

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université du 20 Août 1955-Skikda
Faculté des Sciences
Département de Physique



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم الفيزياء

N° :

Thèse de Doctorat

Spécialité : Physique
Option : Matière Condensée

Présentée par :
KALAI Radia

Intitulée

**Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain
élaborées par spray ultrasonique**

Soutenue le : 06 Juillet 2022

Devant le Jury composé de:

Président :	MEFTAH Ali	Professeur	Université de Skikda
Rapporteur :	OTMANI Amara	Professeur	Université de Skikda
Examineurs:	SAKER Abdelhamid	Professeur	Université d'Annaba
	GHERS Mokhtar	Professeur	Université d'Annaba
Invités :	BECHIRI Lakhdar	professeur	Université d'Annaba
	BENSLIM Noureddine	professeur	Université d'Annaba

Année universitaire 2021 / 2022

Dédicaces

Je dédie cette thèse :

A l'âme pure de ma mère.

A l'âme pure de mon père.

A l'âme pure de ma belle mère.

A l'âme pure de mon beau père.

A mon cher mari.

*A mes chères enfants : *Haithem.*

**Alaa.*

** Ali sirajeddin.*

**Ahmed Abdrrahmen.*

A mes frères et mes sœurs.

A ma belle famille.

A mes amis.

Et à tous ceux qui ont contribués de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail.

« Radia »

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de recherche sur la Physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI) de l'Université 20 août 1955 Skikda, au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri-Constantine et CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique), Caen, France.

Je remercie tout d'abord le Dieu tout puissant « **Allah** », de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon Directeur de thèse **Otmani Amara**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda. Votre aide et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés tout au long de la réalisation de ce présent travail.

Je tiens à remercier monsieur **Meftah Ali**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur **Bechiri Lakhdar**, Professeur de physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour son aide et ses encouragements précieux durant la rédaction de l'article.

Je voudrais également remercier très sincèrement messieurs **Saker Abdelhamid** et **Ghers Mokhtar**, Professeurs de physique à l'Université Badji Mokhtar d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais également remercier monsieur **Benslim Noureddine**, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba pour son aide durant la rédaction de l'article.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur **Xavier PORTIER**, Professeur à l'Université de Caen, pour sa collaboration. Je le remercie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et son aide pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier monsieur **Nadir ATTAF**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la préparation des échantillons.

Je remercie aussi mes camarades et tous mes amis pour leurs encouragements et leur présence très motivante en particulier : **Karima BOUKERMA, Sihem GERIB, Mounira MOKHNECHE, Hayette BENZAROUK, Amel BEN ALI, Sihem ABED**, et le Professeur **Abdenour KABIR**.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont à tous les membres de ma famille et ma belle famille ainsi qu'à mon cher mari **Hassen** pour leur soutien durant ces années de travail.

Résumé

L'oxyde d'étain SnO_2 est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électronique et optique, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques. Ce matériau suscite un intérêt industriel du fait de ses propriétés physico-chimiques qui sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de son élaboration. L'objectif de ce travail consiste en la synthèse et l'étude des propriétés des couches minces SnO_2 élaborées par Spray ultrasonique à différentes températures du substrat en verre (250,300,350) °C. Les résultats obtenus montrent que les couches de SnO_2 sont transparentes dans le domaine visible et avoisinent (80%), et leur structure est de type tétragonal rutile avec une orientation préférentielle suivant les axes (110), (101), (211) ; et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3,85 à 3,94eV. L'indice de réfraction de ces couches est de l'ordre ($n=2,2$). Les observations morphologiques présentent des particules de formes irrégulières. La topographie de surface 2D des films SnO_2 montre que les distributions des grains sur les surfaces de l'échantillon sont plus hétérogènes avec l'augmentation de la température du substrat. Les résultats électriques ont montré que la résistivité électrique diminue, en fonction de la température du substrat.

Mots clés : SnO_2 , Couche mince, bande interdite, propriétés optiques, indice de réfraction, résistivité.

Abstract

SnO₂ tin oxide is a material widely used in various areas of electronic and optical applications, notably in the design of photovoltaic cells. This material arouses industrial interest because of its physical-chemical properties, which are closely related to the processes and conditions of their elaboration. The objective of this work consists in the synthesis and study of the properties of the SnO₂ thin films prepared by Ultrasonic Spray at different temperatures of glass substrates (250,300,350) °C. The results obtained show that the SnO₂ films are transparent in the visible domain and close to 80%, their structure is of rutile tetragonal type with preferential orientation according to the axes (110), (101), (211); their gap energies are in the range of 3.85 to 3.94 eV. The index of refraction of these films is of the order (n=2.2). Morphological observations show particles of irregular shapes. The 2D surface topography of SnO₂ films shows that the grain distributions on the sample surfaces are more heterogeneous as the substrate temperature increases. As for the electrical results showed that the electrical resistivity decreases, as a function of the substrate temperature.

Key words : SnO₂, thin films, band gap, optical properties, refractive index, resistivity.

ملخص

أكسيد القصدير هو مادة تستخدم على نطاق واسع في مختلف مجالات التطبيقات الإلكترونية والبصرية، ولا سيما في مجال تصميم الخلايا الكهروضوئية. تشير هذه المواد اهتماماً صناعياً بسبب خواصها الفيزيائية والكيميائية التي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بشروط وضعها وطريقة تحضيرها، حضرت العينات بطريقة الرش الحراري الاهتزازي فوق مساند من الزجاج مسخنة عند درجات حرارة مختلفة (250, 300, 350) درجة مئوية. أظهرت النتائج المتحصل عليها بان شرائح أكسيد القصدير شفافة في المجال المرئي تقريبا (80%) وان بنيتها من نوع رباعي الزوايا مع اتجاه تفضيلي للنمو على طول المستويات (110)، (101)، (211). كما أظهرت النتائج كذلك ان طاقة الفجوة الممنوعة تتراوح بين 3.85 إلى 3.94 الكترون فولط مع قرينة انكسار قدرت ب 2,2

تظهر الدراسات المورفولوجيا جسيمات ذات اشكال غير منتظمة ويظهر سطح اغشية أكسيد القصديران توزيع الحبيبات على أسطح العينات يكون أكثر تباينا مع ارتفاع درجة حرارة المسند او ركيزة الزجاج أما بالنسبة للنتائج الكهربائية فقد أظهرت انخفاض المقاومة الكهربائية عند ارتفاع درجة حرارة الركيزة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير، الأغشية الرقيقة، العصابة الممنوعة، الخواص البصرية، معامل الانكسار، المقاومة

Table des matières

List des symboles	I
List des figures	III
List des tableaux	VI
Introduction générale	1
Références de l'introduction générale	3

Chapitre I. Synthèse bibliographique sur l'oxyde d'étain

I.1. Introduction	4
I.2. Les couches minces	4
I.2.1. Définition d'une couche mince	4
I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	5
I.2.3. Applications des couches minces	6
I.3. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)	6
I.3.1. Historique	6
I.3.2. Enjeu économique	8
I.3.3. Propriétés des TCO	9
I.3.3.1. Propriétés optiques	9
I.3.3.2. Propriétés électriques	10
I.3.3.2.1. La conductivité	10
I.3.3.2.2. La résistance surfacique (Rs)	10
I.4. Généralités sur l'oxyde d'étain	11
I.4.1. Présentation de l'oxyde d'étain	11
I.4.2. Propriétés de l'oxyde d'étain	12
I.4.2.1. Propriétés structurales de l'oxyde d'étain	12
I.4.2.2. Structure électronique de l'oxyde d'étain	13
I.4.2.3. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain	13
I.4.2.4. Propriétés électriques de l'oxyde d'étain	15
I.5. Applications de SnO ₂	16

I.5.1. Vitrage à isolation thermique	17
I.5.2. Piles au lithium	17
I.5.3. Capteur de Gaz	18
I.5.4. Cellules solaires photovoltaïques	20
I.5.5. La photo catalyse	23
I.6. Techniques d'élaboration des couches minces	23
I.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur	24
I.6.2. Dépôts physiques en phase vapeur	25
I.6.2.1. L'évaporation sous vide	25
I.6.2.2. L'ablation laser	26
I.6.2.3. La pulvérisation cathodique	26
I.6.3. Technique de Spray	27
I.6.3.1. Principe	27
I.7. Conclusion	30
Références du premier chapitre	31

Chapitre II. Techniques de préparation et de caractérisation

II.1. Introduction	35
II.2. La technique de spray ultrasonique (pulvérisation ultrasonique)	35
II.2.1. Avantages de la technique spray	35
II.2.2. Principe de la technique	36
II.2.3. Montage utilisé	36
II.3. Procédure expérimentale	37
II.3.1. Choix de la température de dépôt	37
II.3.2. Les substrats utilisés	38
II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt	38
II.3.2.2. Préparation des substrats	38
II.3.3. Préparation des solutions	39
II.3.4. Procédure de dépôt	40
II.3.5. Conditions de dépôt	40
II.4. Techniques de caractérisation	40
II.4.1. Caractérisation Structurale	40

II.4.1.1. Diffraction de rayon X	41
II.4.1.2. Orientations préférentielles	43
II.4.1.3. Paramètres de maille	44
II.4.1.4. La taille des cristallites et la surface spécifique	44
II.4.1.5. Les contraintes	45
II.4.2. La morphologie	45
II.4.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
II.4.2.2. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy AFM)	48
II.4.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	51
II.4.3. Caractérisation Optique	58
II.4.3.1. La transmittance	58
II.4.3.2. Coefficient d'absorption	59
II.4.3.3. Le gap optique	59
II.4.3.4. L'énergie d'Urbach	60
II.4.3.5. Mesure de l'épaisseur de la couche	62
II.4.3.6. Indice de réfraction	64
II.4.3.7. Coefficient d'extinction	64
II.4.4. Caractérisation Electrique	64
II.5. Conclusion	65
Références du deuxième chapitre	66

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction	67
III.2. Les Propriétés des couches minces SnO ₂	67
III.2.1. Propriétés structurales	67
III.2.1.1. Coefficient de texture	68
III.2.1.2. La taille des cristallites, les paramètres de maille et les contraintes	69
III.2.1.3. La surface spécifique	71
III.2.2. La morphologie	72
III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	72
III.2.2.2. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS)	73
III.2.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	74
III.2.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	76

III.2.3. Propriétés optiques	78
III.2.3.1. La transmission (T%)	78
III.2.3.2. l'énergie de la bande interdite (E_g)	79
III.2.3.3. Indice de réfraction (n)	80
III.2.3.4. Coefficient d'extinction (K)	81
III.2.4. Propriétés électriques	82
III.2.5.1. la résistivité électrique (ρ)	82
III.3. Conclusion	82
Références du troisième chapitre	84
Conclusion générale	86

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces	5
Figure I.2 : Nombre de publications comportant le mot-clé (a) :« ZnO» et (b) «SnO ₂ » dans leur titre dans la page du site web science direct	7
Figure I.3 : Marché des TCO par applications	9
Figure I.4 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile)	12
Figure I.5 : Diagramme énergétique de SnO ₂	13
Figure I.6 : Transmittance, réflectance et absorbance du SnO ₂	15
Figure I.7 : Évolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO ₂ , Sn ou SnO ₂	18
Figure I.8 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂	19
Figure I.9 : Structure du capteur Figaro	20
Figure I.10 : Spectre solaire	21
Figure I.11 : Principe de la cellule à hétérojonction	22
Figure I.12 : Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction	22
Figure I.13 : Classification des procédés de dépôt de couches minces	24
Figure I.14 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt	29

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray ultrasonique	37
Figure II.2 : Les substrats de dépôt	39
Figure II.3 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires	42
Figure II.4 : Fiche ASTM du dioxyde d'étain	43
Figure II.5 : Schéma d'un microscope électronique à balayage	46
Figure II.6 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents	47
Figure II.7 : Schéma d'un Microscope à Force Atomique (AFM)	49
Figure II.8 : AFM Modèle : Nano-RTMAFM, Pacific Nanotechnology	51
Figure II.9 : Schéma d'un microscope électronique à transmission	52
Figure II.10 : Formation de l'image à l'aide d'une lentille convergente illustrant le	53

principe d'imagerie en M.E.T des matériaux cristallins

Figure II.11 : Formation du diagramme de diffraction	53
Figure II.12 : Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl. En bas, la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction	54
Figure II.13 : Formation d'un faisceau diffracté, schéma simplifié (longueur de caméra)	55
Figure II.14 : Un microscope électronique en transmission JEOL 2010 FEG (200kV)	57
Figure II.15 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux	59
Figure II.16 : détermination du gap d'énergie	60
Figure II.17 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes	61
Figure II.18 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2	61
Figure II.19 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais	62
Figure II.20 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	63
Figure II.21 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes	65
<u>Chapitre III</u>	
Figure III.1 : Diagrammes de diffraction X des dépôts de SnO_2 non dopés en fonction de la température du substrat	67
Figure III.2 : Coefficient de texturisation en fonction de la température du substrat	68
Figure III.3 : Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4\sin\theta$ ainsi que son fit linéaire	69
Figure III.4 : La variation de la taille des cristallites et les contraintes des films de SnO_2 non dopés en fonction de la température du substrat	70
Figure III.5 : La variation de la taille des cristallites et la surface spécifique des films de SnO_2 non dopés en fonction de la température du substrat	72
Figure III.6 : Images MEB et Analyses EDS des couches minces SnO_2 à différentes températures du substrat (a) 250°C , (b) 300°C , (c) 350°C	73
Figure III.7 : Micrographies AFM 2D des couches minces de SnO_2 à différentes températures du substrate	75
Figure III.8 : (a) Image MET en champ clair de la coupe transverse d'un film mince de SnO_2 nanocristallin sur substrat de $\text{Si}(100)$. (b) Le spectre de diffraction d'électrons	77

(SAED) associé à la zone sélectionnée où les anneaux en pointillés correspondent à structure cristalline de type rutile de SnO₂

Figure III.9 : (a) Image HRTEM d'un film de SnO₂ sur substrat de Si (100) 78
enregistrée dans la direction $[00\bar{2}]$, (b) la FFT correspondante de la région carré
confirmant la structure rutile du grain

Figure III.10 : Spectres de transmission des couches minces de SnO₂ en fonction de la 79
température du substrat

Figure III.11 : Spectres $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de $h \nu$ pour des films SnO₂ à différentes 80
températures du substrat

Figure III.12 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde 81

Figure III.13 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température du 82
substrat

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Techniques d'élaboration de SnO ₂ par spray pyrolyse	1
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique essentielles de dioxyde d'étain	11
Tableau I.3 : Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO ₂ suivant différents techniques d'élaboration et dopants	30

Chapitre III

Tableau III.1 : Taille des cristallites, le taux de micros contraintes, coefficient de texture, et les paramètres de maille des films SnO ₂ en fonction de la température du substrat	71
Tableau III.2 : Les valeurs de la surface spécifique des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat	71
Tableau III.3 : Pourcentage atomique de la composition chimique des couches minces de SnO ₂ à différentes températures du substrat	74
Tableau III.4 : Variation de la Rugosité (RMS) et l'épaisseur (e) en fonction de la température du substrat	75
Tableau III.5 : Variation de l'énergie de la bande interdite (E _g), l'indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (K) pour des couches minces de SnO ₂ à différentes températures du substrat	81

Introduction générale

L'objectif principal de tous les développements technologiques du marché des dispositifs optoélectroniques est de répondre à la demande des matériaux TCO à faible résistivité et une grande transparence.

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces sont des matériaux qui présentent une bonne transparence optique dans le domaine du visible et une conductivité électrique élevée. Ces deux caractéristiques des TCO dépendent de la nature, du nombre et de l'arrangement atomique des cations métalliques dans la structure oxyde cristalline, de la morphologie de la couche et de la présence des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et des interstitiels du métal) ou extrinsèques (dopants).

Le choix dans notre cas, porté sur l'activité « oxydes semi-conducteurs », est centré sur le dioxyde d'étain (SnO_2) grâce à ses propriétés semi-conductrices. Durant ces dernières décennies, SnO_2 a fait l'objet d'intenses recherches pour son développement sous forme de couches minces en raison de leurs remarquables propriétés physiques : une faible résistivité électrique et une bonne transparence optique dans un large domaine (visible et proche infrarouge).

Le dioxyde d'étain (SnO_2), est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). Il est non toxique et abondant sur Terre. Le contrôle de ses propriétés physique est très important afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans plusieurs applications, notamment dans les capteurs de gaz ou encore dans les cellules photovoltaïques.

Dans le domaine des capteurs de gaz, les couches d'oxyde d'étain permettent la détection de plusieurs gaz (CO , CO_2 , NO ,...) avec des sensibilités dépendant de la technique de préparation des couches.

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain est utilisé en raison de sa bonne transmission optique et sa conductivité électrique importante en tant que couche transparente conductrice, il permet la collecte des électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium.

Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux méthodes de préparation. Ce matériau, a été déposé en couches minces par plusieurs techniques comme, la pulvérisation cathodique, la méthode Sol-gel, l'ablation laser et l'évaporation thermique et

spray pyrolyse. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces. Néanmoins, la technique de spray ultrasonique est la meilleure du marché, plus simple, économique, plus souple que les autres et permet d'obtenir des films avec des propriétés requises pour des applications optoélectroniques.

Le dépôt de nos couches a été effectué au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri de Constantine. Les propriétés structurales (ont été étudiées au niveau de URMPE de l'université de Boumerdès), morphologiques (au laboratoire CIMAP ENSI Caen et UFAS-Sétif), optiques et électriques (au laboratoire LRPCSI de l'université de 20 août 1955-Skikda) en fonction de la température du substrat pour d'éventuelles applications dans les cellules solaires.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description des TCO d'une manière générale, ainsi qu'au matériau SnO_2 étudié dans le cadre de ce travail. Sa structure cristalline, et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses applications, et ses différentes techniques de préparation.

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale d'élaboration des films minces SnO_2 et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude de l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, et électriques des couches minces de SnO_2 .

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats de ce travail et nous proposerons des perspectives à ce travail de thèse.

Références de l'introduction générale

- [1] Hsyi-En Cheng, De-Cih Tian, Kuan-Chun Huang; *Procedia Engineering* 36 (2012) 510 – 515.
- [2] K. Ravichandran, K. thirumurugan, N. Jabena Begum, S. Snega; *Superlattices and Microstructures* 60 (2013) 327- 335.
- [3] Pankaj S. Kolhe, Pankaj M. Koinkar, Namita Maiti, Kishor M. Sonawane; *Physica B* 524 (2017) 90 – 96.
- [4] Andrea Klein, Christoph Korber, Andre Wachau, Franck Sauberlich; *Materials* 3 (2010) 4892-4914.
- [5] A. Rahal, A. Benhaoua, C. Bouzidi, B. Benhaoua, B. Gasmi, J. Superlattices Microstruct. 76 (2014) 105-114.
- [6] Andreas Stadler; *Materials* 5 (2012) 661-683.
- [7] A. Amutha, S. Amirthapandian, B. Sundaravel, A. K. Prasad, B. K. Panigrahi, P. Thangadurai ; *Applied Surface Science* 360 (2016) 731-737.
- [8] A. Mosbah, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde zinc, thèse de doctorat, Université mentouri-constantine, 14-07(2009).
- [9] E.M. Preib, T. Rogge, A. Kraub, H. Seidel; *Procedia Engineering* 120 (2015) 88-91.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur l'oxyde d'étain

I.1. Introduction

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est-à-dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [1]. Il a été le premier TCO à être commercialisé [2]. SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [3].

Dans ce chapitre, nous présentons l'état de l'art des propriétés optiques, structurales et électriques de SnO_2 . Bien que ce rappel soit succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur SnO_2 , nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées dans ce manuscrit. Pour ce faire, nous étudierons dans ce chapitre les propriétés de SnO_2 ainsi que ses applications et enfin nous résumerons les principales techniques d'élaborations de ces couches.

I.2. Les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètre et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique [4].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera faible et plus cet effet de bidimensionnel ne sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; cet effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage d'espaces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [6] :

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

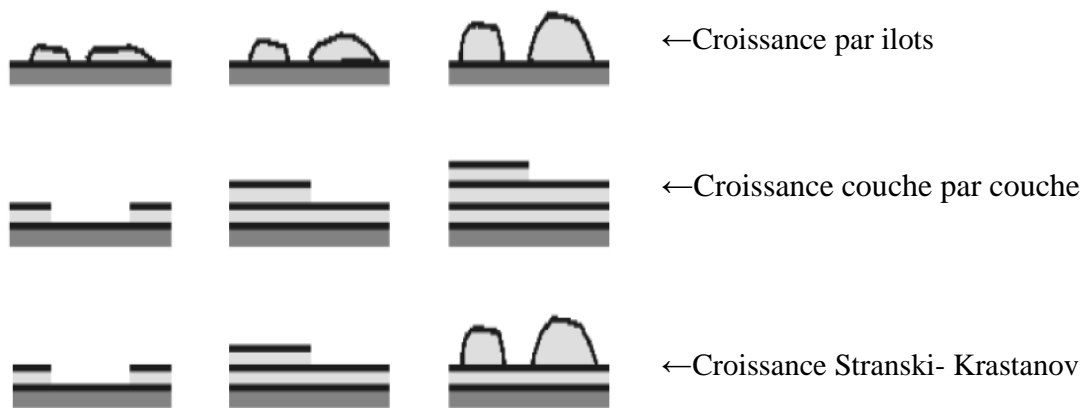


Figure.I.1 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces [7].

La figure I.1 présente les trois types de formation d'une couche mince. Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts (dislocations diverses...) vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [8].

I.2.3. Applications des couches minces

Les oxydes sous forme de couches minces sont exploités dans divers domaines d'applications :

Domaine Optique :

-couches réfléchissantes [9] : miroirs astronomiques, phare de véhicules

-couches anti reflet [10] : couches anti UV, optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brise de voiture...etc.

Domaine électrique [11] : comme couches conductrices métalliques, utilisées pour les interconnexions entre éléments distants d'une même puce

Domaine mécanique [12] : afin d'augmenter la résistance mécanique des récipients en verre.

Domaine de la chimie [13] : des revêtements de surface (résistance aux agressions chimiques).

Les propriétés électrique et optique dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt [14].

I.3. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

I.3.1. Historique

Historiquement la découverte des TCO a date du débute au début du vingtième siècle, Bädeker [15] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cependant, les études avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40, pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs et de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande interdite (~ 3-4 eV), et ce, par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Les conditions, faisant du matériau un semi-conducteur dégénéré, sont obtenues dans des couches minces d'oxydes de cadmium (CdO), d'étain (SnO_2), d'indium (In_2O_3), de zinc (ZnO) et avec des oxydes mixtes (Cd_2SnO_4) préparées par différentes techniques de dépôt [16] et leurs alliages sont également de bons TCOs [17].

L'utilisation pratique des TCOs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dopé avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht [18].

La plupart de ces matériaux TCOs sont des semi-conducteurs de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [19].

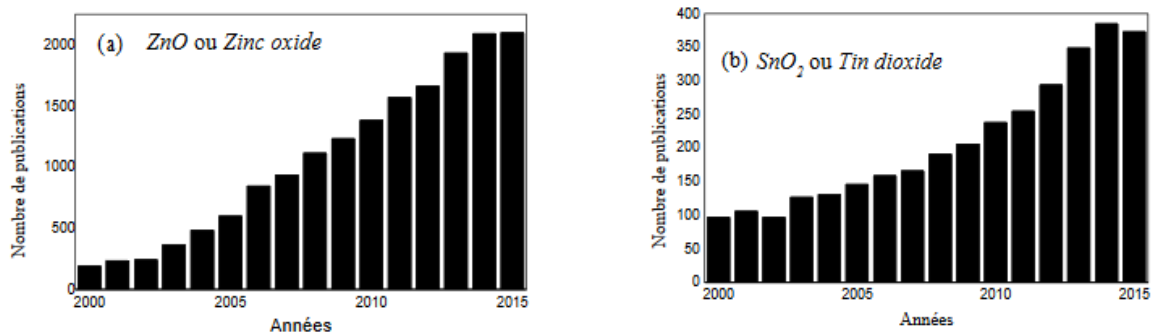


Figure I.2 : Nombre de publications comportant le mot-clé (a) : « ZnO » et (b) « SnO₂ » dans leur titre dans la page du site web science direct [20].

La figure I.2 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, et d'étain depuis les années 2000 jusqu'en 2015 [20]. Ces deux oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils possèdent des propriétés optiques et électriques intéressantes.

L'oxyde d'étain est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV et comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. Cette utilisation des TCOs dans des différentes applications a commencé à partir des années 1970. Le SnO₂ a été utilisé comme photocathode dans les cellules photo-électrochimiques en 1980 [21]. Dans les années 1980, l'utilisation des TCOs a commencé dans la technologie des films « Heat-Mirror » [22] utilisée dans les doubles vitrages à basse émissivité pour jouer le rôle d'isolateur thermique et pour filtrer les rayonnements UV et IR. Les TCOs ont été utilisés aussi dans les détecteurs de gaz [23] et dans les dispositifs électroluminescents [24].

L'intérêt de SnO₂ s'est accentué en 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV par les couches minces de SnO₂ à température ambiante [25]. Depuis, l'intérêt de SnO₂ n'a pas cessé de croître comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés par année (figure I.1).

L'élaboration des TCOs a commencé en utilisant la technique du spray pyrolyse. Les TCOs peuvent être élaborés par plusieurs techniques. Le Tableau I-1 résume l'élaboration de SnO₂ par spray pyrolyse avec différents dopages.

Tableau I.1 : Techniques d'élaboration de SnO₂ par spray pyrolyse.

Materiau	Technique	Année	Ref
SnO₂	Spray Pyrolyse	1931	[26]
SnO₂ : Sb	Spray Pyrolyse	1946	[27]
SnO₂ : Cl	Spray Pyrolyse	1947	[28]
SnO₂ : F	Spray Pyrolyse	1951	[29]

I.3.2. Enjeu économique

De nos jours, les TCOs de type-n s'utilisent de plus en plus dans la technologie moderne. De nombreux matériaux TCO sont apparus, en particulier : SnO₂, In₂O₃, ZnO, Cd₂SnO₄, CdSnO₂, In₂O₃ : Sn (ITO), ZnO:Al, SnO₂:Sb, SnO₂:Cd, SnO₂:F, CdInO_x et In₂O₃:F. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre la transparence à la lumière visible et la bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [30]. Beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique (Figure I.3).

Ils font partie des matières premières qui entrent dans la fabrication des écrans à cristaux liquides (LCD : Liquide Crystal Display), des écrans plats [31], des écrans tactiles, des panneaux solaires, des diodes électroluminescentes inorganiques et organiques, de la protection électromagnétique [32], de la dissipation des charges électrostatiques [33], des fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours), des cellules solaires [34] et des dispositifs de l'électronique flexible. Et aussi dans la fabrication de l'isolation des fenêtres, l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

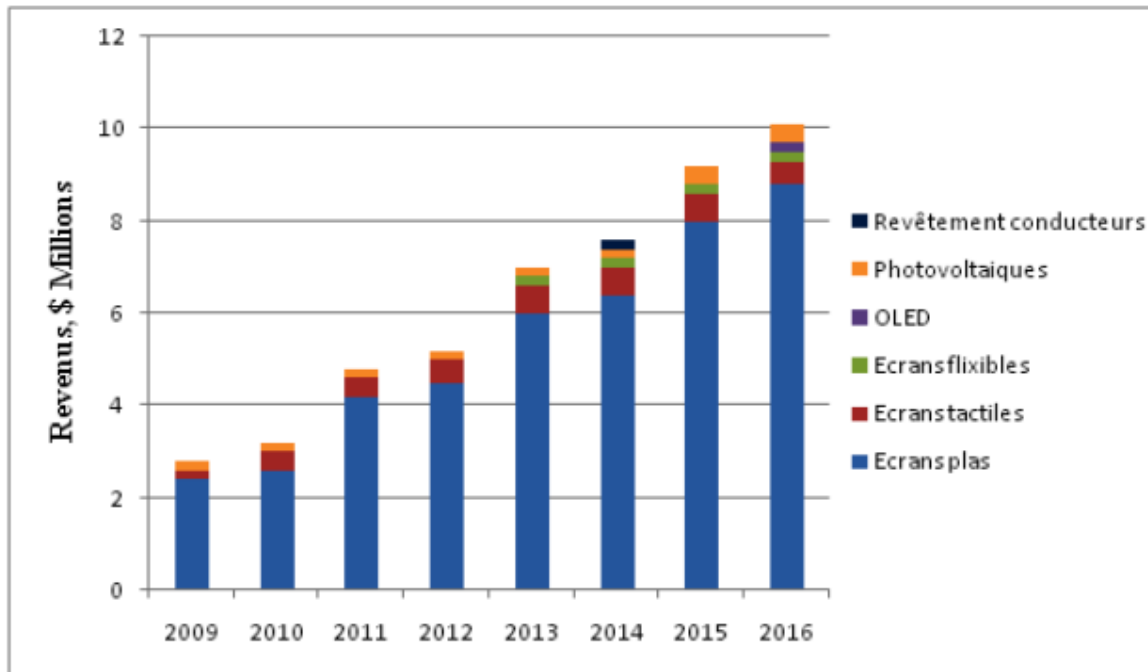


Figure I.3 : Marché des TCO par applications [30]

L'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes. Un recours à un TCO autre que l'ITO est une nécessité permanente pour l'industrie solaire.

Avant d'aborder les propriétés électriques et optiques des films minces de dioxyde d'étain, il est apparu comme indispensable de rappeler les propriétés de TCOs telles que la théorie des bandes, les différents types de semi-conducteurs et la conduction dans ce type de matériaux.

I.3.3. Propriétés des TCO

I.3.3.1. Propriétés optiques

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. La transmission est définie suivant la relation (1) :

$$T = (1 - R) e^{-\alpha e} \quad (\text{I.1})$$

T : Coefficient de transmission

R : Coefficient de réflexion

e : Epaisseur du film considéré.

α : Coefficient d'absorption.

Le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible). Les TCOs possèdent une capacité pour diffuser la lumière et une transparence dans le visible [35], et ont une transmission optique de l'ordre de 90% [36], stable contre certains éléments particuliers [37].

I.3.3.2. Propriétés électriques

Les oxydes transparents conducteurs peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. Les TCO possèdent une bande interdite élevée et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), Ils ont une haute mobilité, une faible masse effective, une basse résistivité ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$), une concentration de porteurs de charges 10^{20} cm^{-3} [38], une forte conductivité électrique et une faible absorption dans le visible.

I.3.3.2.1. La conductivité

La conductivité (σ) s'exprimant en $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges (n) en (cm^{-3}) , de la mobilité (μ) de ces charges en $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron (e) en (C). La résistivité (ρ) définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega \cdot \text{cm})$.

$$\sigma = 1 / \rho \quad (\text{I.2})$$

I.3.3.2.2. La résistance surfacique (R_s)

La résistance surfacique (R_s) est une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO, est définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (2) :

$$R = \rho / e \quad (\text{I.3})$$

I.4. Généralités sur l'oxyde d'étain

I.4.1. Présentation de l'oxyde d'étain

Il existe deux types d'oxyde d'étain :

Monoxyde d'étain ou oxyde stanneux (SnO) instable dans l'air, de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et bases forts. Le SnO se décompose sous l'effet d'un chauffage. Il est utilisé comme réducteur et comme intermédiaire chimique.

Dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO_2) qui se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, étain) lui a été donné par le minéralogiste français Boudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ $1600\text{ }^\circ\text{C}$) [39]. Il est résistant aux attaques des acides minérales sauf l'acide sulfurique concentré.

Ce dernier va être le sujet de notre étude et on va utiliser l'appellation "oxyde d'étain" pour le désigner.

Dans le tableau I.2, nous avons représenté les propriétés physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain :

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques essentielles de dioxyde d'étain.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	$1500\text{-}1630\text{ }^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$1800\text{-}1900\text{ }^\circ\text{C}$
Densité	6.90 g/cm^3
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

I.4.2. Propriétés de l'oxyde d'étain

I.4.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous forme SnO_2 ou bien SnO .

L'oxyde d'étain à l'état naturel se trouve (sous forme cassitérite) cristallisé avec une structure tétragonale, comme le montre la figure I-2, de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h} . Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants $a = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier (voir Figure I.4)

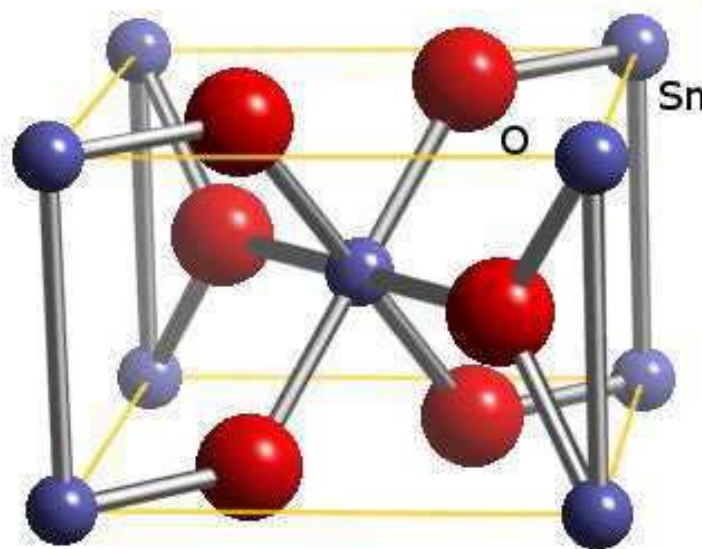


Figure I.4 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [40], la plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation et (101) [41], mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres telles que les méthodes d'élaboration le taux de dopage [42]. Ainsi, il a été constaté que pour des températures inférieures à $375 \text{ }^\circ\text{C}$, les films déposés sont amorphes [43]. Une étude, couvrant

une gamme de température de 400 à 500 °C, a montré que les films déposés sont poly-cristallins et changent de direction en fonction de la température du substrat sur lequel les couches minces sont élaborées [44].

I.4.2.2. Propriétés électroniques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV à 300 K [45]. La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels [46].

La conductivité électronique est produite à cause de la mobilité des électrons à partir de la lacune d'oxygène créée possédant 2 électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. 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 (figure I.5). La concentration d'électrons libres dans SnO_2 pur est proportionnelle à celle des lacunes d'oxygènes, les atomes d'étain interstitiel agissent aussi comme donneurs intrinsèques [47].

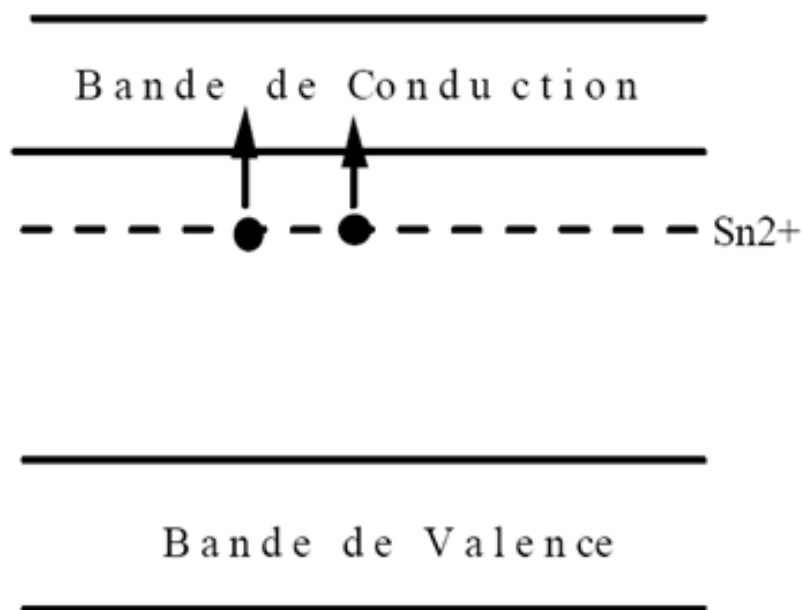


Figure I.5 : Diagramme énergétique de SnO₂ [47]

I.4.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'ondes

électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée

$E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

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

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme spectrale du visible (Figure I.6). C'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap). On relève d'après la bibliographie, une grande dispersion de l'énergie de cette bande interdite qui varie suivant le mode de préparation et le taux du dopage (3.6- 4.22) eV [48]. Le gap du dioxyde d'étain est du type direct, les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe du vecteur d'onde K dans la zone de Brillouin. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

La transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain est importante dans le spectre du visible $400 < \lambda < 800$ nm [49], et décroît pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm (hautes énergies). Pour des longueurs d'ondes importantes (faibles énergies), la lumière sera réfléchi (Figure I.6). L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration, (1.997-2.093) [50]. L'augmentation d'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

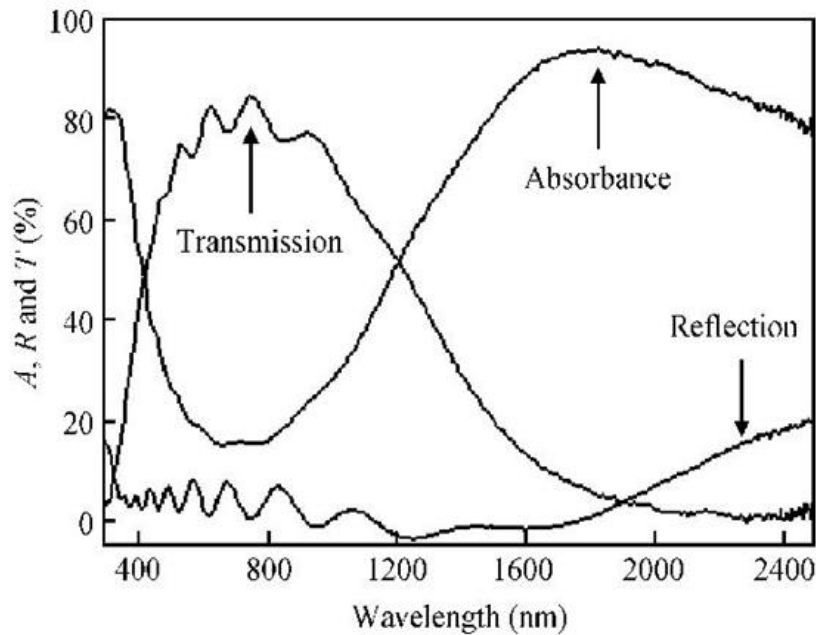


Figure I.6 : Transmittance, réflectance et absorbance du SnO₂ d'après [51]

I.4.2.4. Propriétés électriques

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

- Méthode de quatre pointes.
- Effet hall.

L'oxyde d'étain SnO₂ pur est un matériau semi-conducteur avec un gap $\sim > 3.6$ eV. À température ambiante. Ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant. Mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0,081nm) pour In³⁺ et 0,074nm pour Zn²⁺ que les ions d'étain Sn⁴⁺ (0,071nm). Leur incorporation dans le réseau de SnO₂, les places aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn.

L'introduction de ce dopant a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome d'indium. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente.

La concentration des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre (10¹⁹- 10²¹) cm⁻³. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente

$18 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [52], $2.65 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [53], $10 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [54]. SnO_2 présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [48,52]. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique de ce matériau dépend de la mobilité des porteurs.

La mobilité des porteurs est un paramètre qui a une influence sur la conductivité électrique des couches, elle dépend de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau cristallin. Plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante, plus la mobilité diminue. Ce constat est observé par Serin [55], pour des films déposés par spray dont la mobilité ($10.5\text{-}35$) cm^2/Vs , diminue avec l'augmentation de la température du substrat au moment où la concentration des porteurs de charge augmente. L'augmentation de la pression d'oxygène des films SnO_2 déposés par PLD, provoque la diminution de la diffusion des porteurs à travers les joints de grains et par conséquent, la mobilité et la conductivité ($1.6\text{-}6$) cm^2/Vs des films augmentent [56]. Les défauts de structure à la surface des grains sont responsables de la baisse de la mobilité [53].

I.5. Applications de SnO_2

Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ses propriétés physiques : La grande transmission optique, la forte réflectivité dans la région infrarouge ainsi que la faible résistivité électrique, caractère d'un semi-conducteur.

Ces dernières décennies, nous avons constaté que l'oxyde d'étain est utilisé comme :

- Matériau de base dans les batteries de lithium.
- Électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques.
- Réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats.
- Composé de base pour les pigments (exemple $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ jaune, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bleu-gris, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ rose) [58].
- Surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [58].

Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.5.1. Vitrage à isolation thermique

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique absorbant le rayonnement infrarouge (IR) [58].

L'oxyde d'étain, est l'un des oxydes transparent, employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecturaux et automobiles. Il est utilisé comme dégivrage dans l'application pare-brise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est aussi utilisé comme un revêtement isolant dans l'industrie verrière "vitrage à isolation thermique renforcée".

I.5.2. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé, du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [59,60]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, étain et magnésium : $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [61] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [62]. Dans ce dernier cas, la Figure I.7 montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

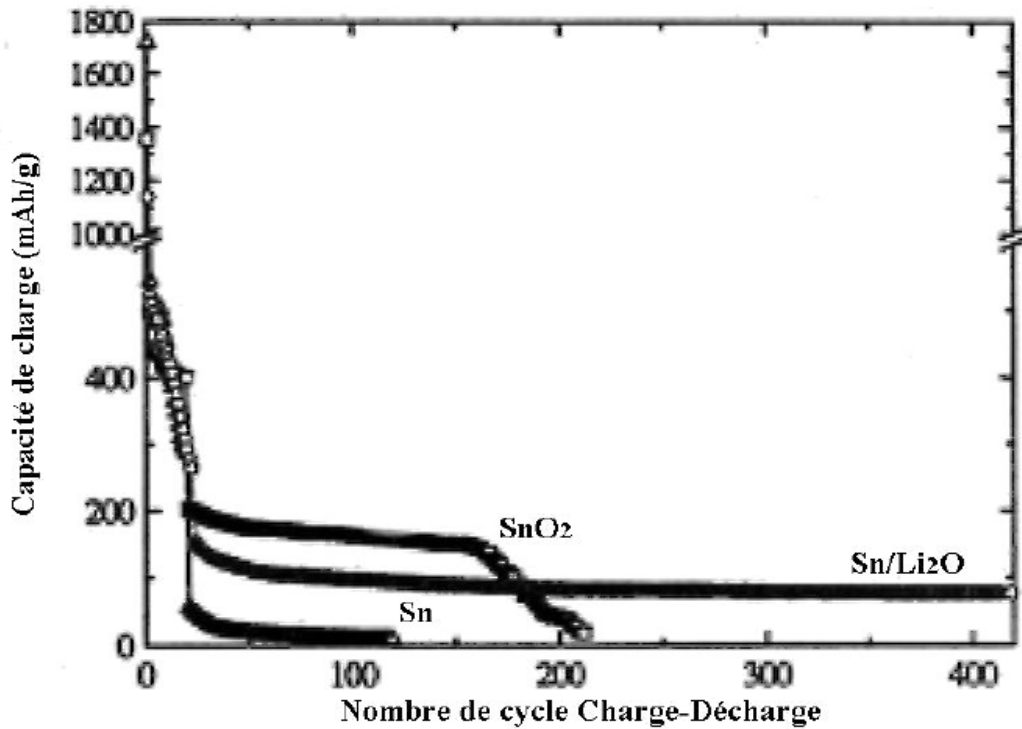


Figure I.7 : Évolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/Li₂O, Sn ou SnO₂ [62].

I.5.3. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou dans les joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

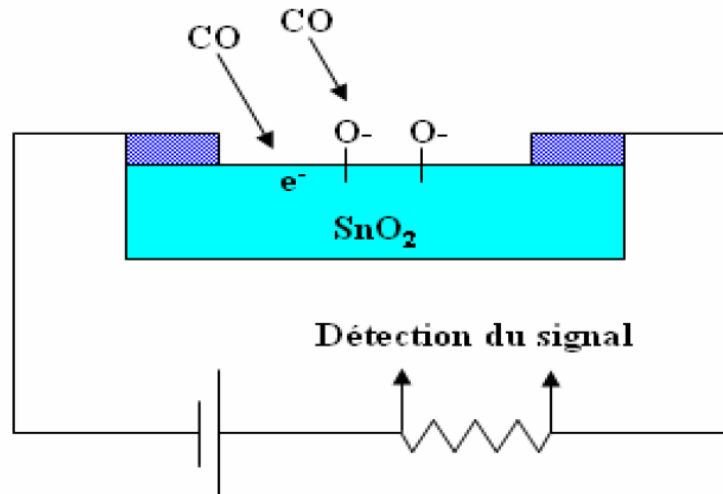


Figure I.8 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂.

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la figure I.8 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [63]. Un nombre très important de publications et de communications sur les capteurs de gaz à base de SnO₂ est présenté dans les revues telles que *Sensors and Actuators*, *Chemical Sensors* [64]. Plusieurs sociétés commercialisent des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur tel que : Figaro (Japan), Fis (Japan), Microsens (Suisse), Mics (Suisse), Hanwei (Chine), Applied Sensor (Etat Unis). Figaro reste la plus ancienne en raison de la reproductibilité des caractéristiques du capteur (figure I.9).

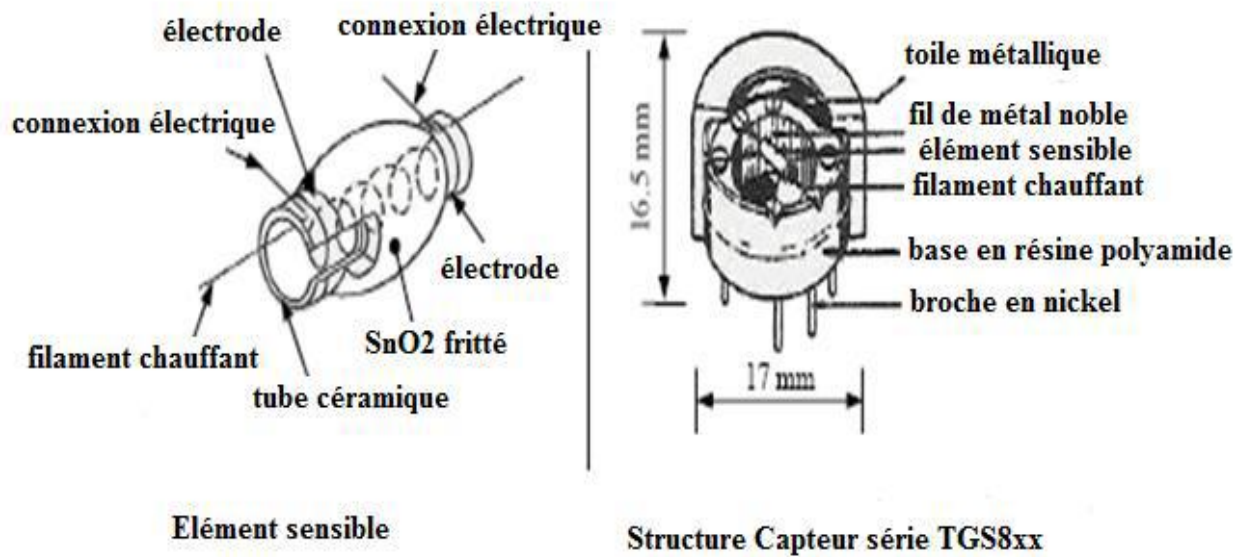


Figure I.9 : Structure du capteur Figaro [58].

I.5.4. Cellules solaires photovoltaïques

Le terme « photovoltaïque » renvoie au processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un semi-conducteur comme le silicium, le CIGS, le CZTS ou le CdTe ou recouvert d'une mince couche métallique. Ces matériaux ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure (rayonnement électromagnétique), produisant ainsi un courant continu.

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Antoine BECQUEREL en 1839 et expliqué par Albert EINSTEIN en 1905.

Afin que cet effet ait lieu, il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit supérieure ou égale à la largeur de bande interdite. Il existe différents modèles de cellules solaires fabriquées avec divers matériaux semi-conducteurs. Présentement, les composés les plus communs des matériaux utilisés pour faire des cellules solaires à couches minces sont ceux basés sur le tellure de cadmium (CdTe) ou de cuivre d'indium gallium diséléniure (Cu(InGa) Se₂ ou CIGS) matériaux absorbants. Mais en dépit des excellentes réalisations faites avec ces matériaux, il existe encore quelques problèmes à l'égard de l'environnement, en plus de la rareté de l'indium et du gallium. Nonobstant, le dioxyde d'étain a prouvé son efficacité dans ce domaine grâce à ses diverses propriétés.

Le concept des cellules solaires à hétérojonction repose sur le contact redresseur qui s'établit entre le métal et le semi-conducteur. Le métal est généralement représenté par un oxyde transparent conducteur TCO (Transparent Conductive Oxide).

Le rayonnement solaire est sous la forme d'ondes électromagnétiques constituées des particules qui transportent l'énergie, ces particules sont les photons. Chaque photon transporte un seul quantum d'énergie qui correspond à une longueur d'onde. Les flux de photons voyagent dans l'espace à la célérité de la lumière, et atteignent la terre à différentes longueur d'ondes. A partir de ces longueurs d'ondes, on peut distinguer les différents types de rayons qui forment le spectre solaire (Figure I.10), depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X

Pour établir des comparaisons entre différentes cellules solaires, un spectre standard doit être choisi pour le calcul des performances photovoltaïques. Bien que le spectre de la lumière solaire à la surface de la terre varie selon l'emplacement, la couverture nuageuse et d'autres facteurs, les cellules photovoltaïques actuelles sont caractérisées avec un spectre solaire AM1.5 sous une irradiation de 1 kW/m^2 .

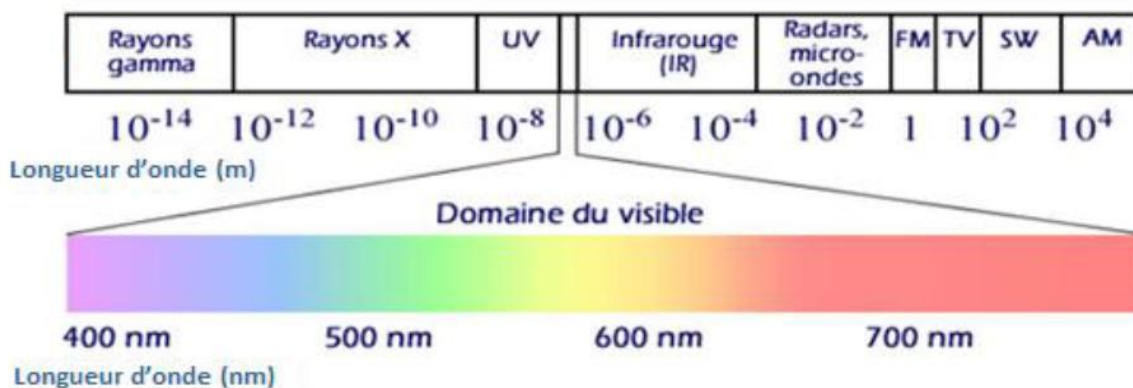


Figure I.10 : Spectre solaire

Actuellement, la technologie élémentaire de la cellule photovoltaïque à base de silicium a fait ses preuves, en termes d'efficacité, de simplicité, de robustesse, de longévité et de coût et conquérir ainsi plus de 90% du marché mondial [65]. En effet, l'amélioration du rendement des cellules solaires est aujourd'hui un enjeu écologique important ; pour les cellules solaires classiques en silicium, le rendement maximal est de 24.7 % [66], alors que le rendement théorique est d'environ 29% dans les conditions standards de température ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) et d'éclairement solaire (AM1.5) (Voir figure I.11) [67]. Ce dernier, est fortement limité par plusieurs facteurs, le principal parmi eux est le décalage entre le spectre solaire et la réponse spectrale des cellules solaires photovoltaïques.

Lorsque deux matériaux, Métal-Semi-conducteur, semi-conducteur – semi-conducteur ou métal-isolant - semi-conducteur, sont en contact, il s'établit un échange de charges pour que le système trouve un équilibre thermodynamique.

Récemment, des progrès remarquables ont été réalisés dans la filière des photopiles solaires à hétérojonctions utilisant SnO_2 en couches minces, comme électrode transparente.

Le dioxyde d'étain possède plusieurs propriétés physiques le rendant intéressant en tant qu'oxyde semi-conducteur dans les cellules photovoltaïques. Il pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet.

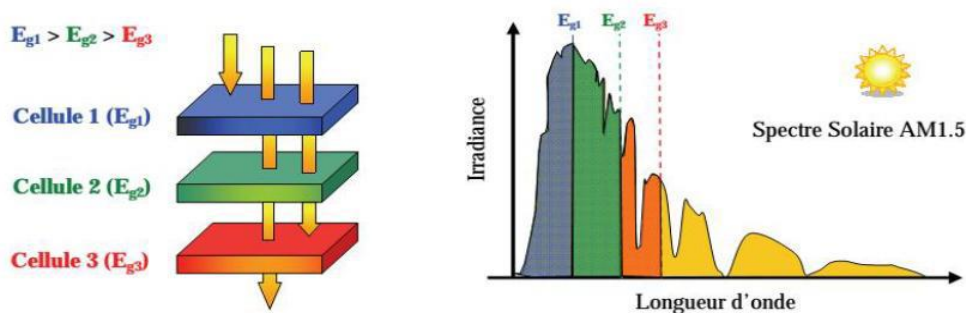


Figure I.11 : Principe de la cellule à hétérojonction

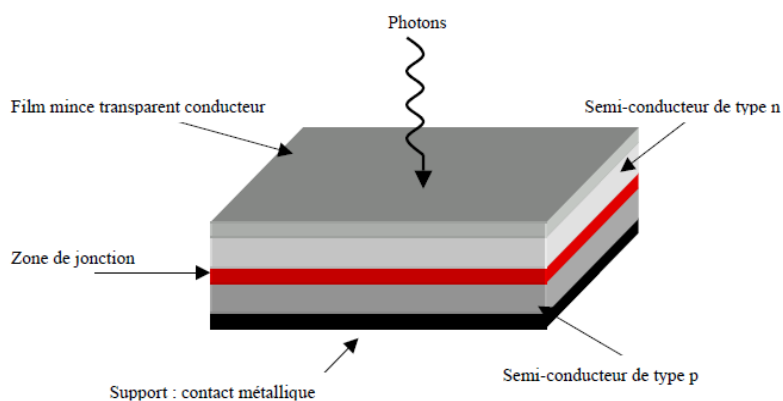


Figure I.12 : Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction [58]

I.5.5. la photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'Am oxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (De NO_x).

I.6. Techniques d'élaboration des couches minces

De nombreuses méthodes sont utilisées pour le dépôt des films minces d'Oxyde d'Etain. Parmi elles, on distingue les méthodes physiques (PVD : Physical Vapor Deposition) et chimiques (CVD : Chemical Vapor Deposition). Les méthodes physiques consistent à la formation du film à déposer par une évaporation puis condensation du matériau. L'évaporation peut se faire par effet Joule, ou à partir d'un canon à électrons, et peut être assistée par un bombardement ionique, ou par plasma (pulvérisation cathodique ou sputtering).

Les méthodes chimiques font, quant à elle, intervenir des réactions chimiques formation du dépôt. Les précurseurs gazeux, réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour former le CVD, pouvant être assisté par une excitation extérieure comme un plasma. Nous allons brièvement présenter quelque uns de ces procédés.

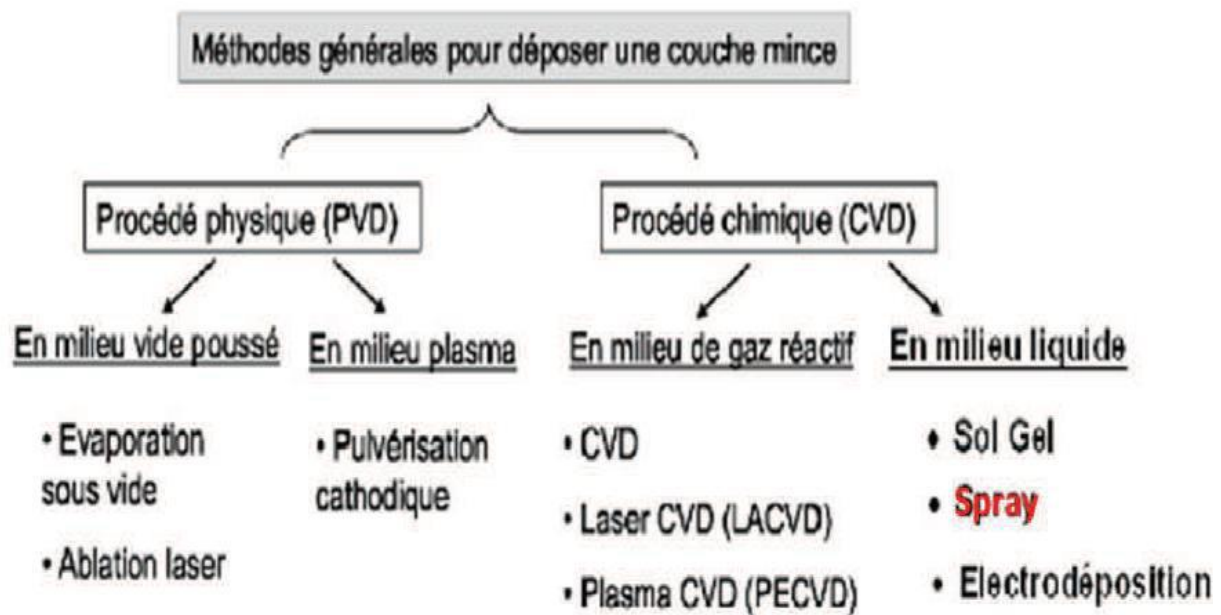


Figure I.13 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.

I.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est fréquemment utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Souvent, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés changent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé.

- Classification selon la pression totale.

- CVD à pression atmosphérique (APCVD).

- CVD à basse pression (LPCVD), CVD réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à diminuer les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. La majorité des procédés CVD actuels sont soit LPCVD soit UHVCVD.

- Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD) - CVD réalisée à pression particulièrement basse, typiquement sous 10^{-6} Pa. NB : dans d'autres champs, une sous-division entre "high" et "ultra-high vacuum " est courante, se situant fréquemment à 10^{-7} Pa.
- Microwave plasma-assisted CVD (MPCVD), plasma assiste par micro-onde.
- Plasma-Enhanced CVD (PECVD). CVD amélioré au plasma, est utilisé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles (la température étant fréquemment un point bloquant).
- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [68].

Les principaux avantages de ces techniques sont :

- 1- Permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit.
- 2- Pouvoir contrôler la composition durant le dépôt.
- 3- Réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Occasionnellement, les fortes températures de dépôt génèrent des contraintes résiduelles importantes au cours de la phase de refroidissement. Ces contraintes dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche à déposer, et peuvent avoir un impact sur la qualité du film et ses performances en service.

I.6.2 Dépôts physique en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche par condensation.

I.6.2.1. L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Cela ressemble quelque peu au procédé qui voit l'eau liquide apparaître sur le couvercle d'une casserole d'eau bouillante : l'eau liquide est évaporée et se décondense sur le couvercle qui est l'équivalent de la cible du dépôt. L'évaporation a lieu sous vide. Dans ces conditions, les particules de matière peuvent se propager jusqu'à la cible sans collision avec d'autres particules.

Par exemple dans un vide de 10^{-4} Pa, une particule de 0.4 nm de diamètre a un libre parcours moyen de 60 m, c'est-à-dire qu'elle peut parcourir en moyenne soixante mètres avant de rentrer en collision avec une autre particule. Les objets chauffés, i. e. le filament chauffant), produisent des vapeurs parasites qui limitent la qualité du vide dans la chambre de dépôt. La collision de différents atomes durant l'évaporation peut provoquer des réactions susceptibles de modifier la nature du dépôt souhaité. Par exemple en présence d'oxygène, l'aluminium formera de l'oxyde d'aluminium. Ce phénomène peut aussi diminuer la quantité de vapeur déposée.

I.6.2.2. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous [69].

I.6.2.3. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant plus élevée, l'incorporation d'impuretés est moindre.

I.6.3. Technique de Spray

I.6.3.1. Principe

Le travail de cette thèse porte sur le dépôt de couches minces de SnO₂ par Spray ultrasonique.

Par conséquent, dans ce qui suit nous présenterons le fonctionnement du spray. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu. La figure I.14 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses (<1 μm). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant

les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de spray. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de spray). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

Le processus III est une réaction équivalente au procédé de spray mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée : Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagée.

Afin de compléter le réacteur, nous avons besoin d'un générateur de spray. En effet, l'atomisation de la solution contenant le précurseur est le premier moment clé du processus de spray CVD. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol :

Le jet d'aérosol pneumatique : Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus large. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important.

Le générateur ultrasonique : Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10 μ m.

L'atomisation électrostatique : Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un autre système pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel.

Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

L'injection pulsée : Ce système génère le spray par un dispositif électromécanique. Le procédé est réalisé sous haute ou très haute pression. Un circuit électronique contrôle l'ouverture d'électrovannes laissant passer le liquide à atomiser. Le liquide est ensuite mélangé à un gaz. Le contrôle des paramètres d'un tel dispositif se fait en contrôlant précisément les débits massiques de liquides et de gaz utilisés. Le diamètre des gouttes est faible, autour de $10 \mu\text{m}$. De tels systèmes sont employés dans les injecteurs automobiles. Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Les gaz porteurs assurent ce rôle. Ils sont utilisés pour assister la génération du spray et le transport de celui-ci dans la zone de réaction. L'argon et l'azote sont les gaz inertes utilisés les plus communs, tandis que de l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. Des gaz réactifs tels que H_2 et O_2 peuvent être introduits lors du dépôt pour favoriser la croissance des couches.

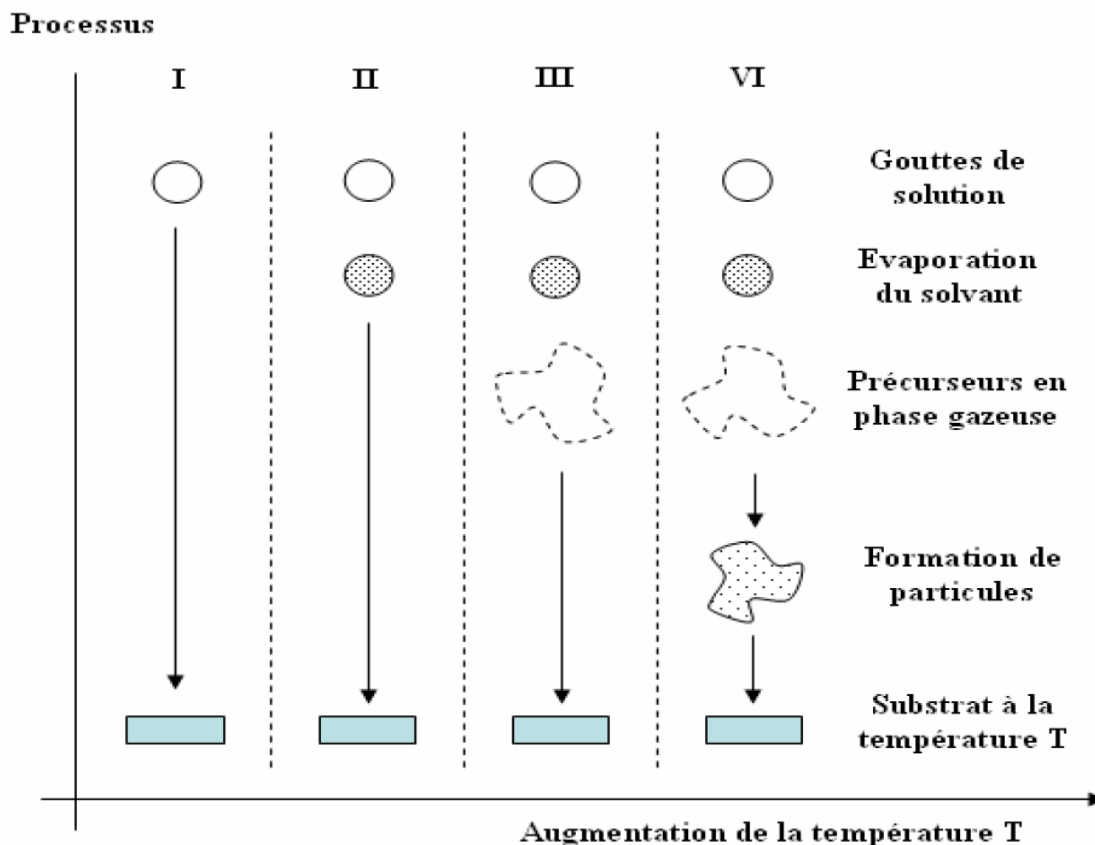


Figure I.14 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt.

Tableau I.3 : Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO₂ suivant différents techniques d'élaboration et dopants.

Tech de dépôt	SnO ₂	E _g (ev)	$\rho(\Omega\text{cm}) \times 10^{-3}$	T%	Ref
Pulvérisation RF	SnO ₂ : Nb	7	80	[3]
Spray	SnO ₂ : F	4.08 – 4.55	0.8	T > 85	[24]
sol-gel	SnO ₂ : In	3.69–3.81	1	80	[29]
Evaporation Thermique	SnO ₂ : Mn	2.7 – 3.4	0.10 ⁻²	80	[56]
Spin coating	SnO ₂ :Sb	4.6 eV	6.5	80	[60]
PulvérisationRF	SnO ₂ : Sb	3.85–3.95	0.36–2.1	35-60	[61]

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance de l'oxyde d'étain, en raison de ses propriétés variées. Ces propriétés optiques et électriques font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications, aussi nous avons cité quelques méthodes de dépôt pour les couches minces du SnO₂. En particulier, nous avons donné le principe général de la technique de spray.

Références

- [1] V.K. Vidhu, D. Philip, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2015), 134, 372–379.
- [2] A. Alhuthali, M. M.El-Nahass, A. A. Atta, M. M. Abd El-Raheem, Khaled M.Elsabawy, A.M.Hassanie, *Journal of Luminescence*, (2015), 158, 165–171.
- [3] S. Yu, L. Li, D. Xu, H. Dong, Y. Jin, *Thin Solid Films*, (2014), 562, 501–505.
- [4] C. M. Ghimbeu, Thèse doctorat.
- [5] T. Dautzenka, Thèse doctorat. Université de Toulouse, (2011).
- [6] M. Khechba, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [7] N. Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2005.
- [8] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [9] Bon Ki Min, Soon Don Choi, *Sensor and Actuators B96(2004)* 239 – 246.
- [10] S. Laghrib1, H. Amardjia-Adnani1, D. Abdi1 et J.M. Pelletier, *Revue des Energies Renouvelables Vol. 10 N°3 (2007)* 357 – 366.
- [11] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Abuja, E.F.da Silva Jr. I. Pepe, A. Ferreira da Silva, *Applied Surface Science* 252(2006) 5361–5364.
- [12] P. Kofstad, *high temperature corrosion*, Elsevier, London, 1988.
- [13] J.P.S, SAM09 (*Simulation for Analysis Materials*), (1999).
- [14] Z. Stryhal, J. Pavlík, S. Novak, A. Mackov, V. Perina, K. Veltruska, *Vacuum* 67(2002) 665–671
- [15] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [16] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* (Volume 102, Issue 1, 8 April 1983, Pages 1-46).
- [17] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [18] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur Physik* 139 (1954) 504.
- [19] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada : *Thin Solid Films* 236 (1993) 27.
- [20] A. Ben Haoua, Thèse De Doctorat, Univrsité Kasdi Merbeh- Ourgla.2016.
- [21] H. T. Tien and J. Higgins, *J. Electrochem. Soc.* 127, 1475 (1980).
- [22] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials* 6, 1 (1981).
- [23] A. L. Dawar and J. C. Joshi, *Journal of Materials Science* 19, 1 (1984).

- [24] N. Miura, T. Sasaki, H. Matsumoto, and R. Nakano, *Japanese Journal of Applied Physics* 31, 295 (1992).
- [25] C. Klingshirn, *chem.Phys.* 8 (2007) 782.
- [26] J. T. Littleton, US Patent 2118795, (1938).
- [27] J. M. Mochel, US Patent 2564706, (1946).
- [28] H. A. McMaster, US Patent 2429420, (1947).
- [29] W.O. Lytle and A.E. Junge, US Patent 2566346, (1951).
- [30] M. Lalanne, Thèse De Doctorat, Université Toulouse, 2010
- [31] CH. Nassiri , Thèse De Doctorat, Université Rabat ,2017.
- [32] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, J. *Appl. Phys.* 2006, 99, 124 505.
- [33] J. F. Cordaro, C. E. Shipway, J. T. Schott, *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 429.
- [34] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10108.
- [35] T. Minami, *MRS Bulletin* (2000) 38-44.
- [36] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* (2000) 52-57
- [37] Timothy J. Coutts¹, Thomas O. Mason², John D. Perkins¹, David S. Ginley¹, *NREL/CP-520* (1999) 26640.
- [38] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35–S44.
- [39] W. Hamd, Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009).
- [40] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev" *Sensors and Actuators*, B 55, p. 55, 1999.
- [41] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47–154.
- [42] M. Alberto S Unchez-Garc ıa, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, *Mater. Sci. Appl.* 3 (2012)690–696.
- [43] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura *Japanese Journal of Applied Physics*, vol35, Part 2, N°6A, p.722, 1996.
- [44] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, *J. Semiconduct.* 34 No (8) (2013).
- [45] Yongsheng Zhang, KeYu, Guodong Li, Deyan Peng, Qiuxiang Zhang, Hongmei Hu, Feng Xu, Wei Bai, Shixi Ouyang and Ziqiang Zhu, *Applied Surface Science*, volume 253, issue 2, (2006), 792-796.
- [46] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, *Vacuum* 66 (2002) 365–371.
- [47] Mounir Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999)
- [48] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.

- [49] F.Kurdesau, G.Khripunou, A.F.Dacunha, M.Kaelin, .N.Tiwari, journal of non crystalline solids (2006) 1466-1470.
- [50] J P Chatelon, C Terrier and J A Roger, Semicond. Sci. Technol. 14(1999) 642–647.
- [51] F. Hellegouarc'h, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [52] Xiatao. Hao, Jin. Ma, Deheng. Zhang, Yingge. Yang, Xiangang. Xu, Feng. Chen, Honglei. Ma, Applied Surface Science 189(2002)157-161
- [53] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C.Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet, Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249
- [54] K.S.Shamala, L.C.Murthy and K.Narasimha Rao, Bull Matter, vol27 N°3 (2004) 295-301
- [55] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 209–215
- [56] Zhao Songqing, Zhou Yueliang, Wang Shufang, Zhao Kun, and Han Peng, rare metals Vol. 25, No. 6, (2006), p. 1
- [57] H. Sefardjella, Thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [58] GuoqiangLuo, QiangShen, Qizhong Li, Dongming Zhang, Chuanbin Wang And Lianmeng Zhang, Materials Science and Engineering 18 (2011) 202025
- [59] G. Goward, L. Nazar, W. Power, Journal of Material Chemistry, 10, (2000), p.1241.
- [60] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et Universitaires romandes(2003).
- [61] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasana, R. Karthikeyan, Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [62] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun, Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [63] G. Jérôme, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, 2009.
- [64] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim, Chongmu Lee, Ceramics International 32 (2006) 943–946
- [65] [Http://www.Iaea.Org/](http://www.Iaea.Org/)
- [66] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Progress In Photovoltaics : Research And Applications, 18 (2010) 346.
- [67] W. Shockley, H. J. Queisser, Journal of Applied Physics, 32 (1961) 510.
- [68] <http://www.Wikelectro.com>
- [69] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).

Chapitre II

Techniques de préparation et de caractérisation

II.1. Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre, à notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation de couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique.

Les différentes méthodes de dépôt citées précédemment permettant d'obtenir des couches minces. Mais, le critère de choix parmi ces méthodes de dépôt sera surtout la simplicité de mise en œuvre. Dans ce chapitre, nous détaillons aussi les techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques de nos échantillons de SnO_2 .

II.2. La technique de Spray ultrasonique

II.2.1. Avantages du technique spray

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces de SnO_2 . Mais, nous avons choisi dans ce travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- C'est une technique simple, facile à manier et moins coûteuse.
- C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs.
- C'est une méthode qui permet de réaliser des couches avec une épaisseur contrôlable sur une large surface [1, 2].

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

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

La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [3].

II.2.2. Principe de la technique

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique qui fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. La formation des gouttes est toujours le résultat de l'application d'une force perturbatrice (de vibration) sur le système liquide. Cette technique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet (nappe). Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Une perturbation est alors appliquée sous la forme périodique dans le temps et l'espace (pulvérisation ultrasonique). Le jet des gouttelettes qui sort du bec tombe sur des substrats en verre chauffés à une température fixe, à l'aide d'un régulateur de température. La décomposition des solutions utilisées se réalise sur substrat à l'aide de la température et converti en oxyde d'étain et d'autres éléments.

Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface augmentée des dissipations visqueuses, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique [4].

II.2.3. Montage utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire et construit à partir des éléments simples et a été modifié de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde d'étain (figure II.1).

Les principaux aspects de ce système sont décrits ci-dessous :

- Un porte substrat : c'est une plaque chauffée par effet joule (résistance), fabriquée en une matière ayant une grande inertie thermique (résistante aux changements brusques de température). Elle est munie d'un système de régulation qui permet le contrôle et la régulation de la température d'équilibre nécessaire pour la formation du dépôt, du porte substrat provoquées par la solution pulvérisée et le flux de l'air.

- Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple de type K (chromelle – allumelle), placé sur le porte substrat et relié à un régulateur de température permettant la régulation et la lecture directe de la température.
- Un flacon porte solution : il porte la solution précurseur utilisée pour réaliser nos couches minces alimente par gravité un bec à faible débit.
- Un générateur ultrason d'une fréquence de 40 KHz : qui permet de transformer la solution au niveau du bec en un jet de gouttelettes très fines de 40 μm de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

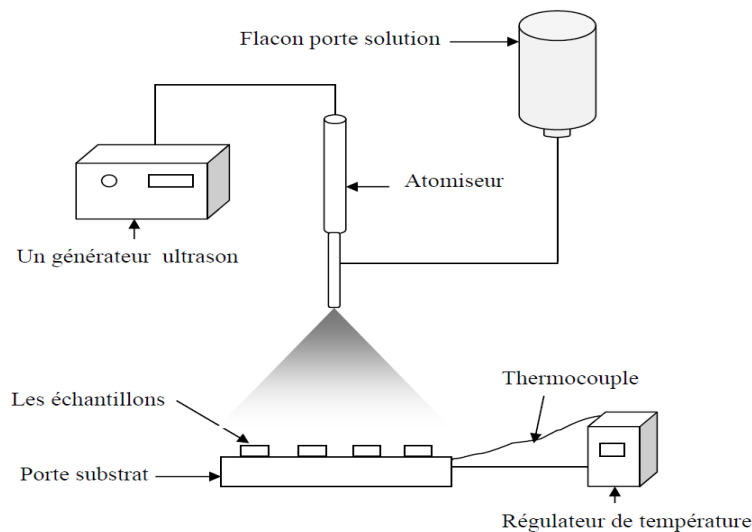


Figure II.1 : schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Choix de la température de dépôt

La technique de spray ultrasonique est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde d'étain par la formation des produits intermédiaires. Dans notre travail, nous avons préparé des échantillons de SnO_2 à différentes températures de substrat (verre).

Le choix de ces températures pour voir l'influence de la température de substrat sur les propriétés de nos couches.

II.3.2. Les substrats utilisés

II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de SnO₂ étudiés sont déposées sur un seul type de substrats. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = - 45.10^{-7} \text{ C}^{-1}$) [5] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films de nos films.

II.3.2.2. Préparation des substrats

Le dépôt de SnO₂ s'effectuera sur des substrats de verre de 2000 μm d'épaisseur environ et présentant une résistivité de 1013 $\Omega\cdot\text{cm}$. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée.

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

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans un bain d'eau distillé soumis à des ultrasons pendant 15 min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un papier optique.

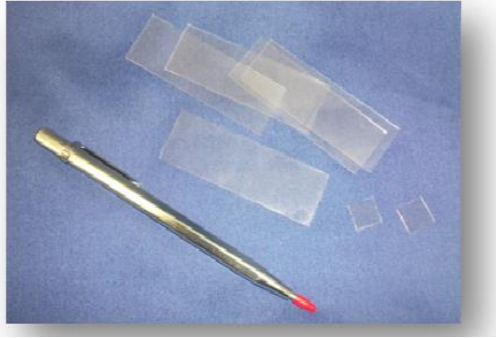


Figure II.2 : Les substrats de dépôt

II.3.3. Préparation des solutions :

Nous avons utilisé le chlorure d'étain Hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme source de l'étain préparé avec le méthanol (CH_3OH) (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Cas de SnO_2

-La masse de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est calculée par la relation suivante :

$$m = n \times M \quad (\text{II.1})$$

Avec

$$n = C \times V \quad (\text{II.2})$$

Où m , n , M , C , V sont respectivement la masse de SnCl_2 , sa quantité de matière (mol), sa masse molaire (225,6 g/mol), sa concentration et le volume de solvant.

D'après la relation (II.2) :

$$n = 0.05 \times 0.1 = 0.005 \text{ mol} \quad (\text{II.3})$$

Alors

$$m (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.005 \times 225.6 = 1.128 \text{ g} \quad (\text{II.4})$$

Une fois les masses des produits déterminées, nous procédons à leur pesée par une balance électronique de précision (Denver instrument APX-60, précision ~ 0.1 mg).

Ces quantités sont dissoutes dans de l'eau distillée et un volume du solvant (éthanol dans notre cas), afin d'obtenir les solutions désirées.

II.3.4. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présentes-en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'au la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on choisit une fréquence moyenne pour un débit moyen et une pulsation continue, donc la pulvérisation de la solution est démarrée et tombée sur les substrats chauffés, après un certain temps quand on terminé le dépôt on arrête le générateur ultrason et le chauffage du substrat. On laisse les substrats refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'au la température ambiante, enfin on récupère les échantillons.

Les couches d'oxyde d'étain ainsi obtenues ont fait l'objet d'une série de caractérisations afin de voir l'effet de la température et le dopage sur les propriétés électriques, optiques et structurales.

II.3.5. Conditions de dépôt

Les conditions expérimentales utilisées dans notre travail sont les suivantes :

- La température de substrat utilisée varié de (250 à 350) °C.
- La solution précurseur utilisée est le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- La molarité de la solution utilisée est fixée à 0.05 mol /l.
- Le temps de dépôt : 5 min.
- La quantité de solution : 100 ml.
- La fréquence utilisée : 40KHz avec une pulsation continue.

II.4. Techniques de caractérisations**II.4.1. Caractérisations structurales**

Les propriétés structurales englobent la topologie de surface des couches de SnO_2 , ainsi que la microstructure et la croissance cristallographique de ces couches.

II.4.1.1. Diffraction de rayons X :

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode fondée sur la diffraction des rayons X dont l'objectif est de déterminer la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux analysés. Les données collectées forment ce qu'on appelle le spectre de diffraction des rayons X.

L'identification des phases cristallines est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance interréticulaire d_{hkl} qui dépend de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. C'est une constante caractéristique du cristal et peut être calculée grâce à la diffraction de rayons X. Les indices (hkl) se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considéré dans le cristal.

Principe de la méthode

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg qui est définie par la relation :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

- n : représente l'ordre de diffraction ;
- d_{hkl} : la distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller h, k, l ;
- θ : est l'angle que fait le faisceau incident de rayons X avec les plans (hkl) ;
- λ : la longueur d'onde des photons X ;

En considérant un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance (d_{hkl}). Ce matériau est bombardé par un faisceau des rayons X monochromatique de longueur d'onde (λ) et faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans.

Le principe de la diffraction des rayons X est présenté sur la figure (II.3).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre (X'Pert Pro Philips) disponible au niveau de l'unité de recherche URMPE de Boumerdes. En utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ). Ce mode de diffraction consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement de l'échantillon et du détecteur simultanément et respectivement avec un angle θ

et 2θ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source (anticathode) de cuivre. Utilisant la raie K_α du cuivre de longueur d'onde ($\lambda \text{ CuK}_\alpha = 1.54188\text{\AA}$).

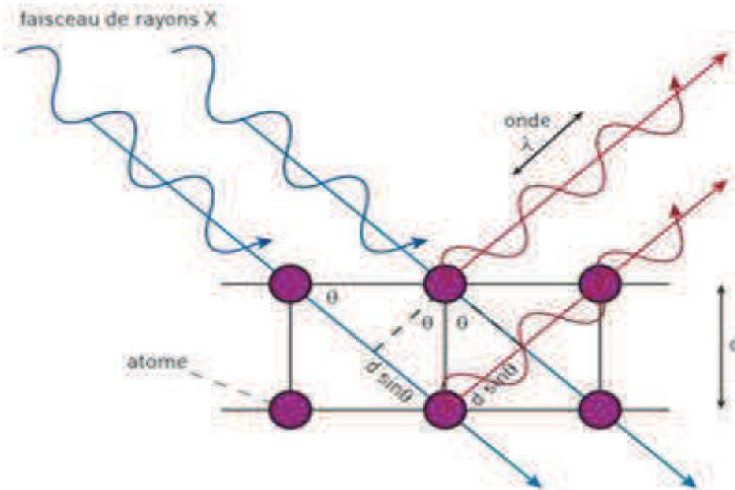


Figure II.3 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires

Après les mesures, nous obtenons un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant la nature et les propriétés structurales et microstructurales du matériau.

- **Identification des phases**

L'identification de la nature des composés cristallins déposés en comparant nos diffractogrammes (positions et intensité des raies diffractées ou les distances réticulaires mesurées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans les fichiers ASTM ou JCPDS. Les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture $T_c(hkl)$ des différents pics du spectre.

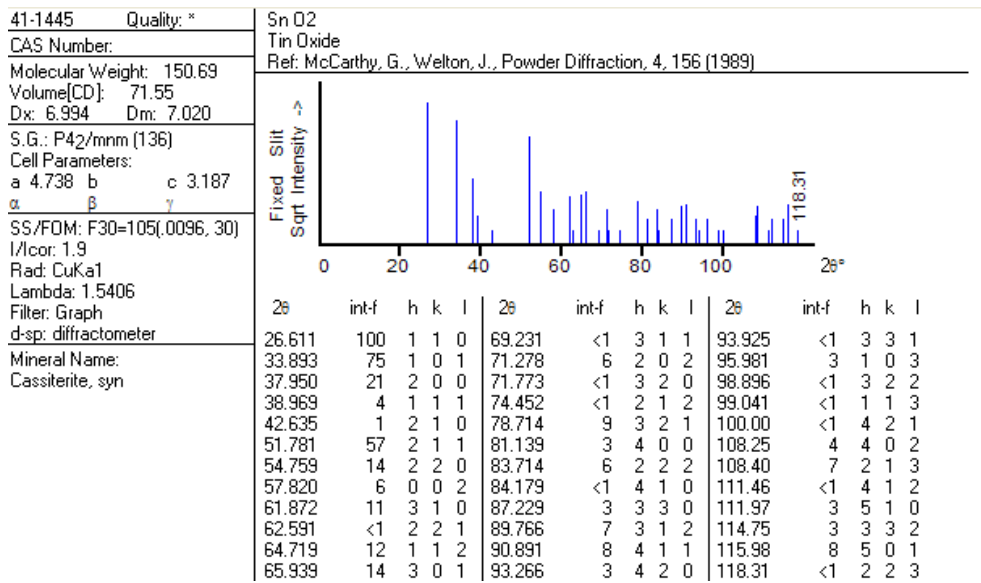


Figure II.4 : Fiche ASTM du dioxyde d'étain.

II.4.1.2. Orientations préférentielles

Le spectre de diffraction permet de déterminer s'il existe une ou plusieurs orientations de croissance privilégiées mais ne fournit pas d'informations sur l'orientation des grains dans la couche. L'étude est faite par comparaison des coefficients de texture T_c (hkl) des différents pics du spectre. Le T_c [6] est calculé par la relation suivante :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (II.6)$$

TC : Coefficient de texture

I : Intensité mesurée des plans (hkl).

I_0 : L'intensité d'après la fiche ASTM des plans (hkl).

N: Nombre des pics de diffractions

Selon les valeurs de TC, nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche :

- Lorsque $0 < TC(hkl) < 1$: absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction (hkl).
- Lorsque $TC = 1$: la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle.
- Lorsque $TC(hkl) > 1$: la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (hkl).

II.4.1.3. Paramètre de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. On peut les déterminer à partir des indices de Miller (hkl).

Le calcul des paramètres de maille (a et c) du SnO₂ tetragonale se fait en utilisant la relation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.7})$$

Ou :

d : La distance inter réticulaire du réseau cristallin.

a, c : Paramètres cristallins.

hkl : Indices de Miler.

II.4.1.4. Taille des cristallites et la surface spécifique.

Une étude plus poussée est susceptible de nous faire part d'informations sur la taille des cristallites si ces derniers ne dépassent pas quelques centaines d'Angström. Pour la mesure de la taille moyenne des grains, on utilise la formule de Scherrer [7,11].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.8})$$

Où D est la taille des cristallites et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons x, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur des plus intenses pics (en radians).

A partir de la taille des cristallites on peut calculer la surface spécifique de nos couches (en m²/g) en utilisant la relation suivante [4] :

$$S = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (\text{II.9})$$

Ou : ρ c'est la masse volumique de l'oxyde d'étain elle est égale à 6.90 g/cm³, D : est la taille des cristallites.

II.4.1.5. Les contraintes

Il est connu que l'élargissement des pics de diffraction des rayons X provient de deux sources principales ; l'élargissement instrumental et l'élargissement provenant de l'échantillon lui-même.

Ce dernier est un résultat de la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation des contraintes (déformations). Pour calculer ces contraintes (ϵ) (en%) on utilise la formule suivante :

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \quad (\text{II.10})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur (en radians) et θ est l'angle de diffraction, K est le facteur de forme, qui est pris pour être 0,9 [4,8]

II.4.2. Morphologie

II.4.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy- SEM en anglais) a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide et permet des observations superficielles avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres, et une profondeur de champ très importante. Le schéma de cette méthode est illustre sur la figure (II.5).

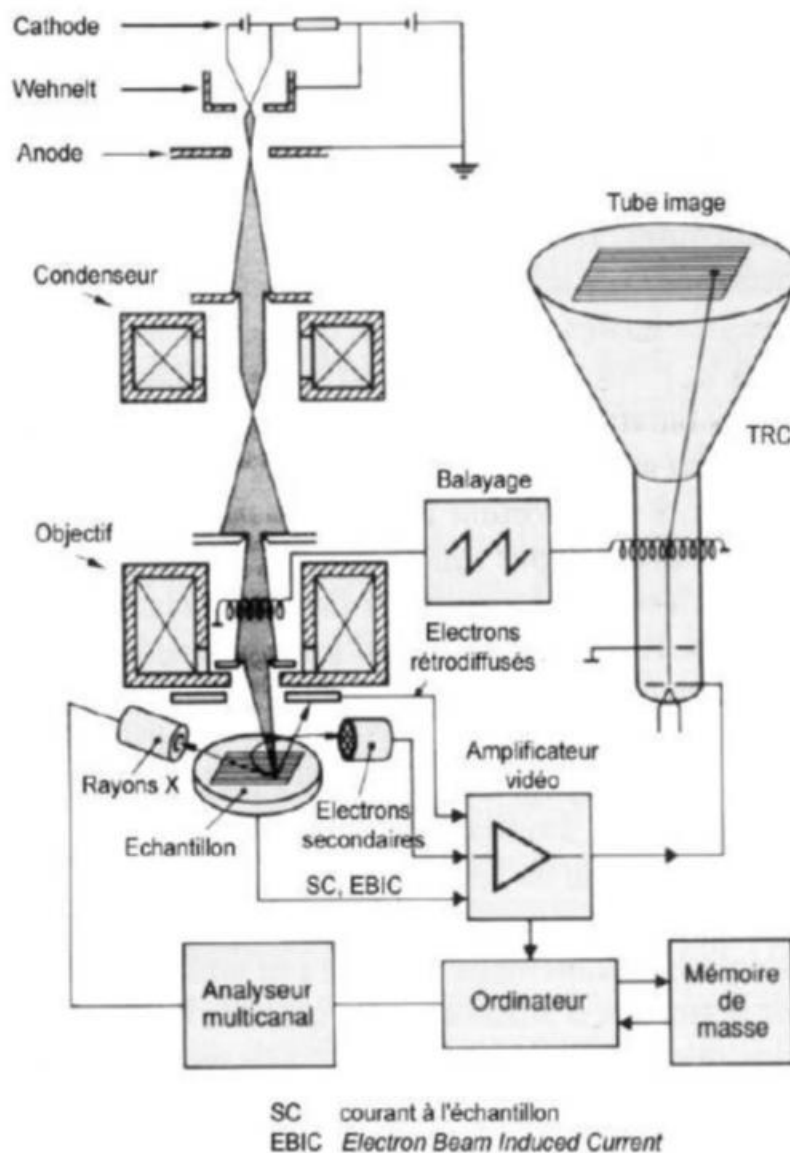


Figure II. 5 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

- Principe

Cette méthode utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (voir la figure (II.6)), dont la taille est de l'ordre du micron cube, donc très grand par rapport au point d'impact.

La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter :

- * **la compatibilité avec le vide** : l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- * **la conductibilité électrique** : elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite a une métallisation.
- * **la tenue au faisceau d'électrons** : l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant.

Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.

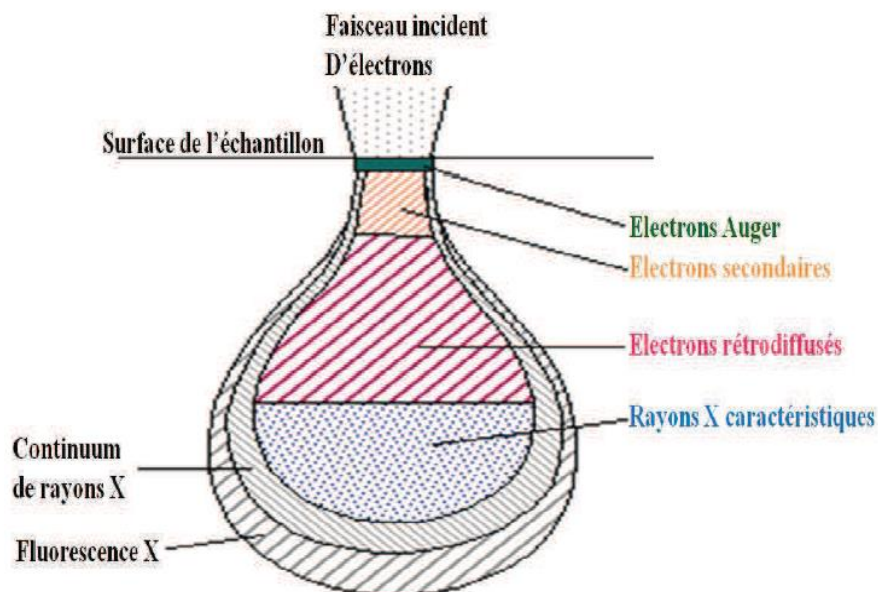


Figure II.6. Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents

L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition. Dans

le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau.

Les images morphologiques de la surface de nos échantillons ont été obtenues en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) (UFAS- Sétif1).

II.4.2.2. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [9,10]. Cette méthode est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

- **Principe :**

Cette technique a pour élément de base une pointe souple dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier (cantilever) est en "contact" avec l'échantillon. Le balayage sur le plan (x, y) ainsi que le changement de la position z sont réalisés par un dispositif piézo-électrique qui contrôle la position de l'échantillon, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace x, y, z , le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe. Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur une photo détecteur (voir la figure II.7).

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface du substrat, lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces. Il existe trois modes d'opération en AFM :

1. le mode contact ;
2. le mode non-contact qui consiste en une oscillation de la pointe à la surface de l'échantillon sans jamais rentrer en contact avec celui-ci ;

3. le mode tapping (ou contact intermittent) qui correspond à une oscillation de la pointe qui rentre en contact intermittent avec l'échantillon.

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm). La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. En contact deux modes d'imagerie sont possibles :

1. **Le mode hauteur** : ou mode à force constante, la déflexion de microlevier est maintenue constante. Les lignes d'équiforces sont interprétées comme la topologie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z .

2. **Le mode force** : ou mode à force constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du microlevier est enregistré, ce mode donne aussi des informations topologiques.

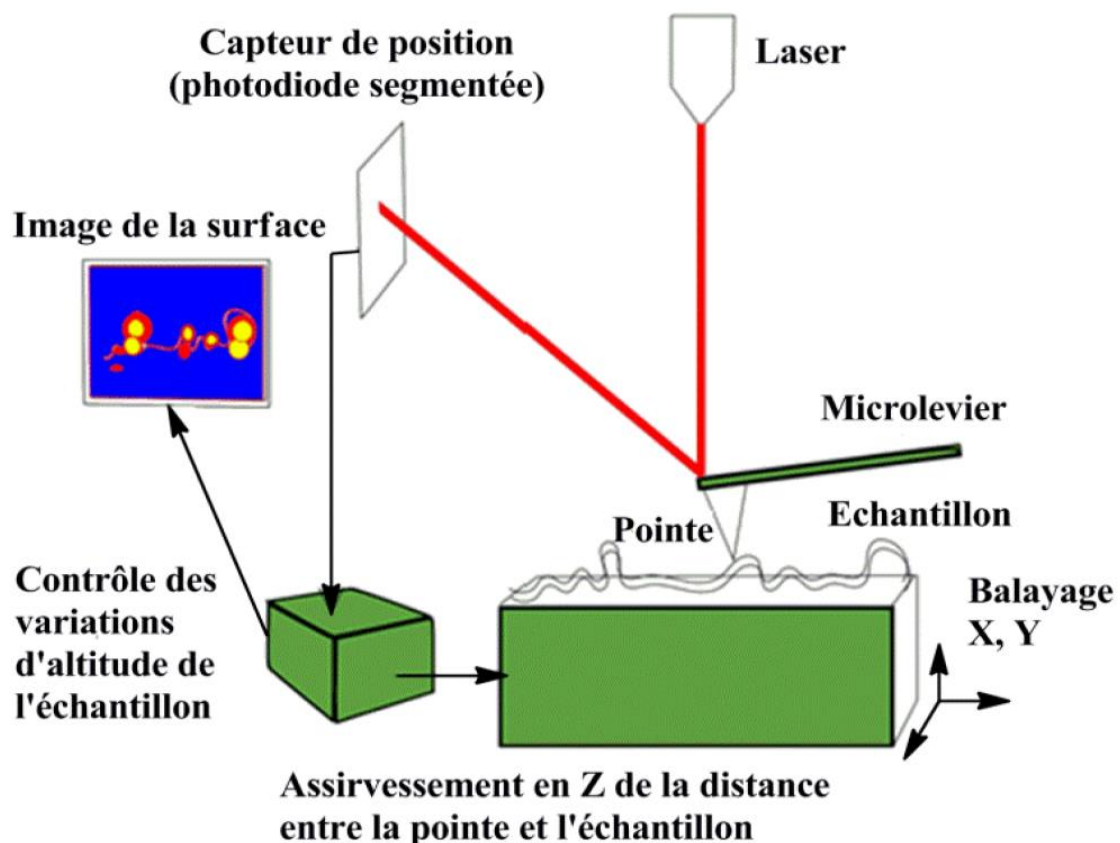


Figure II.7. Schéma d'un Microscope à Force Atomique (AFM)

A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon :

R_a : Rugosité moyenne des hauteurs mesurées (Ecart moyen arithmétique) Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation [10,11] :

$$R_a = \frac{\sum_i z_i}{n} \quad (\text{II.11})$$

RMS (Root Mean Square) ou R_a : Rugosité moyenne des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne [10,11] :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i Z_i^2}{n}} \quad (\text{II.12})$$

C'est en général le paramètre RMS qui est le plus souvent utilisé. Il décrit correctement les surfaces homogènes.

Dans le mode tapping, le bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée ($> 20 \text{ nm}$) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'air libre. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon.

Les mesures de rugosité de nos échantillons ont été effectuées au moyen d'un microscope à force atomique (Modèle : Nano-RTMAFM, Pacific Nanotechnology), appartenant au laboratoire d'optique appliqué (UFAS- Sétif1) (figure II.8)



Figure II.8 : AFM Modèle : Nano-RTMAFM, Pacific Nanotechnology.

II.4.2.3. Technique du microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultra microtome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation.

Si la préparation des échantillons est plus longue et plus contraignante que pour une microscopie optique, la résolution offre une vue incomparable des structures.

***Principe**

Un microscope électronique à transmission (figure II.9) comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

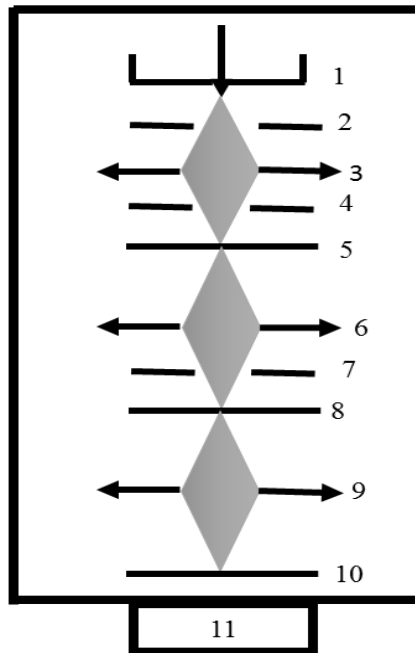


Figure.II.9 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

1 : Canon à électron. 2 : Anode. 3 : Système de condenseurs. 4 : Diaphragme condenseur. 5 : Objet mince. 6 : Objectif. 7 : Diaphragme objectif. 8 : Plan image de l'objectif. 9 : Lentilles de projection. 10 : Ecran fluorescent d'observation. 11 : Pompe à vide.

Le microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques : un système d'illumination formé de deux condenseurs, une lentille objective pour la formation de l'image intermédiaire, et un système d'agrandissement formé des lentilles intermédiaires et projecteur. Des diaphragmes permettent de limiter le faisceau à différents niveaux (illumination, objectif, image) ; l'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique. L'ensemble de la colonne est maintenu sous vide. Le microscope fonctionne suivant deux modes : image et diffraction. Lorsque la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet ; c'est le mode image (figure II.10). Si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal

objet de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction des électrons par l'objet, c'est le mode diffraction (figure II.11).

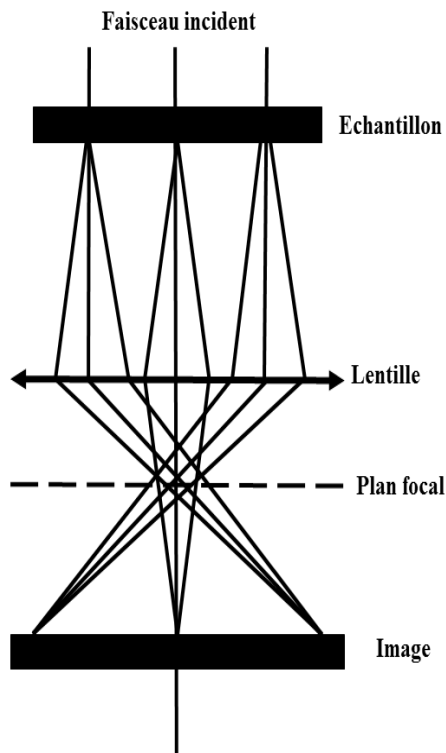


Figure II.10 : Formation de l'image à l'aide d'une lentille convergente illustrant le principe d'imagerie en M.E.T des matériaux cristallins.

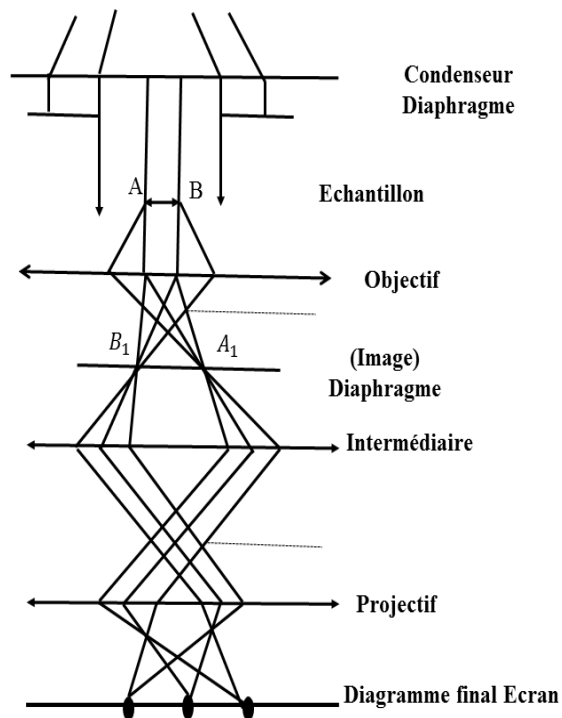


Figure II.11 : Formation du diagramme de diffraction

*Les différents modes de fonctionnement du M.E.T

- Le mode image

Lors du travail en mode conventionnel, un diaphragme de sélection est inséré dans le plan focal image de la lentille objectif de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. La nature du faisceau sélectionné conduit à deux types d'image :

* s'il s'agit du faisceau directement transmis, on obtient une image dite en champ clair (figure II.12a). Seuls les rayons non diffractés par l'échantillon participent à la formation de l'image, les zones cristallisées apparaissent donc en sombre. C'est le cas des trous dans les membranes supports, des zones riches en éléments légers, des bords de cristaux, des zones cristallines loin de toute position de Bragg.

* s'il s'agit de l'un des faisceaux diffractés, on obtient une image dite en champ sombre (figure II.12.b). L'image est formée par le rayon diffracté dans une direction donnée ; les zones claires de l'image sont donc représentatives d'une seule famille de plans cristallins.

Dans le mode haute résolution, le diaphragme de sélection inséré laisse passer plusieurs faisceaux qui vont interférer entre eux : le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés correspondant à certaines familles de plans. Les interférences créent une alternance de franges sombres et claires qui peuvent posséder, dans certaines conditions d'épaisseur et de dé focalisation, la même périodicité que les plans et les colonnes atomiques.

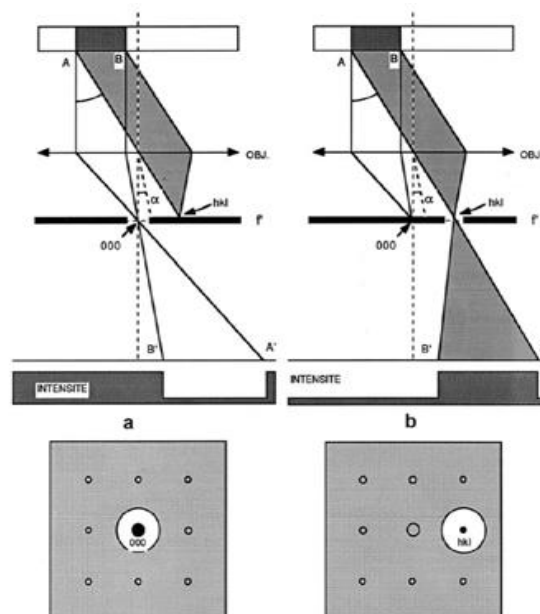


Figure II.12 : Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl. En bas la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction.

- Le mode diffraction

Lorsque le faisceau incident, quasi parallèle, arrive sur un objet cristallin, les électrons diffusés élastiquement sont regroupés en faisceaux diffractés dont les orientations angulaires par rapport à la direction du faisceau incident sont données par la loi de Bragg.

La (figure II.13) présente un schéma de l'obtention du diagramme de diffraction : D , distance sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion des plans hkl et la tache centrale, et L longueur de caméra (distance objet diffractant-écran), sont alors liées par la relation :

$$\frac{D}{L} = \tan 2\theta \approx \theta \quad (\text{II.13})$$

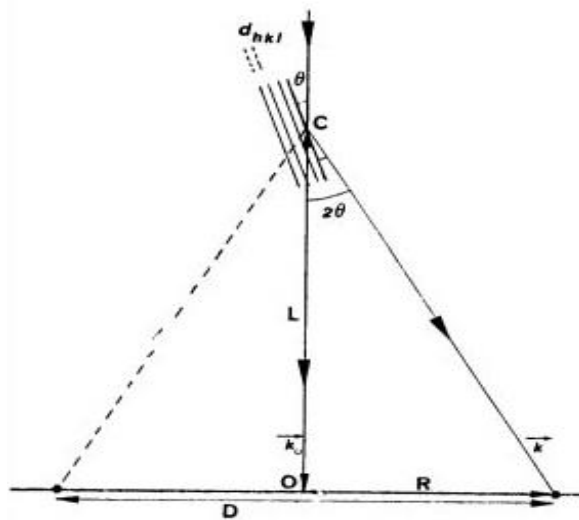


Figure II.13 : Formation d'un faisceau diffracté, schéma simplifié (longueur de caméra).

La distance interréticulaire est finalement donnée par :

$$d_{hkl} D = L\lambda \quad (\text{II.14})$$

Où $L\lambda$, appelée constante du microscope, dépend des lentilles de projection en mode diffraction et de la tension d'accélération des électrons qui détermine λ .

L'allure d'un diagramme de diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant :

* Si l'objet est monocristallin : le cliché de diffraction est un ensemble de taches représentant le réseau réciproque de la face observée ; structure cristalline et orientation peuvent théoriquement être déterminées à partir de deux diagrammes de diffraction obtenus pour deux inclinaisons de l'objet,

* Si l'objet est polycristallin : les plans en position de Bragg sont orientés dans toutes les directions, les taches forment alors un continuum, et l'on obtient un ensemble d'anneaux concentriques de diamètre $2D$. On en déduit alors les distances interréticulaires, que l'on compare à celles des fichiers obtenus par diffraction de rayons X (ASTM ou JCPDS) afin d'identifier la structure cristalline.

* Si l'objet est amorphe : il n'y a pas de direction de diffraction privilégiée ; les électrons sont émis dans toutes les directions, on obtient un diagramme diffus réparti sur un anneau.

Associé aux images hautes résolution, le diagramme de diffraction fournit donc des informations précises sur la structure cristalline.

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil de type JEOL 2010 FEG (200kV), Ces appareils permettent, via des outils de simulation, de déterminer la structure des matériaux et de caractériser leurs propriétés ainsi que leurs éventuels défauts. Certains de ces microscopes, équipés des parties-objets adéquats, permettent de travailler sur de grandes gammes de température allant de -250°C (pour l'hélium liquide) à 1000°C , de façon à étudier les transitions de phase des matériaux.

La préparation de nos échantillons pour la microscopie électronique à transmission s'effectue au laboratoire de CIMAP ENSI Caen qui passe par les différentes étapes suivantes :

- 1- une lame d'environ 2 mm de largeur est découpée de chaque échantillon de dimension 1x1 cm à l'aide d'une pointe à diamant, puis coupée en deux morceaux de dimensions 2x5 mm. Ces deux morceaux sont rassemblés avec de l'Araldite au niveau des couches minces en formant un sandwich. Ce dernier est introduit dans une fourchette cylindrique en laiton de diamètre puis séché pendant 24 heures.
- 2- La fourchette est découpée électriquement en rondelles d'environ 500 μm d'épaisseur.
- 3- La pastille découpée est amincie mécaniquement en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries de 600 à 4000.
- 4- Le dimplage sert à réduire l'épaisseur au centre de la pastille jusqu'à 10 μm .
- 5- La dernière étape se fait par un amincisseur ionique pour perforer la pastille.



<i>TEM point resolution (nm)</i>	0.17
<i>TEM line resolution (nm)</i>	0.144
<i>Minimum focus step (nm)</i>	0.5
<i>TEM magnification range</i>	60 x - 970 kx
<i>Camera length (mm)</i>	90 - 5,000
<i>Maximum diffraction angle</i>	+/- 15°
<i>STEM resolution (nm)</i>	1.0
<i>STEM magnification range</i>	100 x 5 Mx
<i>Maximum tilt angle with double-tilt holder</i>	+/- 30°
<i>Maximum tilt angle with tomography holder</i>	n/a
<i>EDS solid angle (srad)</i>	0.13

Figure II.14 : Un microscope électronique en transmission JEOL 2010 FEG (200kV).

II.4.3. Caractérisation Optique

II.4.3.1. La transmittance

Les propriétés optiques des couches minces de dioxyde d'étain sont importantes du fait de l'intégration du SnO₂ dans les cellules solaires surtout comme électrode transparente, ceci impose la détermination des propriétés optiques de ces couches.

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui est fondée sur l'interaction entre la lumière émise et la matière. Elle permet de fournir des informations sur les propriétés optiques sur l'échantillon analysé, comme la transmission de la lumière, le seuil d'absorption optique et l'estimation du gap optique, déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur de l'échantillon,

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux sur toute la gamme UV-visible et à mesurer l'intensité du rayon transmis. Ce faisceau est généré par deux lampes : une lampe au deutérium D₂ qui émet des longueurs d'onde de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième lampe en iodure de tungstène qui émet les longueurs d'onde de 400 à 800 nm (visible). Ensuite, un monochromateur permet de sélectionner chaque longueur d'onde dans la gamme choisie et la focaliser sur un miroir qui à son tour la transmet sur un diviseur de faisceau. Après la division du faisceau, l'un des deux passera par la référence (verre) et l'autre par l'échantillon (verre + couche). Ceci permet de soustraire l'influence du substrat et d'évaluer le pourcentage de la lumière transmise par la couche étudiée.

Les spectres de transmission ont été réalisés au laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI) de l'Université 20 août 1955 Skikda avec un spectroscope UV – visible de type (SHIMADZU) sur une gamme spectrale s'étalant de 200 nm à 900 nm et dont le principe est schématisé sur la figure II.11.

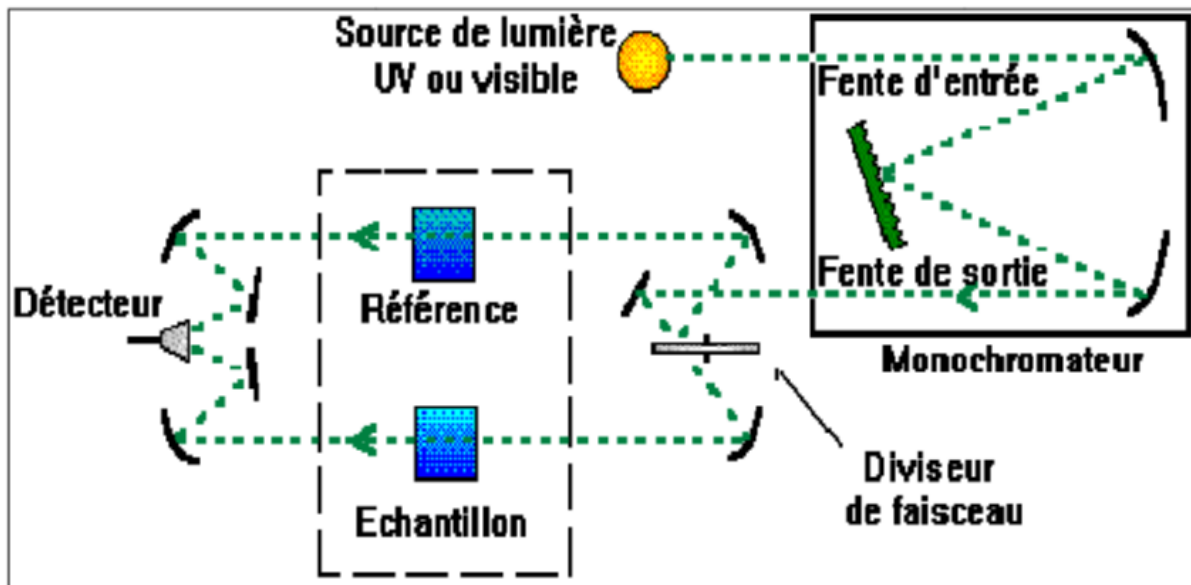


Figure II.15 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.

II.4.3.2. Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de la loi de Beer- Lambert [12] :

$$T = e^{-\alpha d} \tag{II.15}$$

Si on exprime la transmission T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \tag{II.16}$$

Où d est l'épaisseur de la couche. Cette relation approximative est établie en négligeant les réflexions à toutes les interfaces air/couche, air/substrat.

II.4.3.3. Gap optique

Pour un gap direct tel que celui du SnO₂, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation Tauc [13] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{II.17}$$

Où :

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

On trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E = h\nu$, $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{eV})}$)

En extrapolant la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, droite en pointillé sur le graphique de la figure II.11, nous en déduisons la valeur de E_g .

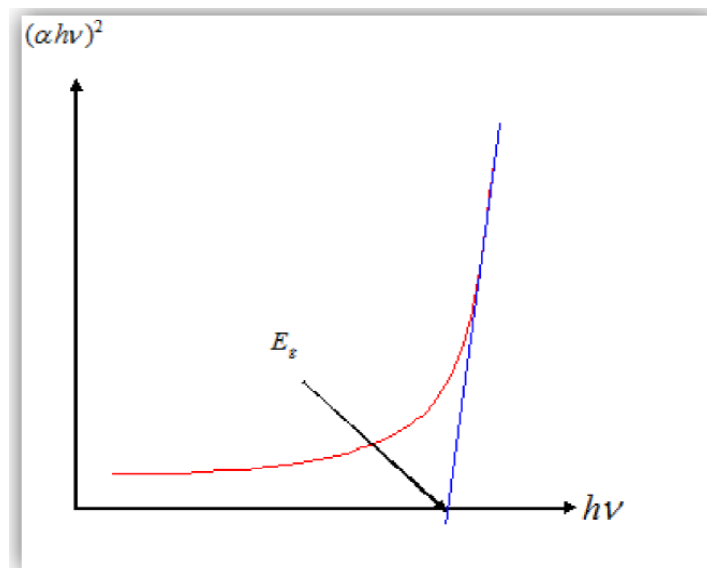


Figure II.16 : détermination du gap d'énergie

III.4.3.4. L'énergie d'Urbach

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.12). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion

de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

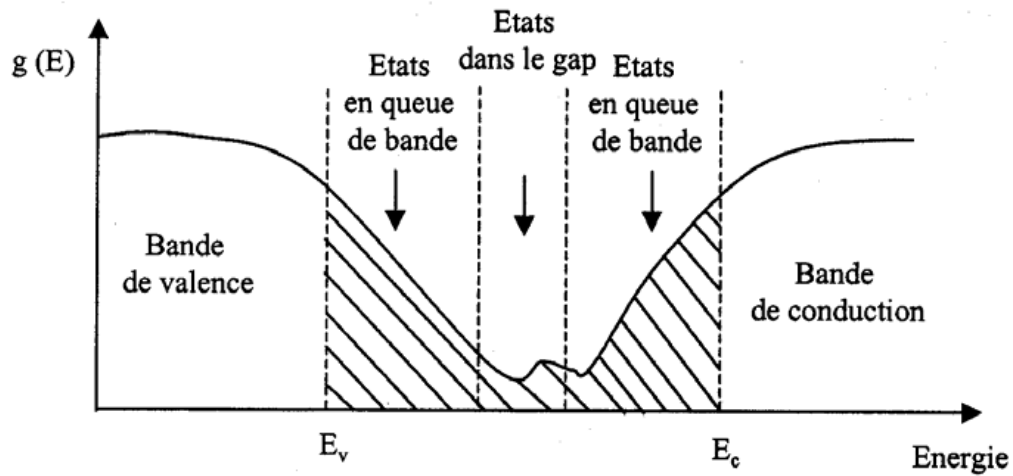


Figure II.17 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \tag{II.18}$$

Pour trouver la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \tag{II.19}$$

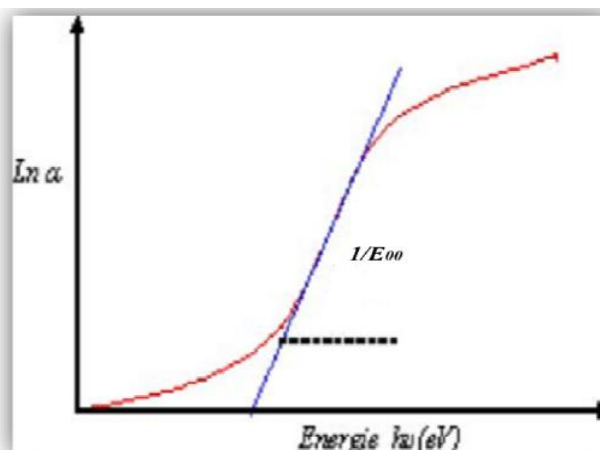


Figure II.18 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2

II.4.3.5. Mesures d'épaisseur de la couche

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur comme on verra ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë.

Pour la mesure des épaisseurs des couches élaborées, nous avons utilisé la méthode de d'enveloppe (swanepoel) :

Des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences figure(II.15)

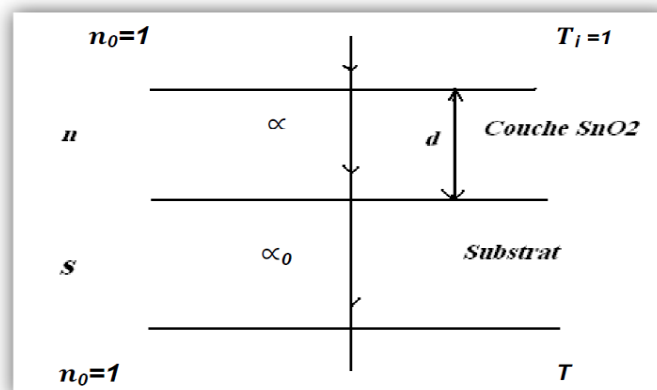


Figure II.19 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais

Où :

T : est le coefficient de transmission.

α : est le coefficient d'absorption du film.

λ : est la longueur de la lumière incidente.

n et **s** : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

d : représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.14 et à l'aide le spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.15).

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [14] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \tag{II.20}$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = (N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \tag{II.21}$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \tag{II.22}$$

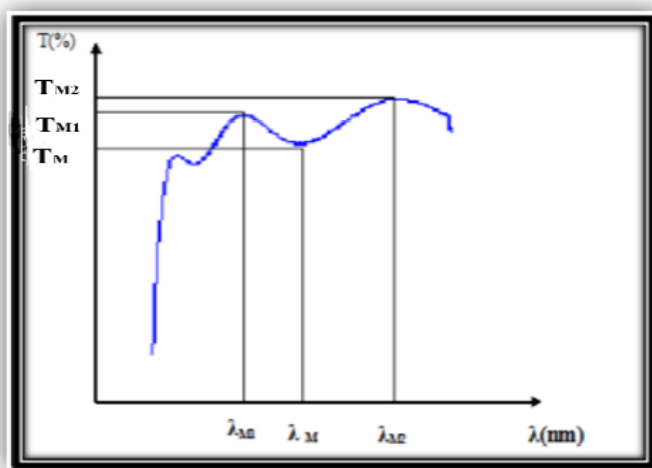


Figure II.20 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

II.4.3.6. Indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction d'un matériau est un paramètre optique très important dans sa caractérisation, il a calculé à partir de la relation suivante [15] :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (\text{II.23})$$

II.4.3.7. Coefficient d'extinction (K)

On peut calculés le coefficient d'extinction à partir de la relation suivantes :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{II.24})$$

λ : Longueur d'onde.

α : Coefficient d'absorption.

π : 3.14 (constante)

II.4.4. Caractérisation Electrique

- **Technique de quatre pointes**

Pour mesurer la résistivité électrique, nous avons utilisé un dispositif à quatre pointes de type JANDEL connecté à une source mètre Keithley 2400. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure II.16). Ces mesures ont été réalisés au laboratoire (LRPCSI) de l'Université 20 août 1955 Skikda. Cette méthode nous donne instantanément la valeur de la résistance R_s (résistance surfacique).

Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension ΔV est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts 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 de la couche mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{\Delta V}{I} = K\left(\frac{\rho}{a}\right) \quad (\text{II.25})$$

Ou

ρ : est la résistivité électrique de la couche.

d : l'épaisseur de la couche.

Le rapport ρ/d caractérisant la couche est la résistance surfacique (R_s).

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.24) et la considération précédente, la résistivité électrique d'une couche mince d'épaisseur d est exprimée par :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (\text{II.25})$$

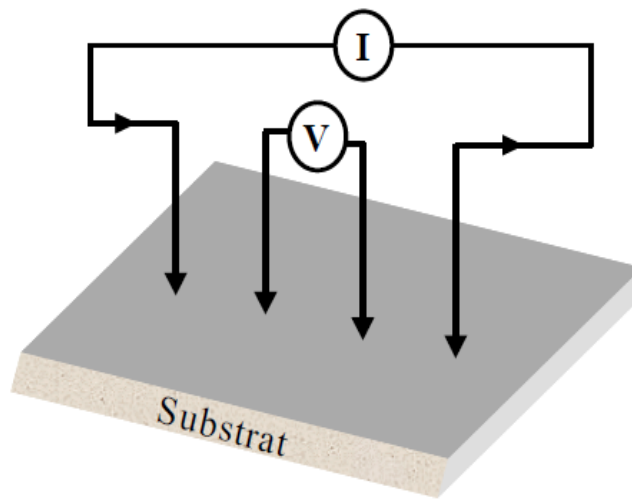


Figure II.21 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 points

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray ultrasonique et ensuite présenté le système de dépôt. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films élaborés. Les techniques détaillées dans ce chapitre seront nécessaires pour élaborer et caractériser nos couches minces.

Références

- [1] O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L. Dloczik, *Thin Solid Film* 431-432 (2003)105.
- [2] A. Ortiz, M. Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony, J.A. Hernandez, *Thin Solid Film* 293 (1997)103.
- [3] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunks; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2025.
- [4] S. Abed, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [5] K. Douidi, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 20 mai 2003.
- [6] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, *Solid State Sci*, 10 (2008) 585.
- [7] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 2 (1918) 98.
- [8] www.u-picardie.fr].
- [9] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [10] A. Douayar, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [11] C. Nassiri, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Rabat, 2017.
- [12] chemphys.u-strasbg.fr/mpb/.../AFM-J.BORTOLUZZI-M.P.BASSEZ.pdf.
- [13] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [14] Abdelkader HAFDALLAH, thèse de magister, université de Constantine (2007).
- [15] M. Berruet, M. Va'zquez, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 239-244.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2), déposées par la technique de spray ultrasonique. Nous avons varié la température de substrat (250, 300, 350) $^\circ\text{C}$ de nos couches, afin d'étudier l'influence de ces températures sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Les films obtenus ont été caractérisés par les différentes techniques citées dans le chapitre précédent.

III.2. Les propriétés des couches minces SnO_2

III.2.1. Propriétés structurales

Les couches minces de SnO_2 présentent généralement une structure tétragonale de type rutile. Sur la figure III. 1, nous présentons les diffractogrammes des couches minces de SnO_2 déposées à différentes températures de Substrat (250, 300, 350) $^\circ\text{C}$. dix pics de diffraction ont été enregistrés, pour des angles de diffraction de 2θ , qui correspondent aux pics (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301), (202) et (321), ça veut dire que la structure est polycristalline. Une comparaison de ces données à celles données aux fichiers références JCPDS (N $^\circ$, 41-1445) a permis de confirmer la structure cassitérite (rutile tétragonal).

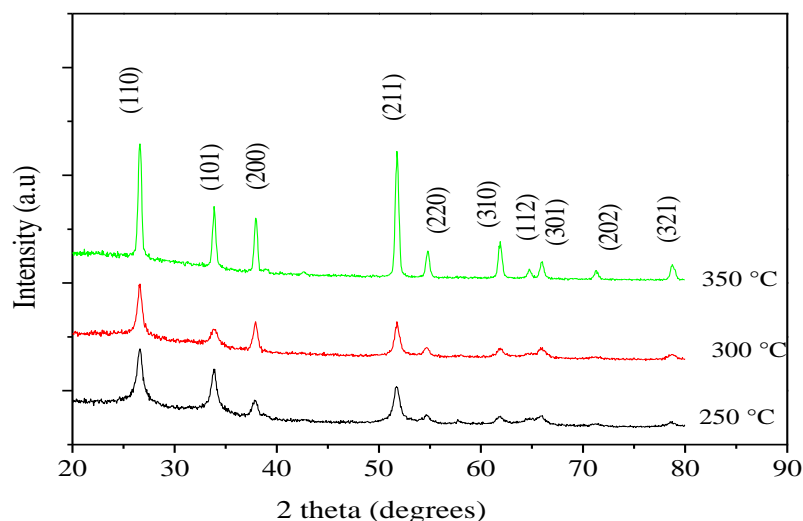


Figure III.1 : Diagrammes de diffraction X des dépôts de SnO_2 en fonction de la température du substrat

Nous observons à partir de ces spectres que les films déposés sont bien cristallisés. Comme on peut le voir, la cristallinité (l'intensité des pics) augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Toutes nos couches présentent une orientation préférentielle selon la direction (110) perpendiculaire au substrat due à une minimisation de son énergie de surface minimale du plan (110). Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans les couches minces de SnO₂ d'après plusieurs auteurs [1].

À partir des spectres XRD, il est important de mentionner que nos films minces sont bien cristallisés malgré le dépôt à basse température du substrat ($T_s=250^\circ\text{C}$). Alors que, Gordillo et al. [2] ont précédemment rapporté que les films déposés à une température inférieure à 300°C présentent un caractère amorphe. En revanche, Rahal et al. [3] ont déposé du SnO₂ à différentes températures de substrat (400 et 480°C). Les spectres de XRD révélées sont comparés aux nôtres, mais leurs intensités exposées étaient moins résolues.

III.2.1.1. Coefficient de texture TC (hkl)

Toutes les valeurs de TC (hkl) des couches minces pour les plans (110), (200) et (211) en fonction de la température du substrat sont présentées dans la Figure. III. 2, et récapitulées dans le tableau III.1. Elles sont calculées en utilisant la formule (II.6).

Les valeurs de TC (hkl), montrent que les couches de SnO₂ à une orientation préférentielle suivant les plans (110), (211). Ces résultats sont attribués à la meilleure cristallinité des couches.

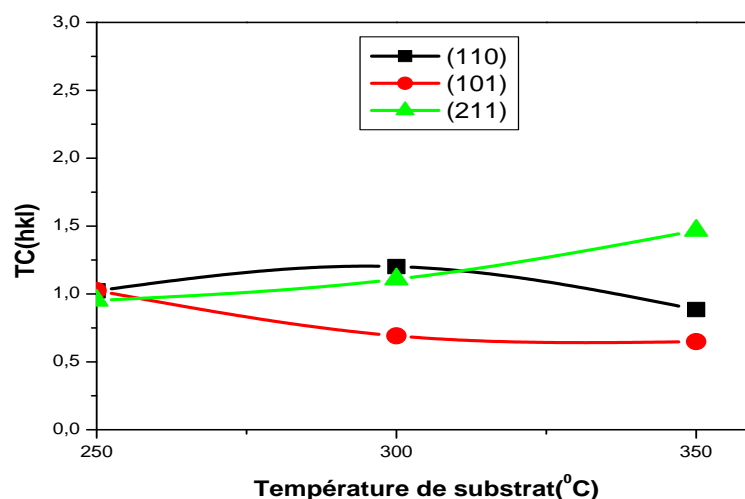


Figure III.2 : Coefficient de texturisation en fonction de la température du substrat

III.2.1.2. La taille des cristallites, les paramètres de maille et les contraintes

La taille des cristallites ainsi que les contraintes des couches minces de SnO₂ ont été calculées. Les résultats de ce calcul sont représentés sur la figure III.3. La taille des cristallites de ces couches a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic dominant (110) ; le pic le plus intense des couches minces de SnO₂, en appliquant la formule de Debye-Scherrer (II.8).

Pour une meilleure appréciation des valeurs de D, la méthode de Hall-Williamson semble la mieux indiquée car elle prend en compte les effets de taille et de contrainte [3]. Dans cette méthode, nous avons pris en compte dans le calcul des plans, le paramètre D et la déformation du réseau ε obtenus à partir de la relation (II.10)

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl}$$

Le tracé de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$ permet de déterminer les valeurs de D et ε . La figure III.3 présente l'allure d'une droite qui ne passe pas par l'origine. Par identification avec l'expression générale $y = ax+b$, les valeurs de la taille des grains D et la déformation du réseau ε sont obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

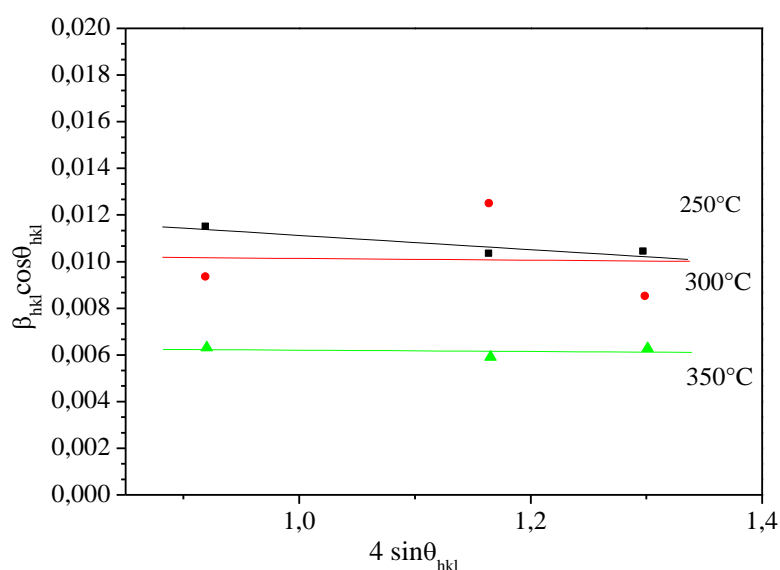


Figure III.3 : Courbes de Hall-Williamson en fonction de $4 \sin \theta$ ainsi que son fit linéaire.

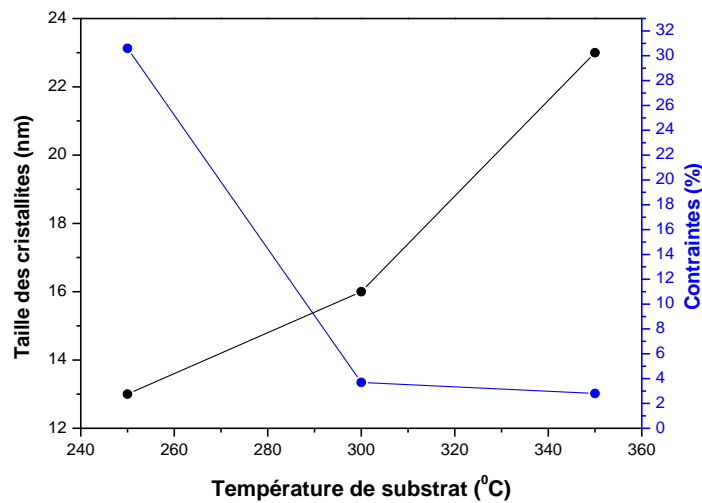


Figure III.4 : La variation de la taille des cristallites et le taux de micros contraintes des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

A partir de la (figure III.4), nous constatons une augmentation de la taille des cristallites de 13 à 23 nm avec l'augmentation de la température du substrat. Ceci est logique car l'augmentation de la température est toujours accompagné de l'augmentation de la taille de grains quel que soit la technique d'élaboration utilisée [4]. On peut dire aussi que l'augmentation de la température joue un rôle dans l'élimination des défauts structuraux, donc il y a une amélioration de la cristallinité des couches et l'organisation du réseau cristallin avec l'augmentation de la température.

Nous remarquons que l'augmentation de la taille des cristallites est accompagnée d'une diminution du taux de micro contraintes, il y a comme une relaxation. On peut déduire que la présence des contraintes influe sur la croissance des cristallites donc des grains. Quand les contraintes sont élevées ; le grain ne peut pas se développer et par conséquent s'élargir.

Les paramètres de maille des couches de SnO₂ ont été calculés à partir de la formule (II.7). Les valeurs de la taille des cristallites, le taux de micros contraintes, et les paramètres de maille des films, et les coefficients de texture de SnO₂ sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Taille des cristallites, le taux de micros contraintes, coefficient de texture, et les paramètres de maille des films SnO₂ en fonction de la température du substrat

Températures (°C)	Paramètre de maille		Taille des cristallites [nm]	Micro- contraintes $\varepsilon [\times 10^{-4}]$	TC(hkl)		
	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]			(110)	(101)	(211)
250	4.80	3.21	13	-30.6	1.0228	1.0247	0.9524
300	4.71	3.15	16	-3.7	1.2014	0.6912	1.1087
350	4.62	3.11	23	-2.8	0.8847	0.6489	1.4668

III.2.1.3. la surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique des films de SnO₂ sont présentées dans le tableau III.2. Il est clairement vu que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la température du substrat, les couches minces de SnO₂ à 250 °C présentent la plus grande surface spécifique, ceci est en parfaite corrélation avec la plus petite taille des cristallites calculée dans cet échantillon.

Tableau III.2 : les valeurs de la surface spécifique des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat

T _s (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
250	66.88
300	54.34
350	37.80

Dans la figure III.5, nous avons illustré la variation de la taille des cristallites vis-à-vis de la variation de la surface spécifique des couches minces du SnO₂ déposés à différentes températures du substrat. Nous constatons que la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Ce qui est parfaitement logique. La réduction de la taille des cristallites est toujours accompagnée par l'augmentation de la surface spécifique formée par l'ensemble des surfaces latérales des cristallites indépendamment de leur orientation. La réduction de leur taille est accompagnée par l'augmentation des joints de grains.

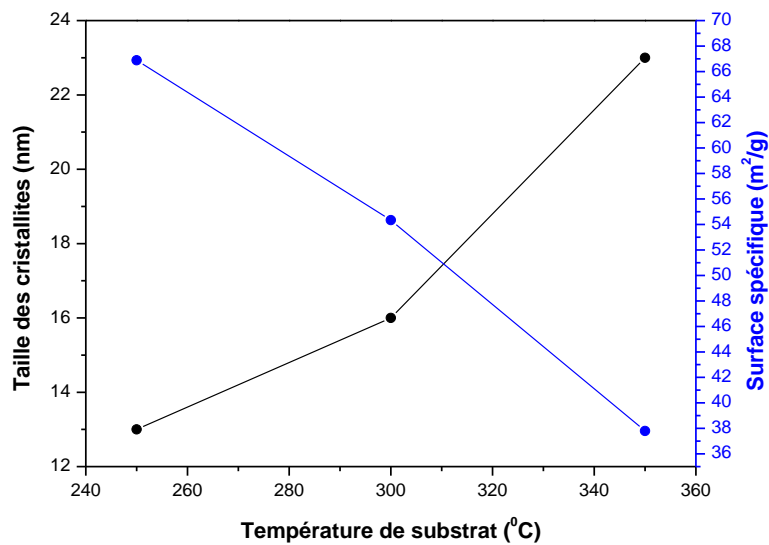


Figure III.5 : La variation de la taille des cristallites et la surface spécifique des films de SnO_2 en fonction de la température du substrat.

III.2.2.La morphologie

III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour voir l'effet de la température de substrat sur la morphologie des couches minces de SnO_2 , nous avons préparé des films à différentes températures du substrat (250, 300 et 350) °C contenant la même concentration de 0.05 M/L.

La visualisation de nos couches préparées à différentes températures du substrat, à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) (figure III.6), montre la présence des particules de formes irrégulières à la surface. Ces dernières correspondent au sommet des colonnes à la surface supérieure des couches. La morphologie des couches changent, passant de particules irrégulièrement disposées à une morphologie de surface compacte régulière (figure III.6c). L'image MEB de SnO_2 élaborée à 300 °C (figure III.6.b) montre la présence d'une région de dioxyde d'étain plus riche en Sn (structure en forme de fleur) sur le fond de la surface de couche (coin gauche de la figure.6.b).

L'analyse locale EDX du grain a fourni une composition de Sn : 15.38 Wt% et O : 84.62 Wt%. D'après les images MEB, la taille des grains augmente lorsque la température du substrat augmente, en accord avec d'autres travaux [5, 6]. Cette dernière tendance est

confirmée par les résultats DRX. Une observation rigoureuse de l'image MEB (6.a) montre que des agglomérats se forment en raison de la grande surface spécifique des particules nanométriques. Les tailles moyennes de particules obtenues à partir d'images MEB sont comprises entre 60 et 180 nm.

III.2.2.2. Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

Les spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de SnO_2 sont illustrés dans le figure III.6 (a, b, c). Comme prévu, l'analyse EDX montre la présence de Sn et O dans les films SnO_2 , mais tous les films montrent également des pics proéminents de Si en raison de l'utilisation de substrats de verre. Dans le Tableau III.2, nous présentons la composition chimique des éléments des échantillons de SnO_2 en fonction de température de substrat du verre (250°C , 300°C , 350°C) pour une molarité de 0.05 M/L. Nous avons constaté que les films SnO_2 sont non stœchiométriques.

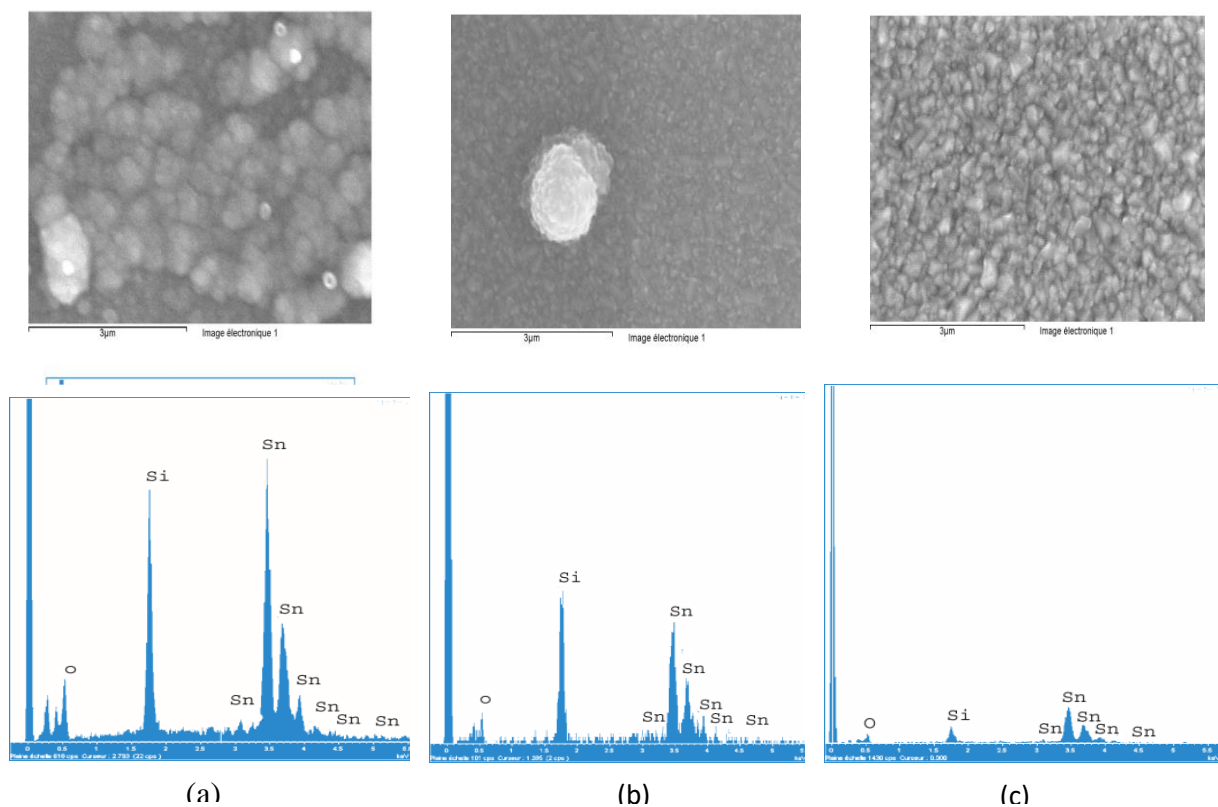


Figure III.6 : Images MEB et Analyses EDS des couches minces SnO_2 à différentes températures du substrat (a) 250°C , (b) 300°C , (c) 350°C .

Tableau III.3 : Pourcentage atomique de la composition chimique des couches minces de SnO₂ à différentes températures du substrat.

Température du substrat (°C)	Elément	Wt %
250	O _K	86.24%
	Sn _L	13.76%
300	O _K	88.66%
	Sn _L	11.34%
350	O _K	91.55%
	Sn _L	9.45%

III.2.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La rugosité de surface joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Dans ce travail, l'état de surface des couches minces du SnO₂ a été étudié par la microscopie à force atomique (AFM). La figure III.7 présente des images AFM des couches de SnO₂ à différentes température de substrats à deux et trois dimensions. Les images ont des dimensions 1 x 1 μm². La topographie de surface 2D des films montrent que les distributions des grains sur les surfaces de l'échantillon sont plus hétérogènes avec l'augmentation de la température du substrat.

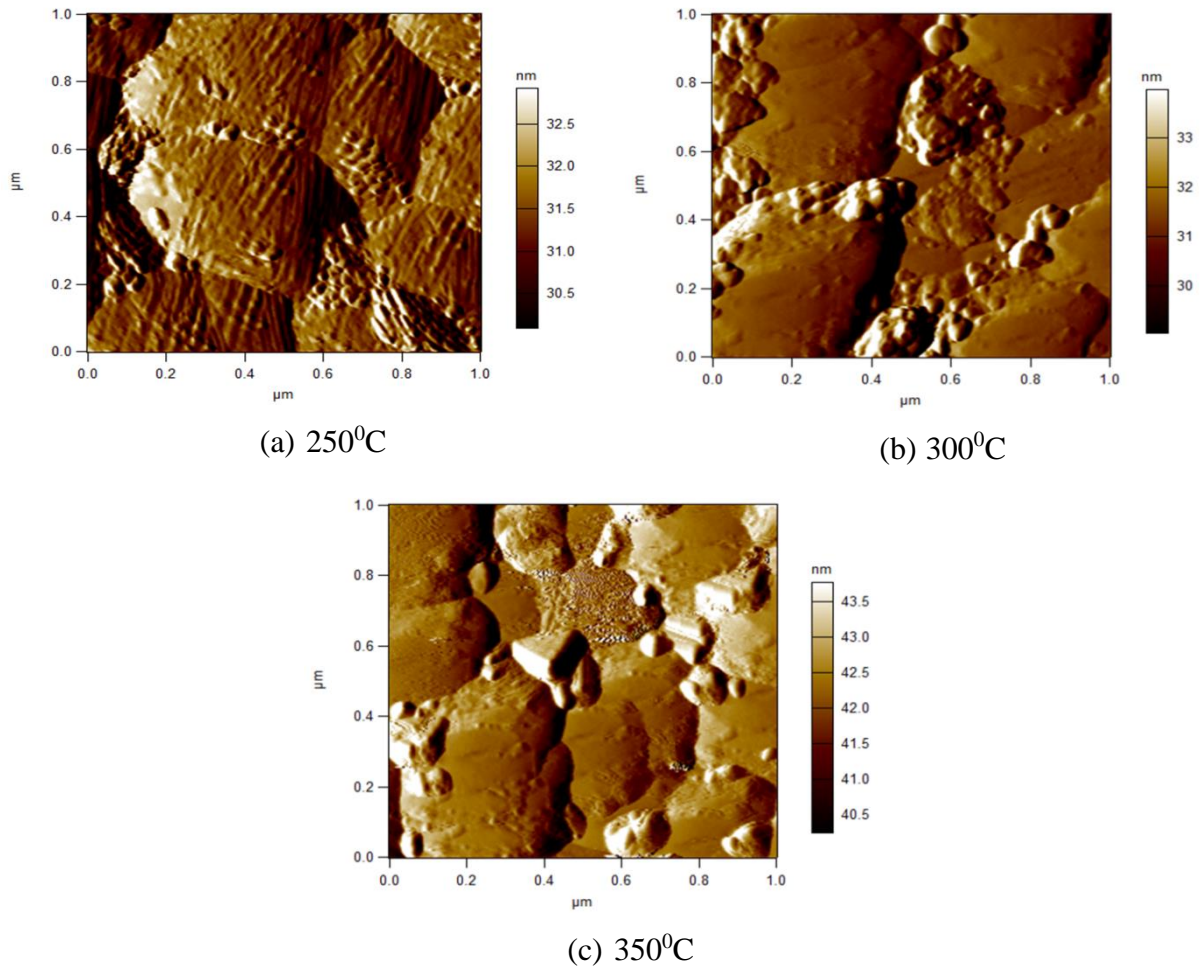


Figure III.7 : Micrographies AFM 2D des couches minces de SnO₂ à différentes températures du substrat

La rugosité (R_a) de surface des différents échantillons a été calculée à partir des images AFM et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.4. Ces valeurs montrent que la rugosité (R_a) de la surface, qui est cohérente avec la valeur obtenue par MET pour $T_s = 350$ °C, est plus élevée lorsque la température du substrat augmente.

Tableau III.4 : Variation de la Rugosité (RMS) et l'épaisseur (e) en fonction de la température du substrat

Températures du substrat (°C)	250	300	350
Rugosité RMS (nm)	10.82	13.94	16.88
Epaisseur (e)(nm)	327	415	498

III.2.2.4. Microscope électronique à transmission (MET)

La présence des pics XRD plus intenses de la phase tétragonal de couche mince élaborée à 350 °C sur la figure III. 1 indique la formation de SnO₂ avec une meilleure cristallinité par rapport aux deux plus basses températures. Cette couche a été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET). Après préparation de la couche mince en coupe transverse suivant la direction [110] de Si, le faisceau d'électrons est parallèle au plan de la couche et l'observation de l'ensemble couche / substrat en fonction de l'épaisseur est ainsi possible. La figure III.8 montre une image MET en champ clair (figure.III.8.a) et le diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) correspondant (figure.III.8.b) de la couche plus le substrat. Les distances réticulaires mesurées pour les raies les mieux définies sont à 0,335 nm, 0,275 nm et 0,232 nm. L'espacement périodique des franges de 0,335 nm correspond à la distance interréticulaire du plan (110) s'accorde bien avec les résultats des rayons X. La couche de SnO₂ a une épaisseur moyenne de 535 nm. La couche est composée de grains avec une croissance colonnaire clairement visible par les régions sombres allongées (contraste de Bragg) perpendiculaires au substrat. A noter que la largeur moyenne des colonnes est de quelques dizaines de nanomètres. L'interface bien définie entre Si (100) et la couche de SnO₂ révèle qu'aucune réaction évidente entre SnO₂ et Si (100) ne s'est produite. On peut également remarquer que la surface de la couche n'est pas parfaitement plate et une estimation de la rugosité de la couche est d'environ 10-20 nm.

Les taches les plus intenses du cliché de diffraction correspondent au substrat du Si de structure CFC dans la direction [110]. Tandis que le diagramme de diffraction électronique obtenu à partir du fond de la couche (Fig. III.8.b) montre des anneaux concentriques en pointillés bien définis, indiquant une fine structure poly cristalline. Ces anneaux sont associées aux plans du réseau de structure tétragonale (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (112) de SnO₂ et groupe d'espace $P4_2/mnm$ (JCPDS 041-1445). Le diagramme de diffraction électronique de la figure. III. 8. b met en évidence que les grains cristallins sont orientés au hasard. Les paramètres de maille calculés à partir des plans (110) et (101) sont $a = 4.74\text{Å}$ et $c = 3.19\text{Å}$. Ils sont en bon accord avec les résultats XRD. Des résultats similaires sont obtenus pour les couches déposées par la technique d'ablation laser pulsée [7].

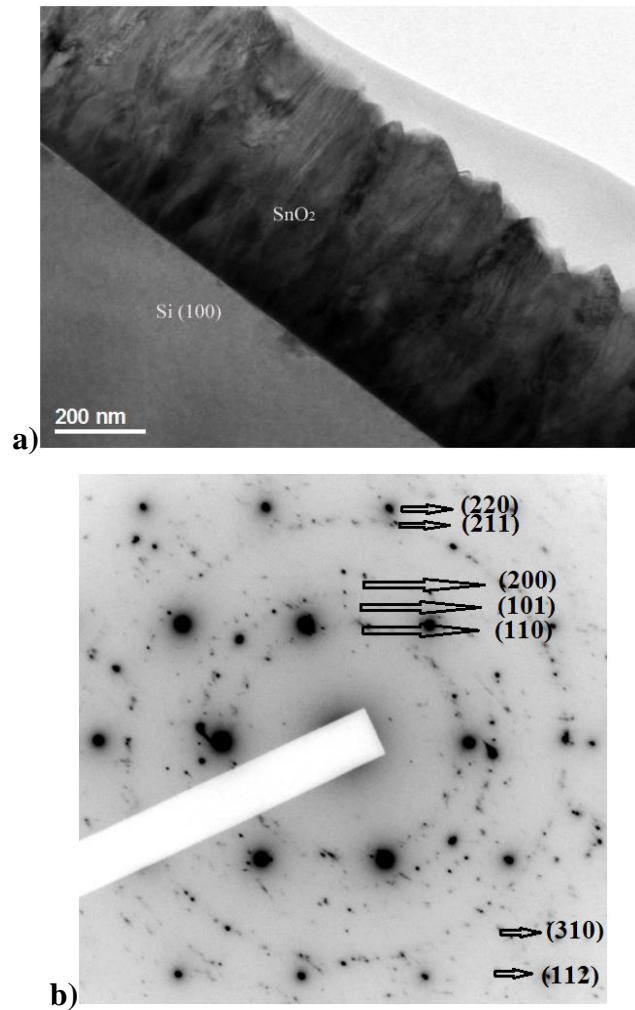


Figure III.8 : (a) Image MET en champ clair de la coupe transverse d'un film mince de SnO₂ nanocristallin sur substrat de Si(100). (b) Le spectre de diffraction d'électrons (SAED) associé à la zone sélectionnée où les anneaux en pointillés correspondent à structure cristalline de type rutile de SnO₂.

Afin de vérifier la qualité structurale des couches de SnO₂/ Si(100), nous avons réalisé des images par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). La figure (III.9.a) représente la couche de SnO₂/ Si(100), (l'axe de zone de cette image est parallèle à l'axe $[00\bar{2}]$ du Si(100)). La micrographie HRTEM du film déposé à 350°C de cette figure révèle la formation de particule monocristalline allongée (colonne). L'image correspondante de la transformée de Fourier rapide (FFT) de la région sélectionnée (région carrée) est représentée par la figure III.9(b). A partir de cette image, la particule est clairement identifiée comme une structure tétragonal (rutile). La région carrée montre les plans de réseau

(110) et (200), avec des valeurs des distances réticulaires d_{hkl} , 3.35Å et 2.38Å, respectivement.

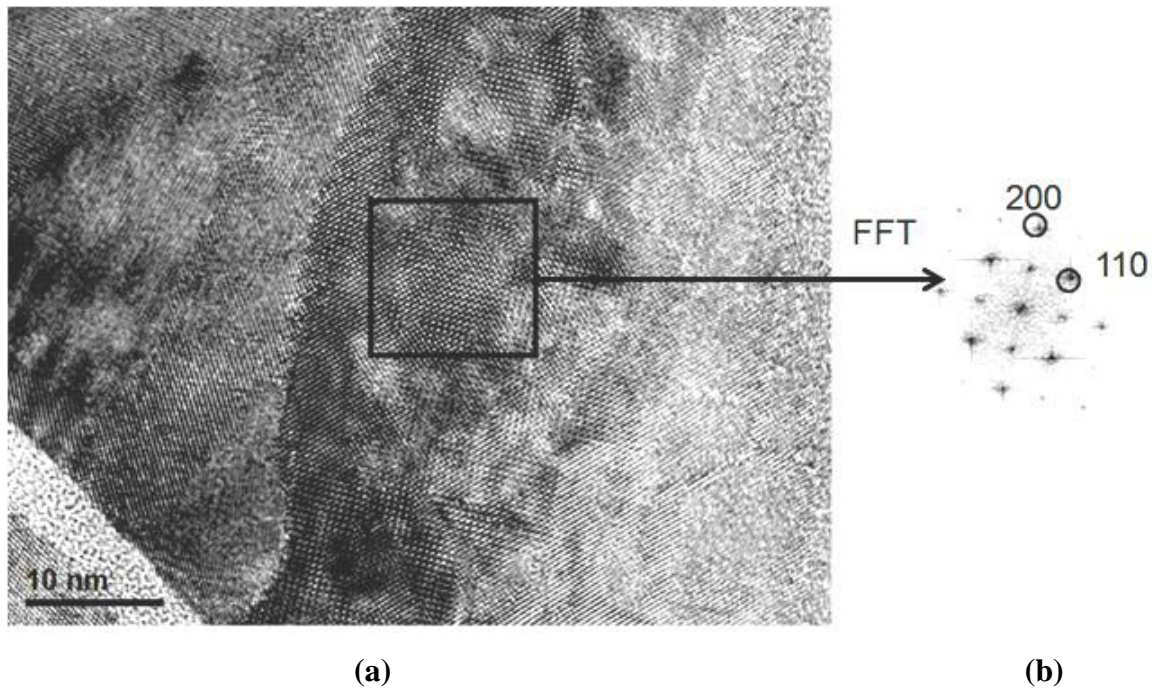


Figure III.9 : (a) Image HRTEM d'un film de SnO₂ sur substrat de Si (100) enregistrée dans la direction $[00\bar{2}]$, (b) la FFT correspondante de la région carrée confirmant la structure rutile du grain.

L'indexation des taches de diffraction permet d'affirmer que la couche de SnO₂ a une structure cristallographique de type rutile et la distance mesurée entre les franges (3,57Å) est en très bon accord avec une orientation de la nanoparticule le long de direction $[00\bar{2}]$. Ceci indique que l'axe c du cristal est perpendiculaire au plan de l'image et par suite perpendiculaire à la direction de croissance de la colonne.

III.2.3. Propriétés Optiques

III.2.3.1. La transmission (T%)

Les caractérisations optiques sont basées sur des mesures qui ont été effectuées par la spectroscopie de transmission dans l'UV- visible. Les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches de SnO₂ à différentes températures du substrat sont représentés sur la figure III.10. Comme on peut le voir, les échantillons possèdent une transparence qui varie entre 60% et 80% dans le domaine du visible. Toutes les couches

présentent des oscillations significatives dans le domaine visible. Ces oscillations, sont liées au phénomène d'interférence et sont générés par l'épaisseur des couches. Une forte absorption se manifeste dans la région des longueurs d'ondes (350 à 380) nm. Elle est due à l'absorption fondamentale du matériau (bande de valence-bande de conduction). Les épaisseurs des couches sont estimées optiquement à des grandeurs entre (327-498 nm) pour un même temps de dépôt de (5 min). On observe aussi que la transmission augmente avec l'augmentation de la température de substrat. Cette augmentation est probablement liée à l'épaisseur de la couche. Ainsi, la présence des franges d'interférences indique que l'épaisseur de la couche est uniforme et homogène comparable avec celles obtenues par des techniques sophistiquées comme CVD . . . etc. [8].

On remarque que tous les films de SnO₂ ont une bonne transparence dans le visible. Ce qui sert à les appliquer dans les différentes applications optoélectroniques. Un résultat similaire a été obtenu par Achour et al. [2]

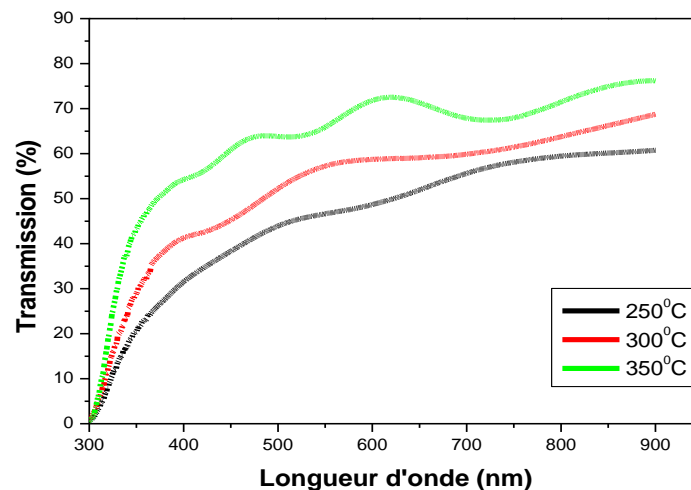


Figure III.10 : Spectres de transmission des couches minces de SnO₂ en fonction de la température du substrat

III.2.3.2. L'énergie de la bande interdite (E_g)

La largeur de la bande interdite du SnO₂ en couches minces a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en utilisant la relation II.8. Le graphique de la figure III.11 représente l'extrapolation linéaire $(\alpha h\nu)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos couches, et montre la variation de la largeur de la bande interdite (E_g) en fonction de la température du substrat.

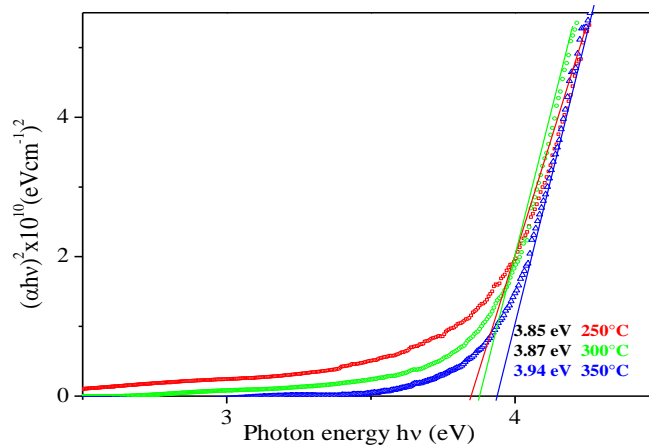


Figure III.11 : Spectres $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de $h \nu$ pour des films SnO_2 à différentes températures du substrat

D'après la figure III.11 nous pouvons remarquer que le gap optique est minimal et égal à 3,85 eV pour l'échantillon préparé à 250°C à cause de la diminution de la concentration des porteurs des charges. A fur et à mesure de l'augmentation de la température, le gap augmente jusqu'à la valeur 3,94 eV pour l'échantillon préparé à 350°C puisque le nombre de porteurs augmentent pour cet échantillon.

Nagasawa et al. [9] et Melsheimer et al. [10] ont signalé que les énergies d'écart de bande pour le dioxyde d'étain polycristallin varient dans les gammes (3.3-3.35) eV et (3.5-3.9) eV, respectivement.

Des résultats similaires ont également été rapportés dans la littérature pour les films SnO_2 déposés par pulvérisation [11, 12, 13, 14]. Dans notre cas, nous sommes en présence d'une bande d'énergie interdite direct (gap direct), ou la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement.

III.2.3.3. Indices de réfraction (n)

Les indices de réfraction des films minces de SnO_2 sont calculés à partir de la relation (II. 23) citée dans le chapitre II et ils sont portés sur le tableau III.8. L'indice de réfraction diminue avec l'énergie de la bande interdite (E_g). Ces données sont en général en bon accord avec la littérature [16,17]. On constate une légère variation de l'indice de réfraction. Alors, on peut dire que la température n'a pas une influence considérable sur le changement de l'indice de réfraction.

Tableau III.5 : Variation de l'énergie de la bande interdite (E_g) et l'indice de réfraction (n) pour des couches minces de SnO_2 à différentes températures du substrat

Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	$E_g(\text{eV})$	n
250	3.85	2.20
300	3.87	2.19
350	3.94	2.18

Le dioxyde d'étain est un matériau dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 1.8. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration.

III.2.3.4. Coefficient d'extinction (K)

Le coefficient d'extinction est la mesure de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et à l'absorption par unité de distance du milieu participant. Il est relié au coefficient d'absorption optique par la relation :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

La figure III.12 représente l'évolution du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde d'onde.

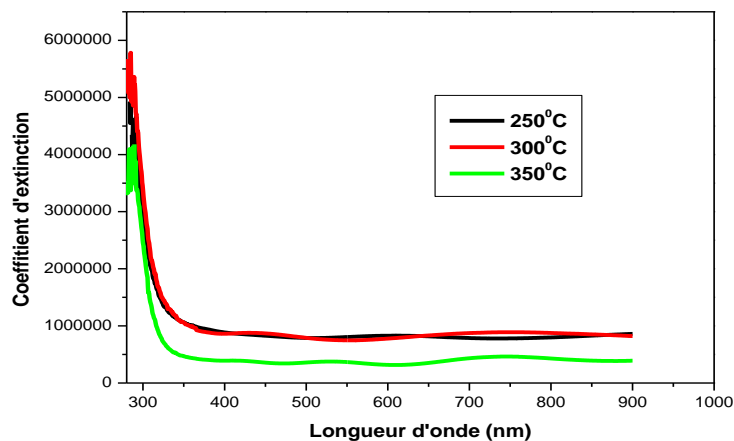


Figure III.12 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde

L'indice k décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde. Au bord du front d'absorption, il y a une augmentation de la valeur de k due à l'augmentation de l'absorption dans cette zone. Une faible valeur est signalée à des longueurs d'ondes élevées indiquant la haute transparence de la couche dans la zone d'interférence. Le maximum de k correspond à la longueur d'onde λ égale 300 nm.

III.2.4. Propriétés électriques

III.2.4.1. La résistivité électrique

La méthode de mesure à quatre pointes a été utilisée pour mesurer la résistivité électrique. La variation de la résistivité électrique en fonction de la température du substrat pour les couches de SnO₂ est représentée sur la figure III.13.

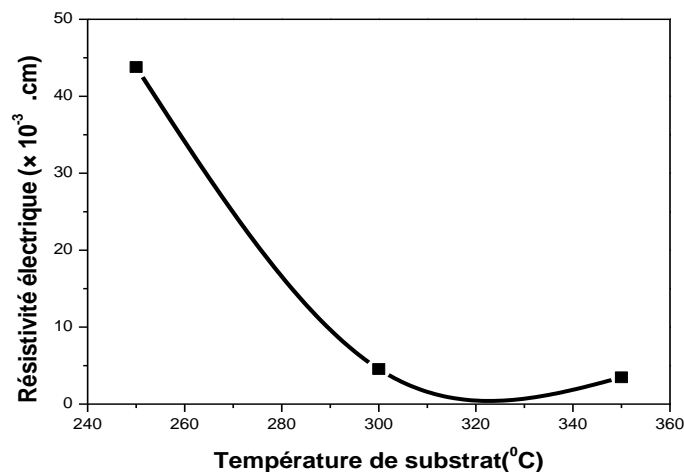


Figure III.13 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température du substrat

La diminution de la résistivité électrique, en fonction de la température du substrat est due à l'augmentation de lacunes d'oxygène et défauts stœchiométries des films avec l'augmentation de la température ou/et la diminution de la taille des grains.

III.3. Conclusion

Plusieurs couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 ont été préparées par Spray Ultrasonique, ont été caractérisées par différentes techniques expérimentales. La température du substrat et les conditions de préparation sont les paramètres principaux qui ont été étudiés pour observer leur influence sur les propriétés physico-chimiques des films de SnO_2 . De ce fait, on a déterminé les conditions optimales pour obtenir des films suffisamment transparents, conducteurs pour être utilisés en tant qu'oxyde transparent conducteur dans les cellules solaires.

Références

- [1] S. Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂ : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Mémoire de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif
- [2] G. Gordillo, L. C. Moreno, W. Cruz, P. del C. Teheran, Preparation characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors. *Thin Solid Films* 252 (1994) 61–66.
- [3] A. Rahal, A. Benhaoua, M. Jlassi, B. Benhaoua, Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures. *Super lattices and Microstructures Volume 86*, (2015) 403-411.
- [4] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, université mentouri constantine, 2010.
- [5] D. Jadsadapattarakul, C. Euvananont, C. Thanachayanont, J. Nukeaw, T. Sooknoi, Tin oxidethin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Ceramics International* 34 (2008) 1051–1054.
- [6] S. Ikhmayies, The Influence of the Substrate Temperature on the Properties of Solar Cell Related Thin Films in: Edited by N. Kolesnikov and E. Borisenko, *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*, Published by InTechJaneza, Rijeka, 2012, pp. 337-355.
- [7] S. Nicoletti, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, Gas sensors for air quality monitoring: realisation and characterisation of undoped and noble metal-doped SnO₂ thin sensing films deposited by the pulsed laser ablation, *Sensors and Actuators B: Chemical* 60 (2-3) (1999) 90-96.
- [8] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 209–215.
- [9] M. Nagasawa and S. Shionoya, Second Class Exciton Structure in StannicOxide, *J. Phys. Soc. Jpn.* vol 30 (1971) 158-167.
- [10] J. Melsheimer and D. Ziegler, Band Gap Energy and Urbach Tail Studies of Amorphous, Partially Crystalline and Polycrystalline Tin Dioxide, *Thin Solid Films*.129 (1985) 35-47.
- [11] E. Shanthi, A. Banerjee and K.L. Chopra, Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 6243 - 6250.
- [12] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Electronics and Optics Transparent Conductors-*

- A Status Review, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1-46.
- [13] V.V. Asu and A. Subramaniam, Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO₂ film-Dependence on substrate temperature and substrate-nozzle distance, *Thin Solid Films* Vol. 189 (1990) 217-225.
- [14] P.S. Patil, R.K. Kawa, S.B. Sadale and P.S. Chigare, Properties of spray deposited tin oxidethin films derived from tri-n-butyltinacetate, *Thin Solid Films*. Vol.437(2003) 34-44.
- [15] M. Berruet, M. Va'zquez, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 239–244
- [16] Q. H. Yashikawa, S. Adachi, *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997) 6237.
- [17] V. Dimitrov, S. Sakka, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 1736.
- [18] O. Aissaoui, Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite, Mémoire de doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba (2011).

Conclusion générale

L'objectif fondamental de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO₂ par la technique Spray Ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et son efficacité.

Après la réalisation des couches minces d'Oxyde d'Etain sur des substrats de verre à différentes températures, nous avons caractérisé nos films minces par différentes techniques pour comprendre et évaluer les propriétés physiques de SnO₂ sous les conditions de préparation.

Dans le but d'étudier l'effet de la température de substrat sur les propriétés structurales, optiques, morphologique, et électriques des couches minces de SnO₂ déposées, les techniques de caractérisations suivantes ont été utilisées : La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), analyse EDX, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrophotométrie UV-visible, et la technique des quatre pointes.

Pour la réalisation de nos films, nous avons varié, la température du substrat (250, 300, 350°C) et fixé la molarité de la solution à 0,05mol/l. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par la température.

Les résultats de diffraction (DRX) montrent que les films SnO₂ déposés sont polycristallines et tétragonal de type cassitérite avec une orientation préférentielle suivant les directions (110), (211) pour toutes les températures.

L'étude par MEB et AFM de la morphologie de la surface des échantillons de SnO₂ permet d'avoir une idée relative à l'effet de la température sur la forme des grains et la rugosité surfacique des films.

Les résultats des analyses optiques montrent que les couches élaborées possèdent une transparence qui varie entre 60% et 80% dans le domaine du visible. Et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.85 à 3.94 eV. L'indice de réfraction de ces couches est de l'ordre ($n=2,20$).

L'étude électrique des couches SnO₂ engendre une diminution de la résistivité ρ en fonction de la température de substrat. Une faible résistivité de $\sim 10^{-3}$ ($\Omega.cm$) a été obtenue pour tous les échantillons.

Comme perspectives pour ce travail, nous tenterons d'améliorer les propriétés physiques de SnO₂ par des traitements thermiques sous des conditions contrôlées.

Liste des symboles

α : coefficient d'absorption d'un matériau.
 λ : longueur d'onde.
 E_a : énergie d'activation
 E_g : énergie de gap, largeur de la bande interdite.
 T : transmission.
 θ : angle de diffraction de Bragg.
 R_a : rugosité moyenne arithmétique.
RMS : rugosité de la surface.
 n_e : densité des porteurs de charge.
 μ : mobilité électrique.
 ρ : résistivité électrique.
 T : Coefficient de transmission
 R : Coefficient de réflexion
 e : Epaisseur
BC : Bande de Conduction
 σ : Conductivité électrique
cm : Centimètre
 Ω : Ohm
 q : Charge électrique élémentaire de l'électron
 n_c : Concentration critique de la densité de porteur de charge
 ϵ_i : Constante diélectrique imaginaire
 ϵ_r : Constante diélectrique réelle
 m^* : Masse effective de l'électron
BV : Bande de valence
 n : Nombre quantique principal
 E_g : Energie de gap
 μm : Micromètre
mm : Millimètre
nm : Nanomètre
2D : Bidimensionnelle
3D : Tridimensionnelle

KV : Kilovolts
Pa : Pascal
a: Paramètre cristallin
c: Paramètre cristallin
V: Volts
s: Seconde
eV: Electron volts
n: Indice de réfraction
meV : Milli électron volts
g: Gramme
J: Joule
K: Kelvin
GPa : Giga Pascal
C.F.C : Cubique face centrée
SP : Spray Pyrolysis
Ts : Température du substrat
 d_{hkl} : La distance inter-réticulaire du réseau cristallin
hkl : Indices de Miler
D : La taille des grains en (nm, Å)
K: Constante (0.9)
 β : La largeur a mis hauteur exprimée en radian
 ϵ : Micro- contraintes
TC : Coefficient de texture
I : Intensité mesurée des plans hkl
 I_0 : Intensité d'après la fiche ASTM des plans hkl
 $h\nu$: Energie de photon exprimé en eV
h: Constante de Planck $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ J.s
C: Vitesse de la lumière $C = 3 \cdot 10^8$ m/s
Eu: Energie d'Urbach
K: Coefficient d'extinction