continue associée aux lacunes qui, en s'élargissant, va recouvrir progressivement la bande de conduction. L'énergie d'ionisation des lacunes devient nulle. L'oxyde est dans ce cas dégénéré et le niveau de Fermi passe alors dans la bande de conduction.

I.2.4.2. Le dopage des TCOs

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Alors le dopage est un autre moyen qui permet de modifier la conductivité de l'oxyde. On remplace, lors de l'élaboration, un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome substitué. Le premier dopage de TCO est de type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel, qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb) [9].

D'après la littérature, ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCOs dopés [9].

a. Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. 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).

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 [10], Ni-Co du ZnO [11].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCOs 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.

b. Dopage type p

Le dopage des TCOs de type p ne possède pas des propriétés électriques et optiques assez performantes pour être utilisés au sein de composites actifs industrialisables. Ces dernières années le dopage de type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents et 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 [9].

I.2.5.Applications des oxydes transparents et conducteurs

Les TCOs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent la combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous.

- ✓ écran plat
- ✓ fenêtre antigel
- ✓ fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, fours.....)
- ✓ miroirs et fenêtres électro chromiques
- ✓ écran de contrôle tactile
- ✓ protection électromagnétique.
- ✓ dissipation des charges électrostatiques.
- ✓ cellule solaire : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire (fenêtre optique).



Figure I.3 : Les principales applications des TCO [6].

Les études de marché prévisionnelles réalisées par ID TechEx annoncent une augmentation spectaculaire d'ici 2020 du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs (voir la figure I.3). En effet, l'essor lié aux technologies photovoltaïques et aux affichages OLED (OLED : Organic Light-Emitting Diode), requérant toutes deux

l'utilisation d'au moins une électrode transparente se traduira par une augmentation du chiffre d'affaire de 0.0024 à près de 3.4 milliards de dollars américains [6].

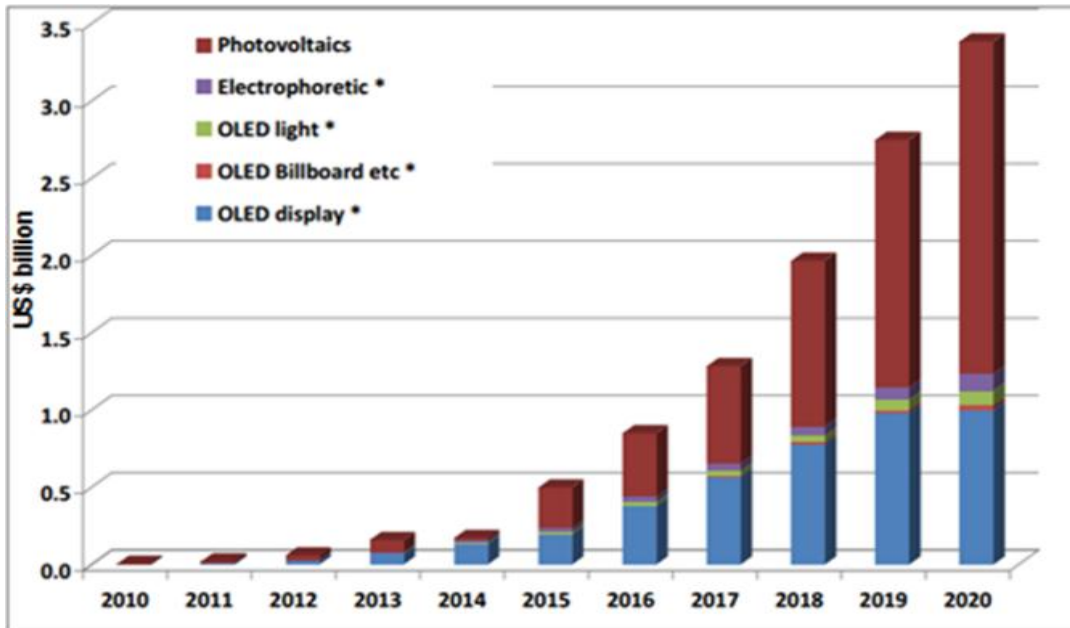


Figure I.4 : Étude de marché prévisionnelle du chiffre d'affaire des films transparents conducteurs de 2010 à 2020 [6].

I.3. Le Dioxyde d'Etain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un semi-conducteur très étudié pour ses propriétés physiques et chimiques. On le retrouve par exemple dans le développement de batteries, de cellules solaires, de supports catalytique, en photo catalyse, dans les matériaux conducteurs transparents ou utilisé comme détecteur de gaz. SnO₂ à l'avantage d'être un oxyde métallique parmi les plus stables thermiquement et chimiquement [12].

I.3.1. Propriétés de SnO₂

SnO₂ présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P⁴/mm [13]. La maille élémentaire a pour paramètres a = b = 0.475 nm et c = 0.318 nm et contient six atomes. Chaque ion étain Sn⁺⁴, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O⁻², tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁺⁴ situés aux sommets d'un triangle isocèle (voir la figure I.5).

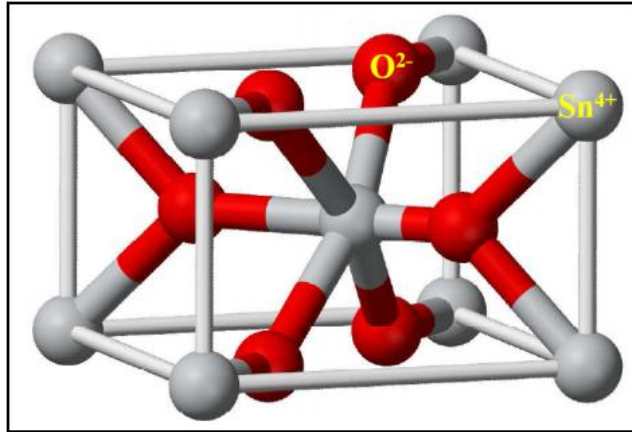


Figure I.5 : Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile) [13]

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de SnO₂, la plupart des auteurs trouve une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation et en (101). La cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration, et d'autres paramètres tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 350°C, les films déposés sont amorphes. Martel et al, notent que l'évolution de structure cristalline change en fonction des conditions de synthèse des films SnO₂. Alors que le dopage au fluor affecte légèrement la taille de grain [9].

I.3.1.1. Propriétés électriques

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

- ✚ Méthode de quatre pointes
- ✚ Méthode de deux pointes
- ✚ Effet hall.

SnO₂ est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite 3.6 eV [11]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de ce type. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être

céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{+4} . Ils deviennent alors Sn^{+2} et se comportent comme des donneurs d'électrons (voir la figure I-6) [14].

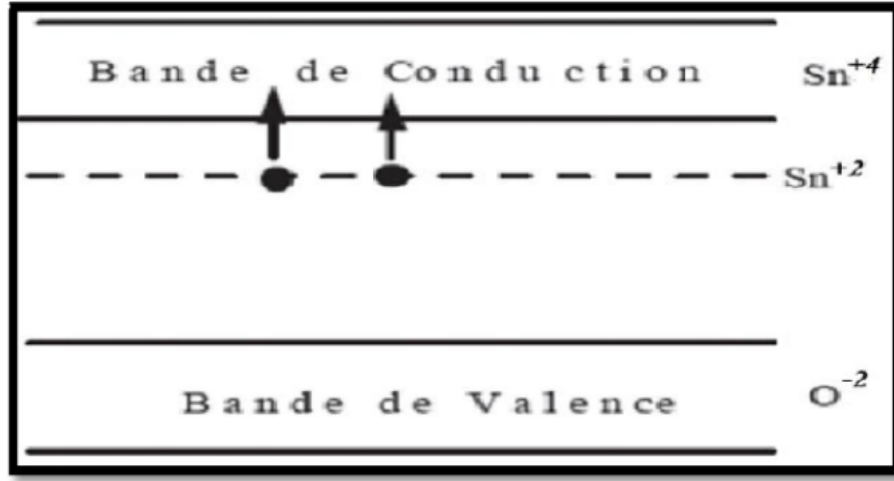


Figure I-6 : Diagramme énergétique du SnO_2 [14].

I.3.1.2. Propriétés optiques

Le SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, tant dis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme de visible [14].

Le SnO_2 non dopé est hautement transparent dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400nm et 800nm et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libre. La figure I-7 présente la transmission et la réflexion de SnO_2 dopé Fluor [14].

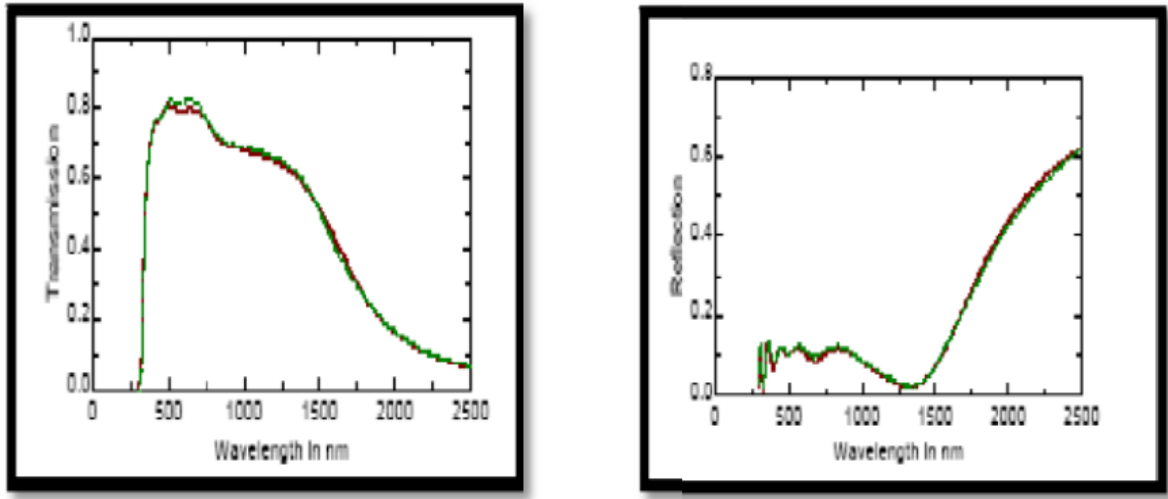


Figure I-7: transmission et réflexion d'un film SnO₂ dopé fluor [14].

Echantillon	Technique de dépôt	T(%)	E _g (eV)	ρ(×10 ⁻³ Ωcm)
SnO ₂ : Nb	Pulvérisation RF	80	7
SnO ₂ : F	Spray	> 85	4.08 - 4.55	0.8
SnO ₂ : In	Sol-gel	80	3.69 - 3.3.81	50
SnO ₂ : Mn	Evaporation Thermique	80	2.7 - 3.4	0.01
SnO ₂ : Sb	Pulvérisation RF	35 - 60	3.85 - 3.95	0.36-2.1

Tableau I.3 : Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO₂ suivant différents dopants [10].

I.3.2. Applications des couches minces de SnO₂

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à sa propriétés, et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications comme : cellules solaires, anode dans les batteries à base de lithium, transistors, électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats.

a. Piles au lithium

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983 [15], de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative).

Une batterie lithium-ion est un générateur permettant la conversion d'une énergie chimique résultant des réactions d'oxydo-réduction en énergie électrique. Constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles (voir la figure I-8). Lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Pendant la décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique transfère des électrons de la cathode vers l'anode via le circuit extérieur, tandis que les ions lithium (Li^+) vont s'intercaler dans le matériau constituant l'anode. Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire [15].

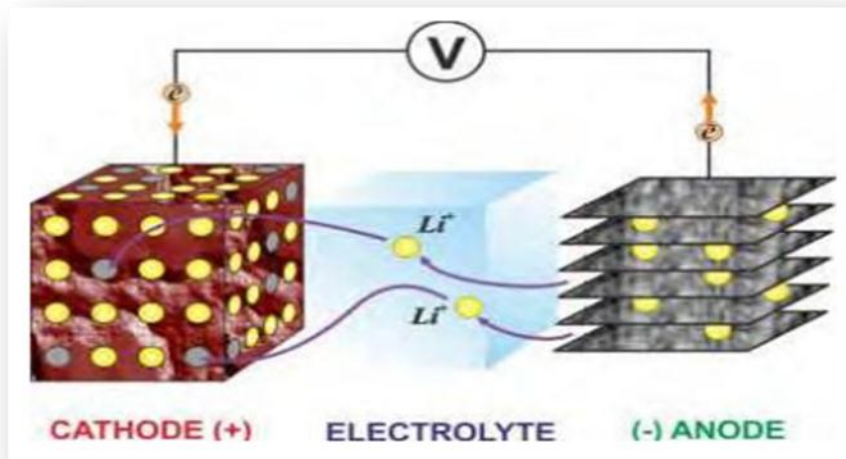


Figure I-8: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion [15].

Les matériaux constituant les électrodes jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Plusieurs chercheurs travaillent sur de nouveaux matériaux, afin

d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et pour avoir un temps de charge de la batterie plus court.

Les chercheurs ont travaillé sur l'association du lithium avec SnO_2 , sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO_2 , pour améliorer les performances de ces batteries en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative) [9].

b. Capteurs de gaz

SnO_2 est très utilisé comme matériau de base pour les capteurs de gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C).

Un capteur est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique, l'élément sensible et le transducteur sont confondus (voir la figure I-9) [15].

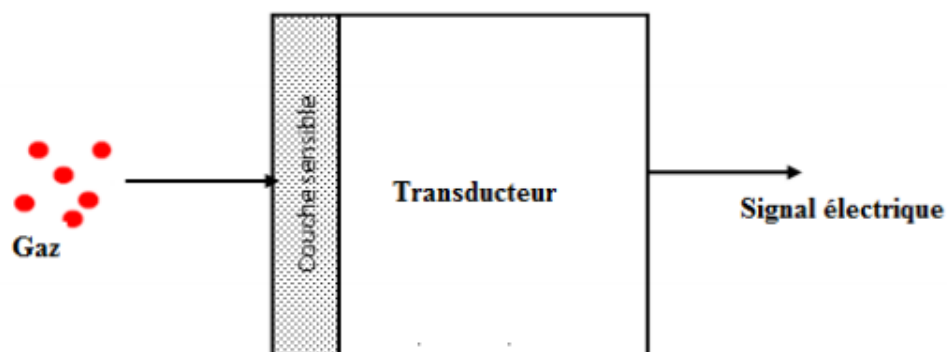


Figure I.9 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [15].

Les capteurs de gaz sont des composants destinés pour la détection et l'analyse dans différents domaines, on peut citer [15].

- ❖ La sécurité en milieu domestique : détection de fuite de CO
- ❖ L'hygiène en milieu domestique : contrôle d'odeurs
- ❖ La sécurité en milieu industriel : détection de solvants, risque d'explosion
- ❖ Le contrôle de la pollution atmosphérique en milieu urbain : détection de CO dans les parkings sous terrain et dans les tunnels.
- ❖ Les applications automobiles : contrôle de la qualité de l'air, capteur pour les pots d'échappements.

D'après la littérature, les chercheurs ont développé des capteurs à base de SnO₂ en couche mince pour des applications très variées en améliorant la sélectivité par l'ajout de dopants [9]

I.4. Les couches minces

Par définition, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm"(typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [16]. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possédent des propriétés très différentes. Par exemple, la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [16].

I.4.1. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés des films minces se font en trois étapes [8] :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, ce dernier étape passe souvent en trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

a. La nucléation

Les espèces pulvérisées d'un précurseur, au moment du contact avec le substrat, perdent leurs capacités de déplacement, elles peuvent s'y adsorber physiquement sur la surface du substrat. En premier lieu, ces espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, cela est dû à une diffusion de ces dernières jusqu'à ce qu'elles atteignent des sites favorables, où elles créent des amas (clusters). Plus tard, ces clusters s'associent entre eux pour créer des îlots qui se condensent les uns sur les autres en recouvrant toute la surface [17].

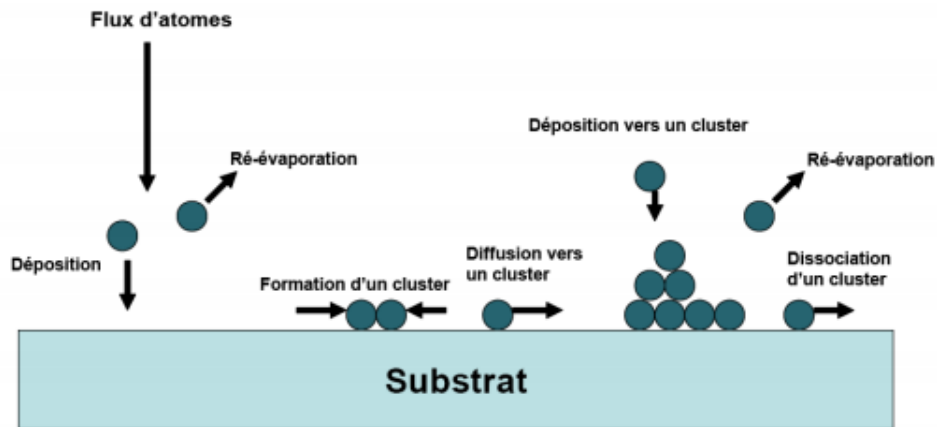


Figure I.10 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [15].

b. La coalescence

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

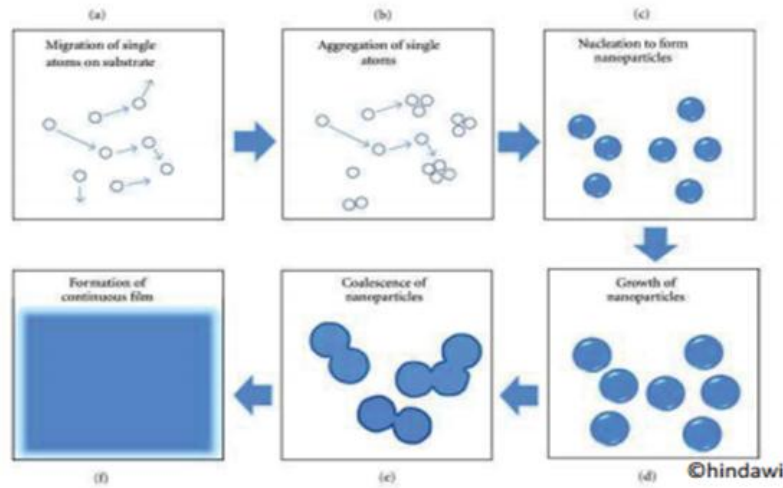


Figure I.11: Les étapes ultérieures de la croissance [18].

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I-11 représente la phase de la coalescence [8].

c. La croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant:

➤ **Croissance bidimensionnelle (2D) (appelée modèle de Frank-vander Merwe)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction atome-substrat est très élevée. Les atomes qui arrivent sur la surface du substrat s'agglomèrent entre eux et forment une couche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche. Alors, nous pouvons considérer la croissance comme un empilement des couches atomiques croît les unes après les autres comme illustré dans la figure I-12. a [17].

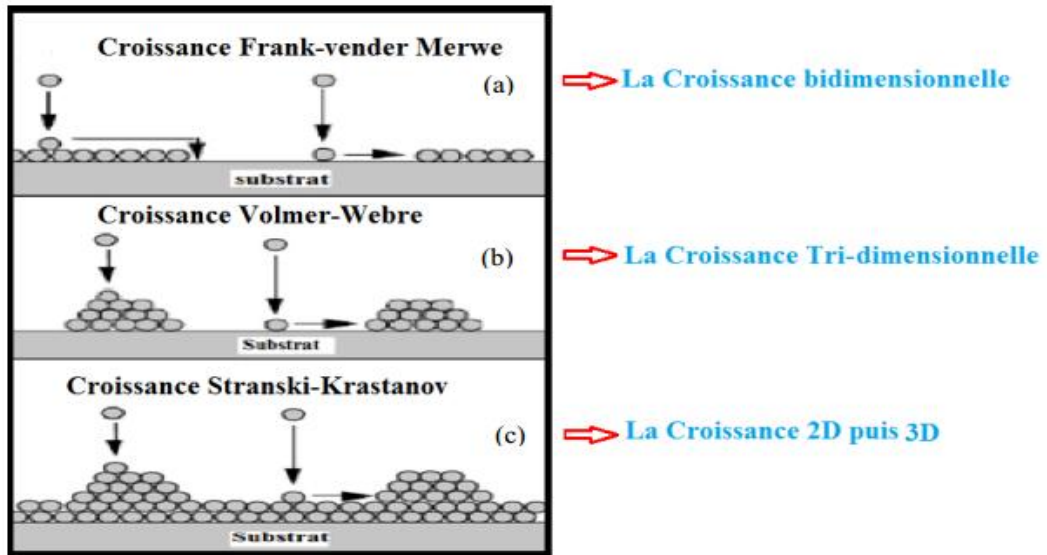


Figure I-12 : Modes de croissance de la couche mince [17].

➤ **Croissance tri-dimensionnelle (3D) (appelée modèle de Volmer-Weber)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes formant la couche déposée est plus forte qu'avec ceux du substrat. Cette fois, de petits germes forment des nucléons à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui entrent ensuite coalescence pour donner une couche mince continue en (3D) (voir la figure I.12. b) [17].

➤ **Croissance de Stranski-Krastanov**

C'est une croissance qui débute comme celle de croissance bidimensionnelle, mais après quelques couches atomiques, l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle comme indiqué dans la figure I.12. c [17].

I.4.2. Applications des couches minces

Le tableau I-4 montre quelques applications mise en œuvre pour l'utilisation des couches minces.

Domaine d'application	Exemples
Optique	Revetement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs
Chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Téchnologies semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences de matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
Electronique	Capaciteurs, résistances, capteurs, piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques
Décoration	Revetements pour horloge

Tableaux I.4 : Quelques applications de couche minces [18].

I.4.3. Techniques d'élaboration des couches minces

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces (voir la figure I-13): les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

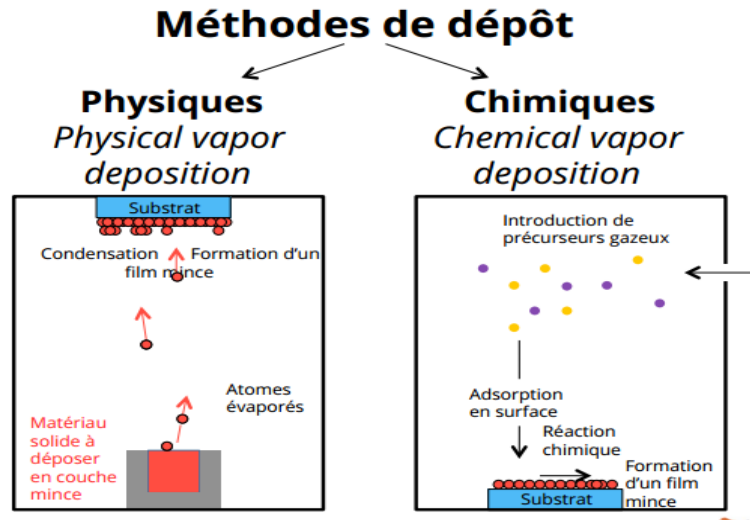


Figure I-13 : Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique [18].

- ✚ Pour les méthodes de dépôts physiques (voir la figure I-14) en phase vapeur PVD (PVD :Physical Vapor Deposition), si lorsque le matériau déposé est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce dépôt peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation).
- ✚ Pour les méthodes de dépôts chimiques (voir la figure I-14) en phase vapeur CVD (CVD :Chemical Vapor Déposition), si lorsque les procédés qui utilisent le matériau de base sous forme de gaz évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus tels que : l'épitaxie en couches atomiques (ALE : Atomic Layer Epitaxy), spray pyrolyse , sol-gel , spin-coating et dipcoating [16].

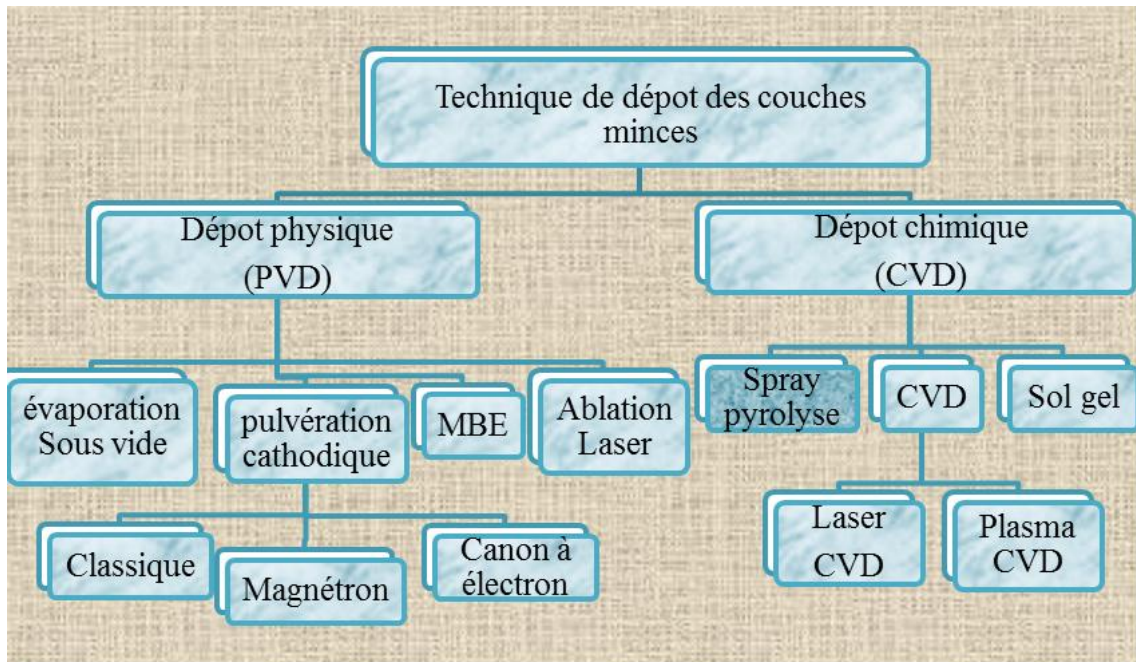


Figure I-14 : Différentes méthodes d'élaboration des films.

a) Sol gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

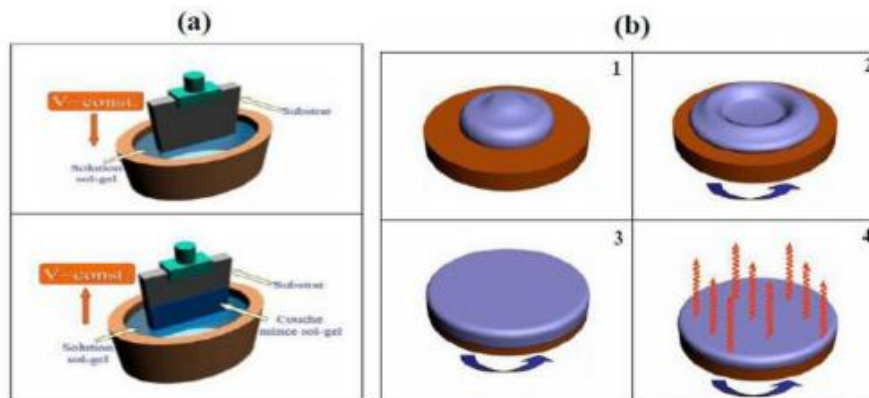


Figure I.15 : (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating [19].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating, ou trempé (voir la figure I-15) : moins utilisé, il 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 [19].

Caractéristiques

- Technique très vaible (matériaux, forme du substrat, épaisseur).
- Couches minces amorphes ou polycristallines.
- Technique faible cout.

1. Le dépôt par dip-coating

Quelle que soit la nature du substrat utilisé, les dépôts de sol chargé ont été réalisés grâce à un appareillage de la gamme Nima (voir la figure I-16). Ce dispositif est assisté par un ordinateur qui commande un moteur pilotant le déplacement des échantillons verticalement. Ainsi, les vitesses de descente et de montée des substrats et éventuellement, les temps d'immersion et de séchage intermédiaires des échantillons sont contrôlés. Par ailleurs, les dépôts ont été réalisés dans une enceinte close afin de limiter les problèmes d'évaporation incontrôlée qui pourrait avoir un effet sur la reproductibilité du séchage des dépôts [10].

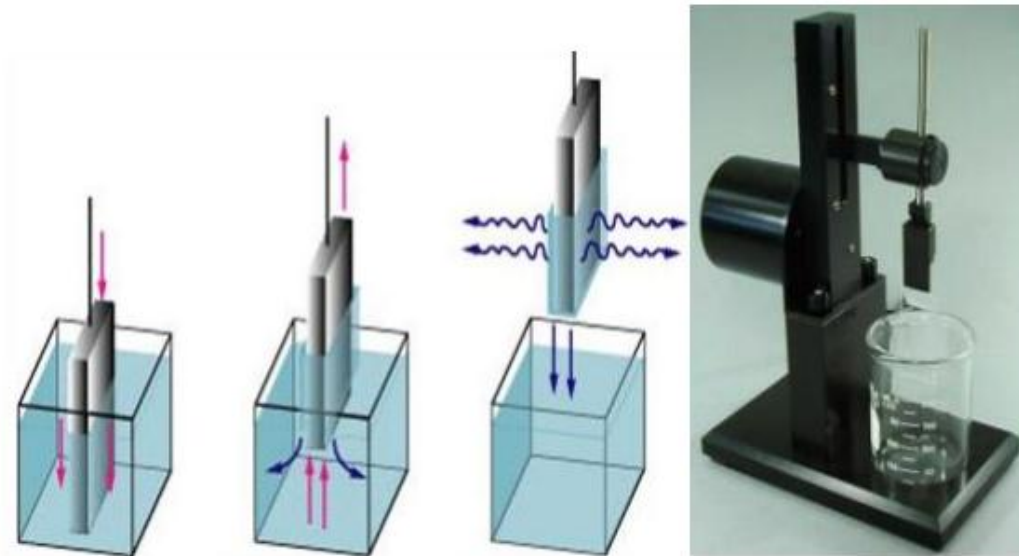


Figure I.16 : Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films [20].

1. Le dépôt par centrifugation ou spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat pendant ou avant qu'il soit soumis à une rotation très rapide (voir la figure I-17). Cette technique est également utilisée à l'échelle industrielle pour des matériaux optiques. La force centrifuge permet ensuite d'étaler la goutte afin qu'elle recouvre totalement le substrat et que le surplus en soit éjecté. On peut ici contrôler l'épaisseur de dépôt en maîtrisant la vitesse de rotation du spincoater ainsi que la viscosité par la concentration de la solution [20].

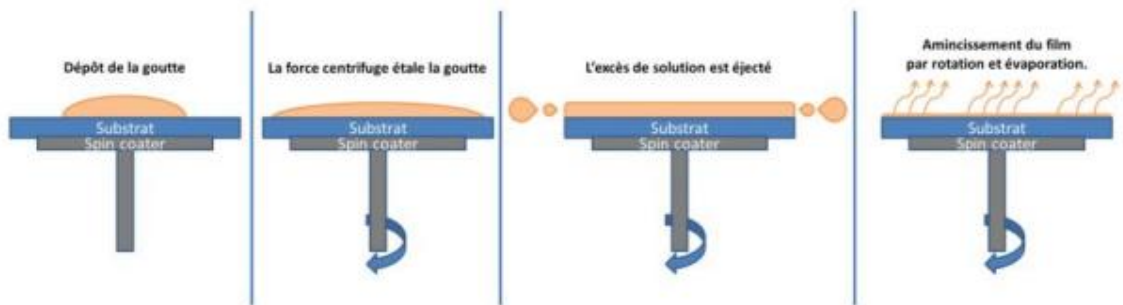


Figure I-17 : Principe du spin-coating [20].

b) Electrodeposition (Galvanoplastie)

L'électrodeposition est une technique électrolytique servant à la reproduction d'objets en utilisant un moule relié au pôle négatif d'une pile et qui se recouvre alors d'une couche de métal comme illustré dans la figure I-18.

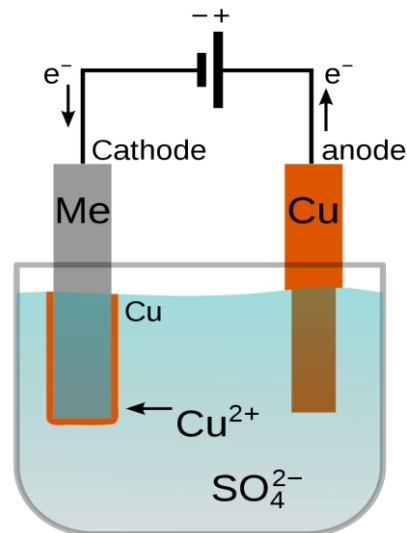


Figure I.18 : Principe d'électrodeposition.

Principe

Un courant électrique est établi, à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer, entre une électrode métallique et le substrat. Le dépôt métallique résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche métallique adéquate (appelée « seed layer ») est présente à la surface du substrat. Le dépôt va seulement s'effectuer sur les parties du substrat recouvertes de cette couche métallique initiale. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques μm à plusieurs centaines de μm .

La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée), etc.

Le dépôt s'effectue généralement dans un moule de résine (préalablement réalisé sur le substrat par photolithographie) d'épaisseur supérieure à l'épaisseur de métal souhaitée. Cette résine qui sert de « guide » lors du dépôt est ensuite dissoute au moyen de solutions adaptées à l'enlèvement des résines

Caractéristique

- Utilisé surtout pour le dépôt de métaux purs (Cu, Ag, Cr, ...).
- Substrat doit être conducteur métallique.
- Très variable concernant l'épaisseur, la forme du substrat, et l'échelle de production .
- Couches minces amorphes.
- Technique de faible coût et très efficace [8]

c) Ablation laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I-19 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [21].

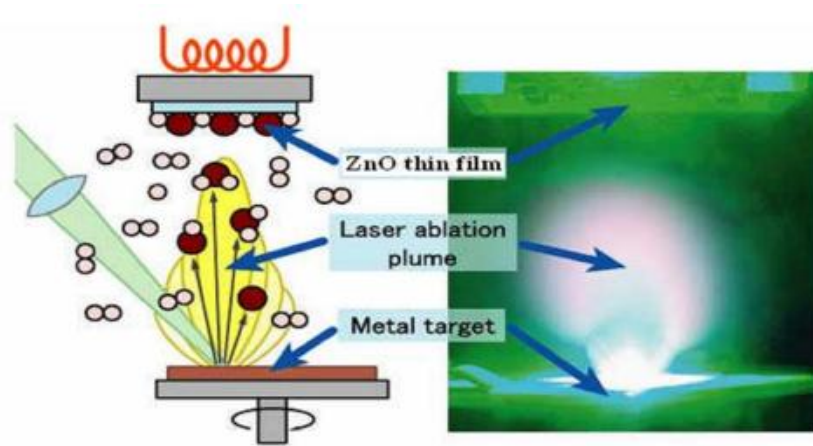


Figure I.19 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser [21].

d)Pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions (généralement d'argon), d'énergie suffisante afin de lui arracher ses atomes. Les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en mode continu ou en mode radiofréquence (RF) comme indiqué dans la figure I-20.. Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions: pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger. Les éléments de la cible, ainsi arrachés, vont être déposés sur le substrat. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de l'ordre de 10^{-6} torrs. De l'argon est ensuite injecté pour créer le plasma, dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on produit une certaine quantité de gaz réactif avec l'argon, par exemple de l'oxygène (O_2) ou de l'azote (N_2). Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolant). Il est également possible d'améliorer le rendement de pulvérisation et de dépôt par l'utilisation d'un champ magnétique (procédé magnétron). Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel puisqu'ils permettent la réalisation des

films minces de grandes surfaces. C'est actuellement la méthode de dépôt la plus couramment utilisée dans le milieu industriel pour le dépôt de métaux [21].

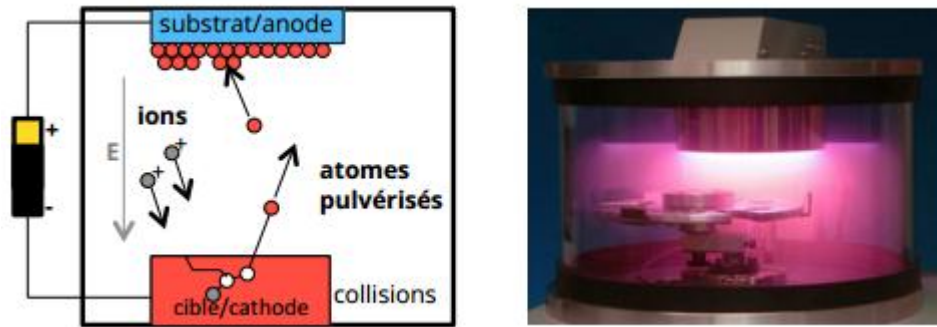


Figure I.20 : Schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique [22].

e) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. Les méthodes CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide et le déposer sur un substrat (voir la figure I-21). Pour activer cette réaction, il faut un apport énergétique. C'est pourquoi il existe plusieurs types de CVD où l'apport énergétique se fait de différentes façons.

- ✚ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- ✚ Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE).
- ✚ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

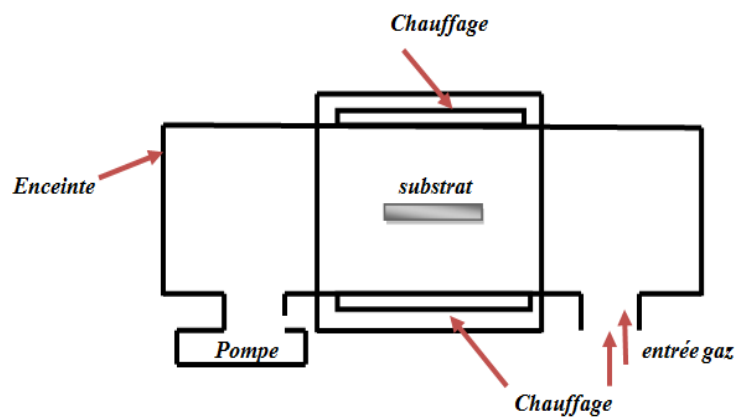


Figure I.21 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant, en plus, une excellente adhérence [23].

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et de nécessiter une température de réaction souvent élevée [23].

f) Pyrolyse par Spray

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique (voir la figure I-22). Elle est très simple à réaliser et relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons.

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer des couches minces ou épaisses, couches denses, poreuses, multicouches et même pour produire une poudre. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse est une méthode très simple n'exigeant pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. De plus, cette technique polyvalente peut être également utilisée pour la préparation des films multicouches.

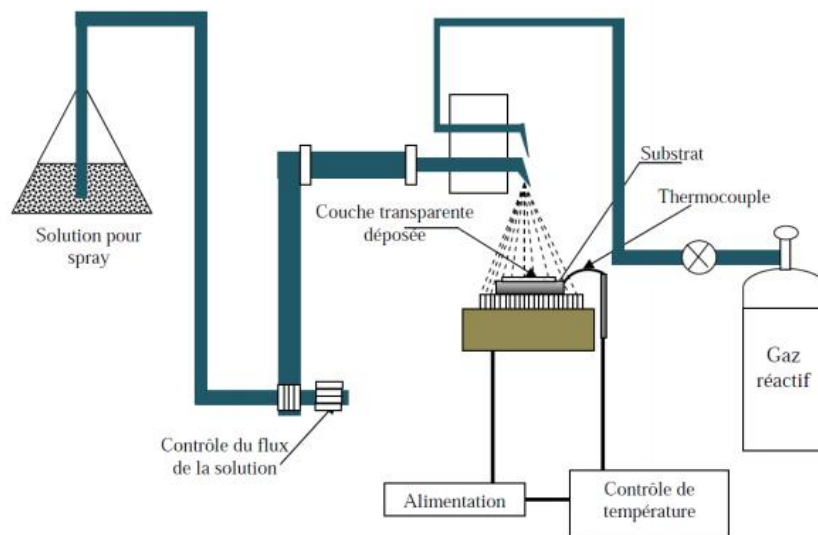


Figure I.22 : Dispositif du technique spray pyrolyse [7].

Autrement dit, nous allons utiliser cette méthode pour élaborer des couches minces à base de SnO₂ dopées au Cuivre déposées sur des substrats de verre ordinaire.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé dans un premier temps, une étude sur les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) en donnant leurs propriétés physiques et leurs domaines d'utilisation. Dans un second temps, nous avons aussi rappelé les propriétés générales (optiques et électriques) du dioxyde d'étain (SnO₂) qui est l'objet de notre étude et nous avons révélé les différentes méthodes de dépôt (physiques et chimiques) pour élaborer des couches minces, notamment le procédé de spray pyrolyse qui est la méthode utilisée dans ce travail.

*Chapitre II. Techniques
Expérimentales :Elaboration
et Caractérisation*

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisations utilisées pour réaliser cette étude. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des films d'oxyde d'étain (SnO_2) pur et dopés en Cuivre (Cu) pour différentes pourcentages (1%, 2%, 3% et 4%) déposés par la technique de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie, nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisations mis en œuvre, à savoir, les spectres de diffraction des rayons X (DRX), UV-visible et les quatre pointes, ces derniers pour connues les propriétés générales de nos films élaborés tel que les propriétés structurales, optiques et électriques.

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 pour étudier l'effet de dopage par Cu, nous avons préparé quatre solutions toujours avec le même volume (20 ml) pour les différentes concentrations de Cuivre entre 1% et 4% avec un pas de 1%. Pour la source de Cuivre (Cu) nous avons utilisé $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude pour élaborer ces couches minces de SnO_2 pur et dopés en Cu sont présentées sur le tableau (II.1) :

Solutions le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0.1 mol/litre)	Dopage, (%)	Temps de dépôt, (min)	Distance bec-substrat, (cm)	Température de substrat, ($^{\circ}\text{C}$)
Source du dopant ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0	7	16	400
	1	7	16	400
	2	7	16	400
	3	7	16	400
	4	7	16	400

Tableau II.1: Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 non dopée et dopées en Cuivre (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).

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 de 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, donc 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). Dans notre travail nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire comme support dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de SnO_2 pur et dopées en Cu propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurelles, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats utilisé dans cette étude est comme suit :

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

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

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

II.4. Technique de spray pyrolyse

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots (figure II.1) : "**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. "**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

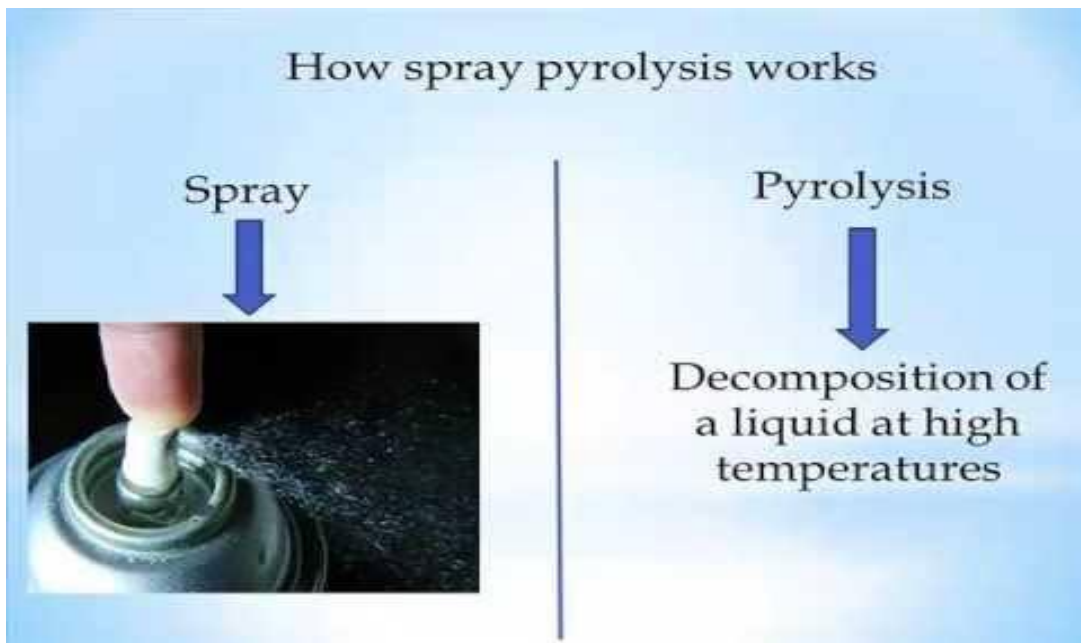


Figure II.1 : Image du spray pyrolyse.

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [17].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant

s'évapore et l'autre élément réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition). Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale, comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr. Généralement l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt.

Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer [17] :

- ❖ Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- ❖ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ❖ Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- ❖ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ❖ Très faible consommation d'énergie.
- ❖ Équipement très simple, peu coûteux et rentable.
- ❖ La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.

Cette technique suit quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la différence principale provient de la génération de l'aérosol (un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux). La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être divisée en trois étapes principales :

- Génération de l'aérosol : Des gouttelettes plus fines sont générées par l'atomiseur à la sortie du bec.
- Transport de l'aérosol : le transport des espèces pulvérisée ver le substrat.
- Un système typique du spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température (voir la figure II.2).

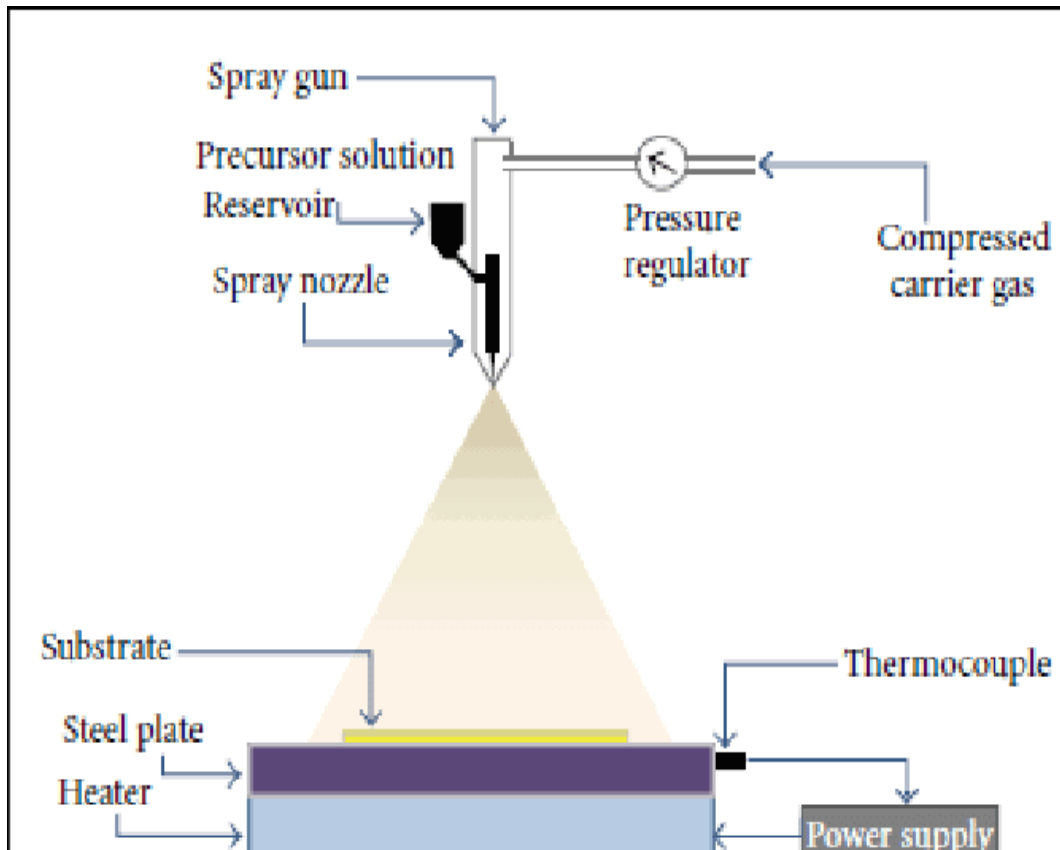


Figure II.2 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse[17].

II.4.1. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur (nozzle ou bec), sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être – préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torrs. La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

- 1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- 2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat [17].

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

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale utilisé dans ce travail pour réaliser des dépôts à base de SnO₂ pur et dopés en Cuivre.

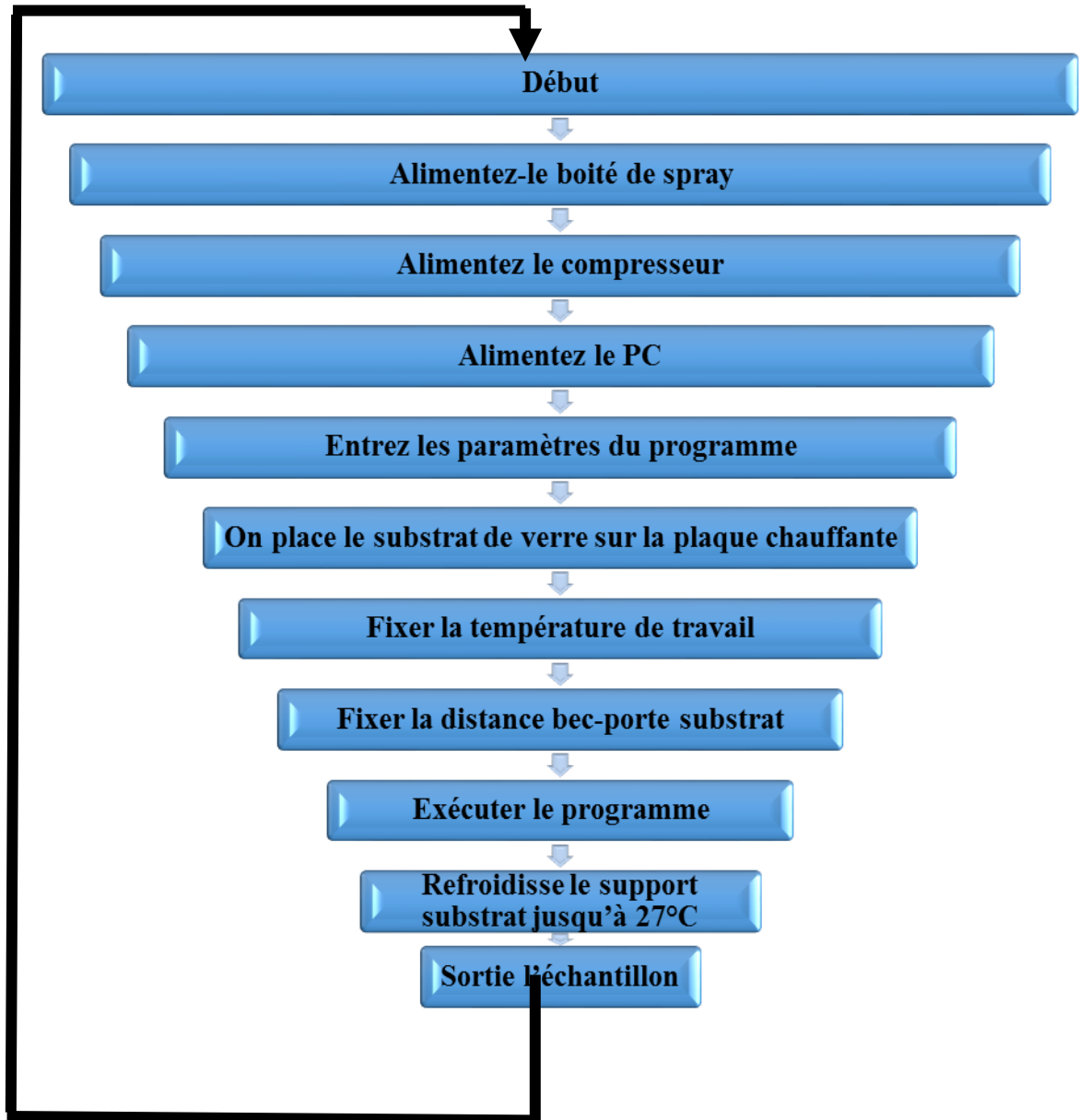


Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.5. Techniques de caractérisation

Dans le cadre d'étudier les propriétés structurales, optiques et électrique de nos films, nous avons employé des différentes instruments de caractérisation :

Partie A - Caractérisation structural

II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des cristallites. L'appareil de rayons X de type Philips X'Pert-PRO model PW3040 utilisé dans ce travail est illustré à la figure II.4 :



Figure II.4: Image de l'appareil de rayons X de type Philips X'Pert-PRO model PW3040.

La diffractométrie de rayons X est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance interplanaire (d). Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence (θ), il y a diffraction du faisceau [24].

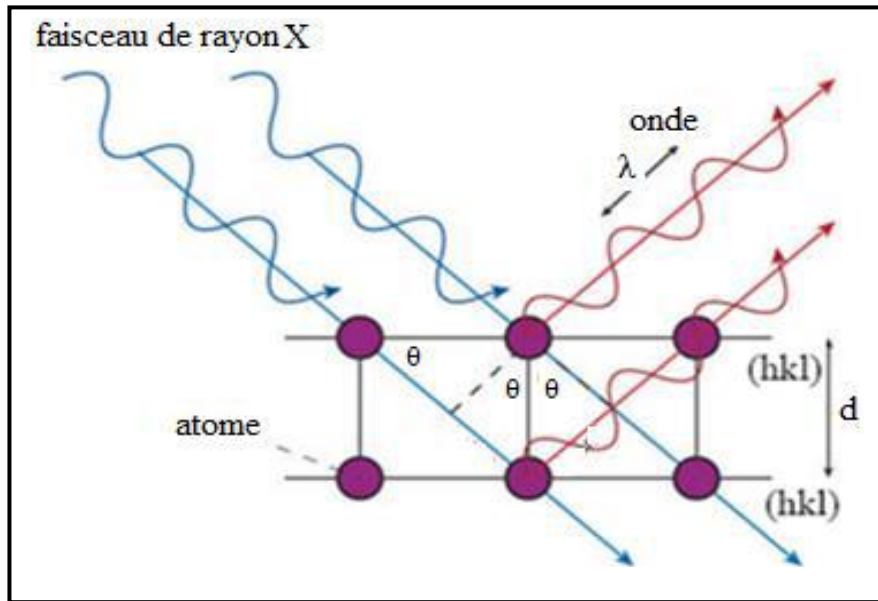


Figure II.5: Montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [24].

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espace entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence [24].

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

Où :

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

θ : l'angle de diffraction (angle de Bragg).

n : étant un entier (ordre de diffraction) dans la famille des plans parallèles (hkl).

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X diffractée.

L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (ASTM : American Society for Testing Materials).

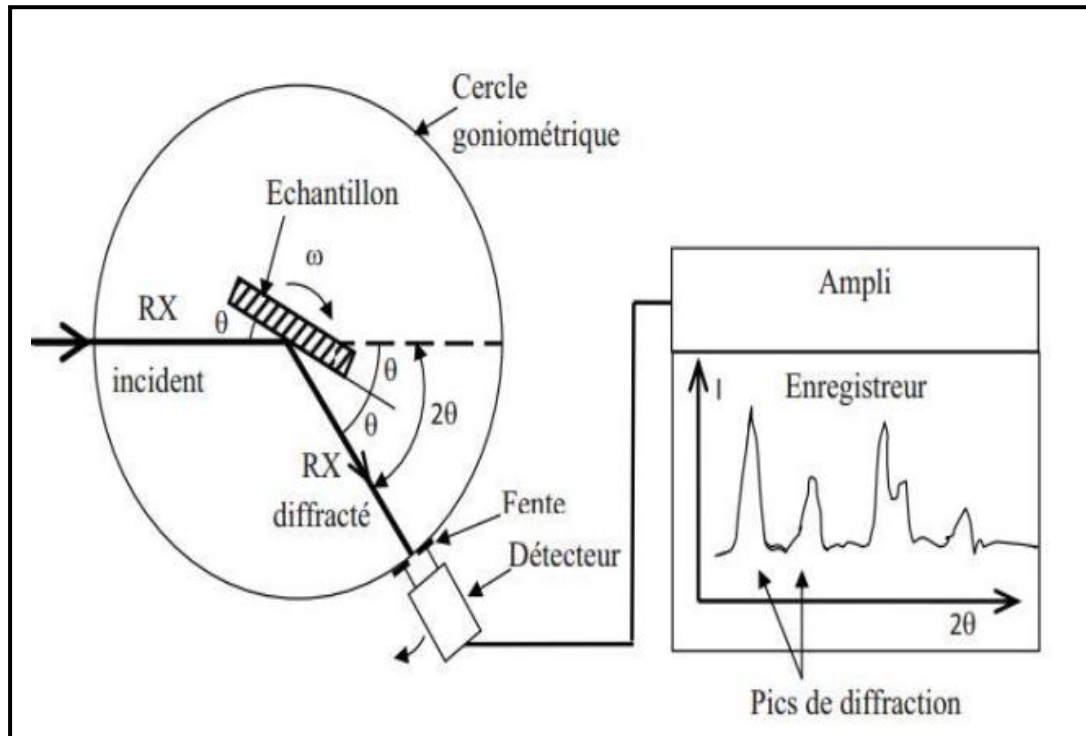


Figure II.6: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [28].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sûres :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

II.5.1.1. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de nos films, et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses, et en se basant sur la formule de Scherrer [25]:

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

Où :

D: Taille des grains (nm).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : Angle de diffraction.

β : Largeur à mi - hauteur (radian).

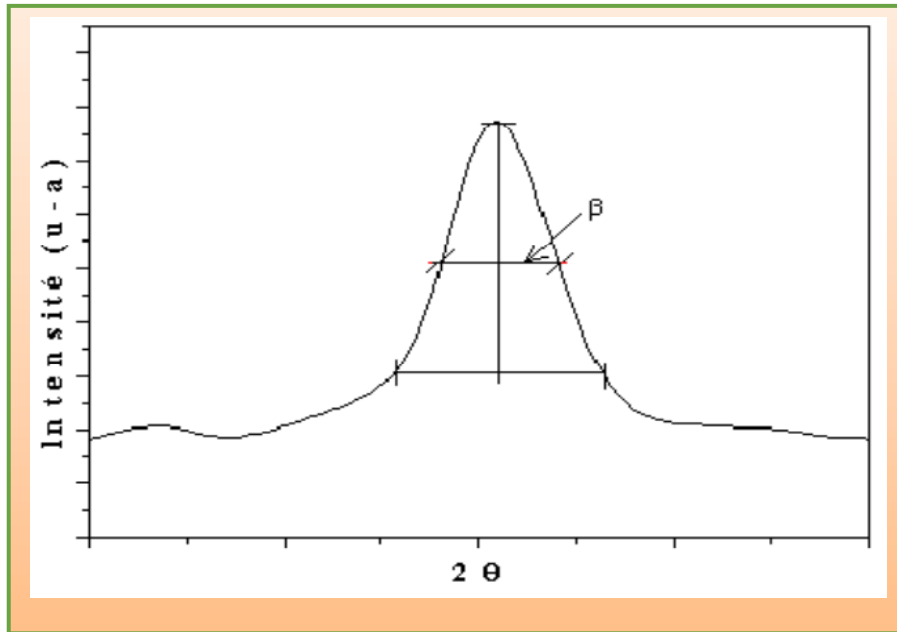


Figure II.7: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire d d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon, comme par exemple dans le cas de la maille cubique du SnO_2 dont l'expression est donnée sous la forme suivante [25]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Partie B - Caractérisation optique

II.5.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible (voir la figure II.8). Un monochromateur mobile permet de sélectionner une longueur d'onde unique et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

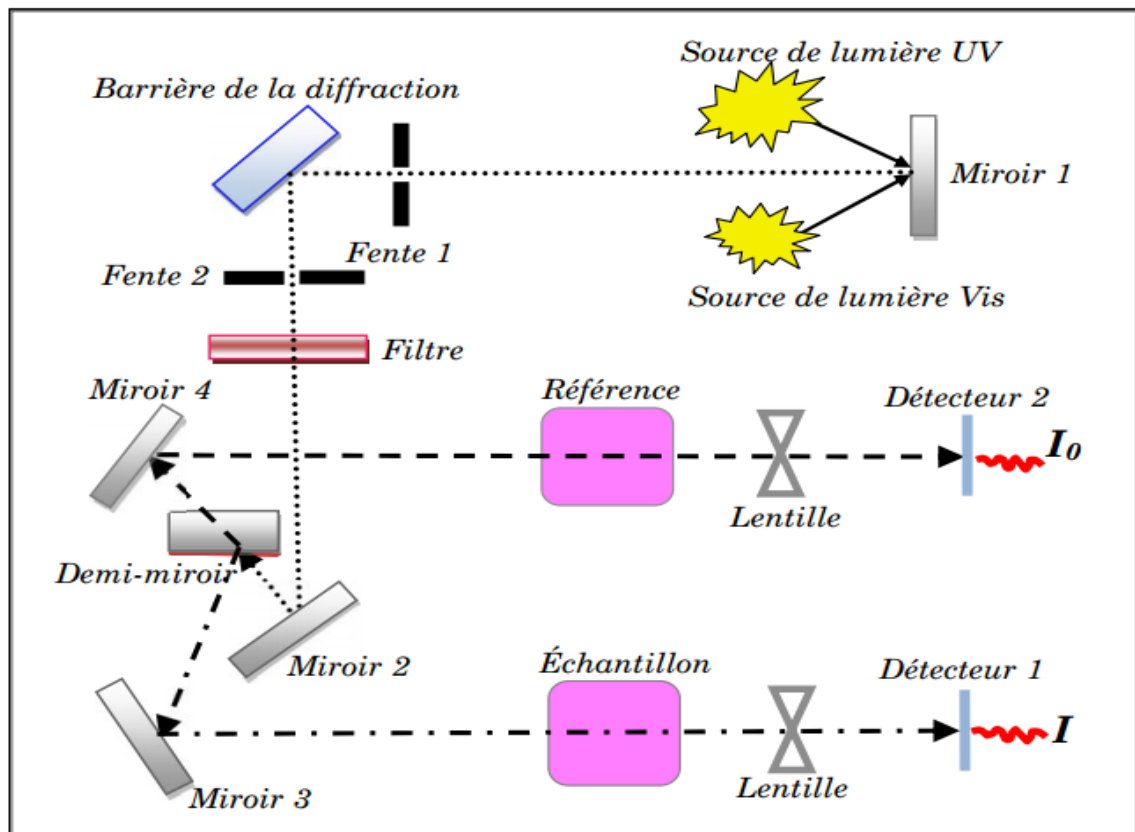


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux [29] .

Les courbes expérimentales de transmission obtenus dans ce travail sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHUMAZU (UV 3101-PC) à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 800 nm (voir la figure II.9). Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC. La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer l'évolution de la transmittance (T) ou l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde [24].

Avec :

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \dots\dots\dots(II.5)$$

Où :

I_0 : est l'intensité lumineuse incidente.

I : est l'intensité mesurée après la traversée du film.

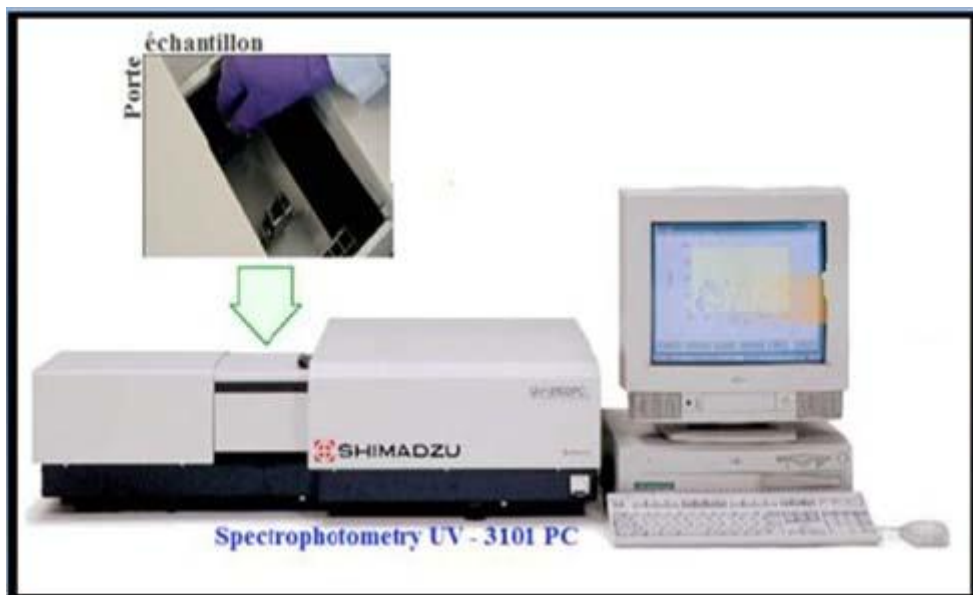


Figure II.9: Image de l'appareil de spectrophotomètre UV-Visible de type SHUMAZU (UV 3101-PC).

II.5.3. Traitement du spectre de transmission

La transmittance d'un matériau est la fraction du flux lumineux qui le traversant. Elle est également nommée facteur de transmission mais aussi transparence comme indiqué dans la figure (II.10). En notant I_0 l'intensité incidente et I l'intensité transmise, alors la transmittance vaut : $T = \frac{I}{I_0}$ exprimée en (%).

À partir des spectres de la transmittance nous avons déterminé le coefficient d'absorption et le gap optique.

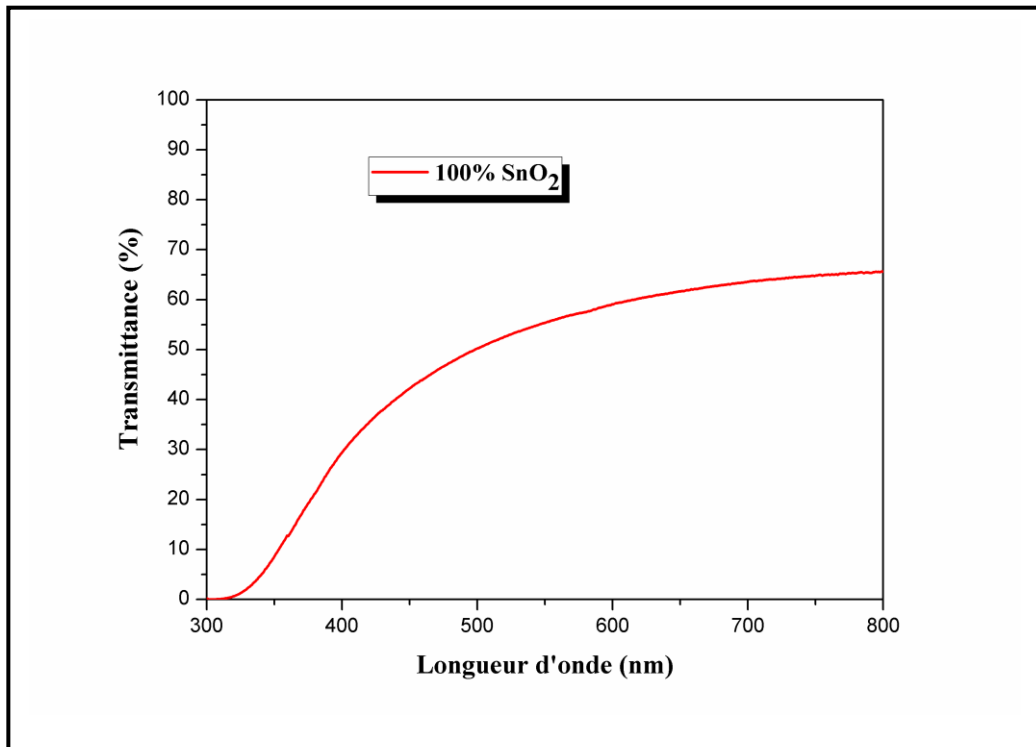


Figure II.10: Spectre typique de transmittance d'un film SnO₂ pur en fonction de la longueur d'onde.

II. 5.3.1. Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption α à partir de la transmittance T (%) en utilisant la loi de Beer-Lambert [26].

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \dots\dots\dots(\text{II. 6})$$

Avec :

I : l'intensité lumineuse transmise.

α : le coefficient d'absorption.

d : l'épaisseur de la couche.

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) ; k = \frac{\delta\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(\text{II. 7})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à tous les interfaces ; air/couche, air/substrat [26].

L'épaisseur de la couche mince est déterminée par l'expression suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots(\text{II. 8})$$

Avec : n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (voir la figure II.11).

Pour traiter les spectres de transmission, nous nous basons sur les équations obtenues par Swanepoel [27]. L'expression de la transmittance de la couche est donnée par la formule :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \dots\dots\dots(\text{II. 9})$$

Avec :

$$A = 16n^2s \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad \text{et} \quad x = e^{-\alpha d}$$

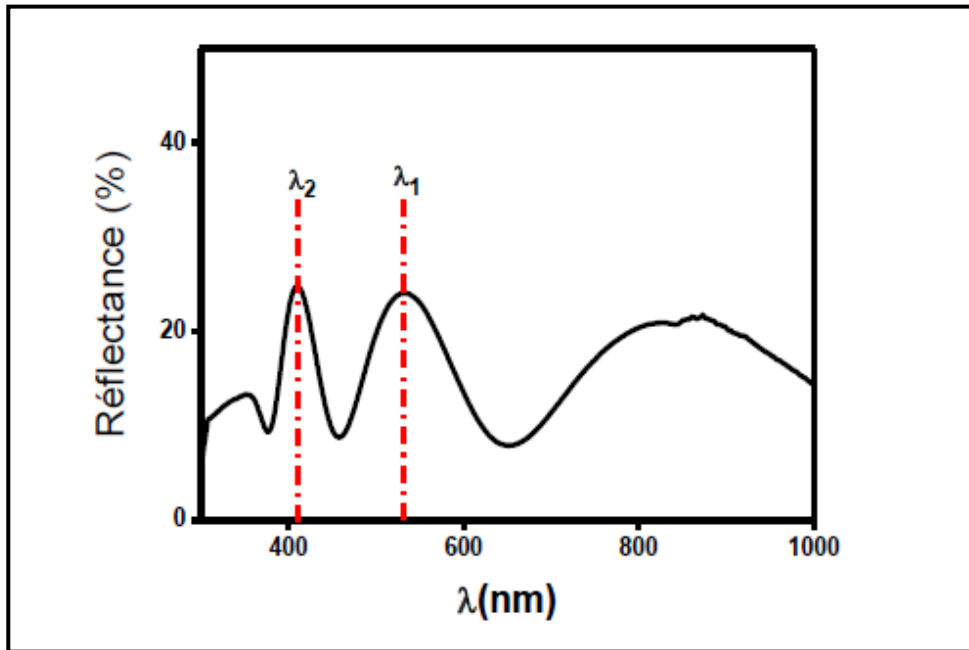


Figure II.11 : Spectre de réflexion optique d'une couche d'oxyde de zinc dopé avec Al déposée sur un substrat de verre [27].

II. 5.3.2. Gap optique

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc [25]. E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante :

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

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

E_g [eV] : est le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie photonique en eV.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$; sachant que :

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

On obtient la valeur de E_g si l'on extrapole $(\alpha \cdot h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c.à.d. $(\alpha \cdot h\nu)^2=0$) [29].

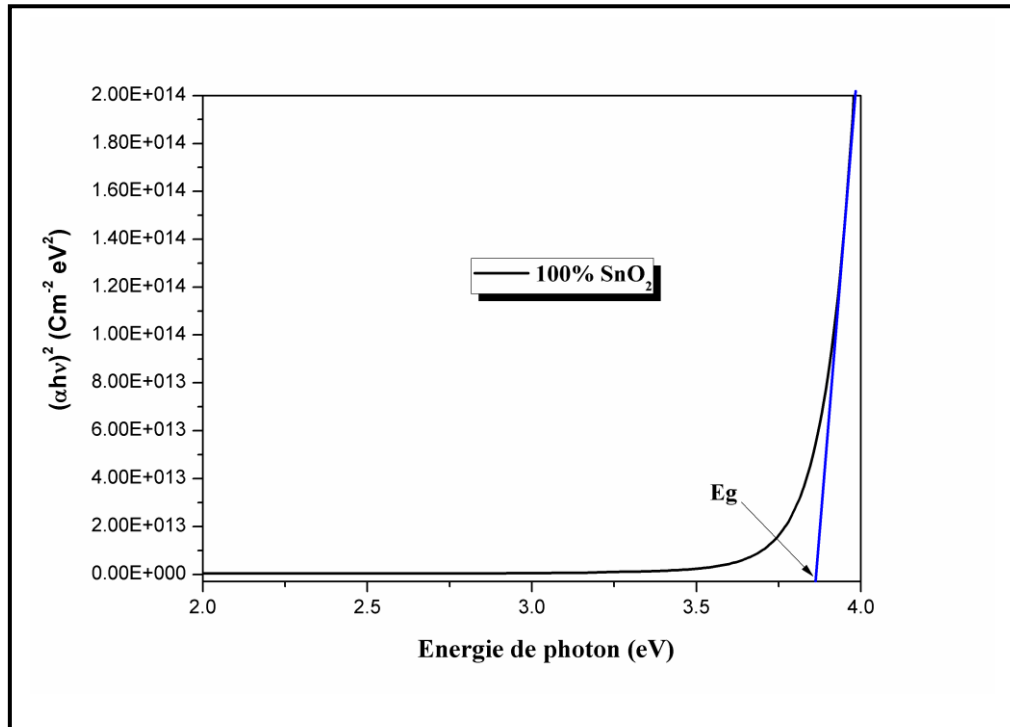


Figure II.12 : Détermination du gap à partir de la variation de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

II. 5.3.3. Energie d'Urbach (désordre)

Un autre paramètre important permettant de caractériser le désordre d'un matériau est l'énergie d'Urbach E_U . Il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. Bougrine et al. [27] ont interprété l'énergie d'Urbach E_U comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite (voir la figure II.13).

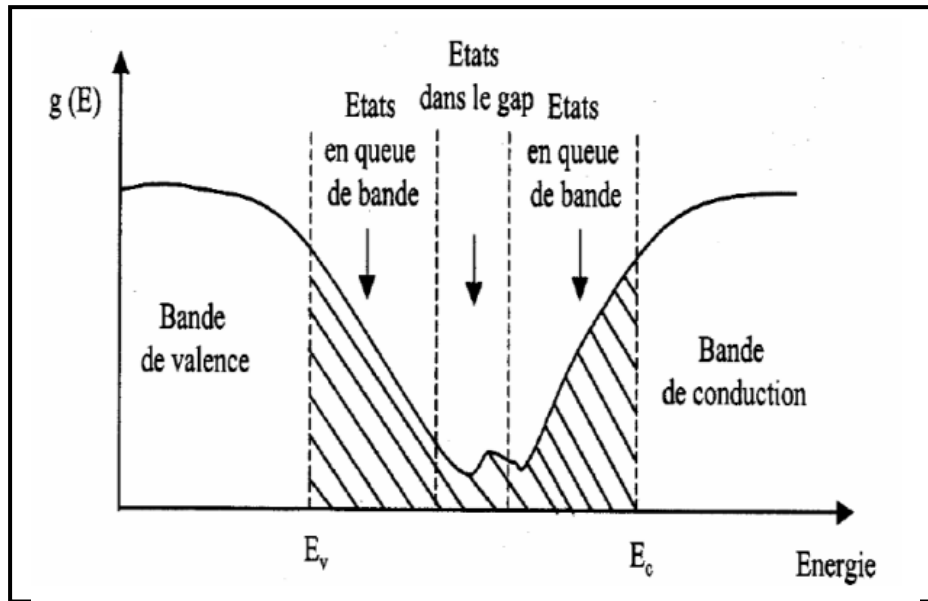


Figure II.13: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [28]

Dans les couches minces, les atomes du réseau ne sont pas dans une position idéale, il apparaît ce qu'on appelle des « désordres ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans les réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction et des états étendus se trouvent pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v à partir de la relation suivante [27].

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_{00}}} \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

Et en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la valeur d' E_{00}

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln \alpha = f(h\nu)$ comme le montre la figure II.14.

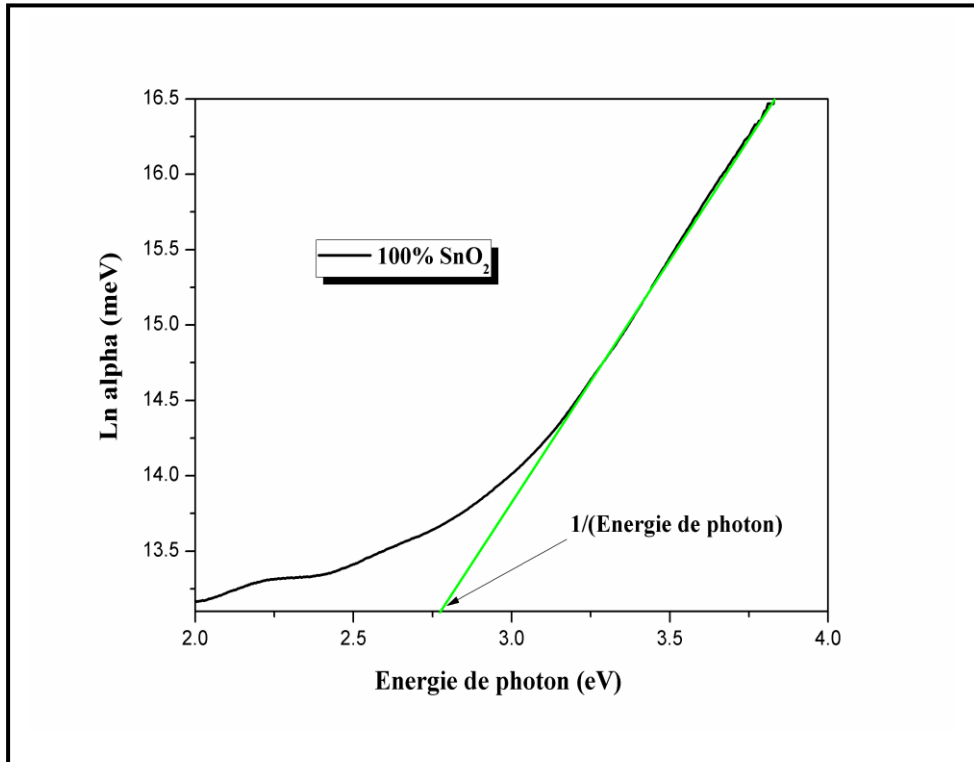


Figure II.14 : Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $Ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.

Partie C - Caractérisation électrique

II.5.4. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif quatre pointes (voir la figure II.14). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes A et D, tandis que la tension est mesurée entre les pointes B et C. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [28] :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots(II.18)$$

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

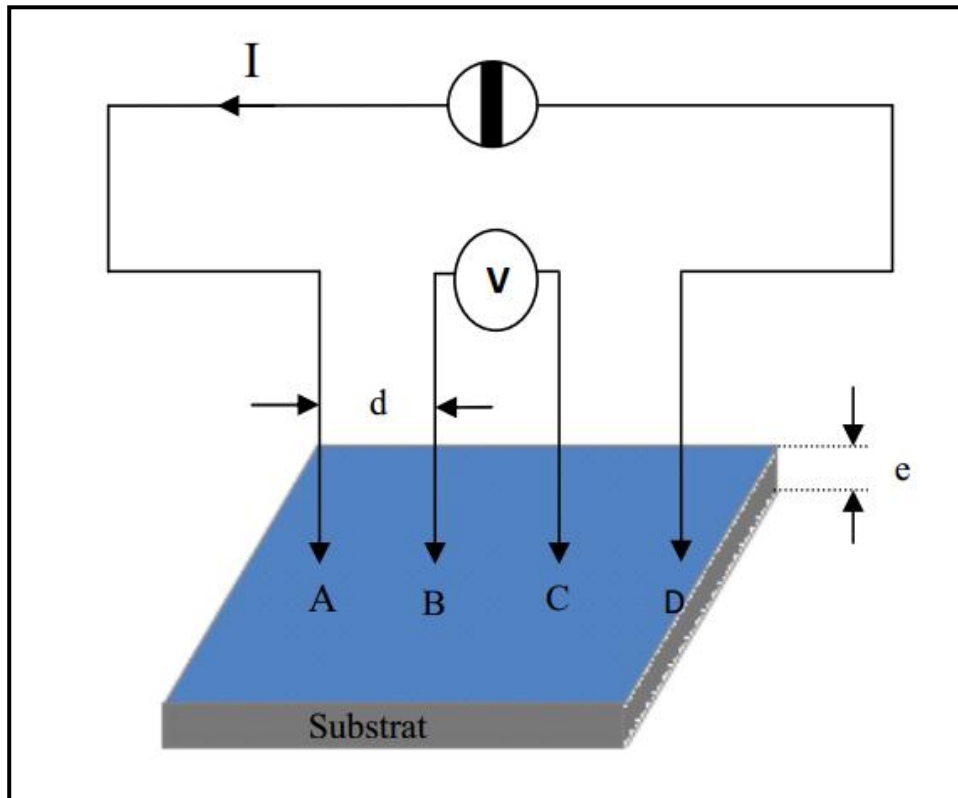


Figure II.14 : Mesures par la technique des quatre pointes.

Le rapport caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en Ω . A un coefficient k prêt, R est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient k vaut $(\ln 2/\pi)$. D'après la relation (II.18), nous avons la formule (II.19) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur d de la couche mince :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \cdot d = R_S * d \quad \dots\dots\dots(II.19)$$

II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la méthode spray pyrolyse utilisé pour déposer des couches minces à base de SnO₂ non dopée et dopés en Cuivre pour différentes taux de pourcentages (1%, 2%, 3% et 4%), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre ordinaire et les conditions expérimentales utilisés dans ce travail. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette étude.

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 Cuivre sur des films d'oxyde d'étain non dopé et déposés par la technique spray pyrolyse. L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de cinq valeurs croissantes de Cuivre en masse dans la solution, à savoir : 1%, 2%, 3% et 4%. 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 = 7 min, Molarité = 0.1 mol/litre le solvant de SnCl₂ 2H₂O 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 SnO₂ en fonction de dopage en Cuivre (0%, 1%, 2%, 3% et 4%) sont présentées dans la figure III.1, elles variées de 307 nm à 399 nm.

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
SnO ₂ pur	323	46.14
SnO ₂ dopé Cu 1%	307	43.85
SnO ₂ dopé Cu 2%	311	44.42
SnO ₂ dopé Cu 3%	327	46.71
SnO ₂ dopé Cu 4%	399	57

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des films SnO₂ non dopé et dopé Cu pour différents concentrations 1%, 2%, 3% et 4%.

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

$$V_d = \frac{d}{t} \dots\dots\dots(III.1)$$

Où **d**: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Sur la figure III.1 nous avons rapporté la variation de la vitesse de croissance des films SnO₂ non dopé et dopé Cu pour différents concentrations 0%, 1%, 2%, 3% et 4%.

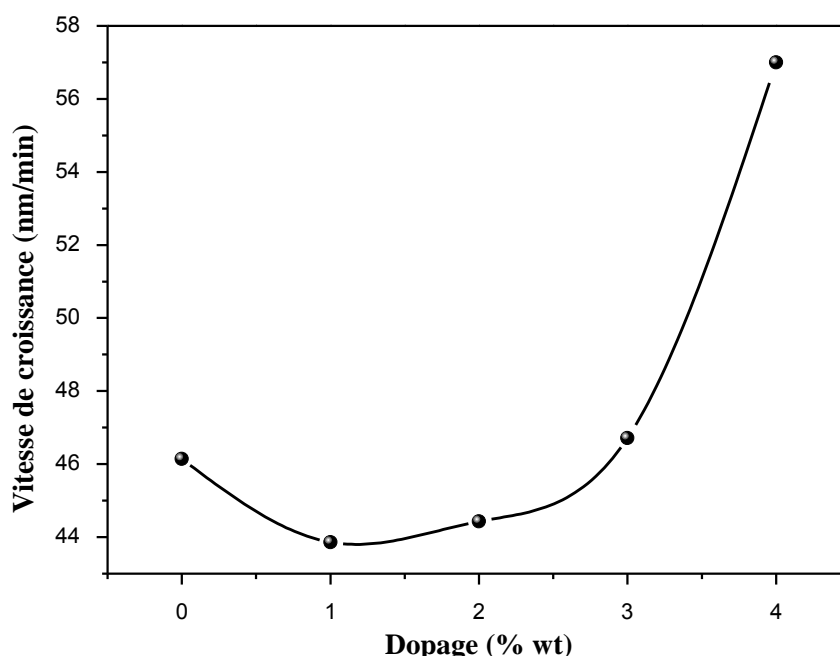


Figure III.1 : Evolutions de la vitesse de croissance des films SnO₂ non dopé et dopé Cu pour différents concentrations 0%, 1%, 2%, 3% et 4%.

On constate d'après la figure III.1 une diminution de la vitesse de croissance jusqu'à le dopage 1%Cu, d'une part. D'autre part, on remarque aussi une augmentation de cette vitesse de croissance au-delà de 1%Cu jusqu'à 4%Cu.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Les propriétés structurales de film a été obtenue par diffraction de rayons X. Comme nous l'avons signalé avant, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans les couches minces synthétisées en l'état.

Les spectres de diffraction des rayons X de cinq films de SnO₂ pur et de SnO₂ dopés Cuivre (1%, 2%, 3% et 4%) sont reportés dans la figure III.2.

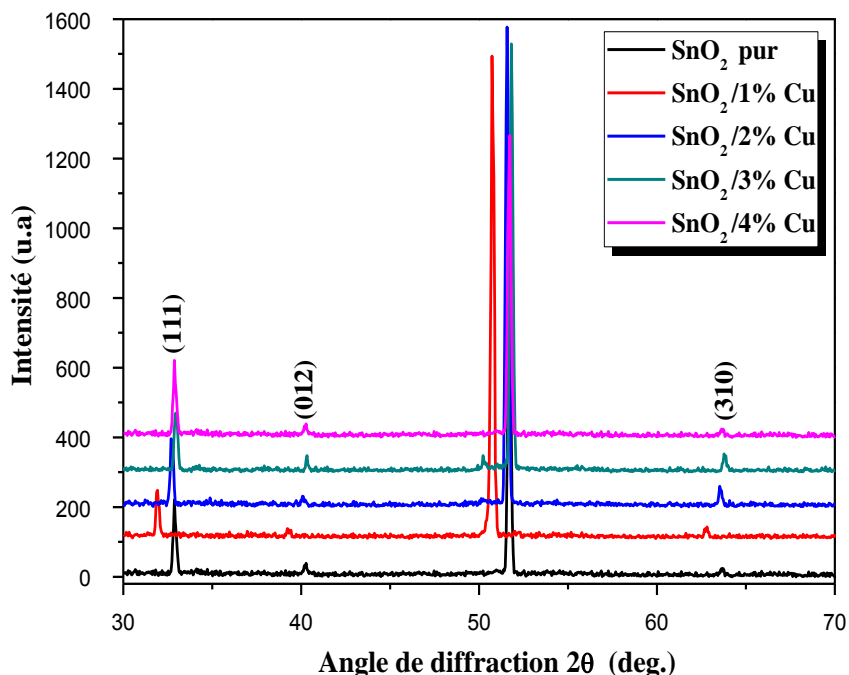


Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des films SnO₂ pour différents taux de dopage de Cuivre (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).

D'après la figure III.2 on observe la présence de plusieurs pics dans les spectres de diffraction des rayons X pour les couches minces de SnO₂ pur et dopées Cu (1%, 2%, 3% et 4%), à $2\theta = 32.85^\circ$, 40.26° et $2\theta = 63.6^\circ$ correspondent respectivement aux plans (111), (012), et (310). Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 50-1429), les couches élaborées sont polycristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (111) situé autour de l'angle 32.85° pour tous les films déposés [4]. De plus, on constate aussi une augmentation dans l'intensité de l'orientation préférentielle (111) en fonction de dopage 2%Cu, 3%Cu et 4%Cu. Le même résultat a été trouvé par Guermat et al. [5] en étudiant des films de SnO₂ dopés Fluor déposés par la technique spray pyrolyse. D'après Daranféd et al. [4], cette croissance dans l'intensité de l'orientation préférentiel (111) est interprété par l'amélioration de la cristallinité des films élaborés.

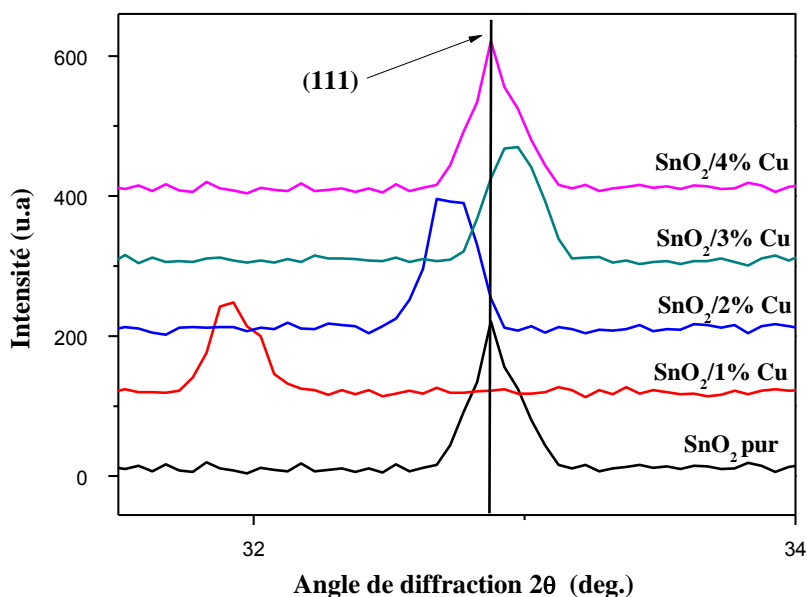


Figure III.3 : Position de pic (111) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films SnO₂ pur, SnO₂/1% Cu, SnO₂/2% Cu, SnO₂/3% Cu et SnO₂/4% Cu.

La figure III.3 montre un zoom du pic (111) de nos films. On constate d'après la figure III.3, un décalage du pic (111) vers des angles plus faibles (décalage de 32.88°, 31.91° et 32.72°) est observé avec les SnO₂ non dopé, SnO₂/1% Cu et SnO₂/2% Cu. D'après la littérature [30], ce phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs. Autrement dit, le décalage de la position du pic (111) vers des angles plus faibles indique une dilatation de la maille cristalline qui mène à une diminution de la taille des cristallites. De plus, on remarque aussi d'après la figure III.3 un décalage du pic (111) vers les angles plus élevés (32.95°) pour le dopage 3% Cu. Ce comportement est du probablement à l'augmentation de la taille des cristallites. Cela prouve que l'incorporation de Cu entraîne une déformation du réseau dans le SnO₂ dopé. Le même résultat a été observé par W.X. Jin et al. [31] en étudiant des films de SnO₂ dopé Cuivre déposés par la méthode hydrothermale pour une gamme de dépôt entre 0% et 4%.

a- Taille des cristallites

Les tailles de cristallites (D) des films de SnO₂ non dopé et dopés Cuivre pour l'orientation (111) ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [32]:

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

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

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

A l'aide de la formule de Scherrer les valeurs obtenues de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille de cristallite sont illustrées dans la figure suivante.

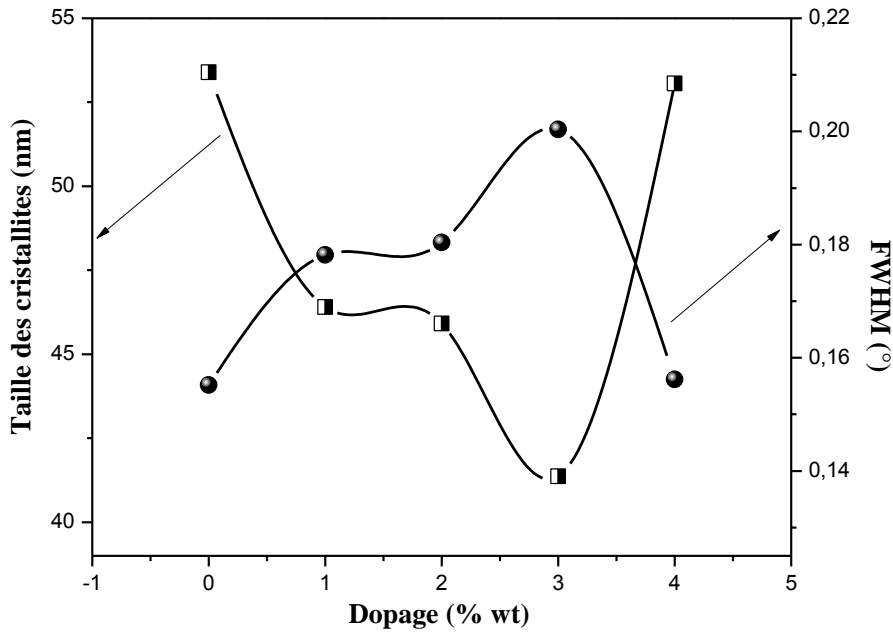


Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites et FWHM des films SnO₂/%Cu (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).

D'après la figure III.4 on remarque que les valeurs de FWHM changent inversement avec la taille des cristallites. Comme on le voit, les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Ce comportement est en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [33][31][34]. De plus, on remarque aussi une diminution dans la valeur de la taille des cristallites entre de 53.39 nm et 41.36 nm avec le dopage entre de 0% jusqu'à 3%

Cuivre, respectivement. D'après la littérature [35][36], cette variation similaire à déjà observé par d'autres chercheurs. Ce comportement est du probablement à l'augmentation des joint de grain. Selon Yue Guan et al. [35], ce phénomène indique que le dopage avaient tendance à s'élargir légèrement le réseau du SnO₂. Autrement dit, dans la gamme de dopage entre 2%Cu et 4%Cu on constate une augmentation de la taille des cristallites est du peut être à la déférence de rayons ioniques Cu⁺² et Zn⁺⁴ qui provoque des déformations dans le réseau lorsque Cu⁺² remplace Zn⁺⁴ [37].

III.4. Caractérisation optiques

Les caractérisations optiques sont basées sur des mesures qui ont été effectuées par la spectroscopie de transmission dans l'UV- visible. La figure III.5 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ non dopé et dopés Cu (1%, 2%, 3% et 4%) en fonction de la longueur d'onde (300 nm-800nm).

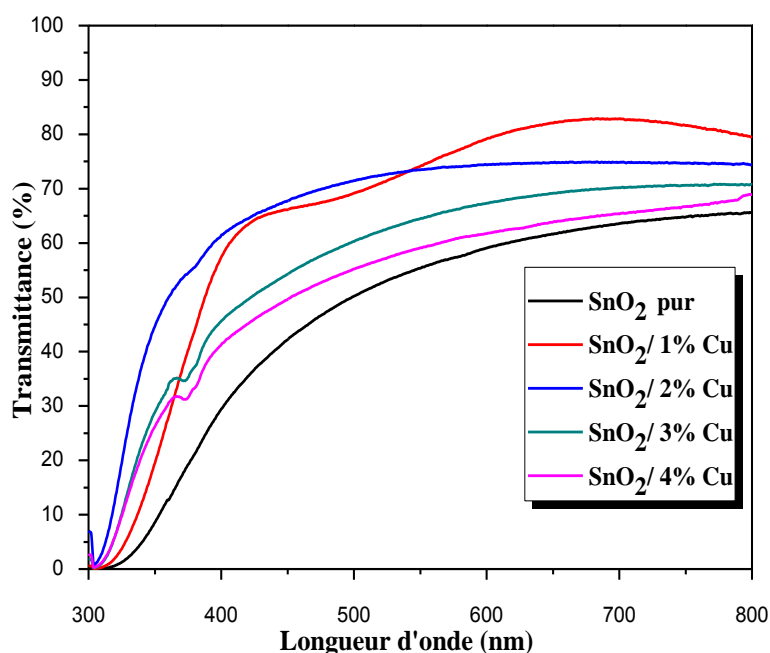


Figure III.5 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de SnO₂ pour différents taux de dopage de Cuivre.

D'après la figure III.5 nous constatons une amélioration dans la transmission lors du dopage par rapport à la couche mince de SnO₂ pur et la valeur de la transmission moyenne

autour de 71.27% (tableau III.2), d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation dans la transmittance jusqu'à le film de SnO₂ dopé 2%Cu. Au-delà de cette valeur de dopage (2%Cu) on constate une décroissance dans les valeurs de la transmittance jusqu'à le film dopé 4%Cu. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [38]. Selon les travaux de Dien et al. [39] la transmission des films diminue considérablement si l'épaisseur est élevée, la lumière est plutôt absorbée que transmise à cause de la taille des grains élevées. Pour cela, cette diminution de la transmittance (tableau III.2) pour les films dopés 2%, 3% et 4% par rapport 1%Cu est interprétée par l'augmentation de l'épaisseur de nos films (tableau III.1).

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 700 \text{ nm}$, (%)
SnO ₂ pur	63.41
SnO ₂ /1% Cu	82.79
SnO ₂ /2% Cu	74.78
SnO ₂ /3% Cu	70.15
SnO ₂ /4% Cu	65.24

Tableau III.2 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de SnO₂ non dopé et dopées Cu (0%, 1%, 2%, 3% et 4%).

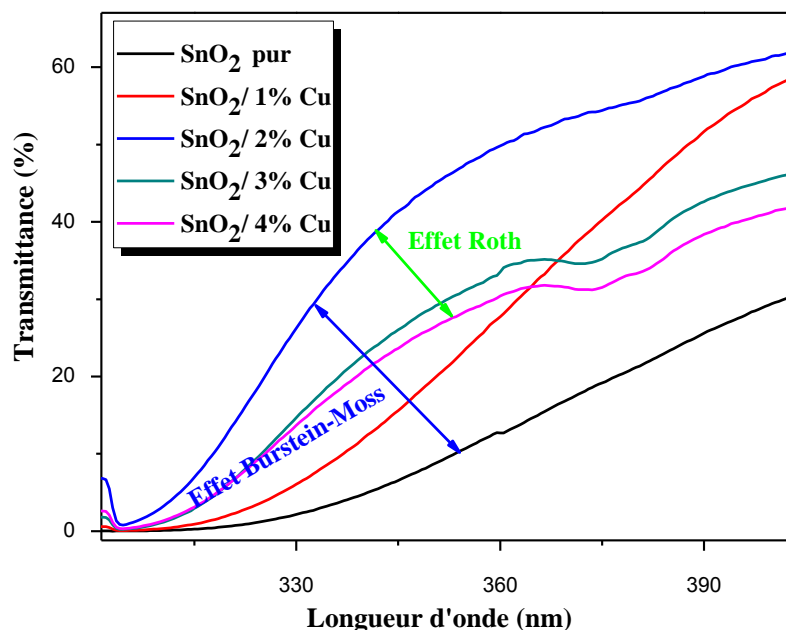


Figure III.6 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.

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 ≤ 400 nm comme le montre l'insert de la figure III.6. Pour une longueur d'onde égale à 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift vers les courtes longueurs d'onde pour les films SnO₂ pur jusqu'à le dopage 2% Cuivre qui traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [40] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Toujours suivant la figure III.6 on observe aussi l'effet inverse, un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde pour les films dopés Cuivre entre 2% et 4% ce shift se traduit l'effet Roth [40]. Donc on peut conclure que le dopage avec le Cuivre améliore la transmittance de SnO₂ pur.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV- visible, on peut déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du SnO₂, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (III.2)$$

A: constant.

E_g (eV): gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

Echantillon	Gap optique, (eV)
SnO ₂ pur	3.63
SnO ₂ /1% Cu	3.78
SnO ₂ /2% Cu	3.87
SnO ₂ /3% Cu	3.84
SnO ₂ /4% Cu	3.82

Tableau III.3 : Valeurs du gap optique des Films SnO₂ dopées Cuivre.

La bande interdite (E_g) déterminée avec la relation (III.3) des films SnO₂ non dopé et dopés Cuivre (1%, 2%, 3% et 4%) élaborés dans ce travail est comprise dans l'intervalle donné dans la littérature (3.5 et 4 eV) [41], elle est dans la gamme entre 3.63 et 3.87 eV en fonction de différents pourcentages de Cuivre (tableau III.3).

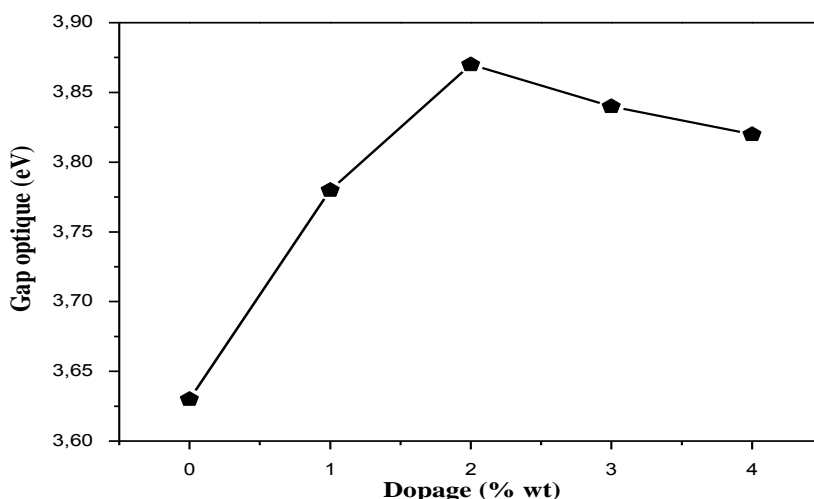


Figure III.7 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à SnO₂ préparés avec différents pourcentages de dopage Cuivre.

Sur la figure III.7, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO₂ non dopé et dopés Cu pour différents pourcentages de dopage. D'après la figure précédente on remarque une croissance du gap optique jusqu'à 2%Cu. L'augmentation du gap optique dans l'intervalle 0%Cu - 2%Cu est essentiellement due à un élargissement provoqué dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Cette augmentation du gap avec le dopage probablement est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO₂. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Burstein-Moss (BM) [40]. Donc on peut dire, que la présence de Cuivre avec petite valeur $\leq 2\%$ dans la couche jouant bien le rôle de dopant. Autrement dit, l'ajoute du Cuivre avec des faibles pourcentages dans la couche c.-à-d. dans la solution mère, les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les bandes d'énergie 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. Pour des valeurs de pourcentages $\geq 2\%$, on constate diminution dans le gap optique. Le même comportement a été observé par les travaux de A. Tombak et al. [41], la décroissance du gap optique en fonction de %Cu est dû aux défauts (concentration en Cu) et la taille des cristallites. Donc les résultats trouvés sont en bon accord avec la variation obtenu par les résultats structurels (figure III.4).

b- Energie d'Urbach (déordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [40]:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_{00}}} \dots\dots\dots(III.3)$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots(III.4)$$

Nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans les films dopés Cuivre (tableau III.4). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
SnO ₂ pur	400
SnO ₂ /1% Cu	373.13
SnO ₂ /2% Cu	310.55
SnO ₂ /3% Cu	325.73
SnO ₂ /4% Cu	341.29

Tableau III.4 : Valeurs d'énergie d'Urbach des Films SnO₂ dopées Cuivre.

D'après la figure III.8, on constate une décroissance du désordre apparaît avec l'introduction du dopant entre 1% Cu et 2% Cu dans le réseau du SnO₂. Cette diminution est du probablement par la diminution de désordre structurelles et que la stœchiométrie s'améliore [40]. Avec l'augmentation de dopage entre 2% jusqu'à 4% on observe une augmentation de l'énergie d'urbach. Cette augmentation est fort possible cause par l'augmentation avec l'épaisseur (tableau III.1) du nombre d'atomes de l'étain ou de Cuivre on position interstitiel. Il faut rappeler qu'à forte vitesse de croissance les atomes n'ont pas suffisamment le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables ce qui a pour conséquence l'apparition d'une large densité de défauts de structure caractérisée par un fort désordre dans le réseau du film. Par conséquent l'augmentation de l'épaisseur conduit à un film fortement désordonné.

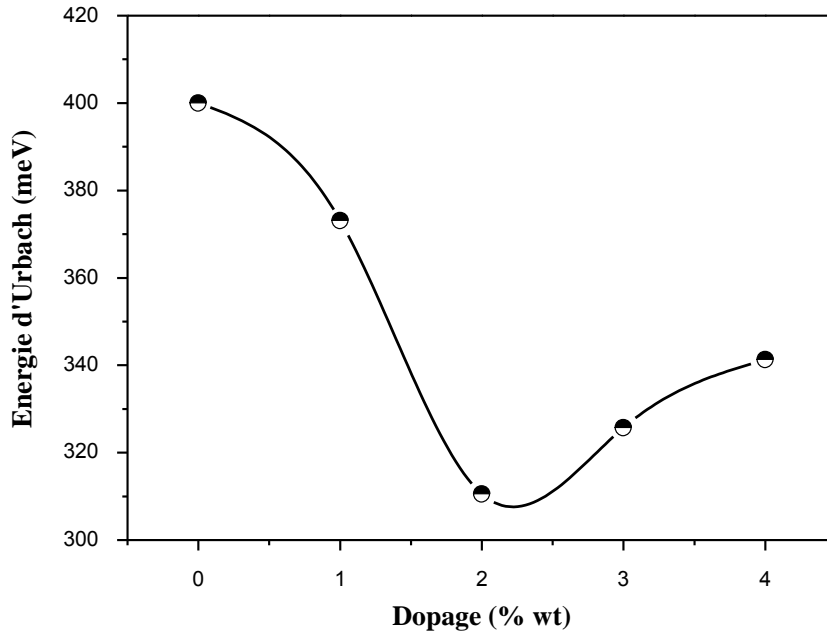


Figure III.7 : Variation du désordre (E_{00}) des films SnO_2 en fonction de différents pourcentages de dopage Cuivre.

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 Cuivre, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [42] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots \text{(III.5)}$$

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

Echantillon	Indice de réfraction
SnO ₂ pur	2.177
SnO ₂ /1% Cu	2.141
SnO ₂ /2% Cu	2.121
SnO ₂ /3% Cu	2.128
SnO ₂ /4% Cu	2.132

Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction des films SnO₂ non dopé et dopé Cuivre pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.5, on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopage jusqu'à 2%, d'une part. D'après N. Guermat et al. [2], ce comportement est du probablement à les homogénéités et transparentes des films élaborés. D'autre part, au-delà de 2% jusqu'à 4% dopé Cuivre on constate une augmentation de l'indice de réfraction. Ce comportement est du probablement à la densification des films élaborés (tableau III.1). Donc, on peut conclure que l'indice de réfraction de nos couches est affecté par l'addition de dopage en Cuivre.

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités OJ 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 [42] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) * 100 \dots\dots\dots(III.6)$$

Où N = 2.

Echantillon	Porosité, (%)
SnO ₂ pur	10.970
SnO ₂ /1% Cu	8.868
SnO ₂ /2% Cu	7.673
SnO ₂ /3% Cu	8.093
SnO ₂ /4% Cu	8.332

Tableau III.6 : Les valeurs de la porosité des films SnO₂ non dopé et dopé Cuivre pour différents pourcentages.

Le tableau III.6 illustre les valeurs de porosité calculées des films SnO₂ en fonction de dopage. D'après le tableau III.6 on constate une diminution de la porosité de 10.970% jusqu'à 7.673% pour un taux de dopage entre 0%Cu et 2%Cu, est due probablement à la diminution des indices de réfractions. Autrement dit, on observe une augmentation de la porosité pour les films dopés en Cuivre entre 2% et 4% est peut-être dû probablement à l'ajoute de Cu avec des grande quantités par rapport à 2% qui peut être responsable à la création des pores.

III.5. Caractérisation électriques

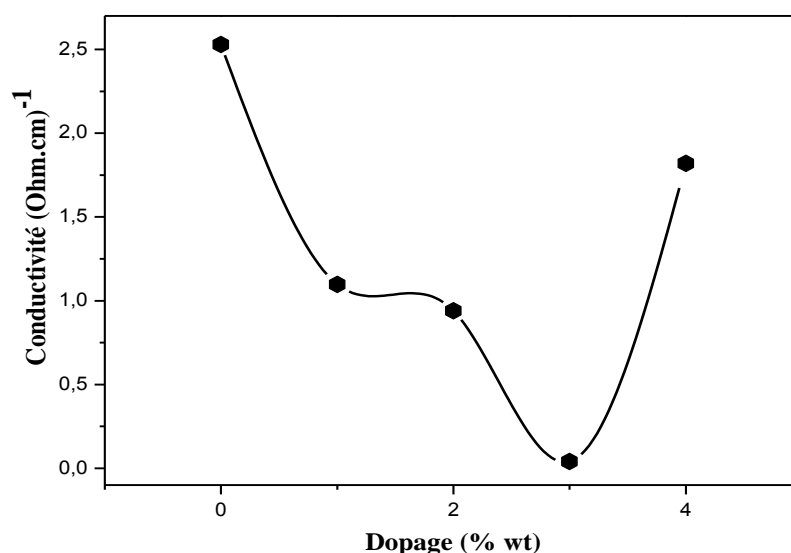


Figure III.8 : Variation de la conductivité des films de SnO₂ fonction du taux de dopage en Cuivre.

La figure III.8, représente la variation de la conductivité des films de SnO₂ en fonction de différents taux de dopage en Cuivre. D'après la figure précédente, on remarque une diminution de la conductivité du film SnO₂ non dopé en fonction du taux de pourcentage en Cuivre entre 0% jusqu'à 3% (c'est-à-dire la conductivité pour la couche SnO₂ non dopé égal 2.53 diminue à 0.041 ($\Omega.cm$)⁻¹ pour le film dopé 3%Cu). Ce comportement est dû à la modification de la structure interne des couches de SnO₂ par l'effet d'augmentation de pourcentage du dopant par la diminution de la taille de cristallite, qui provoque aussi l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge par les joints des grains [42] [2]. D'après la figure III.8 on remarque aussi une augmentation de la conductivité électrique dans la gamme de taux de pourcentage entre 3% et 4%Cu est du peut être à la croissance de la taille des cristallites (figure III.4).

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et les quatre pointes) pour nos films élaborés à partir de SnO₂ non dopé et dopés en Cuivre (1%, 2%, 3% et 4%) par la technique Spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation obtenue de DRX montrent que les couches minces élaborées sont polycristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (111) situé autour de l'angle 32.85°. Un décalage de la position du pic (111) vers les angles plus faibles ou plus élevés du au dopage qui conduit à une déformation dans le réseau. L'analyse UV-Visible montre une valeur de la transmission moyenne acceptable autour de 71.27%. L'ajoute de Cuivre avec des valeurs $\leq 2\%$ augmente le gap optique, mais au-delà de cette valeur le gap optique diminue. La conductivité électrique de nos films a été influée par le dopage en Cuivre.

Conclusion générale



Conclusion générale

Des nanoparticules de SnO₂ pures et dopées au Cu ont été synthétisées en utilisant la méthode de coprécipitation. L'analyse par spectroscopie XRD et Raman confirme la formation de phase tétragonale de tous les échantillons synthétisés. Les paramètres du réseau et les tailles des cristallites sont modifiés avec la variation de la concentration en dopant Cu, ce qui est confirmé par l'analyse de raffinement de Rietveld de tous les échantillons. La bande interdite optique des nanostructures synthétisées augmentait avec l'augmentation de la concentration de dopant Cu. L'augmentation de la concentration de dopant Cu conduit à la formation d'états défectueux et l'intensité d'émission maximale correspondante augmente. Les propriétés optiques améliorées peuvent également être liées à l'orientation préférée des cristallites. Ainsi, les propriétés structurales, morphologiques et optiques du SnO₂ peuvent être adaptées avec le dopage au Cu.

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur à base de l'Oxyde d'Etain (SnO₂) non dopé et déposés en Cuivre sur des substrats en verre ordinaire déposés par la technique spray pyrolyse. L'objectif de cette étude est l'étude de l'effet de taux de différents pourcentages de dopage en Cu sur les propriétés physiques qui en résultent : structurales, optique et électriques de nos films.

Dans ce travail, on a préparées nos films à base de SnO₂ pur à partir de chlorure d'étain (SnCl₂.2H₂O : comme précurseur de l'étain), pour le dopage en Cuivre à partir de (CuCl₂.6H₂O), le temps de dépôt est fixé à 7 min, la distance Bec (atomiseur)-porte substrat égale à 16 cm, la température du substrat égale à 400 °C et la molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Les taux de dopage varié entre 1% et 4% avec un pas de 1%.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos films : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, les propriétés optiques par un spectrophotomètre UV-visible et les propriétés électriques par la méthode des quatre pointes.

Les résultats principaux obtenus à partir de cette étude pour nos films à partir de SnO₂ en fonction de dopage en Zinc avec les différentes caractérisations sont :

- ❖ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent que les couches sont polycristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (111) situé autour de l'angle 32.85°. Un décalage de la position du pic

Conclusion générale

(111) vers les angles plus faibles ou plus élevés du à l'effet de dopage qui conduit à une déformation dans le réseau. Les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. Une décroissance dans les valeurs de la taille de cristallite jusqu'à le film dopé 3%Cu, au-delà de cette valeur de dopage et jusqu'à 4%Cu on a une augmentation dans les valeurs de D qui conduit à une amélioration de la cristallinité de film élaboré. Donc on peut conclure que, le dopage en Zinc améliore de la cristallinité des films SnO₂ élaborés par la technique Spray pyrolyse.

- ❖ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. La caractéristique optique montre une valeur de la transmission moyenne acceptable autour de 71.27% des films élaborés en fonction de dopage. De plus, une croissance du gap optique de 3.62 eV à 3.87 eV dans l'intervalle 0% - 2%Cu Eg, puis une décroissance de Eg jusqu'à 3.82 eV pour le dopage 4%Cu. Autrement dit, une diminution de désordre (énergie d'urbach) apparaît avec l'introduction du dopant entre 1% Cu et 2% Cu dans le réseau du SnO₂. Pour le taux de dopage entre 2% jusqu'à 4% l'énergie d'urbach augmente. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont affectés par l'addition de dopage en Cuivre.
- ❖ L'analyse électrique montre que on a une décroissance dans la valeur de la conductivité électrique de nos films de 2.53 à 0.041 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ pour le dopage 0% jusqu'à 3%Cu, respectivement. De plus, on a une croissance de la conductivité électrique (1.81 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹) avec l'ajoute de taux de dopage égale à 4%Cu. Donc on peut conclure que le taux de dopage égal à 4%Cu améliore la conductivité électrique de nos films à base de SnO₂ déposés par la technique spray pyrolyse.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour une meilleur transmittance et une conductivité élevée pour les films dopés avec 1% et 4% Cuivre, respectivement. Comme perspective, pour améliorer la conductivité des autres films dopés en Cu on propose un co-dopage Fluor et Cuivre ou augmenter le taux de dopage au-delà de 4%Cu et/ ou de déposer des films par d'autres méthodes d'élaboration, ou de changer certaines condition d'élaboration (temps de dépôt, température de substrat,),

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] F. Moharrami, M.M. Bagheri Mohagheghi, H. Azimi Juybari, “Study of structural, electrical, optical, thermoelectric and photoconductive properties of S and Al co-doped SnO₂ semiconductor thin films prepared by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6503–6509.
- [2] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Badreddine Bouchouachi, Abdelhalim Larbi, “Elaboration and characterization of SnO₂/Ni thin films grown by spray pyrolysis”, *The 5TH International Conferene on Advances in Mechanical Engineering*, 17 – 19 December 2019, Istanbul – Turkey.
- [3] Virender Kumar, Kulwinder Singh, Megha Jain, Manju, Akshay Kumar, Jeewan Sharma, Ankush Vij, Anup Thakur, “Role of Cu in engineering the optical properties of SnO₂ nanostructures: Structural, morphological and spectroscopic studies”, *Applied Surface Science* 444 (2018) 552–558.
- [4] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *IEEE Xplore Publication*, ISBN: 978-1-7281-0112-5, (2019), pp. 01-04.
- [5] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Effect of Fluorine Doping on the Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications”, *1^{ère} Conférence Nationale sur la Transition Energétique en Algérie*, 08 – 09 Mars 2020, M’sila – Algérie
- [6] Fazia Bouaraba , “ Etude de l’effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) ”, *Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou* , 2019.
- [7] Nacer Boubrik, “Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ” , *Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou*, (2013).
- [8] Achour Rahal , “Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ”, *Mémoire de Magister , Université d’El oued*, 2013.

Références bibliographiques

- [9] Chourouk Nassiri , “Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d’étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) ” , Thèse de Doctorat , Université Mohammed V , 2017.
- [10] Adel Taabouche , “Contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser ”, Mémoire de Magister , Université de Constantine1 ,2010.
- [11] Noubel Guermat, Warda Daranféd and Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel”, The 2nd Algerian-German International Conference on New Technologies and their applications, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [12] Vincent Roge, “Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l’eau ”, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
- [13] Salah Yahiaoui, “L’effet de la molarité des différentes sources d’étain sur les propriétés des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2014.
- [14] Haya Soumia, “Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1 , 2018.
- [15] Hocine Sefardjella, “ Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain” , Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2015.
- [16] Safa Besra et Soumia Afif, “ Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse” , Mémoire Master , Université d’Ouargla, 2017
- [17] Salah Boulmelh, “Élaboration et caractérisation d’un dépôt de couches minces d’oxyde de zinc par spray pyrolyse”, Mémoire de Magister, Université de Constantine1, 2015.
- [18] Ulrike Iuders, tech hour , “introduction aux couches minces ”, chargé de recherche CNRS, laboratoire Crismat, UMR CNRS-Université Caen Normandie-Ensicaen, 2018

Références bibliographiques

- [19] Mohamed Melouki, “Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel”, Mémoire de Magister, Université d’Oran ,2012.
- [20] Slimi Ouidette, “ Synthèse et caractérisations d’aérogels de ZnO et de couches minces nanocomposites ZnO/silice” , Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2018.
- [21] Amel Djadai, “ L’effet de l’amplitude d’onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2012.
- [22] Sylvia Matzen, Approche Top-down , “Techniques de dépôt de couches minces” , Université Paris-Sud / CNRS, 2017 .
- [23] fatima Saker, “préparation et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) et de couple d’oxydes” , Mémoire de Magister, Université constantine1, 2014.
- [24] Karima Madoui, “ Étude des propriétés photo-physiques de TiO₂-SiO₂ en présence d’un colorant et son application” , Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2019.
- [25] Habiba Benamra , “L’effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique ”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.
- [26] Salim Hafri, “ Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par le technique spray ultrasonique ”, Mémoire de Magister, Université d’Oran, 2015.
- [27] Houyem Slimi, “Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques” , Thèse de Doctorat, Université de Sfax , 2019.
- [28] Kouidri Nabila, “ Contribution à l’étude de couches minces d’oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique ”,Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2019.
- [29] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de CZTS” , Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.

- [30] Noubel Guermat, Warda Daranféd and Kamel Mirouh, “Enhancement in the electrical and optical properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Cobalt and Nickel”, The 2nd Algerian-German International Conference on New Technologies and their applications, 21–23 September 2019, Setif – Algeria.
- [31] W.X. Jin, S.Y. Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, “One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO₂ nanoflowers”, *Sensors and Actuators B* 213 (2015) 171–180.
- [32] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, , Warda Daranféd, Nadir BOUARISSA? Hadi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis ” *Physica Scripta*, Vol. 95, N°. 09, (2020), pp.095805.
- [33] R. Ariya Nachiar, S. Muthukumar, “Structural, photoluminescence and magnetic properties of Cu-doped SnO₂ nanoparticles co-doped with Co”, *Optics and Laser Technology* 112 (2019) 458–466.
- [34] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, R. Gobi, S. Ragupathy, “Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO₂ nanoparticles under sunlight irradiation”, *Applied Surface Science* 360 (2016) 283–290.
- [35] Yue Guan, Dawei Wang, Xin Zhou, Peng Sun, Haiyu Wang, Jian Ma, Geyu Lu, “Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures”, *Sensors and Actuators B* 191 (2014) 45– 52.
- [36] Wissem Ben Soltan, Salah Ammar, C_eline Olivier, Thierry Toupance, “Influence of zinc doping on the photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes”, *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017) 638-647.
- [37] B. Babu, A.N. Kadam, R.V.S.S.N. Ravikumar, Chan Byon, “Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis”, *Journal of Alloys and Compounds* 703 (2017) 330-336.
- [38] Timonah N. Soitah, Chunhui Yang, Liang Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol–gel dip coating technique, *Materials*

Références bibliographiques

Science in Semiconductor Processing, Volume 13, Issue 3, September 2010, Pages 125-131

[39] J. Dien, J.M. Laurent et A. Smith, Journal of the European Ceramic Society, 19, pp. 787- 789, 1990.

[40] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 11, N°. 06, pp. 6001-1 – 6001-5, 2019.

[41] A. Tombak, Y.S. Ocak, F. Bayansal, “Cu/SnO₂ gas sensor fabricated by ultrasonic spray pyrolysis for effective detection of carbon monoxide”, Applied Surface Science 493 (2019) 1075–1082.

[42] Allag Abdelkrim, Saad Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida and Kouidri Nabila, “Optoelectronics properties of SnO₂ thin films sprayed at different deposition times”, Chin. Phys. B, Vol. 25, pp. 01-07, 2016.

“%

Résumé

Résumé :

Dans cette étude, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) non dopée et dopées en Cuivre (Cu) pour différents taux de concentrations 1%, 2%, 3% et 4% déposées par la technique de spray pyrolyse. Les résultats de la caractérisation de la diffraction des rayons X (DRX) montre que les couches sont polycristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (111) situé autour de l'angle 32.85° . Les variations de FWHM et la taille des cristallites sont très bien corrélées. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une valeur de la transmission moyenne acceptable autour de 71.27%. Le gap optique diminue entre de 3.62 eV et 3.87 eV en fonction de dopage de 0% à 2%Cu, puis une augmentation dans les valeurs de E_g jusqu'à 3.82 eV pour le dopage 4%Cu. Une décroissance dans la valeur de la conductivité électrique de nos films de 2.53 à $0.041 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour le dopage 0% jusqu'à 3%Cu et pour le dopage a 4%Cu on a une croissance de la conductivité électrique ($1.81 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Donc, l'ajoute de Cuivre avec une faible concentration améliore la valeur de la transmittance de la couche mince à base de SnO_2 élaborés par la technique Spray pyrolyse.

Mots-clés : Couche mince, SnO_2 , Cuivre, DRX, Transmittance, Conductivité électrique, Spray pyrolyse.

Abstract :

In this study, we developed and characterized thin films of Tin Oxide (SnO_2) undoped and doped with Copper (Cu) for different levels of concentrations 1%, 2%, 3% and 4% deposited by the technique of pyrolysis spray. The results of the characterization of X-ray diffraction (XRD) show that the layers are polycrystalline with a cubic structure due to the existence of the more intense peak relative to the (111) orientation located around the 32.85° angle. The variations of FWHM and the size of the crystallites are very well correlated. Analysis by the UV-Visible spectrophotometer shows an acceptable mean transmission value of around 71.27%. The optical gap decreases between 3.62 eV and 3.87 eV depending on the doping from 0% to 2% Cu, then an increase in the values of E_g up to 3.82 eV for the 4% Cu doping. A decrease in the value of the electrical conductivity of our films from 2.53 to $0.041 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ for the 0% doping up to 3% Cu and for the 4% Cu doping we have an increase in electrical

Résumé

conductivity (1.81 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹). Therefore, adding copper at a low concentration improves the transmittance value of the SnO₂-based thin film produced by the spray pyrolysis technique.

Keywords: thin layer, sno2, copper, DRX, transmittance, electrical conductivity, pyrolysis spray.

ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا بتطوير وتمييز أغشية رقيقة من أكسيد القصدير (SnO₂) مدعم ومخدر بالنحاس (Cu) لمستويات مختلفة من التركيزات 1 % و 2 % و 3 % و 4 % مترسبة بواسطة تقنية رذاذ الانحلال الحراري. تظهر نتائج توصيف حيود الأشعة السينية (DRX) أن الطبقات متعددة الكريستال ذات بنية مكعبة بسبب وجود ذروة أكثر كثافة بالنسبة لاتجاه (111) الموجود حول زاوية 32.85 °. ترتبط اختلافات FWHM وحجم البلورات جيدًا. يُظهر التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية قيمة انتقال متوسطة مقبولة تبلغ حوالي 71.27%. تنخفض الفجوة البصرية بين eV 3.62 و eV 3.87 اعتمادًا على المنشطات من 0% إلى 2% Cu، ثم زيادة في قيم E_g حتى 3.82 eV للمنشطات 4%. انخفاض في قيمة الموصلية الكهربائية لأغشية لدينا من 2.53 إلى 0.041 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) لتطهير 0% يصل إلى 3% Cu وللتنشيط 4% Cu لدينا زيادة في الموصلية الكهربائية (1.81 سم⁻¹). لذلك، يؤدي إضافة النحاس بتركيز منخفض إلى تحسين قيمة نفاذية الغشاء الرقيق المستند إلى SnO₂ الناتج عن تقنية الانحلال الحراري للرش.

الكلمات الرئيسية: طبقة رقيقة، SNO2، النحاس، DRX، الإحالات، الموصلية الكهربائية، رذاذ التربة.