REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université 20 aout 1955- Skikda

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE ELECTRIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE: ELECTRONIQUE

OPTION: MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

PAR

SEFARDJELLA HOCINE

THÈME

PROPRIÉTÉS OPTO-ÉLECTRIQUES DES FILMS MINCES DU DIOXYDE D'ÉTAIN

Soutenue le 08 / 03 / 2015

jury composé de

OUCHTATI	Salim	MCA	Université Skikda	Président
BOUDJEMA	Bouzid	Professeur	Université Skikda	Rapporteur
DEROUICHE	Nadir	MCA	Université Skikda	Co- Rapporteur
BENOUARET	Mohamed	Professeur	Université Annaba	Examinateur
LEDRA	Mohamed	MCA	Centre Universitaire Mila	a Examinateur
KERROUR	Fouad	Professeur	Université Constantine	Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier beaucoup le Professeur **BOUDJEMA BOUZID**, mon directeur de thèse pour m'avoir encadré, soutenu et m'orienté dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité et ses qualités humaines remarquables, avec lequel j'ai pris énormément de plaisir à travailler et je lui en suis redevable.

Je suis également reconnaissant envers mon co- encadreur **DEROUICHE NADIR**, maitre de conférences à l'Université 20 août 1955 Skikda pour tous ses conseils qui m'ont grandement aidé tout au long de mes travaux.

A présent je souhaite adresser tous mes remerciements aux membres de jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie le Docteur **OUCHTATI SALIM**, maitre de conférences à l'Université 20 août 1955 Skikda pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie chaleureusement le Docteur **KERROUR FOUAD** maitre de conférences à l'Université Constantine **I** d'avoir accepté d'examiner mon travail et de lui consacrer son temps.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **BENOUARET MOHAMMED** Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse et de lui consacrer son temps.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur **LEDRA MOHAMMED** maitre de conferences au centre Universitaire de Mila pour avoir accepté d'éxaminer ce travail et de lui consacrer son temps.

Mes remerciements également au Docteur *KABIR ABDENNOUR*, pour m' avoir guidée, et mener à bien ce travail de recherche durant ces années, avec lequel j'ai pris énormément de plaisir à travailler.

Que le professeur **SALAH ZERKOUT** de l'Université 20 août 1955 Skikda soit remercié pour ses encouragements tout au long de ce travail.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien indéfectible de ma famille et plus particulièrement ma femme, de m'avoir soutenu et encouragé dans cette aventure.

Résumé

Le travail que nous avons entamé porte sur la synthèse des couches minces de dioxyde d'étain(SnO₂) en utilisant une technique à deux étapes : l'obtention d'une vapeur d'étain déposé sur un substrat en verre ordinaire puis une oxydation des couches d'étain obtenues sous air avec deux différentes températures (500°C et 600°C). Au cours de cette étude nous avons discuté l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films.

Les épaisseurs des couches SnO_2 obtenues avec les deux températures de recuit, augmentent avec l'augmentation du temps de recuit, suivant une loi parabolique ou la concentration des cations d'étain et des anions d'oxygènes diffusant aux interfaces oxyde-métal et oxyde-gaz est constante. La taille des grains des couches recuits à 500° C est comprise entre 15et 20nm, leurs cristallisation dans la structure tetragonal rutile est obtenue à partir de 100mn de recuit. La résistivité des couches est comprise entre $5\times10^{-3}\Omega$ cm et $80\times10^{-3}\Omega$ cm. Ces films présentent une certaine rugosité approuvée par l'analyse RBS, cette analyse a confirmé l'amélioration de la qualité cristalline des couches avec l'augmentation du temps de recuit. La photoluminescence, montre que ces couches présentent des défauts de structure natifs de ce matériau et qui sont (les lacunes d'oxygène et les atomes d'étain interstitiels).

La taille des grains descouches recuit à 600° C est comprise entre 11 et 18nm, leurs Cristallisation est obtenue après deux heures de recuit. Ces couches, présentent une résistivité électrique comprise entre $2.510^{-3} \Omega \text{Cm}$ et $4.310^{-3} \Omega \text{Cm}$, et qui est plus faible que celles des couches recuit à 500° C. La transmission et la réflexion des couches varient respectivement entre 50 et 80% et entre 15 et 25%, l'indice de réfraction des couches augmente de 1.78 à 1.92.

Mots clés : dioxyde d'étain, évaporation, films minces, semi-conducteur, Diffraction (DRX), photoluminescence, OTC

Abstract

This workis about the synthesis of the thin layers of SnO_2 tin dioxide using a technique has two stages: the obtaining tin vapor deposited on glass substrates, then an oxidation of the tin layers gotten under air with two different temperatures (500°C and 600°C). During this study the effect of the annealing time on the structural, optical and electrical properties is discussed.

The thickness of the SnO₂thin films obtained, with two annealing temperatures, increase with the increase of the annealing time, following a parabolic law, when the tin cation and the oxygen anion concentration diffused to the interface oxide-metal and oxide gas is constant. The grain size of the films annealed at 500°C are between 15 and 20nm, the films cristallized in the tetragonal rutil structure from 100nm of the annealing time. The electrical resistivity is comprised between $5\times10^{-3}\Omega$ cm and $80\times10^{-3}\Omega$ cm. The RBS analysis, schows the roughness of the films and confirmed the improvement of the cristalline quality of the films with the increase of the annealing time. The photoluminescence analysis schows that these films present the native defects structure of this material (oxygen vacancies and interstitials atoms). The grain size of 600°C films annealed are between 11 and 18 nm, these films cristallized in tetragonal rutil structure after two hours and their electrical resistivity is comprised between 2.510^{-3} Ω Cm and 4.310^{-3} Ω Cm who is weaker than those of the films annealed at 500° C. The transmission and reflexion of the films are between (50-80)% and (15-25)% respectively, the refractive indexe increase from 1.78 to 1.92

KeyWords: Tin dioxide, evaporation, thin Films, semi conductor, Diffraction (XRD), photoluminescence, TCO

ملخص

العمل الدي قمنا به يرتكز على انجاز شرائح رقيقة لثاني اكسيد القصدير (SnO₂)باستخدام طريقة التبخر و دلك على مرحلتين: الحصول على بخار القصدير فوق الصفائح الزجاجية ثم اكسدت المعدن المتحصل عليه في الهواء تحت درجات حرارة (°600و 600°) خلال هده الدراسة ناقشنا اثر زمن التسخين الشرائح على البنية البلورية البصرية و الكهربائية. سمك شرائح ثاني اكسيد القصدير المحصل عليها مع التسخين عند درجات حرارة يزداد مع زيادة زمن التسخين وفقا لقانون مكافئا لاانتشار تركيز كاتيونات المعدن و ايونات الاكسجين على واجهة اكسيد المعدن و اكسيد غاز و هو ثابت.

البعد الحبيبي للشرائح المسخنة عند $^{\circ}$ 00 محصور بين 15 و 20 نانو متر و بنيتهاا لبلورية رباعية الزوايا rutile تحصل ابتداءا من 100دقيقة من التسخين. مقاومية هده الشرائح محضورة بين 5 0.0 5 5 0.0 مع تزايد 6 مع الشرائح تمثل خشونة معينة اثبتتها تحاليل ال RBS والتي اثبتت كدلك تحسين تبلور الشرائح مع تزايد زمن التسخين. تم كدلك فحص هده الشرائح بتقنية انبعاث الضوء و التي اسفرت ان هده الشرائح تحتوي علي عيوب بنيوية داتية لهذا المعدن شواغر الاكسجين و درات القصدير الخلالية.

البعد الحبيبي للشرائح المسخنة عند $^{\circ}600$ محصور بين11 و18 نانو مترو هي دات بنية بلورية رباعية الزوايا بعد ساعتين من التسخين. مقاومية هده الشرائح محضورة بين $^{\circ}10.2.5$ سم و $^{\circ}10.4.3$ سم.و هي اقل من مقاومية الشرائح المسخنة عند $^{\circ}10.5$ 0 الشفافية و الانعكاسية الضوئية لهده الشرائح محصورة بين $^{\circ}10.8$ 0 و $^{\circ}10.8$ 1 من مقاومية الشرائح معامل الانكسار فهو يتزايد بتزايد زمن التسخين $^{\circ}10.1.18$ 1 معامل الانكسار فهو يتزايد بتزايد زمن التسخين $^{\circ}10.1.18$ 1 معامل الانكسار فهو يتزايد بتزايد الم

الكلمات المفتاحية :ثانى اكسيد القصدير - التبخر -شرائح رقيقة - اشباه النواقل -الكشف بالأشعة السينية -الفوطو ضوئية -اكسيد النواقل الشفافة

Sommaire

Liste des Figures	V11
Liste des Tableaux	X
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I:Couches Minces: Propriétés et Tec	hniques
d'Elaboration	
I.1.Introduction.	03
I.2. Couches minces d'oxyde d'étain: un semi-conducteur transpa	arent03
I.2.1.Aperçu sur leurs Applications	03
I.2.2.Formation et croissance d'une couche mince	04
I.2.2.1. Nucléation et croissance	04
I.2.2.1.1. La nucléation.	04
I.2.2.1.2. Différents modes de croissance	05
I.3. Méthodes d'élaboration de SnO ₂	07
I.3.1. Pyrolyse Spray.	08
I.3.1.1. Principe.	08
I.3.2.sol-gel.	09
I.3.3.Pulvérisation cathodique.	11
I.3.4.Évaporation thermique.	13
I.3. 4.1. Evaporation par effet joule	14
I.3.4.2. Evaporation à canon à électrons	14

I.3.4.3. Ablation laser	16
I.4.Les oxydes Transparents et Conducteurs (OTC)	18
I.4.1. Aperçu sur les Oxydes Transparent et Conducteurs	19
I.4.2.Théorie des bandes.	20
I.4.2.1. semi-conducteur intrinsèque	21
I.4.2.2. Semi-conducteur extrinsèque	23
I.4.3. La conduction dans les semi conducteurs	24
I.4.3.1. La diffusion	24
I.4.3.2. La conduction par champ électrique	24
I.4.4. Cas de l'oxyde d'étain	.25
I.5. Propriétés de l'oxyde d'étain	25
I.5.1. Propriétés structurales	25
I.5.1.1. Les différentes phases de l'oxyde d'étain	.27
I.5.2. Propriétés électroniques	28
I.5.3. Propriétés optiques	29
I.5.4. Propriétés électriques.	29
I.6. Influence du traitement thermique.	30
I.6.1. Influence du traitement thermique sur les propriétés structurales	30
I.6.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés opto-électrique	.31
I.7. Influence du dopage sur les propriétés du SnO ₂	32
I.7.1. Effet du dopage sur les propriétés structurales	.33
I.7.2. Effets du dopage sur les propriétés optiques et électriques	34

Conclusion36
CHAPITRE II : APPLICATION DES COUCHES MINCES DE l'OXYDE D'ETAIN
INTRODUCTION
II.1. Vitrage à isolation thermique41
II.2. Piles au lithium
II.2.2. SnO ₂ dans les batteries de lithium
II.3. Capteur de Gaz44
II.3.1. Constitution d'un Capteur
II.3.2. Performances d'un capteur de gaz
II.3.3. Principe de fonctionnement
II.4. Cellules photovoltaïques
II.4.1. Principe des cellules solaires
II.4.2. Paramètres caractérisant une cellule solaire
II.4.3. Différents matériaux photovoltaïques51
II.4.4. Les cellules classiques52
II.4.4.1. Cellules à homojonction
II.4.4.2. Cellule solaire hétérojonction
II.4.5. Cellules multi jonction
II.5. Utilisation du SnO ₂ dans les cellules solaires53
Conclusion54

CHAPITREIII: METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1.Elaboration des films mince SnO ₂ par évaporation thermique	57
III.1.1.Dépôt par évaporation sous vide	57
III.1.2. Description du dispositif de dépot	58
III.1.3. Oxydation des films d'étain	59
III.2. Techniques de caractérisation	59
III.2.1. La profilométrie	59
III.2.2. La diffraction des rayons X	61
III.2.2.1. Dispositif expérimental	
III.2.4. Spectroscopie UV-visible.	
III.2.5. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	68
III.2.5.1. Principe de la RBS	68
III.2.5.2. Les conditions expérimentales	72
III.2.6. Photoluminescence (PL)	73
III.2.6.1. Principe de PL	75
III.2.6.2. Analyse expérimentale par la photoluminescence	76
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION	
IV. 1. Couches obtenues après recuit à 500°C	78
IV.1.1. Analyse par DRX	78
IV.1.2. Mesure de l'épaisseur	79
IV.1.3.Analyse par RBS	80

IV.1.4. Analyse par la spectroscopie de photoluminescence	83
IV.1.5. Mesure électrique.	86
IV. 2. Couches obtenues après recuit à 600°C	87
IV.2.1. Analyse par DRX.	87
IV.2.2.Mesure de l'épaisseur.	89
IV.2.3. Analyse par spectroscopie UV-visible	89
IV.2.4. Mesure électrique.	92
CONCLUSION	93
CONCLUSION GENERALE	94

Liste des figures

Figure I.1	Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes	04
	se déposant à la surfaced'un substrat	
Figure I.2	Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber	05
Figure I.3	Couche obtenue par une croissance de type Franck-Vander Merwe	06
Figure I.4	Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov	06
Figure I.5	Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse	.08
Figure I.6	Schéma expérimental du procédé Sol-Gel	10
	a:spin, b:Méthode de trempage -retrait	
Figure I.7	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	.12
Figure I.8	Configuration d'une cathode magnétron	12
Figure I.9	Schéma d'une installation de dépôt par évaporation sous vide	15
Figure I.10	Schéma de principe de l'évaporation à canon à électron	.15
Figure I.11	Schéma de principe de l'ablation laser	16
Figure I.12	Evolution du nombre de publication traitant	18
	ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ depuis 1970 jusqu'à 2008	
Figure I.13	Bandes d'énergie d'un semi- conducteur	.22
Figure I.14	Diagramme de bande pour un semi conducteur intrinsèque	.24
	et extrinsèque de type n et p	
Figure I.15	Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO ₂ dans la structure	6
	Cristalline tétragonale de type rutile	
Figure I.16	Spectre de diffraction des rayons X (DRX) des films SnO ₂ 2	6
Figure I.17	Spectre de diffraction des films SnO ₂ recuit à différentes température2	7
Figure I.18	Diagramme énergétique de SnO ₂	28
Figure I.19	Résistivité des films SnO ₂ :Sb en fonction du contenu Sb ₂ O ₃	34
Figure I.20	Spectre de Transmission des filmsSnO ₂ :Al. Avec différentes	35
	concentrations d'Aluminium	
Figure II.1	Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion 4	2
Figure II.2	Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz	44
Figure II.3	Exemple de Réponse d'un capteur SnO ₂ : Conductance en fonction	45
	de la Température sous air, CO, CH ₄ et éthanol	

Figure II.4 Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz
Figure II.5 Structure du capteur Figaro
Figure II.6 Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction49
Figure II.7 Caractéristique courant tension d'une cellule solaire51
Figure III.1 Processus de dépôt des films d'étain par évaporation thermique58
Figure III.2 Schéma du dispositif de dépôt sous vide
Figure III.3 Profilomètre Dektak 150
Figure III.4 Marque d'une marche sur un substrat
Figure III.5 Famille de plans cristallins en condition de Bragg
Figure III.6 Fiche ASTM du dioxyde d'étain
Figure III.7 Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre
Figure III.8 Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes
Figure III.9 Principe des mesures de transmission UV-visible
Figure III.10 Spectre de transmission d'une couche SnO ₂
Figure III.11 Gap optique d'une couche mince de SnO ₂
Figure III.12 Spectre de Réflectance d'une couche de SnO ₂ 67
FigureIII.13 Representation schématique d'une analyse par RBS avec les69
Différentes energies lors de l'interaction faisceau incident – matériau
Figure III.14 Mesure RBS d'une couche mince SnO ₂ prépare par plasma72
oxydation sur un substrat d'aluminium
Figure III.15 Spectre de photoluminescence du film SnO ₂
Figure III.16 Expérience d'une mesure de spectre de photoluminescence74
Figure III.17 Désexcitation du matériau parrecombinaison rad et non rad75
Figure III.18 Spectre de photoluminescence d'un film SnO ₂ avec une76
Longueur d'onde d'excitation de 325nm
FigureIV.1 Spectres de diffraction des rayons X des couches d'oxyde79
d'étain obtenues par oxydation à 500°C (* SnO ₂ ■ Sn ₃ O ₄)
Figure VI.2 Evolution de l'épaisseur des couches d'oxyde en fonction du80
temps de recuit
Figure VI. 3 Spectres RBS des films d'étain recuit à 500°C pendant
20, 60, 100 et 120 minutes
Figure VI.4 Spectre RBS expérimental et simulé a: verre du substrat82
b: couche de dioxyde d'étain déposé sur substrat en verre obtenu
à partir d'une épaisseur de 50nm d'étain oxydé sous air a 500°C

	pendant 120min
FigureVI.5	Variation du rapport atomique O/Sn en fonction du temps de recuit83
Figure IV.6	Spectres de Photoluminescence des films d'oxyde d'étain
(A	l'intérieur : Une de convolution par des Gaussiennes d'un spectre PL)
Figure VI.7	Variation de la concentration d'étain en fonction du temps85
	d'oxydation (à l'intérieur : corrélation entre la densité d'étain
	interstitiel et la concentration d'oxygène déterminée par RBS)
Figure IV.8	Variation de la resistivité électrique avec le temps de recuit86
Figure IV.9	Spectres de diffraction des films d'oxyde d'étain obtenus87
	par recuit à 600°C
Figure IV.10	Variation de l'intensité des pics de diffraction avec le temps88
	de recuit (A l'intérieur : Taille moyenne des cristallites
	orientées (101) en fonction du temps de recuit)
Figure IV.11	Evolution des films d'étain oxydés en fonction du temps de recuit89
Figure IV.12	Spectres de transmission et de réflexion des couches90
	d'oxyde d'étain obtenues après recuit à 600°C.
Figure IV.13	Tracé de de $(\alpha h v)^2$ en fonction de $(h v)$ d'une couche91
	obtenue après 1 heures de recuit (A l'intérieur : Variation du gap
	optique en fonction du temps de recuit).
Figure IV.14	Variation, en fonction du temps de recuit, de l'indice92
	de réfraction (en noire) et de la porosité (en bleu)
Figure IV.15	Variation de la résistivité électrique des films d'oxyde93
	d'étain en fonction du temps de recuit

Liste des tableaux

Tableau I.1	Quelques valeurs de propriétés électriques et optiques09
	des films minces SnO ₂ déposés par Spray pyrolyse en fonction des
	différents précurseurs.
Tableau I.2	Différentes propriétés des TCO: In ₂ O ₃ , ZnO et SnO ₂
Tableau I. 3	Principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires21
Tableau I.4	Résultats des propriétés optiques et électriques des films32
	minces SnO ₂ avec traitement thermiques, suivant différentes
	techniques d'élaboration.
Tableau I. 5	Résultats des propriétés optiques et électriques36
	films SnO ₂ suivant différents techniques d'élaboration et dopants
Tableau II. 1	Rendements des principaux types de cellules solaires53

INTRODUCTION GENERALE

Beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces OTC ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectronique.

Le dioxyde d'étain (SnO₂), est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents et conducteurs (OTC). 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, CO2, 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. Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de couches minces du SnO₂. Nous citons à titre d'exemple, la pulvérisation cathodique, la méthode Sol gel, l'ablation laser, spray pyrolyse et l'évaporation thermique. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces d'étain que nous avons par la suite recuit à haute température pour obtenir l'oxyde d'étain. Cette technique présente un intérêt certain, c'est une technique simple et permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible.

Le dépôt et le recuit de nos couches a été effectué au laboratoire de physique et chimie de surfaces et interfaces «LRPCSI» de l'Université du 20 aout 1955 Skikda.

Les propriétés structurales et opto- électriques seront étudiées en fonction du temps de recuit pour les deux températures choisies en vue d'une éventuelle application dans les cellules solaires et dans les capteurs de gaz.

Les quatre chapitres formant la thèse seront présentés comme suit: Un premier chapitre sera consacré à un état de l'art des OTC et en particulier l'SnO₂.Il présente aussi une description des différentes techniques de préparation du dioxyde d'étain. Nous avons établi une étude bibliographique relative aux propriétés optiques et électriques du dioxyde d'étain.

Le deuxième chapitre comporte quelques applications potentielles de ce matériau. Le troisième chapitre décrit la procédure expérimentale d'élaboration des films minces SnO₂ et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées. Dans le quatrième chapitre sont regroupés les résultats concernant l'étude structurale, par profilométrie ainsi que l'étude des propriétés électriques pour les deux séries. La rétrodiffusion élastique des particules (RBS) et les mesures de photoluminescence seront ajoutées aux couches recuites à 500°C, les caractéristiques optiques des échantillons s'ajoutent uniquement aux couches recuites à 600°C.

L'ensemble de ce travail devrait permettre de dégager des conclusions sur la possibilité d'utiliser des films minces de dioxyde d'étain à des fins de détection de gaz, et aussi pour les électrodes transparentes.

CHAPITRE I

Couches minces: propriétés et techniques d'élaboration

I.1. Introduction

On essaye dans ce chapitre de présenter l'importance des couches minces dans le développement technologique actuel tel que les nanotechnologies. Nous nous somme intéressés à l'étude du dioxyde d'étain sous forme de couches minces dans le but de son application dans l'opto-électriques tels que : capteurs de gaz, cellules photovoltaïques, électrodes transparentes.....etc.

Pour une connaissance approfondie sur les oxydes transparents et en particulier (SnO₂), nous étions obligés de passer par une revue bibliographique sur l'ensemble des résultats obtenus, définissant les paramètres physico-chimiques du matériau.

Une partie du chapitre, comporte une présentation des différents procédés d'élaboration des couches minces de SnO₂. Une attention sera portée sur le rôle important du dopage et plus particulièrement l'effet du recuit sur les différentes propriétés du matériau.

I.2. Couches minces d'oxyde d'étain: un semi conducteur transparent

I.2.1. Aperçu sur leurs applications

On peut définir une couche mince d'un matériau, une couche d'épaisseur réduite (c a d quelque dizaine de micromètre au maximum). La maitrise de l'élaboration des matériaux en couches minces a contribué à la miniaturisation des composants électroniques. Depuis l'invention des circuits intégrés (1958), les oxydes sous forme de couches minces sont exploités dans divers domaines d'applications :

Domaine Optique

- couches réflectrices [1] : miroirs astronomiques, phare de véhicules
- couches anti reflet [2]: couches anti UV, optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...etc.

Domaine électrique [3]: comme couches conductrices métalliques, utilisées pour les interconnections entre éléments distants d'une même puce.

Domaine mécanique [4] : afin d'augmenter la résistance mécanique des récipients en verre.

Domaine de la chimie [5]: des revêtements de surface (résistance aux agressions chimiques).

Les propriétés électrique et optique dépendent de leur microstructure qui estétroitement liée aux paramètres de dépôt [6].

I.2.2.Formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe par diverses étapes de croissances, les quelles dépendent des paramètres concernant le procédé d'élaboration (pression, température de dépôt, température du substrat, vitesse de dépôt....etc)

Trois approches sont présentées, dès les premiers stades de la croissance à l'obtention d'une couche continue.

I.2.2.1. Nucléation et croissance

I.2.2.1.1. La nucléation

La condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance.

La nucléation consiste à la formation d'une structure de la matière, par interaction des atomes avec le substrat. Les atomes, qui viennent frapper le substrat, diffusent sur la surface et participent a la croissance de la couche en s'accrochant àun ilot d'atomes déjà formé ou contribuent à la création d'un ilot. Lorsque les ilots atteignent des dimensions suffisantes une couche continue est obtenue. La forte réaction des atomes avec la surface permet l'augmentation de la taille des ilots. Ces derniers augmentent en taille et en nombre et s'étalent parallèlement et perpendiculairement à la surface en diminuant ainsi la porosité.

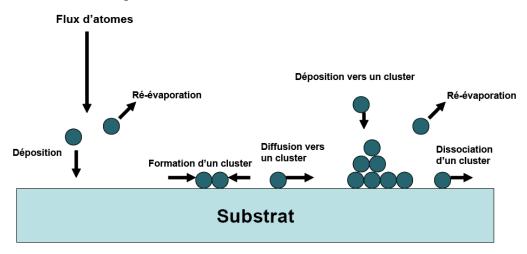


Figure I.1: Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [7].

L'étape suivante du processus de formation de la couche est la coalescence. Les ilots s'agglomèrent les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte.

Cette étape peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par une élévation de la température du substrat.

Pendant cette étape, de nouveaux ilots peuvent être formés sur des surfaces libérés par le rapprochement des ilots existant déjà, ne laissant que des trous de faible dimension entre elle. Peu à peu, une couche continue est formée lorsque ses trous se remplissent.

I.2.2.1.2. Différents modes de croissance

La couche peut se développer en épaisseur lors de la phase de croissance qui peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle ou mixte suivant les valeurs des énergies d'interaction atome-atome du film, atome-atome du substrat.

Deux de ces modes donnent lieu à la formation d'îlots: le mode Volmer-Weber et le mode Stranski-Krastanov et le troisième mode : Frank-van der Merwe.

- Croissance Volmer-Weber: (figure I. 2), oucroissance tridimensionnelle (3D), ce mode de croissance est obtenu lorsque les atomes qui forment la couche sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. La croissance de petits germes à la surface du substrat, forme des îlots qui coalescent pour donner une couche mince continue. Exemple la croissance des films métalliques sur des substrats isolants.

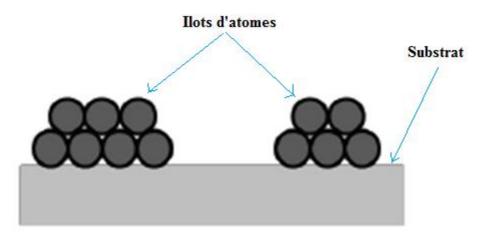


Figure I. 2: Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber.

-La croissance bidimensionnelle (Frank-van der Merwe): ou couche par couche (figure I.3), ce mode de croissance aura lieu, lorsque l'interaction adatome (atome de surface) substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface.

On a alors une croissance de grains formant une couche, puis une croissance couche par couche. On trouve ce type de croissance dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi- conducteur.

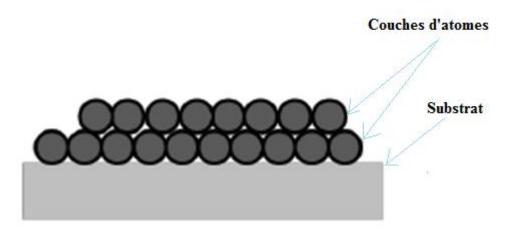


Figure I. 3: Couche obtenue par une croissance de type Franck-Vander Merwe.

-Croissance (Stranski-Krastanov) est une combinaison des deux modes précédents (figure I. 4): au début la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former les premières couches cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots. Ce mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

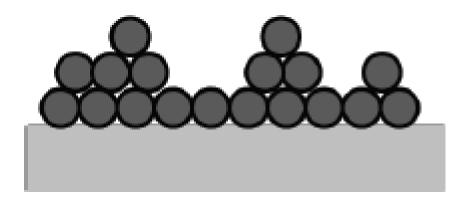


Figure I.4: Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov[8].

Un cas typique de cette croissance est observé par Laghrib et al. [9], ils constatent que quand les atomes d'étain arrivent en surface, forment des petits clusters qui nucléés directement à la surface du substrat et grandissent en petits îlots.Une couche plate est formée, c'est une croissance tridimensionnelle. C'est celle d'un film métallique sur un substrat isolant.

CHAPITRE I : Couches minces, propriétés et techniques d'élaboration

Dans ses travaux Gaidi [10] constate que la formation des filmsSnO₂ élaboré par pyrosol est due à la croissance et la nucléation des grains de SnO₂ rassemblés en petits agrégats séparés par des vides ou pores et la distance entre deux agrégats augmente avec l'augmentation du temps de recuit, ce qui rend difficile la conduction électronique d'un grain à un autre. C'est la principale cause de l'évolution de la résistivité [10].

I.3. Méthodes d'élaboration de SnO₂

En raison des propriétés optiques et électriques des couches minces de SnO₂, en l'occurrence, la transmission optique élevée dans le domaine du visible, faible résistivité électrique et leurs caractères semi conducteur. Il est possible d'obtenir des films de structure amorphe ou cristalline. Celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés des couches. Comme indiqué auparavant ces propriétés sont fortement liées aux procédés et aux conditions de leurs élaborations.

Le dioxyde d'étain, peut être déposé en couche minces par plusieurs techniques. Une étude bibliographique à montrée que l'SnO₂ est majoritairement élaboré par deux méthodes différentes

Les techniques de dépôt en phase chimiques et les techniques de dépôt en phase vapeur physiques. La première consiste à la formation d'un film sur un substrat à partir de réaction chimiques entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation, la deuxième est obtenue par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt. Nous allons présenter une description de quelques techniques de dépôt physiques et d'autres chimiques utilisées pour l'élaboration des couches de dioxyde d'étain.

- Elaboration physiques: la pulvérisation cathodique [11, 12,13], l'évaporation thermique [9, 14], La déposition assistée par laser pulsé (PLD) [15]
- Elaboration chimique : le sol gel [16,17], spray pyrolyse [18, 19, 20].

Ci-dessous, on citera quelques méthodes d'élaboration.

I.3.1.Pyrolyse Spray

I.3.1.1. Principe

Cette technique consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composées. L'expérience peut être réalisée à l'air.

L'intérêt de la méthode spray est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt.

La figure I.5 propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre (375°C-500°C)SnCl₂: 2H₂O [18], (SnCl₂·5 H₂O) à 400°C[19].

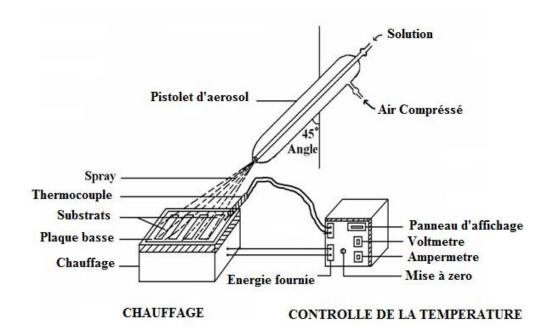


Figure I.5: Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [19].

Cette technique permet d'obtenir des films denses et permet aussi la préparation des multicouches [18, 21]. Des films SnO₂ uniformes sont obtenus à partir du SnCl₂ avec des températures de dépôt de 370°C [22]. Les films déposés par spray pyrolyse sont reproductible pour des températures de substrats variant entre375°C et 500°C [18].

Nous avons regroupés dans le tableau I.1, quelques valeurs de propriétés électriques et optiques des films minces SnO₂ obtenus avec des différents précurseurs.

Précurseur	Temp (°C)	T(%)	Gap (eV)	Résist (×10 ⁻³ Ωcm)	Réf
SnCl ₂ , 5H ₂ O	400	85		* 1.75 Ω/□	[19]
SnCl ₄ , 5H ₂ O	300-500	75-95	3.94-3.96	4.7	[20]
SnCl ₄	250-370	85	3.56-3.62	120-16.9	[23]
SnCl ₄	400- 500	> 85	4.08-4.55	0.8	[24]
SnCl ₄	450	97	4.11	* 509Ω/□	[25]

Tableau I.1: quelques valeurs de propriétés électriques et optiquesdes films minces SnO₂ en fonction des différents précurseurs.

I.3.2. **sol-gel** [26]

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide « solution – gélification »par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation du précurseur qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors a l'état Gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de Xérogel. Enfin un traitement thermique conduit à la densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

Ce dépôt peut être réalisé par deux manières différentes :

1- la centrifugation ou" spin-coating " (figure I.6.a), dans cette technique un excès de la solution préparée est placé sur un substrat. Ensuite, le substrat subit une rotation à grande vitesse dans le but d'étaler le fluide à la surface par centrifugation. La rotation est maintenue pendant un certain temps jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée de la couche. Simultanément, il se produit une évaporation des solvants volatilisés.

2- le trempage- tirage ou" dip-coating " du film (figure I.6.b): consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt, suivi d'un séchage pour l'évaporation du solvant. Finalement un recuit est nécessaire pour une cristallisation du dépôt.

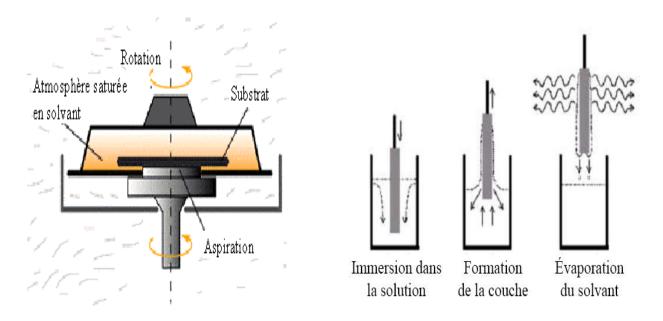


Figure I.6.a: Spin, b:Méthode de trempage –retrait

L'avantage de ce procédé est qu'il permet d'avoir des couches homogènes et permet le dépôt sur des substrats de grandes tailles ou de géométrie complexe avec des épaisseurs variables de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Il permet la variation de l'épaisseur des couches, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de " spin-coating " ou de " dip-coating ".

Ce constat a été donné par Chatelon et al. [16] avec une résistivité électrique importante des films SnO₂, cette dernière décroit en augmentant le nombre de couches (dip). La transmission optique diminue légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette méthode de dépôt permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.

L'effet du dopage sur les propriétés optique et électrique des films SnO₂:Al, montre que pour un pourcentage de dopant moins de 12,5% Al, les films obtenus sont de type n, au delà de12, 5% Al, leur conductivité augmente et ils seront de type p [27].

Un dopage avec l'antimoine suivi d'un recuit sous azote à 500° C pendant 2h des films SnO_2 :Sb montrent une faible résistivité des films de l'ordre de $5.10^{-3}\Omega$ cm et une forte transmission de 84%. La résistivité électrique diminue avec le nombre de couches imprégnées [28]. L'augmentation de la température des films dopés à l'indium, provoque une amélioration de la cristallinité des films [29].

I.3. 3. Pulvérisation cathodique [30]

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, obtenu grâce à une décharge électrique dans le gaz d'argon à une faible pression. Ce plasma est visible par l'émission des photons dû à la désexcitation des ions Ar⁺ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar⁺, accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposés sur un substrat placé au dessous de la cible et forme ainsi la couche (figure I.7). Les ions du plasma ont une énergie suffisante pour déloger les atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation. Le supplément d'énergie est transformé en chaleur d'où la nécessité d'un système de refroidissement. Ce procédé de pulvérisation est conçu pour les matériaux conducteurs et fonctionne en tension continue (pulvérisation DC). Pour pouvoir déposer des matériaux isolant ou semi conducteur, il suffit d'utiliser une tension alternative de fréquence 13.56 Mhz pour l'excitation du plasma.L'alternance négative pulvérise la cible tandis que l'alternance positive rétablie l'équilibre des charges à la surface de la cible en précipitant les électrons. Afin d'augmenter le rendement de pulvérisation on utilise un système magnétron.

La pulvérisation est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour le dépôt des couches minces utilisées dans les processus des circuits intégrés. C'est une méthode idéale de dépôt de couches minces pour des métaux de contact dans les transistors ainsi que pour l'élaboration des couches minces d'aluminium durant la fabrication de CD et disques DVD.Ce procédé est largement utilisé pour le dépôt des couches sur verre pour les applications optiques.

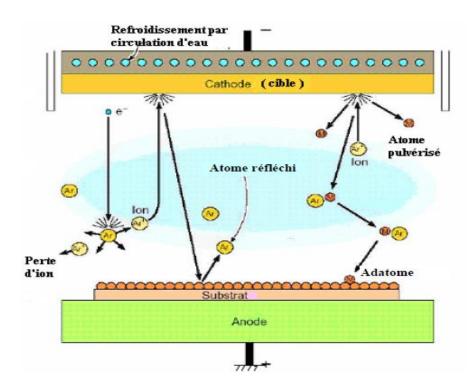


Figure I.7: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Dans la pulvérisation conventionnelle, le taux de dépôt reste faible à cause de la fuite des particules chargées vers les parois de la chambre. Pour cette raison on utilise un système "magnétron", constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible (figure I.8). Le champ magnétique produit, permet de piéger les électrons dans des trajectoires électroniques qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, et d'augmenter les chances d'ionisation des atomes d'argon au voisinage de la cathode. Ce qui provoque l'augmentation de la vitesse de pulvérisation et de dépôt.

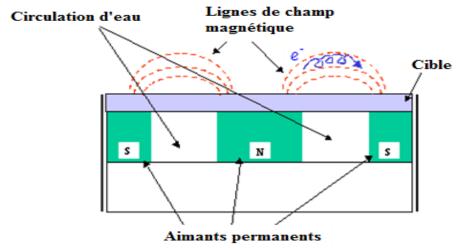


Figure I.8: Configuration d'une cathode magnétron.

CHAPITRE I : Couches minces, propriétés et techniques d'élaboration

Les avantages du procédé RF sont les suivants

- ✓ ne nécessite pas une basse pression
- ✓ permet la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant.
- ✓ permet la réalisation de multicouches:isolant- conducteur
- ✓ assure une très bonne reproductibilité des caractéristiques électrique des couches minces
- ✓ réalisation de dépôts sans chauffer ni le matériau à déposer ni le substrat.
- ✓ La surface des substrats peut être nettoyée sous vide avant dépôt

Ce procédé présente comme inconvénients:

- nécessite l'utilisation d'un générateur haute fréquence de puissance.
- dispositifs d'adaptation d'impédance de cible.

Plusieurs auteurs [31, 32], utilisent cette technique pour le dépôt de couches minces de dioxyde d'étain, montrent que l'incorporation d'antimoine dans la maille peut engendrer une modification des caractéristiques électriques par une diminution de la résistivité électrique des couches. Ceci peut être expliqué par le nombre d'impuretés donneurs, lequel améliore la densité des porteurs de charge. Ces couches présentent aussi une forte transmission dans la région du visible.

I.3.4. Évaporation thermique[33]

Il s'agit d'une technique ou le matériau est chauffé sous une pression réduite jusqu'à sa température d'évaporation.La phase vapeur se condense ensuite sur un substrat placé en face. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé de l'ordre de 2×10⁻⁵ mb [34] dans le but d'augmenter sa vitesse. C'est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, cependant certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent :

- Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.
- -Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage.
- Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset ou avec le filament.
- Les dépôts de métal salissent les différentes pièces de la machine.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression, pendant le dépôt, est faible. Dans la bibliographie, l'évaporation thermique est présentée comme étant une des meilleures techniques de dépôts de films minces de SnO₂ [9, 14].

CHAPITRE I: Couches minces, propriétés et techniques d'élaboration

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différentes sources d'énergies

- Chauffage par effet joule[9,14]
- Chauffage par Canon à électron [34]
- Chauffage par faisceau laser: évaporation par ablation Laser de puissance[15].

I.3. 4.1. Evaporation par effet joule

Cette méthode d'évaporation est simple à mettre en œuvre. Le matériau a évaporé est placé dans un creuset chauffé électriquement par un passage d'un fort courant dans le creuset d'évaporation, à travers la résistance chauffante jusqu'à obtenir la température d'évaporation ou de sublimation du matériau. Le métal fond, se vaporise, et se dépose sur le substrat. L'unique exigence de cette technique est d'avoir un environnement du vide dans lequel une température suffisante est donnée à l'évaporant pour atteindre la pression de vapeur nécessaire à l'évaporation. Ce procédé d'évaporation et plus commode et largement utilisé.

C'est une technique très utilisée pour la préparation des films métallique alliages, et beaucoup de composés. A l'heure actuelle, c'est une technique utilisée pour le dépôt des micros batteries de lithium, (électrodes et l'électrolyte solide) sous forme de couches minces avec des épaisseurs de l'ordre du micromètre, pour leurs intégration dans le domaine de la microélectronique tel que les cartes à puce ou encore dans le domaine biomédical, implantables utilisées lors des interventions chirurgicales, ou pour sonder l'intérieur du corps humain à l'aide de micro camera. Le schéma de la figure I. 9 représente un dispositif de dépôt des couches d'étain métallique.

I.3.4.2. Evaporation à canon à électrons[33]

Le dépôt par canon à électrons est une évaporation où la source est un faisceau d'électrons, généré par un filament de tungstène, défléchie par un électro-aimant vers le creuset contenant le matériau (figure I.10). Ces canons sont utilisés pour évaporer des matériaux réfractaires.

Un des principaux avantages du canon à électrons est l'obtention de couches propres car il ne peut y avoir de contamination du matériau évaporé par le creuset. Le faisceau d'électrons produit un échauffement local, donc une succession d'évaporations « flash » ce qui évite de détruire la stoechiométrie du matériau.

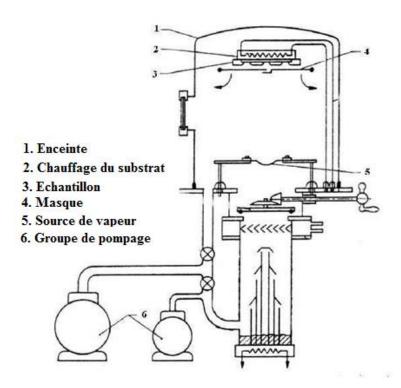


Figure I. 9: Schéma d'une installation de dépôt par évaporation sous vide [35].

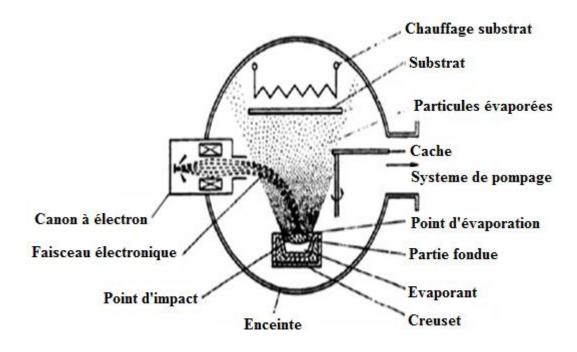


Figure I.10: Principe de l'évaporation à canon a électron [36].

L'énergie importante des électrons permet l'évaporation des matériaux à haut point de fusion. Les atomes qui ont quitté la source ne subissent aucune collision entre leurs émissions et leurs condensations sur le substrat.

Cette technique présente comme inconvénient, la difficulté de transfert stoechiométrique de la source vers le substrat, ainsi que la basse pression nécessaire au bon fonctionnement du canon à électron.

I.3.4.3. Ablation laser [33]

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Deposition), consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massif, dans une enceinte à vide ou le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé a quelques centimètres face à la cible ou les espèces de la plume d'ablation viennent se condensé à la surface.

La figureI.11, propose le schéma d'un dispositif de dépôt. La croissance des films est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance un gaz réactif ou neutre peut être introduit. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour une meilleure cristallisation du film. L'évaporation par faisceau laser nécessite de mettre la source du laser à l'extérieur de la chambre à vide et de transmettre le faisceau laser à travers une fenêtre (hublot) transparente, la longueur d'onde du laser utilisé doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

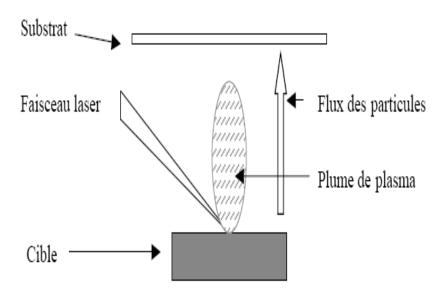


Figure I.11: Schéma de principe de l'ablation laser [33]

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages :

- la simplicité de mise en œuvre.
- le contrôle de la vitesse de croissance des films.
- Un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas des matériaux complexes tel que les oxydes.
- la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène et de réaliser des structures multicouche.
- permet une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ.

Les principaux inconvénients de cette technique sont :

- L'éjection de gouttelette macroscopique depuis la cible se retrouvant à la surface du film en croissance nuisant à son état de surface.
- Des problèmes d'uniformité en épaisseur.
- Le cout élevé des lasers limite l'utilisation de cette technique.

Le dépôt de couches minces de SnO₂ par PLD à l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées. Sonqing et al. [37], montrent que la cristallinité des films augmente avec la pression d'oxygène.

La transmission des films augmente avec la pression partielle d'oxygène. A moins de 1Pa, la densité des porteurs de charge est réduite et la résistivité des films augmente. Au delà de 1Pa, la taille des cristallites augmente et provoque l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges et par conséquent la conductivité des films.

Les propriétés optiques et électriques des couches de SnO₂ sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante, les dépôts réalisés par cette technique sont stoechiométriques ([O]/ [Sn] ~1.9) [38].

Grâce à sa faible température de fusion (232°C), le dioxyde d'étain est généralement déposé par évaporation. Le procédé d'évaporation permet d'obtenir de meilleures caractéristiques électriques et optiques des films minces d'oxyde d'étain, c'est le constat de Suhua Luo et al [39] pour l'obtention des nano fils par évaporation d'une poudre d'étain purs, en présence d'oxygène.

Nous avons procédé dans notre travail à l'évaporation d'étain métallique, dans notre bâti de dépôt sous vide, l'étain est évaporé par effet joule dans un creuset en tungstène, une fois les films évaporés, ils subissent un recuit sous air à 500 et 600°C, afin d'obtenir des couches SnO₂avec des propriétés optiques et électriques bien améliorer, pour des applications dans les capteurs de gaz et dans les cellules solaires.

I.4.Les Oxydes Transparents et Conducteurs (OTC_s)

Il est généralement considéré qu'une haute transparence optique est incompatible avec une conduction électronique élevée, puisque la transparence nécessite des valeurs de gap optique large (supérieur à 3.6eV) et qu'il est très difficile de créer des porteurs de charge libre dans ces matériaux. C'est dans ce sens que les oxydes transparents conducteurs OTCs sont des matériaux importants. Depuis la dernière décennie, le développement croissant des technologies a entraîné l'intégration de ces matériaux dans des appareils tels que les écrans plats, les LEDs et les cellules solaires....etc. Ils sont présents dans les domaines scientifiques, grâce à leurs propriétés optiques et électriques intéressantes.Dans le commerce, on trouve couramment des OTC ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques 10⁻⁴Ωcm combinée à une transmission optique de l'ordre de 90%. En raison de l'important développement qu'atteignent les OTC, les travaux de recherche sur ces matériaux sont multipliés (figure I.12).Les propriétés optiques et électriques des OTC, sont liées aux méthodes de préparation. Parmi les techniques exploitées, on trouve la méthode d'évaporation thermique, que nous avons développée précédemment.

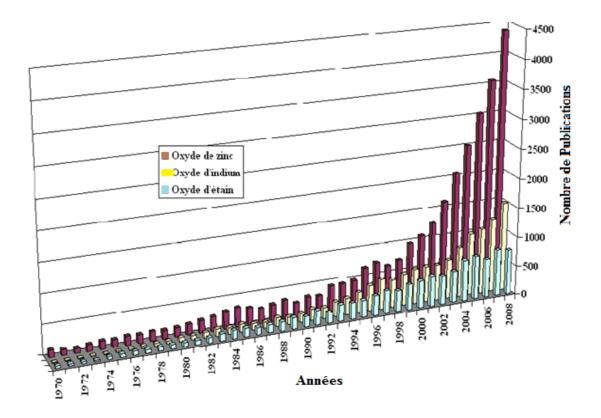


Figure I.12: Evolution du nombre de publication traitant:

ZnO, In₂O₃, SnO₂ depuis 1970 jusqu'à 2008.

(Recherche effectuée sur la base de données Scopus).

I.4.1. Aperçu sur les Oxydes Transparent Conducteurs (OTC_S)

Ce sont des matériaux qui n'absorbent pas la lumière visible et présentent une bonne conductivité électrique due à la présence de défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels) ou d'un dopage approprié. Leur découverte remonteau début du vingtième siècle (en 1907), quand Bädeker [40] a constaté une conductivité électronique et une transparence optique dans le visible pour la première fois pour des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO). Depuis ce temps, plusieurs chercheurs se sont penchés sur ce nouvel axe qui demeure d'actualité jusqu'à présent.

Le dioxyde d'étain dopé ou non dopé fut le premier OTC breveté en 1931[41]. (Des films minces SnO₂ ont été utilisés pour le dégivrage des vitres sur les avions pendant la deuxième guerre mondiale). Les années après In₂O₃ et ZnO ont vues le jour, des varistances ont été élaborées à base de ZnO[42].

Alors que pendant la dernière décennie les OTC composés ont été développés tel que (Sn: In₂O₃) ou le ZnO dopé Aluminium (AZO), Cd₂SnO₄, CdSnO₂, SnO₂:Sb, SnO₂:F, In₂O₃:F...etc [43, 44]. L'obtention de tels matériaux, constitue un enjeu industriel important. Beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, d'où l'utilisation de ces matériaux dans une variété d'application tel que : écrans plats, fenêtres antigel, miroirs et fenêtres électro chromiques, écrans de contrôle tactile, et cellules solaires.

L'oxyde d'étainprésente une forte transmission optique dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge, ce matériau peut donc être utilisé dans l'industrie verrière comme revêtement isolant (vitrage à isolation thermique renforcée).Le non toxicité et l'abondance sur terre font de l'oxyde d'étain(SnO₂) un candidat idéal pour les applications électroniques et optiques. C'est un semi conducteur de type n possédant un excès d'électrons dans le réseau, une large bande interdite (~ 3-4 eV) [23,45].Ce qui l'empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure a ce gap, et donc le rend transparents à la lumière visible. Il fut le premier conducteur transparent abondamment commercialisé.

SnO₂ dopé au Fluor, constitue un très bon candidat pour remplacer l'ITO comme électrode transparente dans la réalisation des cellules solaires[46]. Nous dressons dans letableau I. 2 les différentes propriétés des OTC les plus utilisés.

propriétés	In ₂ O ₃	ZnO	SnO ₂	
Nom Minéral	-	Zuncite	Casseterite	
Abondance				
dans la croûte	250	2300	70000	
terrestre				
[µg/kg]				
Structure	Cubique,	Hexagonal	Tetragonal,	
cristalline	bixbyite	Wurtzite	Rutile	
Paramètre de	a=1.012	a=0.325	a=0.474	
maille [nm]		b=0.5207	c=0.319	
Densité [g.cm	7.12	5.72	6.99	
3]				
Point de fusion				
du métal [°C]	157	420	232	
Pression du				
vapeur	10^{-6}	10	5.10 ⁻⁹	
métallique a				
500°C [Torr]				
G			2.5	
Gap [eV]	3.75	3.3	3.6	

Tableau I.2: Différentes propriétés des TCO: In₂O₃,ZnO et SnO₂.

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

I.4.2. Théorie des bandes

Les oxydes métalliques en générale et les semi conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande(figure I.13), dans lequel la bande la plus haute occupé, s'appelle bande de valence(BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande deconduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée «gap »du matériau, dont la largeur Eg représente l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction.

Eg est donnée par la relation

Eg= Ec- Ev avec Ec: énergie du bas de la bande de conduction

Ev: énergie du haut de la bande de valence

Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Le tableau I. 3 regroupe les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Semi conducteur	Largeur de bande	
	interdite (eV)	
SnO ₂	3.6	
Si	1. 1	
Ge	0. 7	
TiO ₂	3. 2	
CdTe	1. 6	
In_2O_3	3.75	
ZnO	3.4	
Cu ₂ O	2.1	

Tableau I. 3:principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires[47].

I.4.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur ou ne comporte aucune impureté chimique, c'est un semi-conducteur parfait, sans défaut structurel.Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre d'électrons dans la bande deconduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence. Ces semi-conducteurs ne conduisent pasle courant, excepté si on les porte à haute température.Sous l'influence d'uneagitation thermique avec ou par photo excitation, les électrons peuvent transiter de la bande de valence vers la bande deconduction. Dans ce cas il y aura création d'électrons libres dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence qui permettent d'augmenter la conduction électrique du matériau. Cette concentration est donnée suivant la répartition de fermi-Dirac.

Dans ce type de semi-conducteur (intrinsèque), les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et valent n_i .

Le calcul de la densité des porteurs de charges dans la BC (électrons) et dans la BV (trous) sont données par les expressions suivantes

$$n = N_C \exp\left\{-\frac{E_C - E_f}{KT}\right\} \tag{I.1}$$

$$p = N_V \exp\left\{-\frac{E_f - E_V}{KT}\right\} \tag{I.2}$$

Nc et Nv: sont les densités d'états effectives respectivement des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence.

Ev : énergie du haut de la bande de valence

Ec : énergie du bas de la bande de conduction

E_F: énergie du niveau de fermi

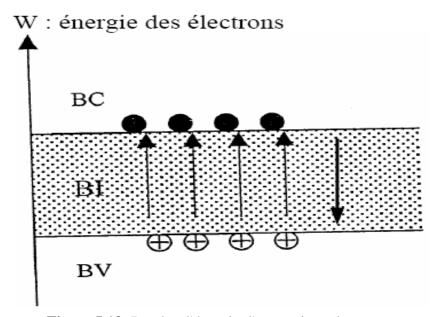


Figure I.13: Bandes d'énergie d'un semi conducteur.

n, p: concentration des électrons et des trous

K: constante de Boltzman= 1.38.10⁻²³JK⁻¹

T: température absolue en degré kelvin (k)

$$n. p = n_i^2 = Nc.Nve^{\frac{-Eg}{KT}}$$
(I.3)

$$n_{i} = \sqrt{Nc. Nv} e^{\frac{-Eg}{2KT}}$$
(I.4)

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans le but d'améliorer les propriétés électriques des semi conducteurs, un dopage est nécessaire et qui consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés nommés « impuretés » au sein du semi-conducteur intrinsèque. Si on augmente la densité d'électrons, (semi-conducteur de type n). Si on augmente celle des trous, (semi-conducteur de type p). Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

I.4.2.2. Semi-conducteur extrinsèque

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé modifie ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants (appelés atomes donneurs) sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction selon le mécanisme:

D ⇒ D++ e-(BC). Avec: BC: bande de conduction et D: élément donneur. L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants (appelés atomes accepteurs) présentent un manque d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence, ce qui leurs permettent d'accroître le nombre de trous dans la bande de valence:

 $A + e^{-}(BV) \Rightarrow A^{-}(BV)$ avec A: l'élément accepteur.

Dans ce cas le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence.

Le dopage introduit des niveaux donneurs Ed ou accepteur Ea comme le montre la figure I.14.

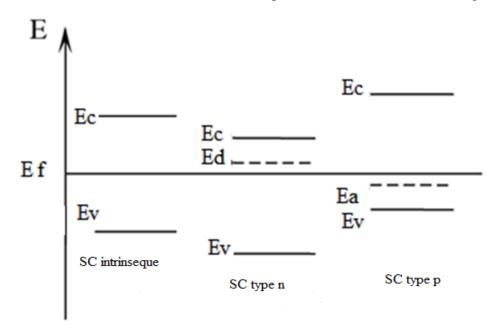


Figure I. 14:Diagramme de bande pour un semi conducteur intrinsèque et extrinsèque

I.4.3. La conduction dans les semi conducteurs

Le courant électrique traversant un semi-conducteur est dû aux déplacements des porteurs qui ont deux causes principales : la diffusion par gradient de concentration et la conduction sous champs électrique.

I.4.3.1. La diffusion

Il s'agit d'un mouvement d'ensemble des porteurs des régions de fortes concentrations vers les régions de faibles concentrations. Ce processus lié aux gradients de concentration des porteurs libres est régi par la loi de Fick

$$\overrightarrow{flux}$$
n=-Dn \overrightarrow{grad} (n)

$$\overrightarrow{flux}$$
p=-Dp $\overrightarrow{grad}(\overrightarrow{p})$

le courant de diffusion s'écrit :

$$\vec{J}_{n} = -q \overrightarrow{flux} n = q \cdot Dn \cdot \overrightarrow{grad}(n)$$
 (I.5)

$$\overrightarrow{J_p} = q \overrightarrow{flux} p = -q \cdot D p \cdot \overrightarrow{grad(p)}$$
 (I.6)

q: représente la charge élémentaire de l'électron (1.6 10⁻¹⁹C).

Dn et Dp: coefficients de diffusion des électrons et des trous respectivement

I.4.3. 2. La conduction par champ électrique

La conduction se manifeste par un mouvement des porteurs orientés par l'effet d'un champ électrique E, créant une densité de courant jn et jp. La valeur du champ électrique dépend de, la vitesse desporteurs, est donnée par :

$$\underset{V_{n=}}{\longrightarrow} -\mu_{n} \underset{E}{\longrightarrow} \tag{I.7}$$

$$\underset{V_p}{\rightarrow} = \mu_p . \underset{E}{\rightarrow} \tag{I.8}$$

Où μn et $\mu p sont les mobilités des électrons et des trous <math display="inline">(m^2 V^{\text{-}1} S^{\text{-}1})$

La densité de courant électrique est donné par

$$\vec{j}_n = -q.n.\vec{V}_n = q.\mu_n.n.\vec{E} \tag{I.9}$$

$$\vec{J}_{p} = q.p.\vec{V}_{p} = q.\mu_{p}.p.\vec{E}$$
 (I.10)

La densité totale de courant \vec{j} est donc

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{J}_p = q(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \cdot \vec{E}$$
 (I.11)

Qui peut s'écrire: $\vec{j} = \sigma . \vec{E}$ avec σ qui est la conductivité électrique.

La conductivité électrique d'un semi-conducteur n'est autre que la somme des conductivités des espèces chargées mobiles de chaque espèce est le produit de sa densité de charge par la mobilité.

I.4.4. Cas de l'oxyde d'étain

La conductivité électrique du SnO_2 a été expliquée par plusieurs auteurs [3, 11, 48,49] par la présence des défauts prédominants dans SnO_2 et qui sont les lacunes (absence d'un atome en un site du réseau cristallin). Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction. Le dioxyde d'étain étant un semi-conducteur de type n, c'est-à-dire que la conductivité électrique est due à la présence des électrons libres qui constituent les porteurs de charges prédominantes dans le matériau. La conductivité σ de cematériau peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = q.n.\mu = \frac{1}{\rho} \tag{I.12}$$

La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{\text{-1}}$.cm⁻¹est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm⁻³, de la mobilité μ de ces charges en cm².V⁻¹.s⁻¹et de la charge électrique de l'électron q (formule I.16). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en Ω .cm. Dans les oxydes les défauts sont liés à une non-stoechiométrie en oxygène ou à des impuretés. La présence de lacunes d'oxygène, crée des niveaux d'énergies dans la bande interdite de l'oxyde [50].

I.5. Propriétés de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain ou« oxyde stannique »se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832[51]. Notre travail porte sur ce matériau dont nous allons passer en revue les principales propriétés. Celles-ci ont été beaucoup étudiées par de nombreux auteurs, tant au niveau structural [39] que des propriétés électriques ou optiques [19, 38].

I.5.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain est le principal minerai d'étain. A l'état naturel (sous forme casséterite), cristallise dans une structure de type rutile [13, 17, 20,34, 39,52].Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants: a=b= 4.74Å c= 3. 19 Å.

La maille élémentaire est quadratique, contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situé au sommet d'un triangle isocèle [10].Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure I.15.L'orientation cristallographique de la maille du SnO_2 varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [21]. La plupart des auteurs [39, 53, 54] signalent les raies de diffraction les plus dominants (110), (101), (211) (figure I.16).

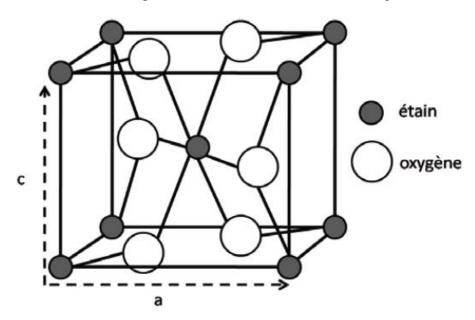


Figure I.15 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO₂ dans la structure cristalline tetragonale de type rutile.

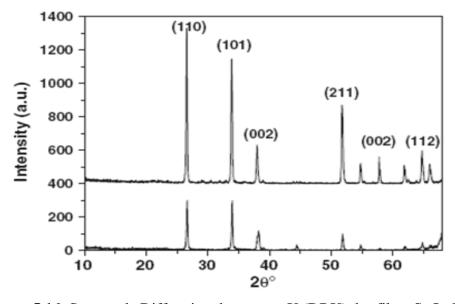


Figure I.16: Spectre de Diffraction des rayons X (DRX) des films SnO₂ [39].

Il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température [53]. Ainsi, on peut constater que pour des températures de recuit inférieures à 300°C, les films déposés sont amorphes [10,55]. Martel et al. [12], notent que l'évolution de structure cristalline change en fonction des conditions de synthèse des films SnO₂. Alors que le dopage au fluor affecte légèrement la taille de grain [48].

I.5.1.1. Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Plusieurs auteurs [9,28,55], constatent que les films d'oxyde d'étain déposés à des températures de 300°C pendant une heure sont de structure amorphe.Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication présentent généralement des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄.La phase SnO apparaît à une température de dépôt de 400°C, pendant une heure et disparaît à la température de 500°C (films déposés par évaporation thermique) [9].Ceci montre qu'un recuit à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stoechiométrie SnO₂. La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique entre 500°C et 600°C pendant 5 heures (films déposés par pulvérisation à faisceau d'ions« IBS ») [53] et se transforme en SnO₂ après un recuit au-delà de 650°C (figure I.17).

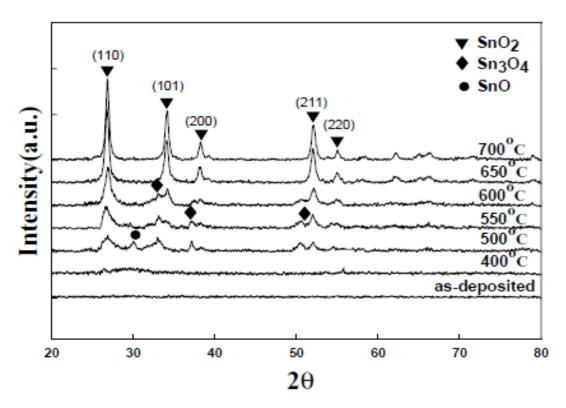


Figure I.17: Spectre (DRX) des films SnO₂recuit à différentes température[53].

I.5.2. Propriétés électroniques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV à 300K [13]. La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tel que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels[3, 49].

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 peuventse fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I.18).La concentration d'électrons libres dans SnO₂ pur est proportionnelle à celle des lacunes d'oxygènes, les atomes d'étains interstitiels agissent aussi comme donneurs intrinsèques [10].

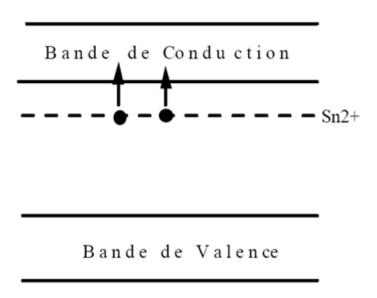


Figure I.18: Diagramme énergétique de SnO₂ [10].

BRAHMA et al [56], montre que la conductivité des films Mn/SnO₂élaboré par évaporation thermique est attribuée aux atomes d'étain interstitiel plutôt qu'aux lacunes d'oxygènes seul. Les défauts d'étain interstitiels jouent un rôle important dans la conduction que les lacunes d'oxygène. Les atomes d'étains interstitiels produits des niveaux donneurs à l'intérieur de la bande de conduction lequel provoque l'augmentation des donneurs ionisés ainsi que de la conductivité électrique. Le nombre d'ions Sn²⁺ dans la matrice est fonction du dopant, l'augmentation de la concentration de ce dernier, provoque l'augmentation de la concentration de Sn2⁺.Il confirme par une étude théorique (approximation de la densité locale «LDA») que les atomes d'étain interstitiels jouent un rôle important dans la conduction que les lacunes d'oxygènes.

Alors que la conduction des filmsSnO₂:Nb, élaborés par pulvérisation RF est assurée par des porteurs de charges, dont la concentration reste constante avec l'augmentation du dopant, la concentration de ces porteurs de charges ne dépend pas de la substitution du niobium par l'étain mais plutôt due aux lacunes d'oxygènes en raison de la distorsion de la matrice par le dopant [3].

I.5.3. Propriétés optiques

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.

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 [34]. La valeur moyenne expérimentale est de 3,6 eV [6, 13, 20, 57, 58]. 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 [52,59], et décroit pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm (hautes énergies). Pour des longueurs d'ondes importantes (faibles énergies) la lumière sera réfléchie. L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration, (1.997-2.093)[16]. L'indice de réfraction des films SnO_2 obtenus par sol- gel, augmente à (1.8-1.9)due à la forte interaction entre les couches, due à la faible viscosité qui remplit les pores [16]. Le dopage à l'antimoine provoque la diminution de l'indice (1.40-1.45) [60]. L'indice de réfraction des films SnO_2 croit (1, 35- 1,88) avec l'augmentation du temps de recuit [34].

I.5.4. Propriétés électriques

Rappelons qu'à température ambiante [13,61] l'oxyde d'étain(SnO₂) est un matériau semiconducteur avec un gap de 3.6 eV à est pratiquement isolant (SnO₂), mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne III, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In^{3+} et 0.074nm pour Zn^{2+} que les ions d'étain Sn^{4+} (0.071nm).

Leur incorporation dans le réseau de SnO₂ les place 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 10^{19} - 10^{21}cm^{-3} . Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente $18 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [31] $2.65 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [61], $10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [23]. SnO₂ présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3}\Omega$.cm [11,31 ,34]. 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 [20], pour des films déposés par spray dont la mobilité (35-10,5) cm²/Vs, diminue avec l'augmentation de la température du substrat au moment ou la concentration des porteurs de charge augmente. L'augmentation de la pression d'oxygène des films SnO₂ 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 (1,6-6) cm²/Vs des films augmentent [37]. Les défauts de structure à la surface des grains est responsable de la baisse de la mobilité [61].

I.6. Influence du traitement thermique

La majorité des travaux effectués sur ce matériau (SnO₂), ont prouvé que le recuit ou le traitement thermique des films après dépôt provoque des modifications dans la microstructure du matériau et notamment l'orientation cristallographique, la taille de grain, et la porosité. Cette modification peut jouer un rôle important sur les propriétés électriques et optique des films [16,49, 53]. Il est donc intéressant de bien connaître l'évolution de chacune de ces propriétés en fonction des paramètres du traitement thermique (température et durée). Nous allons donc présenter ci-dessous des études réalisées sur ces trois propriétés. Il faut noter qu'il est difficile de comparer les résultats, car bien souvent les origines des cibles et les techniques utilisées ne sont pas identiques.

I.6.1. Influence du traitement thermique sur les propriétés structurales

Le traitement thermique permet aux particules de se souder entre eux et d'être cohésif, en formant des cols entre les grains. Cette cohésion s'effectue par un mouvement de matière entraînant des modifications de la microstructure du matériau telle que l'évolution de la taille des grains.

La température et le temps de recuit, et le temps d' (oxydation) jouent un rôle important dans la cristallisation des couches du dioxyde d'étain.Le recuit à 500°C pendant une heure et demi des films SnO₂ déposés par spray pyrolyse, provoque l'augmentation de la taille de grain au moment ou la résistance des films diminue, du au déplacement des porteurs de charges intra grain [62]. Le recuit sous azote des films SnO₂: F à 400°C à différents temps, provoque une augmentation de la taille des grains (observation faite sur les images SEM) [63].

Les dépôts par PLD effectués par Chen et al. [15], ont montrés une structure amorphe avec des micropores et leur cristallisation est atteinte pour un traitement thermique à 150°C durant 2h.

Mukashev et al. [64] montrent que la phase SnO₂ n'apparait que pour des températures comprises entre 500 et 600 °C, due à la diffusion des atomes d'oxygène de la surface à l'intérieur du film avec une diminution de la taille de grain de 14 à 8 nm.

Khan et son équipe [34], ont observé sur des couches SnO₂ déposées par évaporation à faisceaux d'électrons et recuit à température comprise entre (350-550°C) pendant 2h que la cristallinité et la taille des grains augmentent avec la température du recuit.Déposés par pulvérisation à faisceau d'ion, les films SnO₂, recuit a moins de 400°C durant 5h, sont de structures amorphes, Au delà de 650°C uniquement SnO₂ apparaissent [53].La quantité de SnO₂, reste faible pour un recuit sous oxygène à 400°C durant 2h, tandis qu'a 500°C, la phase SnO₂ apparait en quantité importante [9]. D'après ces travaux on peut donc conclure que la température de recuit joue un rôle important dans la cristallisation des couches de dioxyde d'étain.

I.6.2. Influence du traitement thermique sur les propriétés opto-électrique

Il a été montré que le recuit n'a pas tellement d'effet sur la transmission des couches SnO₂, c'est ce qu'a constaté Karapatniski et al. [65], concernant des films déposés par pulvérisation RF recuit sous air à 550 °C pendant 0.5, 1, 2, 4 et 8 h. Le même constat a été observé par Khan et al. [34] en étudiant l'effet du recuit sur les propriétés électriques, optiques et structurales des films SnO₂. Alors que le gap optique augmente pour les hautes températures jusqu'à 4,22eV, du à l'amélioration de la structure des films et à l'effet de confinement. L'indice de réfraction des films augmente avec la diminution de la taille des pores dans les films [49].

Le désordre dans la cristallisation du film, provoque la diminution de la résistivité électrique des films recuità 350°C, alors que l'augmentation de cette résistivité pour des températures supérieures à 400°C est attribuée à la diminution des lacunes d'oxygènes, lesquelles influent sur la densité des porteurs de charge [34].

Les traitements thermiques de couches minces entraînent une amélioration des propriétés optiques et électriques, par une diminution de la résistivité électrique.

A des températures supérieures ou égales à la température de fusion (231.9 °C), la résistivité électrique des films augmente, alors pour des températures supérieures à la température de fusion (500-600 °C), une diminution de la résistivité des films est observée. Ce processus d'oxydation contribue à l'évolution de la phase poly cristalline d'étain [63]. Les résultats cités, montrent l'importance du traitement thermique sur les propriétés morphologiques, optiques et électriques des films SnO₂ tel que la résistivité électrique, la transmission optique et la largeur de la bande interdite.

Il est donc nécessaire de tenir compte du paramètre température au cours de l'élaboration.

Le tableau I.4, montre l'effet de la température du recuit sur les valeurs des grandeurs physiques, en particulier le gap, la résistivité et la transmission des films minces de SnO₂ élaborées par différentes techniques.

.Ref	SnO ₂	Tech de dépôt	T (°C)	T(%)	Eg (ev)	ρ(×10 ⁻³ Ωcm)
[11]	SnO ₂	Pulvérisa DC	50- 500	90-95	3.54 – 3.75	1.5-0.6
[34]	SnO ₂	Evaporat a faisceau d'électron	350 - 550	85	3.61-4.22	0.039
[62]	SnO ₂	Spray	500	85	3.94- 3.96	50Ω/□ *
[66]	SnO ₂ : Sb	Evaporat a faisceau d'électron	500 - 900	98		4 - 9
[67]	SnO ₂	Pulvérisa RF	150 - 500	90	3.6-3.95	2 _ 1.5

Tableau I.4:Résultats des propriétés optiques et électriques sous traitement thermique, suivant différentes techniques d'élaboration.

I.7. Influence du dopage sur les propriétés du SnO₂

Il est possible de modifier les caractéristiques optiques et électriques du dioxyde d'étain en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage.Le dopage non-intentionnel, lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet

de hautes températures, des ions qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice.

Le dopage contrôlé, par introduction volontaire au seinde la matrice d'un élément de valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir réaliser une substitution. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène), soit par substitution de l'étain (par l'antimoine) soit par substitution de l'oxygène (par le fluor).

Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :

Substitution de l'étain :

$$Sn^{4+} + Sb \rightarrow Sn + Sb^{5+} + e^{-}$$

Substitution de l'oxygène :

$$O^{2-} + F \rightarrow O + F^{-} + e^{-}$$

Dans les deux cas, on à une libération d'un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction. La conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges. Cidessous on essaye de présenter l'effet du dopage sur les propriétés des couches du dioxyde d'étain.

I.7.1. Effet du dopage sur les propriétés structurales

Le taux de dopage influence fortement les propriétés structurales du matériau semi conducteur, par une diminution de la taille des grains et une amélioration de la cristallinité. Une nette décroissance de la taille des cristallites des films SnO₂ déposés par (soft chemical method) est observée, en fonction de l'augmentation du taux d'antimoine, [68]. Le même constat est observé par Ahmed et al. [27], concernant des films SnO₂:Al déposés par sol gel, ou une variation morphologique signifiante est observée sur les images MET pour des variations du dopant, traduite par un élargissement des pics de diffraction, (diminution de la taille des grains).

L'augmentation de la teneur en fluor des films de SnO₂ déposés par spray engendre une faible dépendance à la taille de grain [48].

Le dopage des films SnO₂ au Manganèse, déposées par évaporation thermique provoque un décalage des pics d'orientation du à la position interstitiel des atomes Mn dans la matrice, l'augmentation du taux de dopage provoque la densification des films et augmente la taille des grains [56].

I.7.2. Effets du dopage sur les propriétés optiques et électrique

Il est important de noter que l'influence du dopage ne se limite pas sur les propriétés structurales des couches minces de SnO₂. Le dopage améliore les propriétés électriques et optiques des couches SnO₂, par une diminution de la résistivité avec l'augmentation du dopant.

Ce constat a été observé par plusieurs auteurs [16, 23, 31, 66,68] pour des films SnO₂:Sb préparés respectivement par différentes méthodes d'élaboration. Le dopage duSnO₂ par des éléments tel que (Nb, F, Mn) [28, 3,24, 56] rend ce dernier conducteur suite a une augmentation des défauts introduisant la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite.Les films de SnO₂ dopé au fluor [19], l'indium [48] ou l'antimoine, présentent une faible résistivité électrique et une forte transmission optique.

La figure I.19, montre l'effet du dopage à l'antimoine sur la résistivité électrique des films SnO₂[31]. Les films SnO₂: Sb, montre une résistivité plus faible que celle des films SnO₂[66].

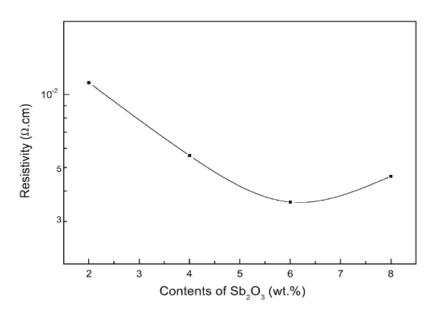


Figure I.19:Résistivité des films SnO₂:Sb en fonction du contenu Sb₂O₃ [31].

Le SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂:Sb) est connu comme un matériau conducteur transparent, et un meilleur candidat pour les électrodes transparente, il substitue l'ITO. Souvent on préfère doper le SnO₂ par le niobium (Nb), qui a le même rayon atomique que l'étain et agit comme un atome donneur dans SnO₂au lieu de l'antimoine (Sb) a cause de la toxicité de ce dernier. Kikuchi et al.[3] montrent que les couches SnO₂:Nb, recuit sous air et sous azote présentent une faible résistivité électrique avec une forte transmission optique.

Un dopage a l'aluminium SnO₂:Al, montre une forte transmission dans le spectre visible (figure I. 20).Une augmentation du gap optique [27].

Elangovan et al. [19] en étudiant les propriétés optiques et électriques des films (SnO₂:F) dans ses travaux, montrent que l'incorporation du fluor dans les films d'oxyde d'étain, déposé par spray provoque la diminution de la résistance carrée du film. Chaque anion F substitut un anion O²⁻ dans la matrice, et l'anion O²⁻ substitué, introduit un électron libre au sein de la matrice. L'augmentation de la concentration du Fluor, provoque l'augmentation de La transmission optique des films.

Le tableau I. 5, regroupe quelques propriétés électriques et optiques obtenues avec des différents dopants et selon des techniques d'élaboration et conditions opératoires diverses.

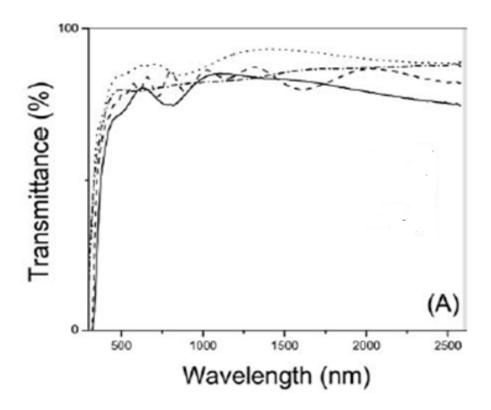


Figure I.20:Spectre de Transmission des filmsSnO₂:Al. Avec différentes concentration d'Aluminium [27].

Tech de dépôt	SnO ₂	Eg (ev)	ρ(Ωcm) ×10 ⁻³	Т%	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]

Tableau I. 5: Valeurs des propriétés optiques et électriques des films SnO₂ suivant différents techniques d'élaboration et dopants.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons fait une étude sur les différentes techniques d'élaboration des films de SnO2 avec leurs avantages et leurs inconvénients. Nous avons par la suite utilisé la méthode d'évaporation thermique, disponible au niveau de notre laboratoire pour l'élaboration nos films.

Nous avons aussi rappelé les propriétés générales du dioxyde d'étain et plus particulièrement les propriétés optiques et électriques, afin de nous aider dans l'interprétation de nos résultats. De façon générale le SnO₂ présente une bonne transmission optique et une bonne conductivité électrique. Un aperçu général sur les propriétés, électriques et optiques du matériau (SnO₂) et sur les effets du dopage et de la température du recuit sur ces propriétés a été donné. Tous les auteurs montrent que le SnO₂cristallise dans une structure tétragonale rutile.

La caractéristique essentielle de ce matériau est son aptitude à être utilisé à l'échelle industrielle dans de nombreuses applications et notamment (capteurs de gaz, cellules solaires). En raison de ses propriétés, nous allons présenter dans le chapitre II quelques applications potentielles de ce matériau.

REFERENCE DU CHAPITRE I

- [1] Serge Etienne, Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy (les verres a couches 1^{ere} partie (2009)
- [2] R.Tala-Ighil, M.Boumaour, K. Melhani, F.Ait Amar et A. Iratni, Revue des Energies renouvelables vol**112**(2005) 277-280
- [3] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, Vacuum 66 (2002) 365–371
- [4] T. Minami, Semicond. Sci. Technol. 20(2005) S35
- [5] GuoqiangLuo, QiangShen, Qizhong Li, Dongming Zhang, Chuanbin Wang And Lianmeng Zhang, Materials Science and Engineering **18** (2011) 202025
- [6] M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, MaterialsLetters 4506(2003) 1-5
- [7] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et Universitaires romandes(2003).
- [8] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials' William Andrew publishing, (2004).
- [9] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani 1, D. Abdi et J.M. Pelletier, Vacuum 82 (2008) 782–788
- [10] Mounir Gaidi, These de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999)
- [11] P.M.Gorley, V.V.K.Khomyak, S.V.Bilichuk, I.G.Orletsky, P.P.Horley, V.O. Grechko, Materials Science and Engineering B **118**(2005) 160-163
- [12] A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña, Surface & Coatings Technology **201** (2007) 4659–4665
- [13] Yongsheng Zhang, KeYu, Guodong Li, Deyan Peng, Qiuxiang Zhang, Hongmei Hu,Feng Xu, Wei Bai, ShixiOuyang and Ziqiang Zhu, Applied Surface Science, volume **253**, issu 2,(2006), 792-796
- [14] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim, Chongmu Lee, Ceramics International **32** (2006) 943–946
- [15] Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.h. Shek; H.D. Chen, Appl. Phys. A 81 (2005) 1073–1076
- [16] J P Chatelon, C Terrier and J A Roger, Semicond. Sci. Technol. 14(1999) 642–647.
- [17] Zhao Jie, Huo Li-Hua, Gao Shan, Zhao Hui, Zhao Jing-Gui, Sensors and Actuators B **115** (2006) 460–464
- [18] V. DELAGarza-Guadarrama, Sanchez-Juarez, Tiburcio-Silver, Ortiz, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, journal of materials science letters **20**, (2001), 219–221

- [19] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. **5**, No. 1, (2003), 45 54
- [20] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 209–215
- [21] DainiusPerednis& Ludwig j. Gauckler, Journal of Electroceramics, 14(2005), 103-111
- [22] P.I. Gaiduk, N. Kozjevkos, Prokopjev .Tsamis, Nylandsted Larsen, Appl. Phys. A **91** (2008) 667–670
- [23] K.S.Shamala, L.C.Murthy and K.Narasimha Rao, Bull Matter, vol27 N°3 (2004) 295-301
- [24] M. Girtan, A. Bouteville, g. G. Rusu, M. Rusu, Journal of Optoelectronics And Advanced materials Vol. **8**, No. 1, (2006), 27 30
- [25] H.H.Afify, R.S.Momtaz, R.F.Badawy, S.A.Nasser, Journal of Materials Science: Materials in electronics 2 (1991) 40-45
- [26] L.CKlein-sol-gel technologie for thin film, fiber, perform, electronic and Speciality from-parkridge, new jersey: Nuyes publications:1988
- [27] Sk. F. Ahmed, S. Khan, P. K. Ghosh, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, J Sol-Gel SciTechn39 (2006), 241–247
- [28] Tae-Young Lim, Chang-Yeoul Kim, Bum-Suk Kim, Bong Geun Choi, Kwangbo Shim, Journal oF Materials Science: Materials In Electronics **16** (2005) 71–76
- [29] S. Sujatha Lekshmey, K.Joy, Springer Science Business Media New York, (2013)
- [30] A. Richardt et A.M. Durand La pratique du vide et des dépôts de couches minces Paris : In Fine : (1995)
- [31] Xiatao. Hao, Jin. Ma, Deheng. Zhang, Yingge. Yang, Xiangang. Xu, Feng. Chen, Honglei. Ma, Applied Surface Science **189**(2002)157-161
- [32] Jin Ma, Xiaotao Hao, Honglei Ma, Xiangang Xu, Yingge Yang, Shulai Huang, Deheng Zhangand Chuanfu Cheng, Solid State Communications Volume 121, Issu 6-7, (2002) 345-349
- [33] Pierre Aubreton, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2005)
- [34] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, Applied Surface Science **256** (2010) 2252–2258
- [35] Z.M. Jarzebski," Oxide semiconductors ", Pergamon press, (1973)
- [36] Al.Thomas, These de Doctorat, Université d'Orleans (1995)
- [37] Zhao Songqing, Zhou Yueliang, Wang Shufang, Zhao Kun, and Han Peng, rare metals Vol. **25**, No. 6, (2006), p. **1**

- [38] R Dolbec, M.A El Khakani, A.M Serventi, M Trudeau, R.G Saint-Jacques, Thin Solid Films Volume **419**,(2002), 230–236
- [39] Suhua Luo, Jiyang Fan, Weili Liu, Miao Zhang, Zhitang Song, Chenglu Lin,Xinglong Wu and PaulK Chu, Nanotechnology 17(2006) 1695–1699
- [40] K. Bädeker, ann. Phys. Leipzig 22 (1907) 746
- [41] R. G. Gordon in MRS Bull.25 (2000) 52
- [42] E. Kh. Shokr, M. M. Wakkad, H. A. Abd El-Ghanny, H. M. Ali, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 75
- [43] K. S. Kim, S. Y. Yoon, W. J. Lee, K. H. Kim, Surf. Coat. Tec. 138 (2001) 229
- [44] A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment M, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5095
- [45] Luo, Suhua Chu, Paul K. Liu, Weili Zhang, Miao Lin, Chenglu,

 Applied Physics Letters Volume 88, issu 18, (2006)183112 183112-3
- [46] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables Vol. **12** N°1 (2009) 77 86
- [47] Gil Vilaça, Thèse de Doctorat, Université Bordeau I (2002)
- [48] Chitra Agashe, S. S. Major, journal of materials science 31 (1996) 2965-2969
- [49] J.P. Chatelon, C. Terrier And J.A. Roger, Journal of Sol-Gel Science and Technology **10**, (1997)55–66
- [50] Mireille LontsiFomenaThèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 Ecole Doctorale des sciences chimiques(2008)
- [51] WaelHamd ,Thèse de Doctorat, Université De Limoges(2009)
- [52] Jun Bo han, Hui Jun Zhou, QuQuan Wang, Materiales Letters 60 (2006) 252 254
- [53] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Sensors and Actuators B 98 (2004) 239–246
- [54] Yu-De Wang, Chin-Lai Ma, Xing Hui Wu, Xiao-Dan Sun, Heng-De Li, Sensors And actuators, B85 (2002) 270-276
- [55] Thierry Devers- Ibrahima Konte-Levi Allam- Vincent Fleury, Materiau (2002)
- [56] Rajeeb Brahma, M Ghanashyam Krishna and A K Bhatnagar, Bull. Mater.Sci, Vol. **29**, No. 3, (2006) 317–322.
- [57] R. S. Niranjan, Y. K. Hwang, D-K.Kim, S. H. Jhung, J-S. Chang, and I.S. Mulla, Materials Chemistry and Physics vol **92** issu 2-3, (2005) 384 388
- [58] S.Gupta, R. K.Roy, M.P.M. Pal Chowdhury and A.K.Pal, Vacuum (2004) 111-119
- [59] F.Kurdesau, G.Khripunou, A.F.Dacunha, M.Kaelin, .N.Tiwari, journal of non crystalline solids (2006) 1466-1470

- [60] T.R.Giraldi, M.T.Escote, M.I.B. Bernardi, V. Bouquet, E.R. Leite, E.Longo J.A. Varela, Journal of Electroceramics, 13, (2004)159–165
- [61] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet, Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249
- [62] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, Jr, I. Pepe and A. Ferreira da Silva, Applied Surface Science Volume 252 (2006), 5361-5364
- [63] Shadia J. Ikhmayies and Riyad N. Ahmad-Bitar, American Journal of Applied Sciences **5** (6) (2008), 672-677
- [64] B.N. Mukashev, S.Zh. Tokmoldin, N.B. Beisenkhanov, S.M. Kikkarin, I.V. Valitova, V.B. Glazman, A.B. Aimagambetov, E.A. DmitrievandB.M. Veremenithev, materials science and engennering B, vol118, issu 1-3, (2005) 164-169
- [65] I.A.Karapatniskiet, K.A.Mit, D.M.Mukhamed shina and, N.B.Beisenkhanov, Surface and coatings technology, vol151-152, (2002) 76-81
- [66] Yue-Song He, Joe C. Campbell, and Robert C. Murphy, M. F. Arendt, John S. Swinnea, J. Mater. Res., Vol. 8, No. 12, (1993)
- [67] I.H. Kim, J.H. Ko, D. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, J.-h. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim, Thin Solid Films **515** (2006) 2475–2480
- [68] Edson R. Leite, M. Inês B. Bernardi, Elson Longo, José A. Varela and Carlos A. Paskocimas, Thin Solid Films, vol449issu 1-4, (2004) 67-72

CHAPITRE II

Applications des Couches Minces du Dioxyde d'étain

Dans ce chapitre, nous résumons un ensemble de travaux d'applications concernant les OTC et en particulier SnO₂. Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ces propriétés physiques :

La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique et la forte réflectivité dans la région infrarouge.

Ces dernières décennies ont montré que l'oxyde d'étain est utilisé :

- Comme matériau de base dans les batteries de lithium [1].
- Comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques [2,3].
- Comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [4].
- Dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [5, 6, 7]. Il sert également comme composé de base pour les pigments (exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃rose) [7].

II.1. Vitrage à isolation thermique [8]

Dans les années 70, pour une meilleure isolation thermique, par le procédé du double vitrage, en insère entre deux vitres une épaisseur d'air mobile, cette méthode a été abandonnée quelques années plus tard en raison des joints qui finissent par céder à la différence de pression.

Une autre méthode, 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 vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorbance et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures.

Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physique intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [8].

II.2. Piles au lithium

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983, de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries [9,10] en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l''electrode positive, l''electrolyte et sur l'électrode négative).

II.2.1. Principe de la batterie lithium-ion

Une batterie lithium-ion est un générateur permettant la conversion d'une énergie chimique résultant des réactions d'oxydo-réduction en énergie électrique. Constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles (figure II. 1). Lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Pendant la décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique transfert des électrons de la cathode vers l'anode via le circuit extérieur, tandis que les ions lithium (Li⁺) vont s'intercaler dans le matériau constituant l'anode. Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargementde la batterie est alors nécessaire.

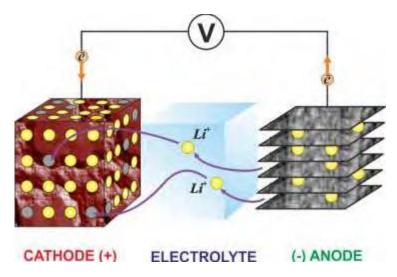


Figure II.1: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion[9].

Les matériaux constituant les électrodes jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Plusieurs chercheurs travaillent sur de nouveau matériaux, afin d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et pour avoir un temps de charge de la batterie plus court.

II.2.2 SnO₂ dans les batteries de lithium

Au milieu des années 1990 une attention toute particulière a été donnée par les chercheurs à l'utilisation d'alliage binaire avec le lithium comme matériau alternatif d'électrode négative. Un grand intérêt a été donné à SnO₂ pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel a cause de la haute capacité spécifique, un faible cout. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associe au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte Li₂SnO₃ / LiMn₂O₄ ou bien sous forme de multicoucheSn/LiO₂ [8]. Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO₂ est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge [10]. Le groupe du chimiste James Tour [11], a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO₂). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. D'autres travaux ont été menés par Lupo et al. [10], en utilisant un composé fait à partir de nano particules de SnO₂avec des sphères de carbone commandées (SnO₂/MCS) utilisé comme anodes, les résultats expérimentaux montrent une capacité spécifique de l'ordre de 500 mAh g⁻¹. Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Ayorinde Hassan [12] et al, aboutissent à une capacité spécifique de 604 mAh g⁻¹ce qui a validé expérimentalement l'approche du SnO₂, comme anode. Peichao Lian et al.[13]ont procédé à la synthèse du composé SnO₂/graphene dont les performances électrochimiques montrent une importante capacité spécifique de 1304mAhg⁻¹ et ont conclu que le composé SnO₂/graphene peut être utilisé comme anode pour lesbatteries du lithium-ion.

II.3. Capteur de Gaz

 SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [14].

II.3. 1. Constitution d'un Capteur

Un capteur est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (figure II.2).

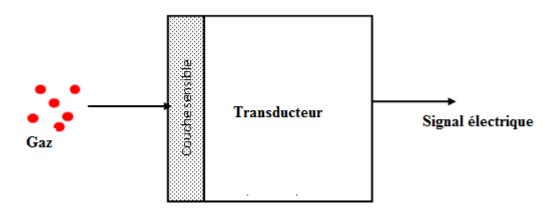


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.

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

- ✓ La sécurité en milieu domestique : détection de fuite de CO
- ✓ L'hygiène en milieu domestique : contrôle d'odeurs
- ✓ La sécurité en milieu industriel : détection de solvants, risque d'explosion
- ✓ Le contrôle de la pollution atmosphérique en milieu urbain : détection de CO dans les parkings sous terrain et dans les tunnels.

✓ Les applications automobiles : contrôle de la qualité de l'air, capteur pour les pots d'échappements.

II.3.2. Performances d'un capteur de gaz

a. Sensibilité

La sensibilité d'un capteur de gaz, est son aptitude à déceler de faibles concentration avec une réponse électrique mesurable, plus la valeur de la sensibilité est importante, plus le capteur à le pouvoir de mesurer des faibles concentrations. Cette réponse est définie par la variation relative de conductance ou (résistance) [15].

$$s = \frac{Ggaz - Gair}{Gair} \tag{II.1}$$

b. Sélectivité

La sélectivité se définit comme étant l'aptitude d'un capteur à détecter un gaz unique dans un mélange gazeux [15].

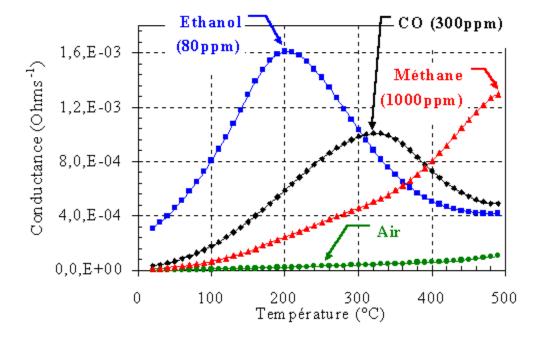


Figure II.3: Exemple de Réponse d'un capteur SnO₂: Conductance en fonction de la température sous air, CO, CH₄ et éthanol[16].

II.3.3. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique a été mis en évidence en 1953 par Brattain et Barden, qui ont montrés que l'adsorption d'un gaz à la surface d'un oxyde métallique, provoque des variations de la résistance électrique du matériau [17]. Lorsque des molécules du gaz sont adsorbées à la surface du semi-conducteur, elles peuvent s'ioniser par capture ou perte d'électrons, en fonction du caractère oxydant ou réducteur du gaz présent. Pour les gaz accepteurs d'électrons, c'est-à-dire à caractère oxydant (NO₂, CO₂, Cl₂, O₃...) la conductivité diminue, par un transfert d'électrons du solide (semi-conducteur) vers l'adsorbat(le gaz).

A l'inverse, en présence d'un gaz réducteur (tel que H₂, CH₄, C₂H₅OH...) le transfert d'électron est effectué de l'adsorbat(gaz) vers le semi-conducteur entraînant une augmentation de la conductivité [16].

Un exemple du capteur à gaz à base du SnO₂ est présenté par la figure II.4.Ces oxydes présentent de nombreux avantages, tels que la bonne conductivité électrique directement mesurable dans les domaines de température d'utilisation.

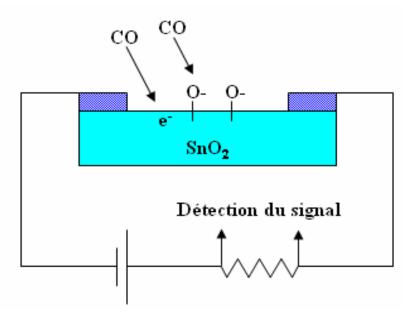


Figure II.4: Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [15].

Les capteurs de gaz à base de ces matériaux présentent une forte sensibilité à la détection des faibles concentrations de gaz, avec un large spectre des gaz oxydants et réducteurs et présentent des avantages tel que, le faible prix, robuste, petite taille, grande durée de vie.

Leurs inconvénients résident dans la faible sélectivité[18]. Le premier brevet à base de ce matériau a été déposé en 1962 par Tagushi. Le premier capteur à base de dioxyde d'étain fut commercialisé en 1968 par la société Figaro et est destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. Depuis ce temps, cette société commercialise une génération de détecteur de gaz à base de ce matériau avec une production qui dépasse 5 millions d'unité par an [17].

L'oxyde d'étain SnO₂ est très utilisé dans les détecteurs de gaz, dans les milieux industrielles et commerciales[19], pour la détection des gaz inflammables telque (CH₄, C₄H₁₀ et C₃H₈)[20, 21]ou toxique comme (CO, H₂S)[22,23] avec des sensibilités variant suivant les modes d'élaboration des couches. L'oxyde d'étain utilisé comme élement sensible dans les détecteurs de gaz est souvent dopé afin d'augmenter la concentration des porteurs de charges et la sensibilité aux gaz ciblé.

Un nombre très important de publications et de communications sur les capteurs de gaz à base de SnO₂ est présenté dans les revues telle que Sensors and Actuators, Chemical Sensors [14]. Plusieurs societés 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 (EtatUnis). Figaro reste la plus ancienne en raison de la reproductibilité des caractéristiques du capteur (figure II.5).

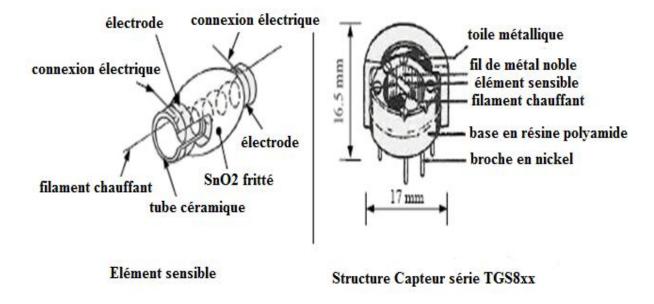


Figure II.5: Structure du capteur Figaro[15].

Nous présentons dans le paragraphe suivant, divers résultats de sensibilités des travaux effectués par de nombreux auteurs sur des films d'oxyde d'étain avec différents dopants.

Bon Ki Min[6], montre que des films SnO₂ dopés au calcium Ca, présente une haute sensibilité au gaz Butane à une température de 650°C. Suite aux travaux de Ching Lee et al. [17], sur des films SnO₂ dopés au Li préparés par pulvérisation RF, une meilleure sensibilité à l'éthanol (C₂H₅OH) à 300°C est observée. Le dopage des films SnO₂ avec 5% Cu présente une meilleure sensibilité a H₂S à 200°C [23]. Jaswinder Kaur a tenté de vérifier la sensibilité au NO₂ des films SnO₂ dopé au tungstène (WO₃) déposés par voie sol gel (spin coating) et de voir la sélectivité par rapport au gaz (SO₂,NH₃, NO₂), il constate que les films SnO₂ non dopés présentent une sensibilité à une température de 300°C et que l'addition d'une quantité appropriée deWO₃, améliore la sélectivité du capteur et montre une réponse élevé pour la détection du NO₂, à une température de travail de 150°C[18]. Alors que Chakraborty et al. [20] étudient la possibilité de détection du capteur de gaz à base de SnO₂ dopé au fer pour la détection du méthane et du butane à une température de 350°C, cependant une sélectivité du gaz butane a eu lieu à 425°C. Jinhuai liu et al. [23] afin d'améliorer la sensibilité des capteurs de gaz, utilisent CuO comme additive au dioxyde d'étain pour améliorer la détection du gaz toxique H₂S dans l'air, ils constatent que le détecteur est de bonne sensibilité à une température de 200°C. Niranjan et al. [24] montrent que la sensibilité au gaz H2 et LPG des films d'oxyde d'étain dopés au Ruthénium, dépend de la concentration de Ru et de la température du travail 275°C. Ils constatent que le dopage au Ruthénium, permet une amélioration des performances du détecteur des gaz (LPG) [24].

De façon générale, les auteurs s'accordent sur le fait que les matériaux constitués de cristallites de très petite dimension sont les plus sensibles à l'action des gaz.

II.4. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux.

En 1954, les laboratoires (bell telephone laboratories) découvre que les diodes PN au silicium génèrent un potentiel sous éclairement et développe une cellule à base de silicium avec un rendement de 6 %. A partir de 1980, la commercialisation des cellules photovoltaïques pris son essor avec des rendements qui augmentent régulièrement, celle à base de silicium dépassent les 20% [25].

II.4.1. Principe des cellules solaires [26]

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire est composé d'une jonction PN, constituée de deux couches minces d'un semiconducteur, dopé différemment, l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type N, l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type P. Si l'énergie des photons lumineux captés par les électrons est supérieure à la bande interdite du matériau semi conducteur, ils sont absorbés créant ainsi des pairs électrons trous. Un champ électrique interne permet de dissocier cette paire, les porteurs peuvent être collectés par un circuit extérieur et la lumière sera transformée en courant électrique continu. Pour la collecte de ce courant, des électrodes sont déposées sur la couche du semi-conducteur (figure II. 6). L'électrode supérieure est une grille permettant le passage des rayons lumineux. Une faible proportion de photons absorbés, diminue l'intensité du courant débité [26].

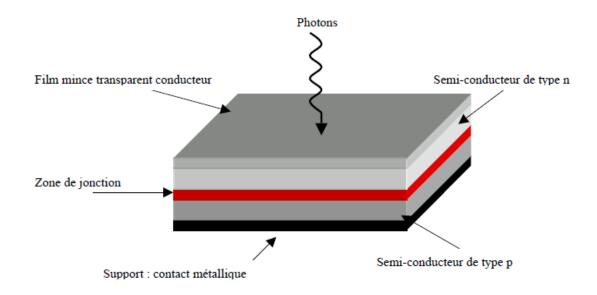


Figure II.6: Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction [26].

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique.

L'oxyde d'étain 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.

II.4.2. Paramètres caractérisant une cellule solaire

a. Courant de court circuit (Icc)

Quand les deux electrodes sont mises en court- circuit, la circulation des porteurs de charges (électrons) à travers un ampèremètre donne naissance à un courant de court-circuit Icc généré par le rayonnement. Cet photo courant est proportionnel à l'irradiance du rayonnement incident et à la surface éclairée. Il correspond aux pairs électrons-trous qui traversent la jonction sans recombinaison.

b. Tension de circuit ouvert (Vco)

Quand la cellule n'est pas en charge (à vide), les porteurs de charges provoqués par le rayonnement incident et séparés par le champ électrique interne forment une tension aux extrémités de la diode appelée tension de circuit ouvert (Vco).

$$\mathbf{Vco} = \frac{\mathbf{KT}}{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{\mathbf{Icc}}{\mathbf{I0}} + \mathbf{1} \right) \tag{II.2}$$

K :constante de Boltzmann, T : temperature absolue, q : charge de l'électron,

 I_0 : courant de saturation.

c. Facteur de forme

Il représente l'efficacité de la cellule et peut renseigner sur le vieillissement de la cellule. C'est le rapport entre la puissance maximale débitée($V_m.I_m$), et la puissance idéale ($V_{co}.I_{cc}$). V_m et I_m sont les valeurs de tension et courant correspondant au point de fonctionnement pour le quel la puissance, qui est égale U I, est maximale.

$$FF = \frac{ImVm}{IccVco}$$

(II.3)

d. Rendement de conversion

Le rendement de conversion de la cellule est le rapport de la puissance électrique maximale à la puissance du rayonnement incident sur la surface S de la cellule.

$$\eta = \frac{ImVm}{p.S} \tag{II.4}$$

e. Caractéristiques I-V

La courbe courant –tension (figure II.7), appelée "caractéristique de la cellule solaire" permet le calcul de la puissance électrique développée et le rendement de conversion. La puissance est maximale, lorsque le produit I ×V est maximum.

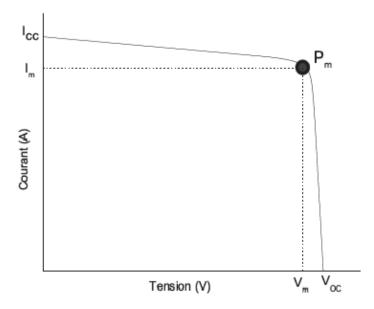


Figure II.7: Caractéristique courant tension d'une cellule solaire.

II.4.3. Différents matériaux photovoltaïques

Le silicium est un matériau de choix puisque ses caractéristiques d'absorption sont proche du spectre solaire et sa technologie d'élaboration est bien maitrisée par l'industrie électronique, il possède un gap indirect de 1,17 eV et est donc capable d'absorber une large proportion du spectre solaire. Pour cette raison la majorité des

CHAPITRE II : Application des Couches Minces du Dioxyde d'étain

cellules photovoltaïques sont fabriquées à partir du silicium (monocristallin, polycristallin ou amorphe) [27].

Chacune à ses avantages, les cellules monocristallines ont une grande efficacité et une longue durée de vie, elles ont été les plus favorisées par l'industrie.

Les cellules amorphes ont un coût abordable et fonctionnent en faible éclairement [28], mais avec un faible rendement par rapport au silicium cristallin. Le silicium polycristallin, offre un bon rendement, et son coût est moins élevé [28, 29].

II.4. 4. Les cellules classiques

Développées il y a environ 70 ans. Leur aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique dépend des caractéristiques des semi-conducteurs dont elles sont constituées. Ces cellules sont constituées de plusieurs couches, une couche métallique sert de contact extérieur. Elle est recouverte du semi-conducteur de type p puis du semi-conducteur de type n. Enfin, un film mince transparent conducteur sert à fermer le circuit. Leur inconvénient majeur est leur coût de production très important.

La conversion dépend de l'absorption de la lumière visible par le matériau, du transfert d'énergie des photons et de la collecte des charges par un circuit électrique externe avant désexcitation (recombinaison électron –trou). Ils sont divisés en cellules à homo-jonction et cellules hétéro-jonction.

II.4.4.1. Cellules à homo-jonction

Dans ce genre de cellules, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi conducteur, tel que le silicium. Les cellules homojonction à base de silicium sont les plus répandues et font 90% du marché mondiale. D'autres semi- conducteur sont aussi utilisé tel que l'oxyde de cuivre (Cu₂O) [30].

II.4.4.2. Cellule solaire hétéro-jonction

Basé sur deux genre de semi conducteurs, l'un de type n l'autre de type p. La cellule CdTe/ CdS ou le tellurure de cadmium joue le rôle de semi conducteur de type

CHAPITRE II : Application des Couches Minces du Dioxyde d'étain

p, ayant un coefficient d'absorption très élevé et une valeur du gap optique (Eg=1.45eV) le sulfure de cadmium, le rôle de semi conducteur de type n

de (2.4 eV de gap). L'inconvénient de ce type de cellule est la toxicité du cadmium. Les cellules de type CuInSe₂/CdS, restent relativement chères.

les cellules de type CIGS (Cu (InGa)Se) une partie d'atome d'indium dans CuInSe est substitué par des atomes de gallium, afin d'augmenter l'efficacité des cellules solaire [30].

II.4.5. Cellules multi-jonction

C'est un assemblage de couches de semi conducteurs de gaps différents, pour l'absorption de la lumière, la première couche absorbe la lumière de haute énergie et la dernière absorbe les photons de plus basse énergie.

Les rendements de ses systèmes sont importants, parmi ces multi-jonctions GaInP/ Ga As/ Ge et GaInP/ Ga As [31].Les rendements des cellules varient selon le type du matériau, Le Tableau II. 1 présente les rendements des principaux types de cellules solaires.

Type de Cellules	Rendement (%)
Silicium Monocristallin	24. 7
Silicium Polycristallin	20. 3
Silicium Amorphe	9. 5
Ga As	25. 9
In P	21. 9
Cu (In Ga) Se ₂	19. 2
CdTe	16. 5
Ga In P/Ga As/Ge	32. 0
Ga In P/Ga As	20. 3
Ga As/ Cu In Se ₂	25. 8

Tableau II. 1: Rendements des différentes technologies [26].

II.5. Utilisation du SnO₂ dans les cellules solaires

Le dioxyde d'étain possède plusieurs propriétés physiques le rendant intéressant en tant qu'oxyde semi conducteur dans les cellules photovoltaïques.

CHAPITRE II : Application des Couches Minces du Dioxyde d'étain

Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO₂ est utilisé comme électrode transparente en remplaçant 1'ITO, en raison de son faible coût [32].

Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des pairs électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevé dans le domaine de l'ultraviolet (inferieur à 380nm) et un gap optique de 3,6ev.Dopé au fluor, le SnO₂présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une rangée de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [33].

Utilisé en tant que couche métallique dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi- conducteur(SnO₂/SiO₂/N-Si), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [34].

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques applications potentielles de l'oxyde d'étain. Ce matériau est très utilisé dans l'industrie électronique et optique en raison de ses propriétés intéressantes, la forte conductivité électrique et sa transmission importante dans la lumière du visible et sa forte réflectivité du rayonnement infrarouge.

REFERENCE DU CHAPITRE II

- [1] Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong, Sun-Tao Wu, and Shi-Gang Sun, materials letters (2007).
- [2] P.M. Gorley, V.V. Khomyak, S.V. Bilichuk, I.G. Orletsky, P.P. Horley, V.O. Grechko, Materials Science and Engineering B 118 (2005) 160–163
- [3] H.H. Afify, R. S. Momtaz, W.A.Badawy, S.A.Nasser, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **2** (1991) 40-45
- [4] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 54
- [5] Seung-Yup Lee and Byung-OK Park, thin Solid Films, vol**510**, issu 1-2, (2006), 154-158.
- [6] Bong Ki Min and Soon Don Choi, Sensors and actuators B **108**, (2005) pp 125-129.
- [7] Nicolat Sergent, These de Doctorat, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne, (2003)
- [8] Serge Etienne, Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy (les verres a couches 1^{ere} partie (2009)
- [9] Benjamin Laforge, These de Doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine École des Mines de Nancy (2006)
- [10] Francesca Di Lupo, Claudio Gerbaldi, GiuseppinaMeligrana,
 Silvia Bodoardo, Nerino PenazziInt. J. Electrochem. Sci, 6(2011)3580 3593
- [11] Jian Lin , Zhiwei Peng, Changsheng Xiang ,GedengRuan, Zheng Yan,Douglas Natelson , and James M. Tour journal (A C S) Nano, (2013)
- [12] Ayorinde Hassan, Cheryl Salmonson, Holly Payton, Ramuand Lamartine Ramachandran, Collin Wick, Anantharamulu Navulla Meda, Proceedings of Louisiana Epscor RII LA-SiGMA(2013) Symposium
- [13] PeichaoLian, Xuefeng Zhu, Shuzhao Liang, ZhongLi ,WeishenYangb, Haihui Wang Electrochimica Acta**56** (2011) 4532–4539
- [14] C. Matei Ghimbeu, R.C. van Lands choot, J. Schoonman and M. Lumbreras, Journal of the European Ceramic Society, vol **27** issu 1, (2007), 207-213
- [15] Frederic Parret- Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse (2006)

- [16] Pierre Mont meat, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, (2002)
- [17] Hsiao-Ching Lee-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, GwoBin Lee-and Yang-Ming Lu, Applied Surface Science, Vol252isuu 10 (2006), 3502-3508.
- [18] Jaswinder Kaur, Somnath C. Roy, M.C. Bhatnagar, Sensors and Actuators B 123 (2007) 1090–1095
- [19] K. Ihokura, J. Watson, The Stannic Oxide Gas Sensor, Principles and Applications, first ed., CRC Press, (1994), ISBN 0-84-932604-4
- [20] S. Chakraborty, A. Sen , H.S. Maiti Sensors and Actuators B 115 (2006) 610–613
- [21] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe, M. Richards Sensors and Actuators B **134** (2008) 945–952
- [22] M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil, Sensors and Actuators B **122** (2007) 357–364
- [23] Jinhuai Liu, Xingjiu Huang, GangYe, Wei Liu, Zhengjiao, Wanglian Chao, Zhongbai Zhou and Zengiang Yu, Sensors **3** (2003),110-118
- [24] R.S. Niranjan, Y.K. Hwang, D.-K. Kim, S.H. Jhung, J.-S.Chang, and I.S. Mulla, Materials Chemistry and Physics vol**92**issu 2-3 (2005) 384 388.
- [25] M.K.Nazeerudin, F.De Angelis, S.Fantacci, journal, 127 (ACS), 16835-16847
- [26] ZoëTebby, Thèse de Doctorat Université Bordeaux I (2008).
- [27] Material for photovoltaique, MRS Bulletin (1993) 18-67
- [28] Therry Lucas, photovoltaiques:la course au rendement, technologies (1990)53-59
- [28] Daniel Lincot, "Matériaux pour la conversion photovoltaïque",l'actualité chimique (2002) 144 148
- [30] WWW.techniques-ingenieur.fr/AlainRicaud,Modulesphotovoltaiques, filière Tech
- [31] J. M. Olson, D. J. Friedman, S.Kurtz, multijonction solar cells in Handbook Of photovoltaique science and engineering, england (2003)
- [32] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables Vol. **12** N°1 (2009) 77 – 86
- [33] R.Tala-IghilM.Boumaour, K.Melhani, F.Ait Amar et A.Iratni, Revue des énergies renouvelables vol11n°2(2008)277-280
- [34] Zerdoum et A. Gueddim, Rev. Energ. Ren. : Zones Arides (2002) 87-93

CHAPITRE III

Méthode d'élaboration et Techniques de Caractérisation

Nous allons présenter dans ce chapitre la méthode d'élaboration, ainsi que le dispositif de dépôt des films d'étain et les différents appareils expérimentaux utilisés pour la caractérisation de nos couches minces. Tout d'abord, l'évaporateur (Edward auto 306) sera présenté avec ses différentes parties. Ensuite nous aborderons les différents outils de caractérisations avec leurs principes de base de fonctionnement à savoir la diffraction des rayons X, le profilomètre, la méthode des quatre pointes, la Spectroscopie de Rutherford de diffusion (RBS), la photoluminescence ainsi que la spectroscopie UV-visible.

III.1. ELABORATION DES FILMS MINCES SnO_2 PAR EVAPORATION THERMIQUE

Les couches minces SnO₂ utilisées ont été réalisées en deux étapes :

L'obtention d'une vapeur d'étain déposée sur un substrat en verre et ensuite l'oxydation de cette dernière sous air pour deux différentes températures (500°C et 600°C), pendant des différents temps.

III.1.1.Dépôt par évaporation sous vide

L'évaporation des couches d'étain a été réalisée à l'aide d'un évaporateur de type Edward auto 306, avec un vide de l'ordre de10⁻⁵ Torr. Les couches évaporées ont une épaisseur de l'ordre de 50 nm sur des substrats en verre. Les substrats utilisés ont subit un nettoyage avant ces dépôts pour s'assurer d'une bonne adhésion. Ce nettoyage a été réalisé selon les étapes suivantes :

- 1- Nettoyage avec de l'acétone
- 2- Rinçage avec de l'eau distillé
- 3- Séchage

Nous représentons la géométrie du processus de dépôt des films d'étain sur la figure III.1.

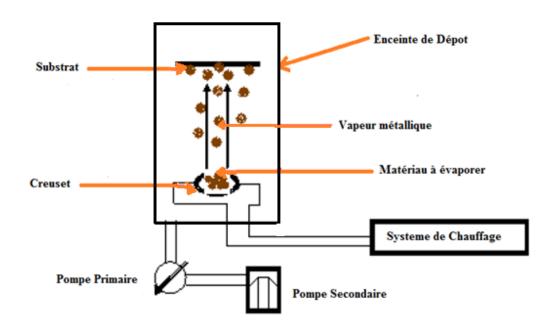


Figure III.1 : Processus de dépôt des films d'étain par évaporation thermique.

III.1.2. Description du dispositif de dépôt

L'appareil que nous avons utilisé pour l'élaboration est un évaporateur de marque Edward auto 306 (figure III.2) installé au laboratoire LRPCSI (Laboratoire de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces) de l'Université 20 août Skikda muni d'un micro balance permettant de mesurer l'épaisseur des couches déposées.

Eléments essentiels du dispositif

- enceinte à vide
- Un groupe de pompage de l'évaporateur de marque ALCATEL qui contient :
- Une pompe primaire.
- Une pompe secondaire turbo moléculaire de marque ALCATEL.
- Un contrôleur de vide : Jauge de Pirani de marque ALCATEL, permettant de mesurer la pression totale de l'enceinte.
- un dispositif de chauffage.



Figure III.2 : Schéma du dispositif de dépôt sous vide Edward auto 306.

III.1.3. Oxydation des films d'étain

L'oxydation des couches d'étain obtenues a été effectuée au laboratoire LRPCSI de l'Université du 20 août 1955 Skikda dans un four à moufle de marque (Lin Electro Therm LM312) à une température de 500°C. Une autre série est oxydée à une température de 600°C. Les couches d'oxyde d'étain ainsi obtenues ont ensuite fait l'objet d'une série de caractérisations afin de voir l'effet du temps de recuit sur les propriétés électriques, optiques et structurales.

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. La profilomètrie

Les profilomètres sont des outils précis et faciles à utiliser pour les mesures de différence d'hauteurs du dépôt et de la partie vierge. Depuis l'introduction du premier profilomètre Dektak en 1968, des centaines de profilomètres ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur des films dans plusieurs domaines.

L'épaisseur de nos couches ont été mesurées à l'aide du profilometre de type DEKTAK 150 (figureIII. 3) au sein du laboratoire IPCMS de Strasbourg. Il s'agit d'un profilomètre à stylet, appelé profilomètre à contact. Le stylet est une pointe de diamant qui se déplace sur la surface de l'échantillon à analyser en enregistrant la variation de hauteur. L'analyse de la mesure permet de déterminer la hauteur d'une «marche».



Figure III.3: Profilomètre Dektak 150.

L'échantillon se déplace sur un plateau mobile et la pointe se déplace en ligne droite sur la surface à analyser, à partir d'une partie vierge vers le dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré et renseigne sur la topographie de la surface étudiée.

Cette épaisseur est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie du dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge. Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons créé une marche physique (figure III.4).

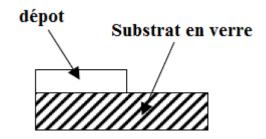


Figure III.4: Marque d'une marche sur un substrat

Les principaux éléments

Une **pointe** (stylet) en diamant en contact avec la surface d'un échantillon.

Une lampe électrique pour l'éclairage de l'échantillon.

Un plateau où porte échantillon.

Une **camera** permet de visualiser l'échantillon et le stylet, permettant l'agrandissement et la bonne visualisation du mouvement de la pointe sur la surface de l'échantillon. Cet appareil, fonctionne à l'aide d'une interface Windows.

III.2.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet de déterminer les directions de croissance cristallographiques des couches de dioxyde d'étain SnO₂ et les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites des couches.

La diffraction des rayonnements aura lieu, lorsque les ondes des rayons X sont en phases, ce qui arrive lorsque la relation de Bragg est vérifiée.

$$n\lambda = 2d_{hkl}xSin\theta \tag{III.1}$$

d_{h k 1} représente la distance entre les plans inter réticulaire (figure III. 5)

θ: angle d'incidence des rayons x par rapport a la surface de l'échantillon

λ: longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

n : est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction

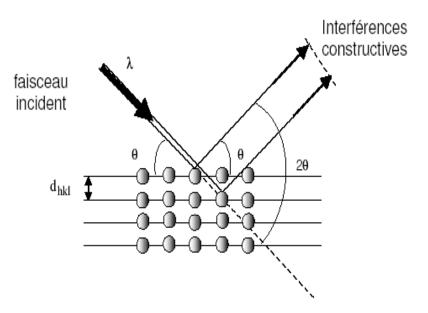


Figure III.5: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Le spectre de diffraction, représente l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ et forme une véritable signature de la phase cristalline. La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines.

La fiche ASTM 41-1445 (figure III.6), représente les résultats du spectre DRX du SnO₂ en poudre (cassitérite). Cette fiche nous sert comme référence de base pour l'identification de nos pics de diffraction, les quels nous permettent d'acquérir les paramètres du réseau cristallin.

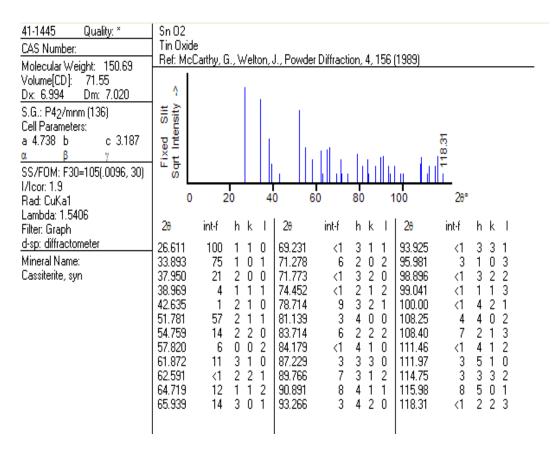


Figure III.6: Fiche ASTM du dioxyde d'étain.

III.2.2.1.Dispositif Expérimental

L'analyse de nos échantillons a été effectuée au laboratoire IPCMS de Strasbourg à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER D8.Ce dispositif est composé d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre émettant un faisceau de rayons X produit à partird'une source de radiation $CuK\alpha_1$ ayant une longueur d'onde (λ = 0,154056 nm) dans le domaine angulaire 20° à 60°.

Un compteur disposé symétriquement à la source de rayon X permet la mesure de l'intensité diffractée.

La source de rayon X est fixée et le compteur tourne avec un angle 2θ (figure III. 7). Un balayage des angles θ est alors effectué, lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans la condition de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. Les familles de plans qui diffractent sont identifiées au moyen des fiches de référence JCPDS (joint commitee on powder diffraction standarts).

La taille des grains à été déterminé par la formule de Scherrer (équation III. 2) à partir de la largeur à mi hauteur du pic caractéristique de l'orientation préférentielle (101).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{III.2}$$

 λ : Longueur d'onde de la radiation utilisé $\lambda_{cuK \alpha_1} = 0.154056$ nm

β:Largeur du pic à mi-hauteur (en radian)

 θ : Demi-angle de la position du pic

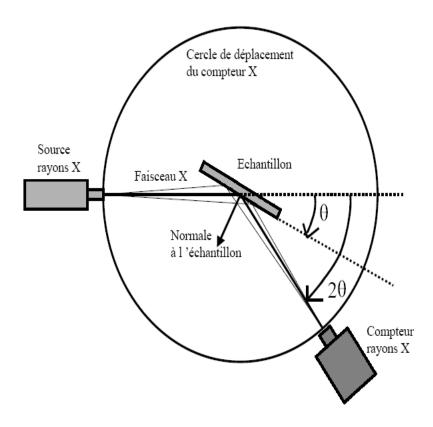


Figure III.7: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre.

III.2.3. La méthode des 4 pointes

Cette méthode nous donne instantanément la valeur de la résistance R□ (résistance surfacique). Le dispositif à quatre pointes utilisé, model JANDEL connecté à une source mètre Keithley 2400.La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure III.8). Ces mesures ont été réalisés au laboratoire (LRPCSI) de l'Université 20 aout 1955Skikda.

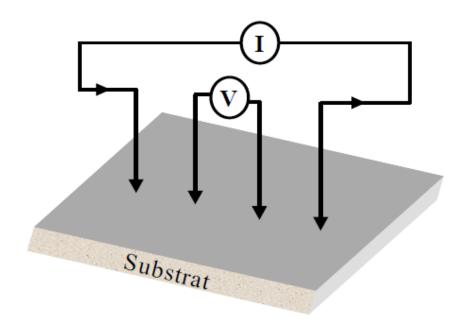


Figure III.8 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

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. Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance "S" entre les pointes. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes. La relation (III. 3) permet de déterminer la résistivité en connaissant l'épaisseur des couches.

$$\rho = R_{\square} \times d$$
 (III.3)

$$R_{\Box} = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{\Delta V}{I} \tag{III.4}$$

 R_{\square} est la résistance carrée.

"d" est l'épaisseur de la couche

Avec Δ V représentant la chute de potentiel mesurée (V), I : le courant imposé (A) et d : l'épaisseur des films.

III.2.4.Spectroscopie UV-visible

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 transmission et réflexion de nos couches minces du SnO₂ ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-visible- NIR Perkin-Elmer Lambda 950 travaillant dans l'ultraviolet et le domaine visible (300 nm à 900 nm) au laboratoire InESS (Institut du Solide et des Systèmes) de Strasbourg. Il est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur (figure III.9). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).

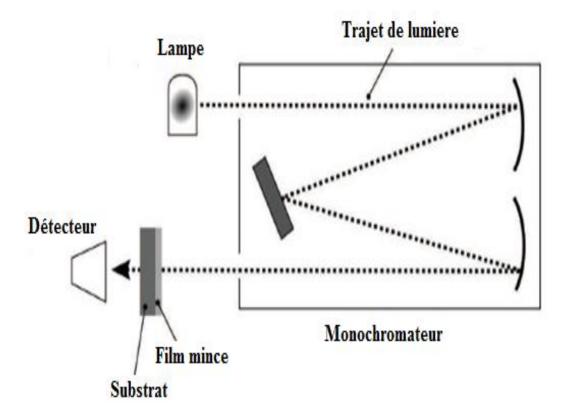


Figure III.9: Principe des mesures de transmission UV-visible

La figure III.10, montre un spectre de transmission d'une couche du SnO_2 recuit à $600^{\circ}C$ pendant 20 min.

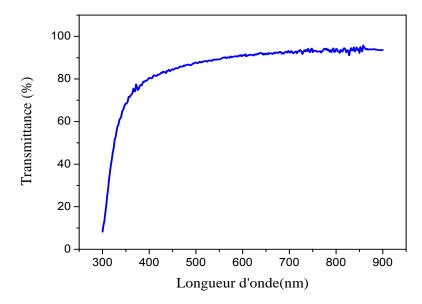


Figure III.10: Spectre de transmission d'une couche SnO₂ recuite à 600° pendant 20 min.

La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la valeur du gap optique.

Le coefficient d'absorption α est donné par la relationIII. 5[1]

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \right] \tag{III. 5}$$

Pour le cas des couches transparent, on néglige le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption sera donné par la relation [2]:

$$\frac{1}{d}\left[ln\left(\frac{1}{T}\right)\right]$$
 (III. 6)

Par ailleurs pour le calcul du gap, nous avons utilisé la relation de Tauc [2,3].

$$\alpha h \upsilon = A \left(h \upsilon - Eg \right)^{1/2} \tag{III. 7}$$

Où hv est l'énergie du photon et Eg correspond au gap optique et A : paramètre dépendant de la nature du matériau. Le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons hv, puis par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à l'axe des abscisses $(\alpha hv=0)$, nous permet de déduire Eg. La pente de la figure III. 11, montre le gap optique d'une couche mince de SnO₂, recuite à 600°C pendant 1h de temps.

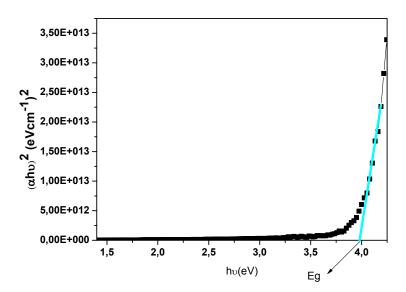


Figure III.11: Gap optique d'une couche mince de SnO₂ recuite à 600°C pendant 1h.

L'indice de réfraction des couches est déduit des mesures de la réflexion pour un maximum de réflexion correspondant à la longueur d'onde et est déterminé en utilisant l'équationIII. 8 [4].La figure III. 12, représente un spectre de réflexion d'une d'une couche mince de SnO₂ recuite à 600°C pendant 1h de temps.

$$n = \sqrt{n_s \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}} \tag{III.8}$$

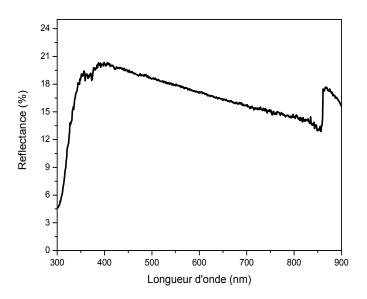


Figure III.12: Réflectance d'une couche de SnO₂, recuite à 600° pendant 1h.

III.2.5. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopie, RBS) est une méthode d'analyse adaptée pour l'étude des couches minces. Elle permet un dosage de tous les éléments présents dans la couche. Elle est basée sur le principe de la diffusion d'un atome incident par les atomes du réseau [5].

III.2.5.1. Principe de la RBS

C'est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre les noyaux du projectile et ceux des atomes de la cible. Elle permet de déterminer la composition chimique des régions prochede la surface (~ 1 µm) d'un matériau. Utilisant un faisceau incident de haute énergie (quelques MeV) constitué de particules monocinétiques $^4\text{He}^+$.

La RBS permet de mesurer le nombre et l'énergie d'ions rétrodiffusés selon un angle donné après interaction avec les atomes de la cible.Lors de l'interaction d'un des ions du faisceau avec un des atomes de l'échantillon, il ya diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors un peu de son énergie et peut être rétrodiffusé à un angle par rapport à la direction du faisceau incident. L'énergie des particules rétrodiffusées nous renseigne sur l'échantillon. Cette analyse permet de distinguer les éléments présents dans le film grâce à leurs masses atomiques.

La technique RBS, permet de connaitre:

- la nature des éléments de la cible
- la distribution en profondeur des éléments dans l'échantillon
- le nombre d'atomes par unité de surface pour une épaisseur de l'échantillon,
- la stœchiométrie des échantillons[5].

Le concept d'une analyse par RBS est représenté par la figure III.13.

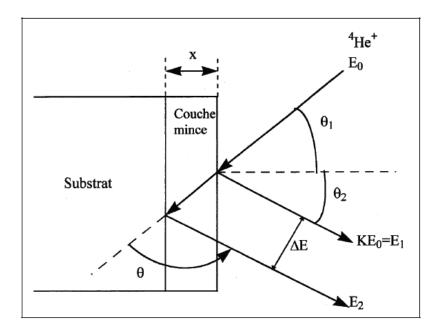


Figure III.13: Représentation schématique d'une analyse par RBS avec les différentes énergies lors de l'interaction faisceau incident – matériau [6].

Avec : E_0 est l'énergie la particule incidente, de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 .

M₂, Z₂: la masse et le numéro atomique de la particule cible

E₁ : l'énergie de la particule rétrodiffusée

E₂: l'énergie de la particule rétrodiffusée après avoir parcouru la distance x

Les trois paramètres les plus importants sont le facteur cinématique K, la perte d'énergie ΔE et l'air du pic A. ces paramètres permettent d'identifier la nature de l'élément sondé, l'épaisseur de la couche x et surtout le nombre d'atomes par unité de surface.

1- Le facteur cinématique K

L'énergie d'un ion rétrodiffusé après collision E_1 est proportionnelle à l'énergie de cet ion avant la collision E_0 avec un atome de la cible : E_1 = KE_0

Le facteur cinématique K est donné par la relation III.9

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\left[1 - (M_1 / M_2)^2 \cdot \sin^2 \theta\right]^{1/2} + (M_1 / M_2) \cdot \cos \theta}{1 + (M_1 / M_2)} \right\}^2$$
(III.9)

K dépend des masses des deux particules qui entrent en collision et de l'angle de rétrodiffusion θ . Connaissant la masse M_1 de l'ion incident ${}^4He^+$, ainsi que les énergies E_1 et E_0 , nous pouvons déterminer la masse M_2 des atomes de la couche utilisée et ainsi la nature de l'élément sondé.

2- La Perte d'énergie ΔE

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie E_1 = KE_0 , E_2 est l'énergie de l'ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche. Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie ΔE , donnée par la relation III.10 :

$$\Delta E = K \cdot E_0 - E_2 = [\varepsilon] \cdot N \cdot x \tag{III.10}$$

N est le nombre d'atomes par unité de surface et ϵ est le facteur de section efficace d'arrêt, relié à l'angle θ_1 entre le faisceau d'ion incident et la normale à la couche et à l'angle θ_2 formé par la normale à la couche et la trajectoire d'un ion rétrodiffusé par la relation III.11 :

$$\left[\varepsilon\right] = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{K}{\cos\theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \left(\frac{1}{\cos\theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right]$$
(III.11)

 $\frac{dE}{dx}$ in représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche,

 $\frac{dE}{dx}$ out représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent la couche vers l'extérieur [6].

A partir de la perte d'énergie ΔE et du facteur de section efficace d'arrêt, on peut déterminer l'épaisseur x de la couche.

3 - L'air du pic A

Pour chaque élément, l'air du pic A est reliée au nombre N d'atomes par unité de surface par la relation III.12 :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot x \tag{III.12}$$

 σ est la section efficace, Ω est l'angle solide de détection et Q nombre d'ions incident frappant la couche. Connaissant le nombre d'atomes N par unité de surface pour chaque élément constituant la couche, il est possible de déterminer la composition de la couche, le rapport atomique est proportionnel au rapport des aires des pics

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$
(III.13)

N_A est le nombre d'atomes d'élément A par unité de surface, N_B est le nombre d'atomes d'élément Bpar unité de surface, A_A et A_B sont les aires des pics des éléments A et B. L'air du pic est proportionnel à la section efficace. La section efficace différentielle est proportionnelle au carré du numéro atomique III.14

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E}\right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left[\left[1 - ((M_1 / M_2) \cdot \sin \theta)^2\right]^{1/2} + \cos \theta\right]^2}{\left[1 - ((M_1 / M_2) \cdot \sin \theta)^2\right]^{1/2}}$$
(III.14)

Dans un spectre RBS l'axe des abscisses représente les canaux de l'appareil de détection et l'axe des ordonnées représentele nombre de coups.

Chaque canal correspond à une tranche énergétique des ions rétrodiffusés, finalement on aura un nombre d'évènements en ordonnée, l'énergie en abscisse [7].

La figure III.14, représente un spectre d'une couche de dioxyde d'étain préparé par plasma oxydation déposée sur substrat d'aluminium avec une énergie d'ions incidents (Hélium) de 2MeV.

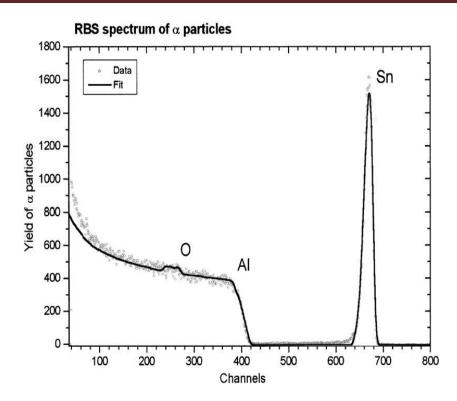


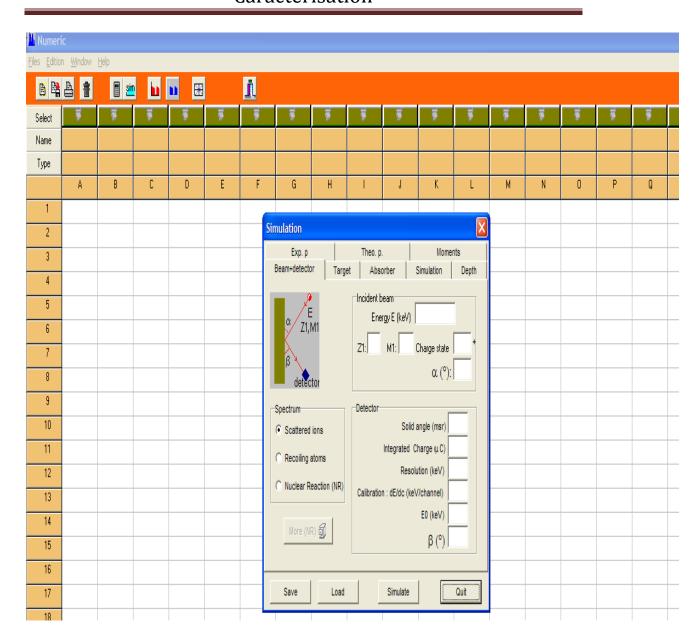
Fig.III.14: Mesure RBS d'une couche mince SnO₂ prépare par plasma oxydation sur un substrat d'aluminium [7].

III.2.5.2. Les conditions expérimentales

En pratique les données expérimentales sont ajustées par un programme de simulation. Les éléments constituant la couche à analysée, sa composition ainsi que son épaisseur sont les paramètres accessibles pour ajuster le spectre simulé au spectre expérimental. Les mesures d'analyse de spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont été Effectuées à InESS, (Institut d'Electronique du solide et des systèmes) de Strasbourg. Le faisceau de particules alpha (⁴He⁺) est fourni par l'accélérateur Van de Graff d'énergie de 4MV.

Nous avons utilisé un faisceau d'ions ⁴He⁺ de 2MeV qui frappe la surface de la cible et pénètre. Avec un courant de 20nA, la charge d'acquisition est de 30 à 40 μC. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par ordinateur à l'aide du programme de simulation (logiciel SAM09) [8].

Nous présentons ci-dessous l'interface du programme SAM09, que nous avons utilisé pour le traitement des résultats de caractérisation (RBS).



III.2.6.La Photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique développé depuis les années 70, permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons d'un échantillon à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

Le matériau une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certains donnent lieu à des émissions optiques (Figure III.15). Le spectre émis est appelé phénomène de photoluminescence [9].

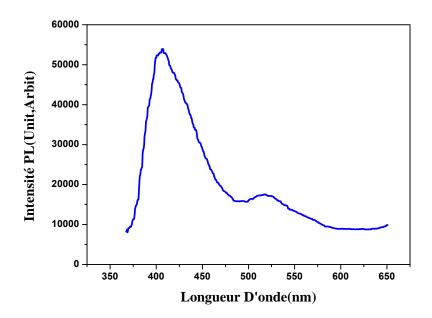


Figure III.15: Spectre de photoluminescence d'une couche mince SnO₂ Recuite à 500°C pendant 120min.

La technique de photoluminescence sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. C'est une technique non destructive, nécessitant que très peu de manipulation de l'échantillon. Les avantages de l'analyse PL réside dans la simplicité de mesure optique et le pouvoir d'informer sur les propriétés électroniques du matériau [10]. La figure III.16, illustre un dispositif d'acquisition de photoluminescence.

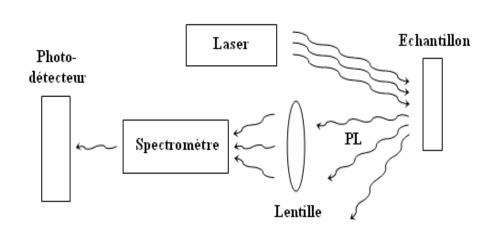


Figure III.16: Expérience d'une mesure de spectre de photoluminescence [10].

III.2.6.1. Principe de PL

Les expériences de photoluminescence consistent à exciter un semi conducteur par un rayonnement d'énergie hv supérieure à sa largeur de bande interdite. L'absorption du rayonnement par le matériau crée des paires électron-trou qui vont se recombiner. La désexcitation se fait soit par recombinaisons radiatives (émission de photons) soit de façon non radiative (figureIII.17).

Pour la recombinaison radiative, l'énergie des photons émis par le cristal correspond à différentes transitions qui dépendent du semi conducteur considéré.La lumière émise est appelée PL, cette lumière peut être collectée et analysée pour donner une information sur le matériau photo excité. Le spectre PL est utilisé pour identifier les défauts comme les lacunes d'oxygènes, les atomes interstitiels ou des impuretés dans le matériau[10].

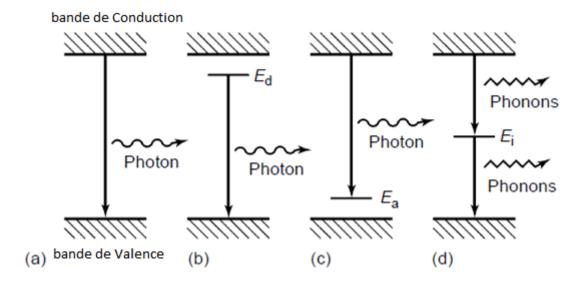


Figure III.17: (a-c) recombinaison radiative:a-transition bande à bande; b- Donneur à bande de Valence; c- bande de Conduction à Accepteur; d- recombinaison non radiative via un état intermédiaire.

Transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur

L'énergie de la transition d'un électron du niveau donneur vers la bande de valence $:E=E_G-E_D.L$ 'énergie de la transition d'un électron de la bande de conduction vers un niveau accepteur $:E=E_G-E_A.$

Sachant qu'E_D et E_A différent selon la nature chimique de l'impureté, ce qui permet à la photoluminescence de prouver l'existence des impuretés qui seront la principale cause des émissions optiques.

III.2.6.2. Analyse expérimental par la photoluminescence

La caractérisation de nos couchespar la photoluminescence a été effectuée à InESS (Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes) de Strasbourg en utilisant comme source excitatrice un laser Nd-YAG, de 355nm de longueur d'onde.Le laser qui excite le matériau à examiner est un laser Nd-Yag (Yttrium Aluminium Garnet) dopé au néodyme Nd³⁺. Celui-ci peut être utilisé à trois longueurs d'onde différentes. Il peut être soit doublé pour émettre à 532nm, soit triplé ou quadruplé pour émettre respectivement à 355nm et 266nm. Pour notre cas nous avons utilisé un laser triplé en fréquence pour obtenir une longueur d'onde de 355nm (3,5eV).Cette longueur d'onde fait partie de la bande d'absorption qui est à l'origine d'un signal de luminescence dans l'échantillon de SnO₂. L'appareil utilisé couvre un domaine spectral de 200 à 900nm. L'exemple de la figure III.18, montre un spectre de photoluminescence du film SnO₂ élaboré par évaporation thermique d'une poudre d'étain, une bande d'émission dans le spectre visible comprise entre 560 et 600nm, duaux défauts (lacunes d'oxygène ou atome interstitiel d'étain) dans la bande interdite de l'oxyde d'étain [11].

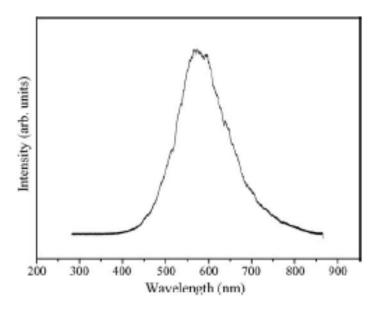


Figure III.18: Spectre de photoluminescenced'un film SnO₂ avec une longueur d'onde d'excitationde325nm [11]

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, Applied Surface Science 252 (2006) 5361–5364
- [2] M. Girtan, A. Bouteville, G. Rusua, M. Rusu, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials Vol. **8**, No. 1, 2006, p. 27 30
- [3] Suhua Luo, Jiyang Fan, Weili Liu, Miao Zhang, Zhitang Song, Chenglu Lin, Xinglong Wu and PaulKChu, Nanotechnology 17 (2006) 1695–1699
- [4] S.Belgacem, R.Bennaceur, Revue Phys. Appl. 25(1990)1245-1258
- [5] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering spectroscopy, Academic Press, London, 1978 (1978)
- [6] Abdellah Moustaghfir, These de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004)
- [7] Sébastien Duguay, These de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I
- [8] SAM09(Simulation for Analysis Materials), J.P.S (1999)
- [9] Frank Wagner, Laurent Gallais, Jean-Yves Natoli, Mireille Commandré Institut Fresnel, Domaine universitaire de St Jérôme13397 Marseille Cedex 20 – France.
- [10] Timothy H. Gfroerer, Davidson College, Davidson, USA Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces in Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) pp. 9209–9231John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000)
- [11] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim, Chongmu Lee, Ceramics International **32** (2006) 943–946

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de la caractérisation des couches d'oxyde d'étain. Nous rappelons que ces couches ont été obtenues par oxydation sous air des couches d'étain déposées sur des substrats en verre, par évaporation thermique. Nous rappelons aussi, que ces couches ont été recuits à deux températures différentes : une première série à 500°C (pour application dans le domaine des capteurs des gaz) et, une deuxième série à 600°C (pour application dans le domaine du photovoltaïque).

Nous présentons et discutons, pour chacune des températures de recuit utilisée dans le cadre de ce travail, les résultats de mesure d'épaisseur et ceux de la caractérisation structurale et électrique. Nous ajoutons à ces résultats : les résultats obtenus par RBS et par spectroscopie de photoluminescence pour les couches recuits à 500°C et, les résultats de la spectroscopie UV-Visible en transmission et en réflexion pour les couches recuits à 600°C. L'influence du temps d'oxydation (recuit) sur les propriétés structurales, optique et électrique des couches obtenues sera discutée.

IV.1. Couches obtenues après recuit à 500°C

IV.1.1. Analyse par DRX

La figure IV.1 montre les diffractogrammes des rayons X des couches d'étain recuit à 500°C. On peut observer l'évolution structurale des couches lorsque le temps de recuit varie de 20 à 120 min. Ces courbes révèlent que les couches déposées sont de structure cristalline et que la cristallinité des films s'améliore avec le temps de recuit. Après 60 min la couche est de structure amorphe avec une faible intensité du pic (101) de la phase tetragonal rutile(JCPDS 41-1445), d'où une faible proportion de SnO₂. Après 100 min de recuit, on observe une croissance du pic avec l'apparition de deux pics : le premier est situé à 32.9° et est relié à la phase Sn₃O₄ et le deuxième à 51.7° correspondant à l'orientation (211) relevant de la cassitérite. La présence du pic correspondant à la phase Sn₃O₄ est similaire à celle du résultat trouvé par Bon Ki Min [1]. Après 120 min de recuit, le pic correspondant à la phase Sn₃O₄ disparait complètement et la structure poly cristalline du film SnO₂ apparaît clairement. Ce résultat s'identifie au dioxyde d'étain cristallisé de type cassitérite, de structure tetragonale rutile. Nous pouvons dire qu'il ya en effet un passage de l'étain métallique en dioxyde d'étain et que le temps de recuit joue un rôle important dans la cristallinité et l'orientation cristallographique des couches obtenues.

La taille des grains, des films recuit est déterminée à partir des spectres de diffraction de rayons X, en utilisant la relation de Scherer (III.2), du pic d'orientation (101), elle croît de15 a 20 nm lorsque le temps de recuit augmente de100 a 120 min. Ce qui est tout à fait semblable à ceux trouvés dans la littérature par [2,3], qui constatent que le taux de cristallisation de SnO₂ et la taille des grains obtenus augmentent lorsque le temps de recuit augmente.

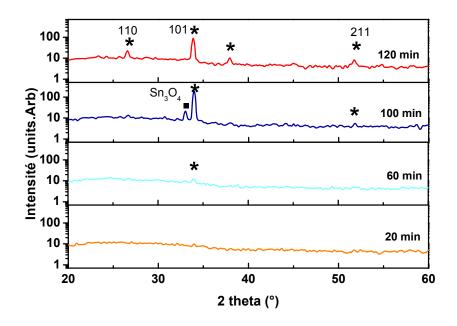


Figure IV.1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches d'étain obtenues par oxydation à 500° C (* $SnO_2 = Sn_3O_4$).

IV.1.2. Mesure de l'épaisseur

La figure IV.2 montre l'évolution de l'épaisseur des couches minces deSnO₂, mesurée à l'aide du profilomètre, en fonction du temps de recuit. Cette courbe est décrite par la loi de vitesse parabolique donnée par [4]:

$$d^2 = Kt + A (IV.1)$$

où d: l'épaisseur de la couche, t: le temps de recuit, A: une constante et K:la constante de vitesse de la croissance parabolique.

Dans cette loi, on suppose que la concentration des espèces diffusants (cations du métal (Sn⁺⁺) et des anions d'oxygène (O⁻)) aux interfaces oxyde-métal et oxyde-gaz est constante. Cette hypothèse permet de considérer que la couche d'oxyde est uniforme et continue.

L'ajustement de la variation du carré de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du temps de recuit en utilisant la loi de vitesse parabolique donne une constante de la vitesse parabolique $K = (12.7 \pm 4.1) \text{ nm}^2/\text{min}$.

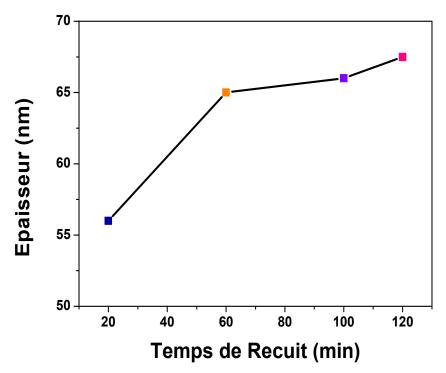


Figure VI.2 : Evolution de l'épaisseur des couches d'oxyde en fonction du temps de recuit.

IV.1.3. Analyse par RBS

La figure IV.3 présente les spectres RBS des couches d'étain recuit à 500°C pendant des différentes périodes. On remarque sur cette figure deux zones : la première zone correspondant aux Canaux inferieurs à 600 est celle du substrat. Cette zone contient, en plus de l'oxygène du substrat, l'oxygène de la couche d'oxyde.

La deuxième zone qui se trouve au voisinage du canal 800 représente le pic d'étain. On remarque aussi que ce pic s'élargit, entre 600 et 800(présentant une queue) indiquant une inter-diffusion entre l'élément de la couche (l'étain)et le substrat du verre ou une rugosité de surface importante.

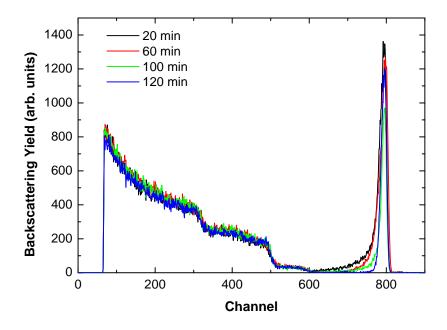
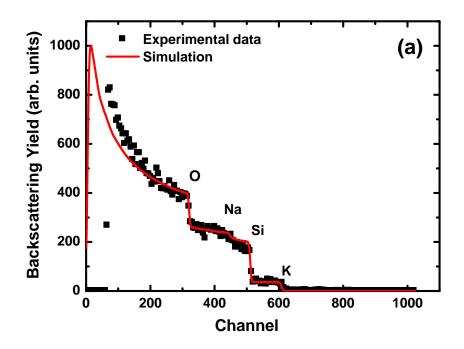


Figure IV. 3: Spectres RBS des films d'étain recuit à 500°C pendant 20, 60, 100 et 120 minutes.

Nous avons utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour déterminer le rapport atomique O/Sn. Pour la détermination de la concentration atomique d'étain et de l'oxygène à partir des spectres RBS, nous avons d'abord effectué une simulation, en utilisant le programme SAM09(Simulation for Analysis Materials)[5], du spectre de substrat en verre (figure VI.4-a). Cette simulation a été effectuée en entrant, dans le programme SAM09, la composition du verre : SiO₂ (72.2%), NaO₂ (14.3%), K₂O (1.2%), CaO (6.4%), MgO(4.3%), Al₂O₃ (1.2%) et Fe₂O₃ (0.03%). Cette simulation est utilisée pour déterminé la concentration d'oxygène dans le verre du substrat. Connaissant l'épaisseur de notre échantillon, nous avons fait une simulation de notre échantillon composé de la couche d'oxyde d'étain et celle du verre du substrat (figure VI.4-b) et calculer ainsi le rapport O/Sn.



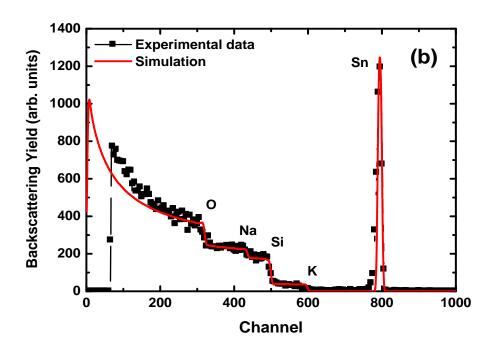


Figure IV.4 :Spectre RBS expérimental et simulé a: verre du substrat, b: couche de dioxyde d'étain déposé sur substrat en verre obtenu à partir d'une épaisseur de 50nm d'étain oxydé sous air a 500°C pendant 120min.

La figure IV.5 represente la variation du rapport atomique O/Sn en fonction du temps de recuit, nous remarquons que le rapport O/Sn augmente de 1.3 à 1.9 quand le temps de recuit varie de 20 à 120min. Cette augmentation prouve une amélioration de la qualité structurale des films obtenus. Ce résultat est similaire à celle obtenue par Stryhal et al. [6].

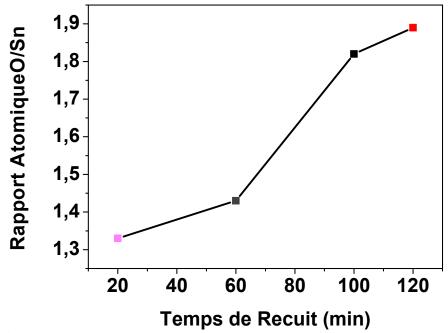


Figure IV.5: Variation du rapport atomique O/Sn en fonction du temps de recuit

IV.1.4. Analyse par la spectroscopie de photoluminescence

Un spectre de luminescence est la mesure des émissions optiques se produisant au cours de la désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde, il est largement accepté que la génération de défauts ponctuels est à l'origine de la photo luminescence.

La figure IV.6 montre l'évolution des spectres de la photoluminescence des couches d'oxyde d'étain obtenues après recuit, à 500°C, entre 20 et 120minutes. Nous remarquons, sur cette figure, une forte bande d'émission au alentours de 400 nm indiquant la presence des defauts natifs. Dans l'oxyde d'étain, les lacunes d'oxygène et les atomes d'étain interstitiels représentent les défauts les plus fréquentés.

Ces défauts sont présents avec une densité considérable dans les joints de grain et agissent comme des centres radiatifs dans le processus de luminescence [7, 8-10].

Il y a trois types de lacunes d'oxygène : Vo⁺⁺ (Lacunes d'oxygène), Vo⁺ (Lacune d'oxygène ayant piégée un électron), Vo (Lacune d'oxygène ayant piégée deux électrons).

Les lacunes Vo⁺ donnent un pic autour de 515 nm [11-15, 16]. Une lacune Vo⁺ peut combiner avec un trou de la bande de valence et forme un Vo⁺⁺. Ce dernier donne un pic d'émission autour de 394 nm [13, 14]. Un autre pic d'émission, observé à 437 nm par[12-14, 16], a été attribué aux atomes d'étain interstitiels. Wang et al.[17] ont observé un pic à 415 nm qu'ils l'ont attribué aux lacunes d'oxygènes V₀.

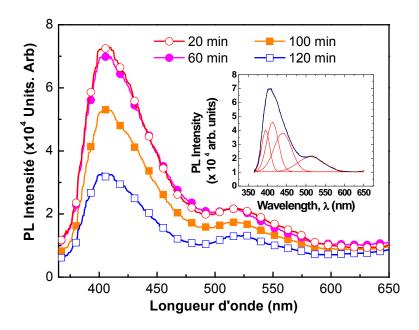


Figure IV.6 : Spectres de Photoluminescence des films d'oxyde d'étain. (A l'intérieur : Une de convolution par des Gaussiennes d'un spectre PL).

La densité des défauts(N), dans un matériau, peut être déterminée en utilisant la formule de Smakula [18]:

$$N = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} \alpha W_{1/2}$$
 (IV.2)

n: indice de réfraction de l'oxyde d'étain, f=1: force d'oscillation correspondant à la transition optique, $W_{1/2}$: largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence(en eV) et α : Maximum du pic de photoluminescence (cm⁻¹).

En se basant sur la position des pics citée dans le paragraphe précédent, nous avons effectué une déconvolution par des Gaussiennes (voir figure à l'intérieur de la figure IV.6).

La figure IV.7montre la densité des défauts d'étain interstitiels en fonction du temps de recuit. Il est à noter que dans le calcul de la densité en utilisant la relation IV.2, le terme α $W_{1/2}$ a été remplacé par l'aire de la Gaussienne. On peut remarquer, sur cette figure, une diminution de la densité des atomes d'étain interstitiels avec l'augmentation du temps de recuit.

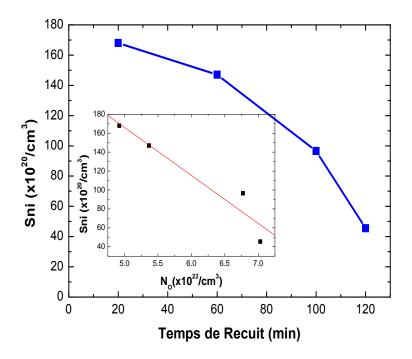


Figure IV.7: Variation de la concentration d'étain en fonction du temps d'oxydation (à l'intérieur : corrélation entre la densité d'étain interstitiel et la concentration d'oxygène déterminée par RBS)

Lorsque la surface d'étain est exposée à l'oxygène, les molécules d'oxygène réagissent avec les atomes d'étain de la surface. Cette étape initiale est généralement contrôlée par la nature de l'étain de la surface (orientation cristalline, nombre de défauts de surface, nature cristalline ...). Après qu'une couche d'oxyde soit formée, l'oxydation va procéder par le transport des ions (Sn⁴⁺) en position interstitiel à travers la couche.

CHAPITRE IV: Résultats et Discussion

A l'intérieur de la figure IV.7, nous remarquons que la diminution de la densité des atomes d'étain interstitiels (Sn_i) est en corrélation avec l'augmentation de la concentration des atomes d'oxygènes (No) calculée à partir de l'analyse RBS (avec une concentration des atomes d'étain de $3.7 \times 10^{22} / \text{cm}^3$).

Un ajustement par une droite de cette variation nous a donné la relation suivante : $Sn_i = 4.19 \times 10^{22} - 0.5N_O$

(IV.3)

A partir de cette relation, on peut déduire que seule une moitié des anions d'oxygènes réagit avec les cations d'étain. Cependant, la neutralité électrique impose qu'un cation d'étain doit réagir avec deux anions d'oxygènes pour former le SnO₂.

IV.1.5. Mesure électrique

A partir des épaisseurs mesurées des films recuits à 500°C pour des temps compris entre 20 et 120 min, nous avons pu calculer les résistivités électriques moyennes de ces couches.

La figure IV.8 montre la variation de la résistivité électrique en fonction du temps de recuit. Nous avons observé qu'une augmentation du temps de recuit entraîne une diminution de la résistivité électrique des couches obtenues, cette diminution peut être due à une meilleure percolation entre les cristallites. Ces valeurs de la résistivité sont comparables à celles obtenues par Laghrib et al [2].

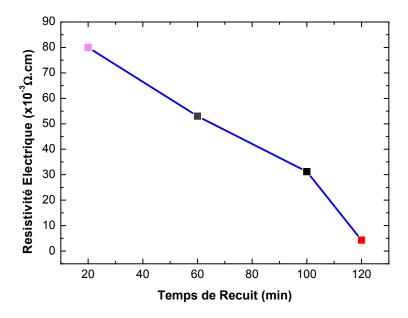


Figure IV.8 : Variation de la résistivité électrique avec le temps de recuit.

IV.2. Couches obtenues après recuit à 600°C

IV.2.1. Analyse par DRX

La figure IV.9 présente les spectres DRX des couches recuit à 600°C entre 20 minutes et 3heures. Sur cette figure, la cristallisation des films est obtenue suivant les raies les plus intenses qui sont facilement identifiables. Ces raies correspondent aux diffraction par les plans (110), (101), (200) et (211), suivant des angles autour de 26°, 33°, 38° et 51° respectivement (JCPDS 41-1445). Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu par Dieguez et al. [19], qui ont montré qu'à 600°C une transformation directe du Sn en SnO₂ aura lieu après 2 heures et aucune autre phase métastable telque SnO ou Sn₃O₄ n'a été détectée contrairement a ce que nous avons trouvé dans la série recuite à 500°C.

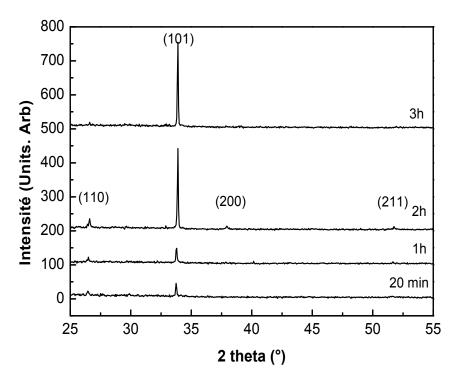


Figure IV.9 : Spectres de diffraction des films d'oxyde d'étain obtenus par recuit à 600°C.

L'intensité du pic (101) qui est proportionnelle au nombre de cristallites orientées ainsi est tracée comme fonction du temps de recuit (Figure IV.10).Comme il est

montré sur cette figure, une augmentation rapide du nombre de cristallites orientées (101) prend part entre 1 et 2 heures de recuit comparée avec les autres cristallites. Après, le nombre des cristallites orientées (101) continué d'augmenter mais, lentement au moment où les cristallites orientées différemment disparaissent. Cela peut être expliqué par le phénomène de rotation des cristallites causé par l'effet de l'énergie de déformation [20].

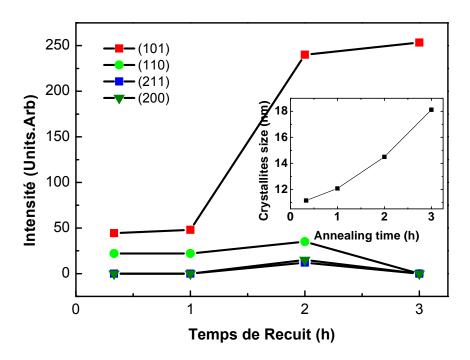


Figure IV.10: Variation de l'intensité des pics de diffraction avec le temps de recuit (A l'intérieur : Taille moyenne des cristallites orientées (101) en fonction du temps de recuit).

La taille de grains (ou des cristallites), estimée à partir de la relation de Debye Sherrer [21], varie entre 11 et 18 nm lorsque le temps de recuit varie entre 20 minutes et 3 heures (A l'intérieur de la figure IV.10). L'augmentation du temps de recuit provoque une nette amélioration de la structure de l'oxyde d'étain.

Lorsque la température augmente, les atomes auront suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper des positions normales dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche. Les valeurs des tailles des cristallites sont proches de celle obtenues par Cakmak et al. [22] et sont aussi comparables à ceux des couches recuit à 500°C.

IV.2.2.Mesure de l'épaisseur

L'évolution de l'épaisseur des couchesSnO₂ en fonction du temps de recuit est reportée sur la figure IV.11.

On note que l'épaisseur des couches augmente avec l'augmentation du temps de recuit, cette corrélation entre l'épaisseur des films et le temps de recuit a été aussi obtenue par Strýhal et al. [6].

Ces auteurs ont effectué les mesures de l'épaisseur en utilisant la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Leurs couches d'oxyde ont été obtenues par oxydation plasma de films d'étain déposées par évaporation thermique. L'ajustement de la variation du carré de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du temps de recuit en utilisant la loi de vitesse parabolique nous a donné une constante de la vitesse parabolique $K=(426.6\pm5.8)~\text{nm}^2/\text{min}$. Cette constante est beaucoup plus grande que celle obtenue pour les couches recuites à 500°C , ceci reflète le rôle que joue la température de recuit.

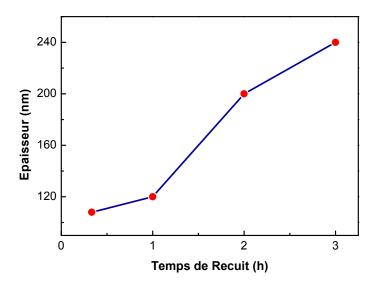


Figure IV.11: Evolution des films d'étain oxydés en fonction du temps de recuit.

IV.2.3. Analyse par spectroscopie UV-visible

Sur la figure IV.12 sont reportés les spectres de transmission et de réflexion optique des couches obtenues par recuit à 600°C. La transmission et la réflexion dans la région du visible varient, en fonction du temps de recuit, entre 50 et 80% et entre 15

et 25% respectivement ce qui peut être traduit par la différence dans la structure de ces couches.

Dans ce qui suit, les spectres de la transmission et de la réflexion optique seront utilisés pour la détermination du gap optique et de l'indice de réfraction respectivement.

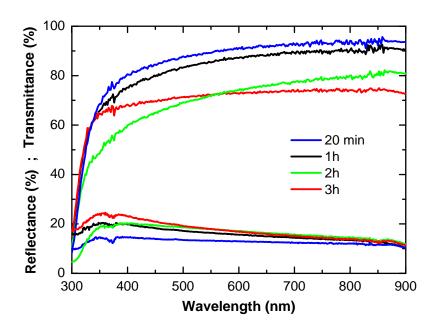


Figure IV.12 : Spectres de transmission et de réflexion des couches d'oxyde d'étain obtenues après recuit à 600°C.

a. Gap optique

Le gap optique correspond au seuil d'absorption fondamentale au cours de l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et il est déterminé à partir des spectres de transmission.

La figure IV.13 montre le tracé de (αhν) ²en fonction de (hν) pour une couche obtenue après un recuit à 600°C pendant 1 heure. A partir de ce tracé nous avons obtenu un gap de 3.86 eV. Cette valeur de la largeur de la bande interdite est du même ordre que celles citées dans la littérature [23]. A l'intérieur de cette figure est montrée la variation du gap optique en fonction du temps de recuit. Nous constatons que le gap optique décroît de 4eV pour un recuit pendant 20minutes jusqu'à 3.86eV. Ces valeurs sont plus larges que celle de la valeur théorique du SnO₂ (3.6eV) due à l'effet du confinement quantique [24].

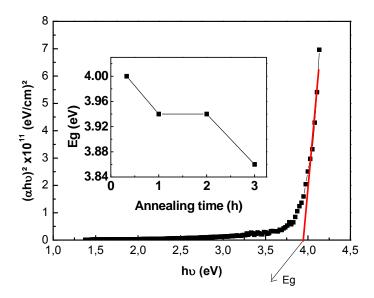


Figure IV.13:Tracé de de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) d'une couche obtenue après 1heures de recuit (A l'intérieur : Variation du gap optique en fonction du temps de recuit).

b. Indice de réfraction

L'indice de réfraction de nos couches a été déterminé à partir des spectres de réflexion en utilisant l'expression IV.4 [25] :

$$n = \sqrt{n_s \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}}$$
 IV.4

Avec n_s: indice de réfraction du verre du substrat (n_s=1,53)

L'évolution de l'indice de réfraction des couches d'oxyde d'étain en fonction du temps de recuit est présentée sur la figure IV.14.

La courbe montre que l'indice de réfraction augmente de 1.78 à 1.92, Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Chatelon et al. [26]. Ceci signifie que l'augmentation de l'indice de refraction est due au changement de la densité des couches durant le recuit thermique. Ce qui provoquera une diminution de la porosité comme le montre la figure IV.14. Avec cette diminution de la porosité, il faut s'attendre a une décroissance de la résistivité électrique due à la forte liaison des cristallites.

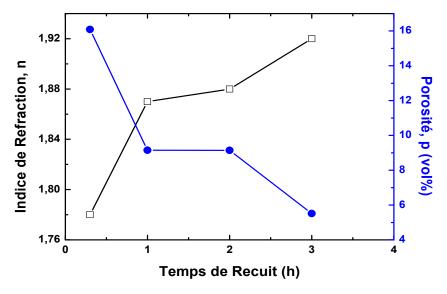


Figure IV.14: Variation, en fonction du temps de recuit, de l'indice de réfraction (en noire) et de la porosité (en bleu).

La porosité des couches est un paramètre important pour caractériser la morphologie des couches. Afin de parvenir à cette information, on mesure l'indice de réfraction des couches. La porosité de nos couches a été déterminée à partir de l'indice de réfraction n en utilisant l'expression (IV.5) [27]:

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) \times 100$$
(IV.5)

Où N: indice de réfraction de l'oxyde d'étain massif, compris entre 1.997 et 2.093[26].

IV.2.4. Mesure électrique

Nous avons mesuré la résistivité électrique des films SnO_2 , les valeurs obtenues en fonction du temps de recuit, montrent que la résistivité décroit de 4.3×10^{-3} à 2.5×10^{-3} Ω cm lorsque l'on augmente le temps de recuit. Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature [28, 29].La figure IV.15, montre la courbe de variation de la résistivité en fonction du temps de recuit.Lorsqu 'on augmente le temps de recuit, on remarque que la résistivité diminue, ceci est certe, lié au phenomène de cristallisation qui évolue avec la temperature.

La diminution de la résistivité avec l'augmentation de la taille des particules pourrait s'éxpliquer par la reduction du nombre de joints de contacts entre les grains.

La diminution de la résistivité électrique des films SnO₂ avec la temperature à été également constaté par Khan [24]. Dans notre cas, ces valeurs sont faibles comparées avec celles des couches recuits à 500°C. Cela veut dire que les couches d'étain recuit à 600°C sont plus conductrices que celles recuit à 500°C. Nous constatons que cette diminution de résistivité est due à l'augmentation des porteurs de charges libres du a l'augmentation des qualitées des films.

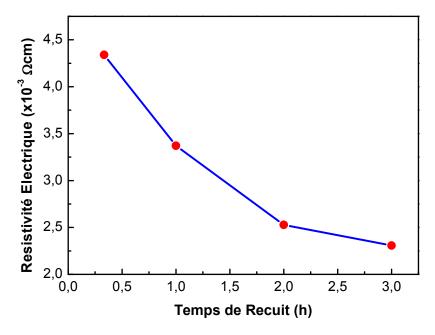


Figure IV.15 : Variation de la résistivité électrique des films d'oxyde d'étain en fonction du temps de recuit.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons exposé, les résultats expérimentaux concernant des couches déposées par évaporation sous vide et recuit sous air à (500°C et 600°C). Nous avons étudié l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales, électriques et optiques. L'épaisseur, ainsi que la taille des grains des couches augmente avec l'augmentation du temps de recuit. Ces couches se cristallisent dans une structure tétragonale rutile, avec l'apparition des états métastables pour ceux recuit à 500°C, ces dernières sont peu rugueuses (confirmé par RBS) et leur cristallinités s'améliore avec le temps de recuit et présentent des défauts natifs comme les lacunes d'oxygènes et les atomes d'étain interstitiels (confirmé par PL).

CHAPITRE IV: Résultats et Discussion

2heures de temps de recuit à 600°C suffit pour la transformation directe du Sn en SnO₂. La résistivité des couches décroit avec l'augmentation du temps de recuit et celle des couches recuit à 600°C est plus faible. Ces couches présentent une transmission et une réflexion comprises respectivement entre 50et 80% et 12 et 25% et un indice de réfraction qui augmente avec l'augmentation du temps de recuit. Le gap optique de ces couches est décalé vers les grandes énergies. Suite à cette étude nous pouvons conclure que les films SnO₂ élaborés par cette technique peuvent être des matériaux de base dans les applications de détection des gaz et dans les cellules photovoltaïques.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1] Bon Ki Min, Soon Don Choi, Sensor and Actuators B96(2004) 239 246
- [2] S. Laghrib1, H. Amardjia-Adnani1, D. Abdi1 et J.M. Pelletier, Revue des EnergiesRenouvelables Vol. 10 N°3 (2007) 357 – 366
- [3] 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
- [4] P. Kofstad, high temperature corrosion, Elsevier, London, 1988
- [5] J.P.S,SAM09(Simulation for Analysis Materials), (1999)
- [6] Z. Stryhal, J. Pavlik, S. Novak, A. Mackov, V. Perina, K. Veltruska, Vacuum 67(2002) 665–671
- [7] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, T. R. Giraldi, E. Longo, and E. R. Leite, Applied Physics Letters, Volume 84, Number 10, (2004)
- [8] SuhuaLuo, Jiyang Fan, Weili Liu, Miao Zhang, Zhitang Song, Chenglu Lin, XinglongWu and PaulK Chu Nanotechnology 17 (2006) 1695–1699
- [9] S. Gnanam, V. Rajendran, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. **5**, No3,(2010) 699-704
- [10] ByXiaohong An, GuowenMeng, Qing Wei, XueruZhang, YufengHao, and Lide Zhang, Adv.Mater, 2005(1781-1784)
- [11] N. Dharmaraj, C. H. Kim, K. W. Kim, H. Y. Kim, and E. K. Suh, Spectro. Acta Part A 64 (2006)136
- [12] F. Gu, S. F.Wang, C. F. Song, M. K. Lu, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R.Yuan, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 451.
- [13] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, X. F. Cheng, S. F. Liu, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, J. Cryst. Growth, 262 (2004) 182.
- [14] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 8119.
- [15] J. Q. Hu, Y. Bando, and D. Golberg, Chem. Phys. Lett. **372** (2003) 758.
- [16] J. X. Zhou, M. S. Zhang, J. M. Hong, and Z. Yin, Solid State Commun. **138** (2006) 242.

- [17] B. Wang, Y. H. Yang, C. X. Wang, and G. W. Yang, Chem. Phys. Lett. 407 (2005) 347.
- [18] Daniel Saint-James, le journal de physic et Radium, (1956) page 260
- [19] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B **66** (2000) 40.
- [20] Tae Wook Heo, Saswata Bhattacharyya, Long-Qing Chen, Acta Materialia **59** (2011) 7800.
- [21] I. Saadeddin , B. Pecquenard , J.P. Manaud , R. Decourt , C. Labrugere ,T. Buffeteau , G. Campet , Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249
- [22] H. S. Cakmak, H. A. Cetinkara, S. Kahraman et al. Superlattices and Microstructures, **51** (2012) 421.
- [23] Sk. F. Ahmed · S. Khan · P. K. Ghosh · M. K. Mitra · K. K. Chattopadhyay J Sol-Gel SciTechn **39** (2006):241–247
- [24] Abdul Faheem Khan, MazharMehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, Applied Surface Science **256** (2010) 2252–2258
- [25] S.Belgacem, R.Bennaceur, Revue Phys. Appl. 25(1990)1245-1258
- [26] J P Chatelon, C Terrier and J A Roger, Semicond. Sci. Technol. 14(1999) 642–647.
- [27] M.Born, E.Wolf, Principle of Optic, Pergamon, New Work (85)
- [28] A. Ben-Shalom, L. Kaplan, RL. Boxman, S. Goldsmith, M. Nathan, Thin Solid Films **236** (1993) 20.
- [29] C. Terrier, PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, France, (1995).

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse l'objectif de l'étude était dans un premier temps d'optimiser les conditions d'élaboration du SnO₂ par deux étapes : l'obtention d'une vapeur d'étain déposé sur un substrat en verre ordinaire puis l'oxydation des couches d'étain obtenu sous air avec deux différentes températures (500°C et600°C). Nous avons mis en évidence au cours de cette étude l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales des films, ainsi que sur leurs propriétés électriques et optiques.

Les outils de caractérisation expérimentale, concernant l'analyse par profilométrie, structurale et électrique sont utilisée pour les deux séries de couches (500°C et600°C). L'analyse par (RBS), et la photoluminescence, pour les couches recuites à 500°C, enfin l'analyse par spectroscopie UV-visible pour ceux recuits a 600°C.

L'évolution des épaisseurs des couches SnO₂ (500°C et 600°C) suit une loi parabolique ou la concentration des cations d'étain et des anions d'oxygènes diffusant aux interfaces oxyde-métal et oxyde-gaz est constante.

Les couches recuites à 500° C pendant 20, 60, 100,120 minutes, présentent une résistivité comprise entre $80\times10^{-3}\Omega$ cm et de $5\times10^{-3}\Omega$ cm et une faible taille de grain comprise entre 15 et 20nm en vue d'une application comme éléments sensible dans des capteurs de gaz. Quand aux couches recuites a 600° C pendant 20, 60, 120, 180 minutes, leurs résistivité est plus faible, comprise entre de $2.5\times10^{-3}\Omega$ cm et $4.3\times10^{-3}\Omega$ cm et une taille de grain comprise entre 11 et 18nm.

En effet, pour les couches d'étain recuite à 500°C, au dela de 100mn de recuit la phase métastable disparait et la cristallisation polycristalline de structure tetragonale rutile est obtenue. Tandis que pour ceux recuite à 600°C, la transformation directe du Sn en SnO₂ a eu lieu après 2 heures sans aucune autre phase métastable. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du temps de recuit pour les deux séries.

Pour les couches recuites à 500°C:

- ✓ L'analyse par (RBS), montre que ces couches présentent peut être une certaine rugosité. Par le biais de cette analyse nous avons confirmé l'évolution de la qualité cristalline des couches en fonction du temps de recuit, en déterminant le rapport atomique O/Sn.
- ✓ L'analyse par la photoluminescence nous a indiqué la présence de défauts natifs de ce matériau et sans doute (les lacunes d'oxygène et les atomes d'étain interstitiels). Cette analyse nous a concrétiser que seul la moitie des anions d'oxygènes réagissent avec les cations d'étain pour former la couche SnO₂.

Pour les couches recuites à 600°C

✓ L'analyse par spectroscopie UV-visible montre que la transmission et la réflexion des couches varie respectivement entre 50et 80% et 12 et 25% du a la différence de structure des couches. Un décalage du gap optique des couches vers les hautes énergies est observé du a l'effet de confinement quantique. L'indice de réfraction des couches augmente de 1.78 à 1.92 du a l'effet thermique sur la densité de couches obtenues.

Nous pouvons conclure dans ce travaille que les films SnO₂ obtenu avec un recuit a 600°C, présentent une bonne transparence optique et une faible résistivité électrique qui leur permet d'être un matériau de base dans les applications photovoltaïques.

Nous venons donc de voir qu'il est possible de déposer avec cette technique (évaporation thermique) des couches minces qui possèdent des propriétés électrique et structurales intéressantes en vue de les appliquées dans les détecteurs de gaz. Il est aussi intéressant de déposer avec ce procédé d'autres types de couches ayant des propriétés électrique et optiques remarquable (transparentes et de bonne conductivité électrique) de telles couches apparait bénéfique à la fabrication des cellules solaires.