

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département d'électronique

MEMOIRE DE MAGISTER

En électronique

Spécialité : signaux et systèmes

CARACTERISATION DE LA REFLECTIVITE DU SnO_2
A TRAVERS UN GUIDE D'ONDE INFRAROUGE POUR
CHAUFFAGE PONCTUEL

Par

BEN MOUSSA Sadok

Devant Le jury composé de :

- A. Aissat	Pr, U.Blida 1	Président
- B.Benhaoua	Pr, U.El-Oued	Encadreur
- S.Nacer	Pr, U.Blida 1	Co-Encadreur
- N.Gabouze	DR, C.R.T.S.E, Alger	Examineur
- M.Sidoumou	MCA, U.Blida1	Examineur

Blida, Janvier 2018

Résumé

L'objet de ce travail est l'élaboration des revêtements de dioxyde d'étain (SnO_2) et de caractériser leur réflectivité dans le domaine infrarouge à travers un guide d'onde. Ces revêtements ont été déposés par la méthode spray pyrolyse sur substrats de verre chauffés à 480°C pendant 10mn. Sous l'effet de dopage de fluor l'étude des propriétés de ces couches a été faite par les méthodes : DRX, UV-Visible et proche infrarouge, MEB et la méthode quatre pointes. La synthèse des résultats a donné :

- Les couches sont polycristallines d'orientation (101) et (211) avant le dopage et (200), (211) après le dopage en fluore. La taille cristallite est comprise entre 22 et 26nm.
- Les résultats de transmittance montrent que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs autour de 75%, et que leurs énergies de gap varient de 4 à 4.16eV. L'indice de réfraction des ces couches est de l'ordre 1.93.
- Quant aux résultats électriques, le minimum de la résistivité carrée a été obtenue pour le dopage de 6% en fluore et qu'un figure de mérite, faisant l'assemblage de deux gradeurs électrique et optique, a été obtenu et qui est de l'ordre $6.18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$
- Le microscope électronique a balayage(MEB) a montré l'homogénéité de nos films, alors que l'(EDS) ne détecté pas le fluor.
- La spectroscopie (UV-Visible-NIR) révèle la bonne réflectivité infrarouge des couches minces dopées 12% qui fera le bon choix d'utilises ce type des couches dans les guides d'onde infrarouge.

Mots clé : SnO_2 , Spray pyrolyse, DRX, technique quatre pointes, infrarouge. UV-Visible

ملخص

كان هذا العمل يهدف الى تحضير اغشية لثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) من اجل دراسة خصائصها وانعكاسيتها في حيز الاشعة تحت الحمراء واستغلالها في تطبيقات موجه الموجات. هاته الاغشية حضرت بطريقة الرش الكيميائي الحراري على صفائح من زجاج مسخنة الى 480 درجة مئوية خلال 10 دقائق. درست هاته الاغشية تحت تأثير عنصر التطعيم الفليور بتقنيات الاشعة السينية والمطياف فوق البنفسحي والمرئي والقريب من الاشعة تحت الحمراء والمسايير الاربعة والنتائج المتحصل عليها جاءت كما يلي - ان بنية الشرائح كانت متعددة التبلور ذات المتجه الافضل (101) و(211) قبل التطعيم و(200) (211) بعد التطعيم بالفليور

- قيم نفاذية عالية في المجال المرئي لجميع الاغشية المطعمة والغير مطعمة بنسبة حوالي 75%
- قيم عصابة الفجوة فقد وجدت ما بين 4 فولت الى 4.16 فولت مع قرينة انكسار مقدرة ب 1.99
- بالنسبة للخصائص الكهربائية وجدنا ان الاغشية المطعمة بتركيز 6 % لها مقاومة ضعيفة قدرت ب $13.7 (\Omega \cdot \text{Cm}^{-1})$ من اجل معامل استحقاق $6.18 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{Cm}^{-1})$
- اما القيم المثلى للتطعيم من اجل انعكاسية عظمى فقد وجدت لدى الاغشية المطعمة بنسبة تركيز 12 % و بانعكاسية مقدرة حوالي 75% في المجال الموجي للأشعة تحت الحمراء مما يسمح باستخدام هذا النوع من الاغشية في مجالات موجه موجات الاشعة تحت الحمراء .

كلمات مفتاحية -ثنائي اوكسيد القصدير -الاشعة السينية-تقنية الرش الكيميائي الحراري -المسايير الاربعة-الاشعة تحت الحمراء.

ABSTRACT

This work aims to develop and study the properties of tin dioxide (SnO_2) coatings and thus to characterize their reflectivity in the infrared domain through a waveguide. These coatings were deposited by the pyrolysis spray method on glass substrates heated at 480°C for 10 minutes. Under the fluorine doping effect the study of the properties of these layers was made by the methods: DRX, UV-Visible and near infrared, SEM and Four- points. The synthesis of the results gave:

- The structure of the layers is polycrystalline orientation (101) and (211) before doping and (200), (211) after doping with fluorine, and having crystallite size ranged in 22 to 26nm average.
- The transmittance results have showed that elaborated SnO_2 thin film around 75%; for doped and un-doped ones whereas optical band gap is ranged 4 - 4.16eV. With index refraction ($n = 1.93$).
- for electrical results, only a feeble square resistivity was obtained for the 6% fluorine doping and a factor of merit, making the assembly of two electrical and optical graders, was obtained of the order $6.18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.
- The scanning electron microscope (SEM) showed the homogeneity of our films, while the (EDS) did not detect the fluorine element.
- Spectroscopy (UV-Visible-NIR) has revealed the good infrared reflectivity of 12% fluorine-doped thin films for use as a guiding coating in an infrared waveguide.

Key words: SnO_2 : Pyrolysis spray, DRX, technical quarter-point, infrared, UV-Visible

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie ALLAH le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette mémoire au Laboratoire de Valorisation et Technologies des Ressources Sahariennes (VTRS) à l'université d'EI-Oued.

Je remercie vivement M. Boubaker Benhaoua et M.Nacer Said de m'avoir encadrée durant ces quatre années. Ils m'ont offert cette chance formidable de travailler sur un sujet très intéressant. Les connaissances et les expériences que j'ai apprises pendant cette période sont vraiment indispensables et utiles pour mon futur travail.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : Monsieur Aissat Abdelkader, Professeur de l'université de Blida, pour avoir accepté de présider ce jury. Ensuite à Monsieur. Gabouze Noureddine, professeur et directeur général de C.R.T.S.E à Alger et Monsieur. Sidoumou Mohamed maître de conférence à l'université de Blida, qui ont accepté d'être les examinateurs de ce mémoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement les personnes suivantes : Monsieur Nadir Attaf professeur à l'université Constantine et Monsieur Khirouni Kamal professeur à l'université de Gabes à Tunisie pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je tiens aussi à remercier Monsieur. Rahal Achour pour son aide précieuse et ses qualités en compétences.

Enfin, mes remerciements vont aussi aux Ma Mère, Mon Père, mes frères, mes sœurs, mes amis, et à tous ceux et celles qui m'ont soutenu et encouragé de proche ou de loin pendant mes années de mémoire.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE D'ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	9
1. L'ETAT DE L'ART DES (TCOs) ET DE L'OXYDE D'ETAIN SnO ₂	11
1.1 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)	11
1.2 Le dioxyde d'étain (SnO ₂)	21
2. THECHNIQUES DE DEPOT DE SnO ₂	28
2.1 Notion de couche mince	28
2.2 Principe de dépôt de couches minces	29
2.3 Techniques de déposition des couches minces	30
2.4 Mécanismes de la formation de la couche	39
3. ELABORATION DES COUCHES MINCES DE SnO ₂ PAR SPRAY PYROLYSE ET CARACTERISATION	41
3.1 Système de dépôt spray pyrolyse	41
3.2 Elaboration des couches minces de SnO ₂ non dopé et dopé Fluor	42
3.3 Techniques de caractérisation	45
4. RESULTATS ET DISCUSION	55
CONCLUSION	83
APPENDICE	
A. Liste des symboles	85
B. Quelques composantes de l'étain	86
REFERENCES	87

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Variation de la mobilité, de la résistivité et de la concentration des porteurs du SnO ₂ en fonction de la concentration des porteurs libres	14
Figure 1.2 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de (ITO)	16
Figure 1.3 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile)	22
Figure 1.4 : Structure de la bande de dioxyde d'étain (SnO ₂)	23
Figure 1.5 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F	24
Figure 1.6 : Schéma du système de test de détection de gaz	25
Figure 1.7 : Structures de base de (OLED)	26
Figure 2.1 : Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique	32
Figure 2.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule	33
Figure 2.3 : (a) Principe du dépôt par EJM et (b) schéma d'une chambre d'épitaxie vue en coupe	34
Figure 2.4 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	34
Figure 2.5 : illustration photographique d'élaboration la poudre de SnO ₂ par la méthode sol-gel à partir de précurseur (SnCl ₄ ,5H ₂ O)	36
Figure 2.6 : Diagramme schématique expérimentale du spray-pyrolyse	37
Figure 2.7 : Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt	39
Figure 2.8 : les modes de croissance de couches minces	40
Figure 3.1 : Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceau	46
Figure 3.2 : Détermination de l'énergie du gap de SnO ₂ déposé aux différentes températures	47
Figure 3.3 . Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes empiètement des queues dans les bandes	48
Figure 3.4 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln(α) en fonction de (hv) pour une couche mince de (ZTO)	49
Figure3.5 . : Schéma de transmission de la lumière à travers un système film / substrat	49

Figure 3.6 : Schéma d'un dispositif quatre pointes	51
Figure 3.7: Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé, d'après	52
Figure 3.8 : principe de diffraction des rayons X	53
Figure 4.1 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO ₂ dopées F12% élaborées par spray pyrolyse a différentes temps de dépôt	56
Figure 4.2 : Gap optique de SnO ₂ dopé 12% a différents temps de dépôt	57
Figure 4.3 : énergie d'Urbach de SnO ₂ dopé 12% a différent temps de dépôt	58
Figure 4.4 : variation de l'énergie du gap et l'énergie d'Urbach en fonction de temps de dépôt	59
Figure 4.5 : la variation de résistance carre en fonction de temps de d dépôt des coches SnO ₂ dopé F 6%.	60
Figure 4-6 : Diagramme de diffraction x des couches minces de SnO ₂ en fonction de la concentration de fluor	61
Figure 4.7 : coefficient de texturisation en fonction du dopage en fluor	63
Figure 4.8: la variation de la taille de grain en fonction de taux dopage	64
Figure 4.9 : Variation de taille du grain et les paramètres de maille en fonction de la concentration de fluore	65
Figure 4 .10 : Une observation focalisée sur les pics (200)	66
Figure 4.11 : Variations de la contrainte et la densité de dislocation en fonction du taux de dopage de fluor	68
Figure 4.12: Morphologies des couches SnO ₂	69
Figure 4.13 : Spectres (EDS) de la couche mince SnO ₂ dopé en 12% F	70
Figure 4.14 : variation de la résistance carrée des couches SnO ₂ en fonction de taux de Dopage	71
Figure.4.15 : les transmittances optique des couches SnO ₂ dopé F (0-15 m %)	72
Figure 4.16: Spectres de transmission moyenne des dépôts en fonction du taux de Dopage	73
Figure 4.17: Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO ₂ élaborées par spray pyrolyse à déférentes dopage en Fluor	74
Figure 4.18 : La variation d'énergie de gap en fonction de taux de dopage des couches minces SnO ₂ dope fluor	75
Figure 4.19 : l'énergie d'urbach des couches mince SnO ₂ : F	76
Figure 4.20 : l'évolution de l'énergie d'Urbach des couches minces SnO ₂ : F	77
Figure 4.21 : l'évolution de l'épaisseur des couches minces SnO ₂ : F	78
Figure 4.22 : la variation de figure de mérite en fonction de taux dopage de fluor	80

Figure 4.23 : spectres de réflexion des couches SnO ₂ : F	82
Tableau 1.1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.	13
Tableau 1.2 : Comparaison des facteurs de mérites de différents oxydes transparents conducteurs.	19
Tableau 4.1 : valeurs obtenues de la transmittance des couches SnO ₂ dopé fluor 12%	56
Tableau 4.2 : valeurs de l'énergie du gap et d'Urbach de SnO ₂ dopé 12% à différents temps de dépôt	57
Tableau 4.3 : résistance carre des couches minces SnO ₂ dopé fluor 6% en fonction de temps de dépôt	59
Tableau 4.4 : les coefficients de texturations du SnO ₂ :F	62
Tableau 4.5 : Evolution de la taille de grains de SnO ₂ avec la concentration de l'élément dopant	64
Tableau 4.6 : Paramètres de maille du SnO ₂ pur et dopé	65
Tableau 4.7 : Valeurs de la contrainte et la densité de dislocation en fonction du taux de dopage fluor	67
Tableau 4.8 : valeurs de la résistance carré des couches SnO ₂ en fonction de taux de Dopage	71
Tableau 4.9 : valeurs de gaps optique calculés pour les films SnO ₂ :F	74
Tableau 4.10 : comparaison du gap optique de dioxyde d'étain élaboré par différentes méthodes de croissance	75
Tableau 4.11 : Valeurs de l'énergie d'urbach des couches mince SnO ₂ : F	76
Tableau 4.12 : Valeurs de l'épaisseur des couches SnO ₂ en fonction de taux de dopage	78
Tableau 4.13 : Valeurs de l'épaisseur des couches SnO ₂ en fonction de taux de dopage	79
Tableau 4.14 : Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de SnO ₂ :F déposés par pyrolyse de Spray	80
Tableau 4.15 : Valeurs de la fréquence de plasma, longueur d'onde de plasma, le nombre de charge optique et la réflectivité des couches SnO ₂ : F	82

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Des efforts ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (TCO). L'existence de la double propriété des (TCO) : conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électro-chromiques.

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par plusieurs techniques comme la pulvérisation de magnétron de fréquence par radio (PMFR), le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique, la technique sol-gel et la technique Spray Ultrasonique.

Dans ce mémoire nous allons utiliser la technique spray pyrolyse pour déposer le dioxyde d'étain (SnO_2). Le choix de cet oxyde est motivé à ses propriétés physiques et chimiques applicables dans plusieurs domaines tels que :

- La surveillance de la pollution atmosphérique où il est utilisé comme détecteur des gaz toxiques ;
- L'énergie solaire, comme couches transparentes et conductrices associées aux cellules solaires ;
- En catalyse, pour la décomposition de nombreux hydrocarbures

L'objectif de ce travail est divisé en deux parties

- Première partie : l'étude des propriétés structurale, morphologique, optiques et électrique des couches SnO_2 en fonction de la concentration de dopage au fluor
- Deuxième partie : Une recherche du maximum de la réflectivité de ce matériau dans le domaine Infrarouge, à travers un guide d'onde, en fonction du dopant qui est le (fluor).

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description des (TCOs) d'une manière générale, ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le SnO₂. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses applications.

Le deuxième chapitre est consacré aux étapes et techniques de dépôt, et plus particulièrement à la technique spray pyrolyse.

Le troisième chapitre expose les méthodes de caractérisation (optiques et électriques) : diffraction des RX, micrographie MEB, microanalyse EDS, transmission optique dans l'UV-Visible-NIR et la technique des quatre pointes. Ainsi que les procédures expérimentales réalisées pour élaborer les films SnO₂ (choix et préparation des substrats, préparations des sources et des solutions),

Le quatrième chapitre résume nos résultats expérimentaux avec les interprétations associées

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

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART DES (TCOs) ET DE L'OXYDE D'ETAIN SnO_2

L'objectif de ce chapitre est de montrer les avantages et les applications des TCOs à travers leurs propriétés optiques et électriques. Par la suite, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques du SnO_2

1.1 Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalyse [1]. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Baedeker; ce dernier a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [2]. Les avancées dans le domaine des TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942[2, 3]. La décennie suivante a vu le développement du TCO à base d'oxyde d'indium dopé avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ou ITO) en 1954 [4] vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [5]. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces à base du ZnO , SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCOs [6]. Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes à deux voire trois cations (Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, solution solide $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$) [7].

1-1-1 Définition d'un matériau TCO

Un TCO est un semi-conducteur avec une large bande interdite (≥ 3 eV), ça qui confère à la transparence optique. Il a aussi des électrons quasi libres dans sa bande de conduction qui lui confèrent une conductivité de type métallique. Ceux-ci proviennent soit de défauts dans le matériau ou de dopants extrinsèques qui introduisent des centres de donneurs d'électrons qui sous-tendent le bord de la bande de conduction [8].

1.1.2 Critères de choix

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières [9].

1-1-3 Les propriétés des TCO

1.1.3.1 Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [10]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [10].

1.1.3.1. a La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau 1-1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

TCO	Son gap (eV)
SnO ₂ [11-12]	(3,6-4,2)
ZnO [13-14]	(3,2-3,3)
In-Sn-O [15]	4,2
Zn-Sn-O [16]	>3
TiO ₂ [17]	(3-3,2)

Tableau 1-1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

1.1.3.1. b La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

Ces matériaux étant des semi-conducteur dégénéré, leur conductivité σ se réduit à :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu. \quad (1.1)$$

Où q , n et μ sont respectivement la charge électrique, la concentration en porteurs et la mobilité des porteurs dans le semi-conducteur.

1.1.3.1. c La résistance surfacique : R_s (Ω)

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique **R_s** (équation 1.2 ci dessous), connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (1.2)$$

1.1.3.1.d La mobilité : μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration

des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante [14] donc la mobilité diminue comme l'illustre la figure (1.1)

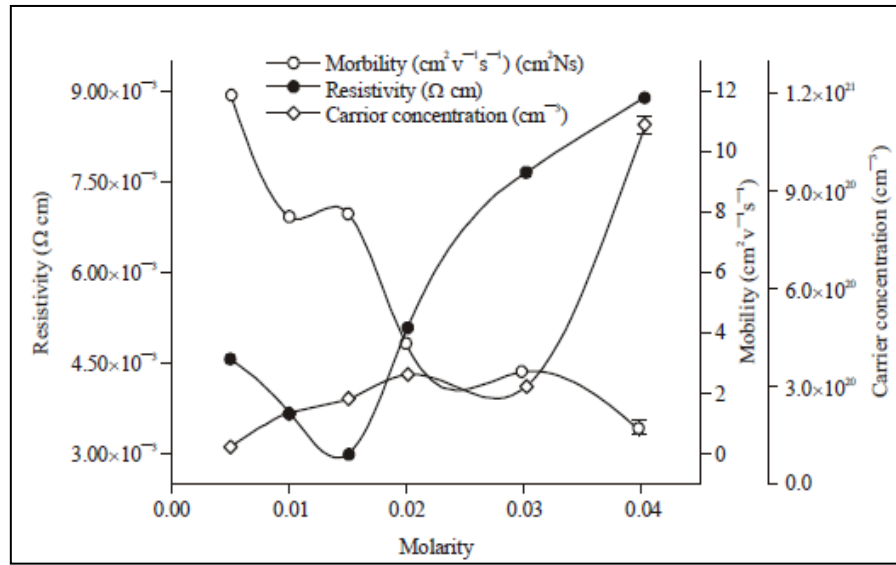


Figure. 1.1 : Variation de la mobilité, de la résistivité et de la concentration des porteurs du SnO₂ en fonction de la molarité [18].

1.1.3.2. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs

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

1.1.3.2. a Le facteur de transmission T :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (Φ_0).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad (1.3)$$

1.1.3.2. b Le facteur de réflexion R :

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière (Φ_R) qui est réfléchi au niveau de sa surface par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad (1.4)$$

1.1.3.1.c Le facteur d'absorption A:

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (1.5)$$

La conservation du flux donne les relations (1 -6) et (1 -7):

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (1.6)$$

On obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad (1.7)$$

- 1.1.3.2.d Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) :

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

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha d) \quad (1.8)$$

Avec T et R sont la transmission et la réflexion du film TCO et α étant son coefficient d'absorption qui est lié au coefficient d'extinction k par la relation (1.9) :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (1.9)$$

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

La figure (1.2), représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption, en fonction de la longueur d'onde, d'une couche fine de l'oxyde d'indium (ITO). Ce spectre est pris comme référence d'après les études faites par H.KIMA et al [19]. Il a limité les spectres de transmission et de réflexion de l'oxyde d'étain, dopé Fluor, par deux longueurs d'ondes λ_g et λ_p pour lesquelles la transmission du rayonnement à travers la couche SnO_2 est minimale (voir spectre de transmission ci-dessous).

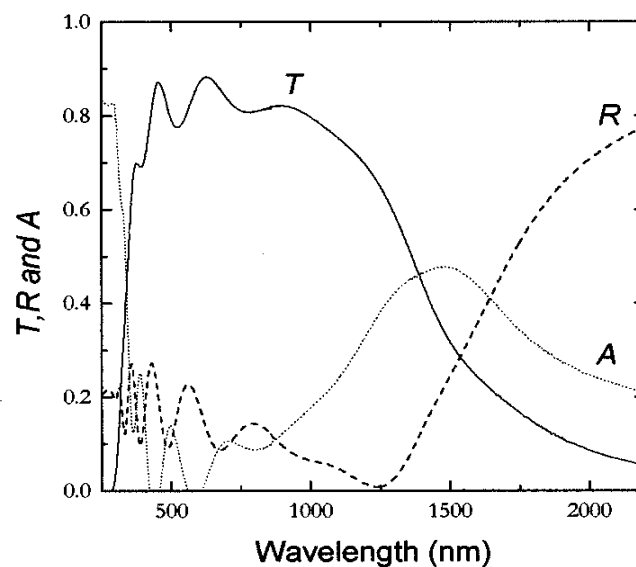


Figure 1.2: Spectres de transmission(T), réflexion(R) et absorption (A) d'un échantillon de (ITO), épaisseur (300nm), 200°C, et 10m Torr [19]

Dans la gamme où $\lambda < \lambda_g$: C'est le domaine ultra violet des longueurs d'ondes, l'énergie des photons qui est supérieure ou égale à celle du gap est absorbée et les électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction. Ce sont les transitions bande à bande qui dominant dans ce cas.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [1].

Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique E_g peut être estimé en utilisant le tracé de la relation suivante dans la gamme en considération :

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (1.10)$$

Où

α : Coefficient d'absorption ;

h : Constant de Planck ;

ν : La fréquence de l'onde lumineuse ;

E_g : Largeur du gap.

Dans la gamme où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: L'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proche infrarouge. L'oxyde transparent conducteur joue le rôle d'une couche antireflet conductrice.

Dans la gamme où $\lambda \geq \lambda_p$: C'est le proche infrarouge (au-delà de 1200 nm), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des électrons libres [19]. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p liée à la longueur d'onde λ_p dont l'expression est donnée par l'équation (1.11) :

$$\lambda_p = \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\epsilon_r - 1}} \quad (1.11)$$

ϵ : La permittivité électrique relative mesurée dans le visible ;

λ_0 : La longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale.

La fréquence de plasma ν_p (équation 1.12) s'exprime en fonction de la concentration des électrons libres N_e , les permittivités ϵ_1 de matériau et celle du vide ϵ_0 , ainsi que de la masse effective des électrons m^* .

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{N_e q^2}{\epsilon_1 \epsilon_0 m^*}} \quad (1.12)$$

La relation entre la longueur d'onde λ_p et la fréquence plasma ν_p est la suivante:

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*}{N_e q^2}} \quad (1.13)$$

Avec :

c : Vitesse de la lumière

La permittivité diélectrique ϵ est liée à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k par l'équation suivante :

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (1.14)$$

Les grandeurs n et k varient selon la gamme du spectre lumineux.

Si $\nu < \nu_p$ ou $\lambda > \lambda_p$: la partie imaginaire de ϵ devient élevée et la partie réelle est négative.

Ceci donne un indice de réfraction élevé.

Si $\nu > \nu_p$ ou $\lambda < \lambda_p$: la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption du TCO est faible.

L'indice de réfraction sera défini par la formule (1.15) :

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \left(1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\right)} \quad (1.15)$$

Où

ϵ_∞ : La permittivité à haute fréquence ;

ω_p et ω : sont les pulsations de plasma et celle pour la longueur d'onde donnée.

-1.1.3.1.e Le facteur de mérite : $(\Omega)^{-1}$

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Haacke a suggéré en 1976 [20], un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (400 à 800 nm) et la résistance carrée R/\square du film TCO :

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{carré}} \quad (1.16)$$

G.R Gordon [3] a aussi comparé les TCO selon le facteur de mérite de chaque matériau comme le représente le tableau (1.3).

Matériaux	Résistance carrée (Ω/\square)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite (Ω^{-1})
ZnO dopé F	5	0,03	7
Cd ₂ SnO ₄	7,2	0,02	7
ZnO dopé Al	3,8	0,05	5
SnO ₂ dopé F	8	0,04	3
ZnO dopé Ga	3	0,12	3
ZnO dopé B	8	0,06	2

Tableau 1.2: Comparaison des facteurs de mérite de différents oxydes transparents conducteurs.

Le tableau (1.2) montre que le ZnO dopé fluor et le cadmium stannate présentent les meilleurs facteurs de mérite.

1.1.4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopé

1.1.4.1 Les TCO intrinsèques

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) non dopé sont isolants. Ces (TCOs) déposés en couches minces. Leur conductivité électrique est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces [21]. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent même à l'ambient (25 meV). L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction [22,23]. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

1.1.4.1 Le dopage des TCO

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de

matériaux. Le premier dopage des TCO, est de type n, qui est réalisé en 1947 par J.M. Mochel, ce dernier a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb).[3] Récemment, certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés p [24].

1.1.4.1. a Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments suivants : le fluor (F) [24,25], l'antimoine (Sb) [22,23,26,27], le niobium (Nb) [28] , le Tantale (Ta) [29], ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu) [30], le fer (Fe) [31,32], le cobalt (Co) [33] et le nickel (Ni) [34, 35]. Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium Al [36, 37] mais aussi par du gallium Ga [38,39] et de l'indium In [30, 40].

1.1.4.1. b Dopage de type p

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Les couches minces cristallines semi-conductrices transparentes de type p ont récemment suscité un intérêt considérable dans le domaine des dispositifs actifs [41]. Le premier rapport d'un TCO de type p était NiO [42]. La réalisation de couches minces transparentes d'oxyde conducteur de type p a connu une avancée importante. La mise au point est sur les semi-conducteurs CuAlO_2 , CuGaO_2 , CuInO_2 , SrCu_2O_2 et la CuOCh (Ch = chalcogène) [43], bien qu'à ce jour le TCO de type p avec la plus haute conductivité est un delafossite (Mg dopé CuCrO_2) [44].

1.1.5 Applications des TCOs

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ (ITO), oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2: \text{F}$ (FTO), oxyde d'étain dopé à l'antimoine, $\text{SnO}_2: \text{Sb}$ (ATO), oxyde de zinc dopé à l'aluminium, $\text{ZnO} : \text{Al}$ (AZO) et oxyde de zinc dopé au gallium, $\text{ZnO}: \text{Ga}$ (GZO) sont particulièrement intéressants en raison de leur haute transparence optique

dans le domaine visible, de leur bonne conductivité électrique et de leur haute réflectivité infrarouge. Ils trouvent de nombreuses applications, dont certaines comprennent des affichages à cristaux liquides, des dispositifs électroniques de guidage d'ondes, des diodes électroluminescentes, des cellules solaires à colorant, des capteurs à couche épaisse, des électrodes transparentes dans les cellules solaires, des écrans plats, des diodes émettrices de lumière organiques, et de miroirs thermiques [45].

1.2 Le dioxyde d'étain (SnO₂)

Il existe deux types d'oxyde d'étain :

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

Dioxyde d'étain (IV) ou oxyde stannique (SnO₂) qui se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée. Il est résistant aux attaques des acides minéraux sauf l'acide sulfurique concentré [46].

1.2.1 Propriétés cristallographiques

(SnO₂) est cristallise dans le réseau quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4/mnm. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O²⁻, tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm [47]. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure (1.3).

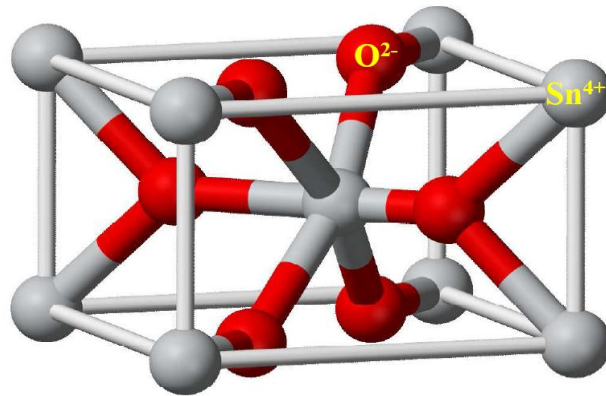


Figure 1.3 : Maille élémentaire du SnO₂ de type rutile [48]

1.2.2 Structure électronique de bande

Le SnO₂ intrinsèque est un semi-conducteur de type n et la conduction électrique résulte de l'existence de défauts qui peuvent agir en tant que donneur ou accepteur. Ces défauts sont généralement dus à des lacunes d'oxygène et des atomes d'étain interstitiels et sont chargés de rendre des électrons disponibles à la bande de conduction. Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [49]. Robertson a calculé la structure de bande d'énergie de ce matériau à l'aide d'un calcul (LCAO) de s et p orbitales, la bande de valence est principalement composée d'orbitales O_{2p} et la bande de conduction se compose de Sn_{5s} et Sn_{5p}. La partie inférieure de la bande de conduction est d'autant plus que de 90% s type, cette partie inférieure est située avec la partie supérieure de la bande de valence au point r à $k=0$. C'est un semi-conducteur de bande interdite directe dans laquelle l'électron peut être excité dans la bande de conduction sans l'aide de phonons pour conserver la quantité de mouvement. L'écart de l'énergie intrinsèque est aussi grand que 3,6 eV et SnO₂ stœchiométrique est un mauvais conducteur à la température ambiante. Donc la conductivité élevée est due à la déviation de la stœchiométrie [20]. La structure électronique de bande est représentée sur la figure (1.4).

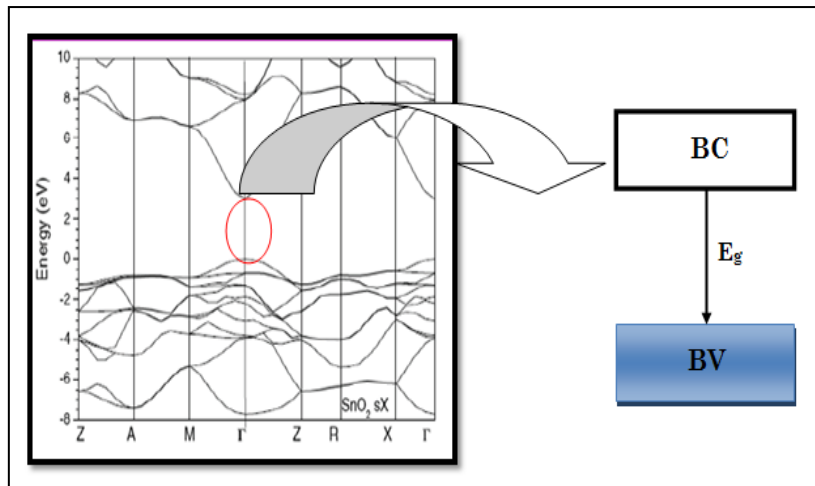


Figure 1.4 : structure de la bande de dioxyde d'étain (SnO_2) [50]

1.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons de ce matériau ainsi que de son épaisseur. Ce matériau présente une bonne gamme de transmittance dans le domaine visible, elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur exprimant l'effet de Bouguer- Lambert-Beer. La transmittance évoque bien la chute due à l'absorption inter bandes dans le domaine ultraviolet (l'absorption fondamentale), dans le proche infrarouge la transmission totale chute et la réflectivité augmente à cause de la présence des électrons libres formant un plasma d'électron. La figure (1.5) présente la transmittance et la réflexion d'un film SnO_2 dopé fluor

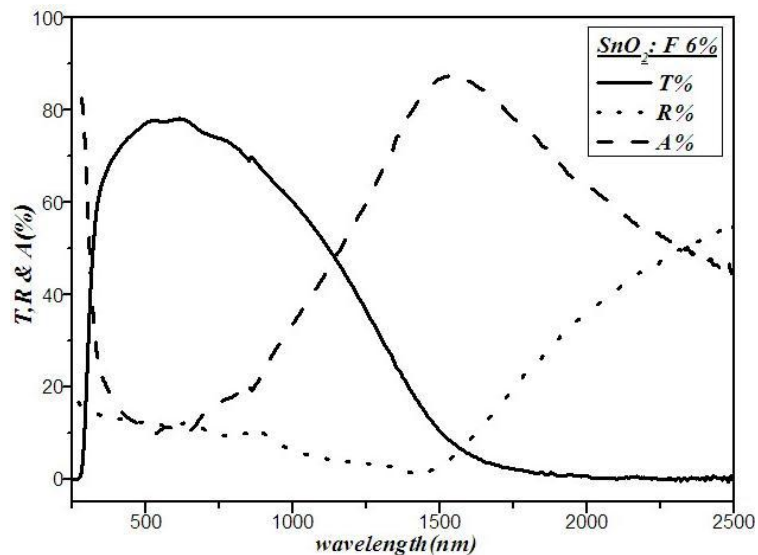


Figure 1.5 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F [51]

1.2.4 Propriétés électriques

Les méthodes de caractérisations électriques montrent que le dioxyde d'étain est un semi-conducteur type n et présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³. La température de substrat [52], et le dopage avec tels matériaux sont les facteurs les plus influant sur ses propriétés électriques. Le SnO₂ est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), et l'Indium (In). Le dopage avec l'antimoine engendre une diminution de la résistivité, par augmentation de la densité et de la mobilité des porteurs de charges à cause de la substitution de Sn⁺⁴ par Sb⁺⁵ ayant des rayons ioniques (Sn⁺⁴ 0,071 nm et Sb⁺⁵ 0,065 nm). Le principal inconvénient de ce type de dopage provient principalement de la toxicité de l'antimoine [53]. Pour le dopage de l'indium les atomes substitutionnels de Sn contribuent avec les vacances d'oxygènes à améliorer la conductivité [54]. Le dopage au fluor est le plus efficace pour obtenir des paramètres électriques idéals avec de bonnes valeurs optiques (transmittance en visible et réflexion d'infrarouge).

1.2.5 Application de SnO_2

Les propriétés structurales, optiques et électriques de SnO_2 , citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications.

Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ce matériau.

1-2-5.1 Capteur des gaz

Le dioxyde d'étain a été largement utilisé dans les applications de capteur de gaz en raison de sa capacité de détecter une grande variété de gaz toxiques et inflammables. Les capteurs à semi-conducteurs SnO_2 peuvent être utilisés pour la détection de gaz réduits tels que l'hydrogène, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et d'autres gaz inflammables et vapeurs. La résistance du capteur de SnO_2 a augmenté de manière significative en raison d'absorber l'oxygène moléculaire sous atmosphère et la résistance est diminuée lorsqu'un moléculaire réagit au gaz réducteur avec de l'oxygène adsorbé. Toutefois, les capteurs de SnO_2 présentent certains inconvénients tels que la mauvaise sélectivité, la température de fonctionnement élevée. La plage de température de fonctionnement de ces capteurs est généralement entre 200-400 °C. De nombreuses tentatives de recherche ont été faites pour éviter ces problèmes [55]. La figure 1.6 montre le schéma de principe de détection de gaz.

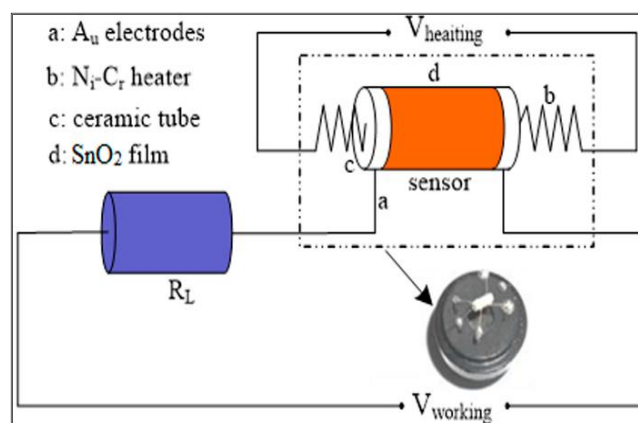


Figure 1.6 : Schéma du système de test de détection de gaz [56]

1.2.5.2 Electrode d'une cellule solaire

Le choix du SnO_2 comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques:

- Bon conducteur et bon réflecteur de (IR) surtout s'il est dopé fluor.
- Présentant une forte transmittance : plus de 85 % dans le visible.
- Bonne stabilité thermique, chimique, mécanique et faible toxicité comparée à d'autres TCO [57].

Il est plus utilisé dans les cellules solaires de type (DSSC) sous forme de (FTO), son rôle est de collecter et transférer les électrons dans la cellule. En outre les résultats de recherches montrent qu'on peut obtenir un rendement de conversion allant jusqu'à environ 7,8 % quand on combine le (FTO) avec le (TiO_2) et on les utilise comme électrode [58].

1-2-5.3 Electrodes de (OLEDs)

La diode électroluminescente organique est un composant qui permet de produire la lumière, il est constitué d'une superposition de couches minces organiques : une couche de transport des trous (HTL), une couche d'émission (EML) et une couche de transport d'électrons (ETL) entre une cathode (métal) et une anode constituée du mélange de SnO_2 et InO_2 formant l'oxyde d'indium-étain (ITO). Si on applique une tension électrique appropriée, les trous de (ITO) et les électrons de la cathode se combinent dans la couche (EML) pour former des excitons puis l'électroluminescence apparaît.

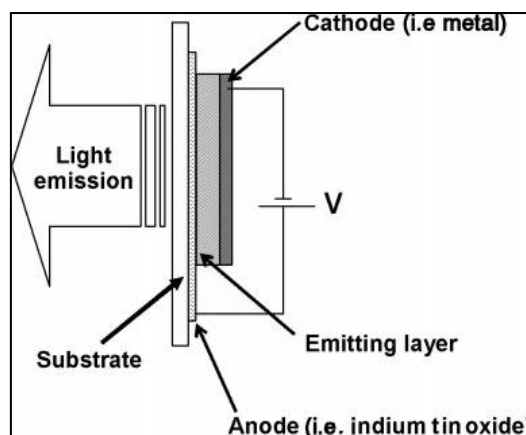


Figure 1-7 : structures de base de (OLED) [59]

1.2.5.4 Batterie de lithium-ion

Une batterie de lithium-ion est constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles). Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique [60]. De nombreux travaux expérimentaux sont consacrés à l'amélioration des performances de cette batterie, en recherchant les matériaux constituant de l'électrode qui peuvent augmenter les capacités de stockage. Les matériaux à base de SnO_2 sont devenus l'un des matériaux les plus prometteurs, la capacité spécifique théorique de SnO_2 est 782 mAh g^{-1} , sensiblement plus élevée que la capacité du graphite couramment utilisé dans les anodes de batterie lithium-ion (372 mAh g^{-1}) [61].

CHAPITRE 2

THECHNIQUES DE DEPOT DE SnO₂

Dans le chapitre 1 on a considéré les propriétés optoélectroniques des TCOs. Ces dernières sont beaucoup conditionnées par les techniques d'élaboration. Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Dans ce chapitre, nous donnerons une notion des couches minces et les diverses méthodes de leurs dépôts. Les mécanismes de croissance de ces couches y seront décrits.

2.1 Notion de couches minces

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. De ce fait plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidirectionnalité est prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet de bidirectionnalité devient minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours

solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche ; des études faites par Yusta et al [62], sur l'effet de morphologie et la composition des substrats, qui ont montré que pour le SnO_2 non dopé déposé sur un substrat en Pyrex a une résistivité plus faible que celle déposé sur un substrat en silicium. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes.

2.2 : Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A/ solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides : par exemple la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium est difficilement réalisable.

B/ milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C/ gaz ou vide : dépôt CVD (dépôt en vapeur chimique) la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il est intéressant de noter qu'il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couches minces qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour le dépôt de couches minces afin d'obtenir une bonne adhésion.

Plusieurs techniques et méthodes sont utilisées pour ces fins.

2.3 : Techniques de déposition des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier: isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendent sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical [3, 63].

A part les techniques de dépôt, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle précis des paramètres intervenant dans le dépôt et la meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- 1 La pulvérisation cathodique (sputtering).
- 2 L'évaporation sous vide.
- 3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE)
- 4 L'ablation laser.
- 5 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- 6 Sol gel.
- 7 Spray pyrolyse qui fait l'objet de ce travail.

2.3.1 : La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique d'élaboration de films minces sous pression réduite. Un gaz (généralement de l'argon) est introduit dans l'enceinte. Une décharge est produite par application d'une tension négative entre la cible (cathode) et le substrat (anode) ou la cible et l'enceinte du réacteur. Cette décharge entraîne l'ionisation du gaz, on parle alors de plasma. Les ions du plasma sont accélérés vers la cible. Ils transfèrent, lors de collisions élastiques, leur énergie aux atomes de la cible. Ces derniers

sont éjectés avec une énergie cinétique suffisante pour traverser le plasma et se condensent sur la première surface rencontrée, en particulier le substrat. Malgré des vitesses de croissance de films minces faibles et un coût élevé comparativement aux autres techniques PVD telles que l'évaporation par faisceau d'électron, la pulvérisation cathodique est préférée dès lors que la qualité et la pureté des films revêtent une importance dans l'application visée. Les principaux modes de polarisation d'une cible sont les suivants :

- La polarisation en courant continu ou DC (Direct Current) : utilisée pour les matériaux conducteurs et semi conducteurs dopés. Les ions positifs du plasma sont attirés vers la cible polarisée négativement. Les générateurs DC permettent, en général, de fixer un courant constant, une tension constante, ou une puissance constante. Le contrôle en courant est le plus souvent utilisé car c'est lui qui génère une décharge stable. Ce mode de polarisation permet les vitesses de dépôt les plus élevées puisque le flux pulvérisé est continu.

- La polarisation en courant continu pulsé : ce type de polarisation possède deux principaux avantages. Il permet, dans certains cas, de pulvériser des cibles peu conductrices ou semi conductrice et il augmente la densité des revêtements élaborés. Le principe de cette alimentation est de polariser la cible négativement avec une forte tension mais pendant un laps de temps très court. La puissance ainsi injectée dans un pulse est élevée et confère aux espèces pulvérisées une plus grande énergie cinétique par rapport à une pulvérisation en courant direct. Ce surplus d'énergie est utilisé par les particules pulvérisées pour mieux s'arranger dans le réseau lors de la croissance du revêtement. Il en résulte une densité du film final accrue. De plus, la tension nulle ou légèrement positive imposée entre deux pulses successifs permet, dans le cas des cibles isolantes, d'assurer le retour des charges positives accumulées sur la cible dans le plasma. L'entretien de la décharge s'en trouve facilité. L'inconvénient de la décharge DC pulsé par rapport à une décharge DC classique est la diminution de la vitesse de croissance des revêtements en raison de l'interruption du flux pulvérisé entre deux pulses

- La polarisation radio fréquence RF : utilisée pour les matériaux isolants et semi-conducteurs non dopés. Elle permet d'évacuer les charges qui s'accumulent au niveau des cibles durant la polarisation négative de celles-ci.

La décharge est ainsi maintenue alors qu'une alimentation en DC mènerait à son extinction. Ce mode de pulvérisation peut être avantageusement utilisé dans la pulvérisation de cibles ferromagnétiques telles que le fer [64].

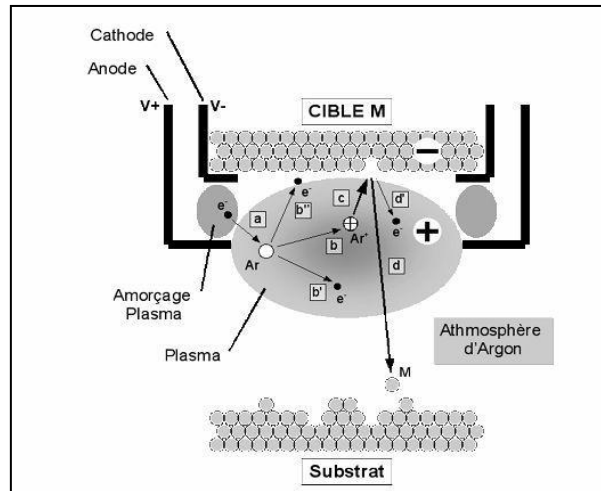


Figure 2.1 : Schéma de principe d'un magnétron pour la pulvérisation cathodique.[65]

2.3.2 : Dépôt par évaporation :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à son évaporation ; ce matériau évaporé se dépose sur un substrat porté à une température bien déterminée. Le matériau, (en faible quantité), à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La (figure 2.2) montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence le substrat.

Aussi pour contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz qui détecte la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique corrélée à la masse déposée qu'il faut bien évidemment étalonner. Cette technique nécessite, à chaque début d'expérience, de redéfinir la fréquence

de référence. La vitesse de croissance des couches déposées sera déterminée en mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps.

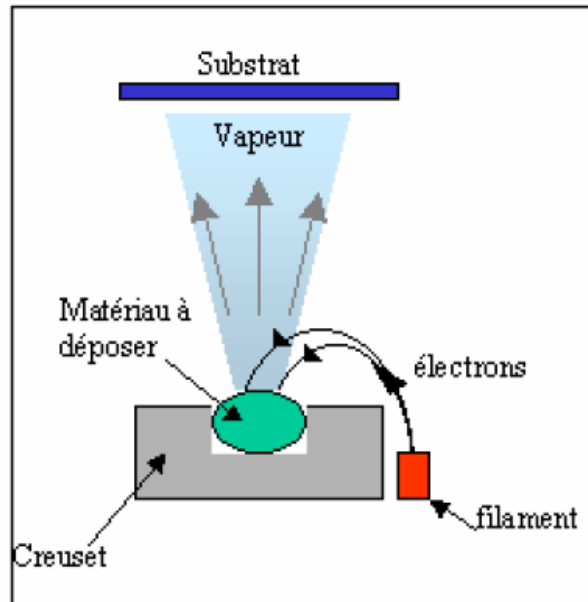


Figure 2.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule [66].

2.3.3 : L'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE)

L'épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) ou Molecular Beam Epitaxy (MBE) est une technique permettant d'obtenir la croissance épitaxiale de couches minces de matériaux semi-conducteurs, métalliques ou isolants. La technique consiste généralement à évaporer sous ultravide (pression de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} mbar) des sources solides portées à la température T_A ou T_B pour diriger un jet de vapeur atomique ou moléculaire vers un substrat dont la température T_S est contrôlée (figure 2.3). Le flux d'atomes incidents sur la surface est alors de l'ordre de 10^{12} à 10^{16} atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui correspond à des vitesses de croissance de l'ordre de la monocouche d'atomes par seconde (MC/s) à la monocouche par minute. Ces vitesses de dépôt sont très faibles et les phénomènes de croissance sont largement gouvernés par la cinétique des processus de surface. Il est possible d'effectuer le co-dépôt de plusieurs matériaux de façon simultanée. La composition de la couche

élaborée dépend alors du rapport entre les flux des différents éléments évaporés. Il est aussi possible d'interrompre instantanément le flux d'un élément à l'aide d'obturateurs et de contrôler des changements de composition ou de dopage avec une très grande précision.

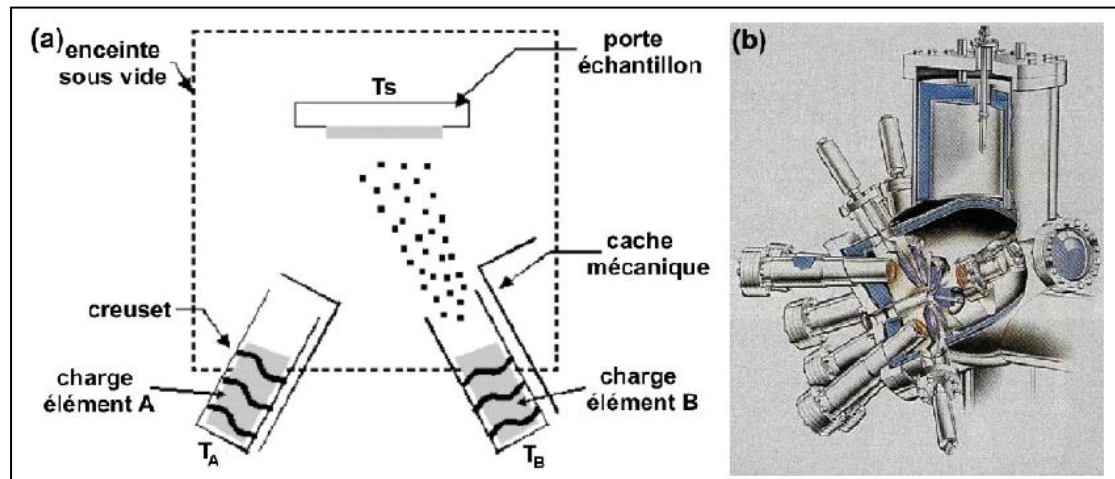


Figure 2-3 : (a) Principe du dépôt par EJM et (b) schéma d'une chambre d'épitaxie vue en coupe [66]

2.3.4 L'ablation laser

C'est une technique de dépôt physique qui est appliquée dans plusieurs domaines et qui n'est qu'au début de son application industrielle. Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure 2.4.

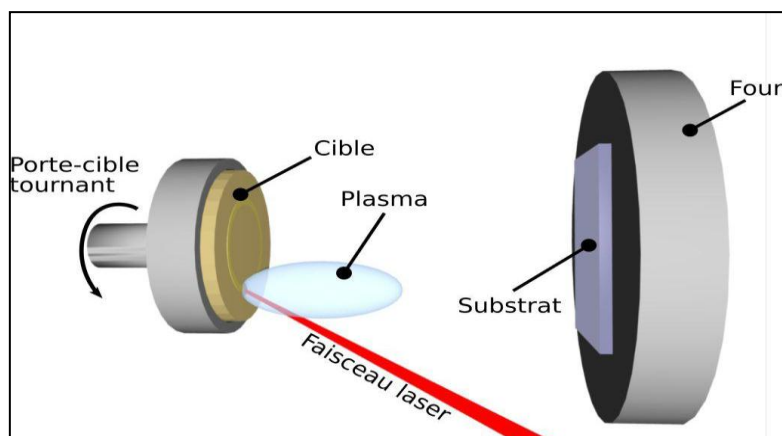


Figure 2-4 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [67]

Le principe de la LPD consiste de focaliser un laser pulsé sur la cible qui se trouve dans une enceinte sous vide ou sous une basse pression. On utilise le plus souvent des lasers dont la longueur d'onde varie entre 200-400 nm. L'interaction laser –matériau conduit à la création d'un plasma appelé plume ou panache. La matière est éjectée perpendiculairement à la surface de la cible, et vient se condenser sur le substrat placé vis-à-vis. Le principal avantage de cette technique de dépôt est le mécanisme d'ablation du matériau qui produit un plasma de stœchiométrie similaire à celle de la cible. Le dépôt par ablation laser peut être décrit suivant trois grandes étapes :

- l'interaction laser - cible
- la formation et l'expansion de plasma
- la croissance du film sur le substrat. [68]

2.3.5 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le principe de cette procédure est de provoquer une réaction chimique, donnant au moins un produit solide, à partir d'un composé gazeux et d'une surface. Une température élevée permettra une bonne diffusion du produit obtenu dans la surface, et donc une bonne adhérence [69]. Les précurseurs sont transportés vers le substrat par le gaz vecteur, puis sont adsorbés à la surface du substrat. Les espèces réactives diffusent en surface jusqu'à des sites préférentiels et réagissent en phase hétérogène pour donner lieu à la formation du film. Les produits volatils de réaction sont évacués grâce au flux du gaz vecteur. La MOCVD est une approche de ce procédé, son avantage est sa vitesse de dépôt élevée (100nm/min) , et un bon contrôle de la stœchiométrie des films, et l'un de ses inconvénients est l'extrême toxicité des précurseurs organométalliques [70]. Il existe d'autres variantes de la technique CVD, parmi lesquelles la PECVD, la LPCVD, et l'ALCVD.

2.3.6 Sol-Gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution qui peuvent être monomère,

oligomère, polymère, ou colloïde. Les étapes pratiques pour cette technique sont les suivants :

- préparation d'une solution homogène de précurseur facilement purifié généralement dans un solvant organique miscible à l'eau ou le réactif utilisé dans l'étape suivante
- la conversion de la solution au sol à partir d'un traitement avec un réactif approprié
- induire le sol de se transformer en gel par polycondensation
- façonner le gel à des formes finalement désirées telles que film mince, fibres, poudre [71]

La figure 2.5 montre l'illustration photographique de différentes étapes de synthèse de nano cristaux de SnO_2 par un procédé sol-gel

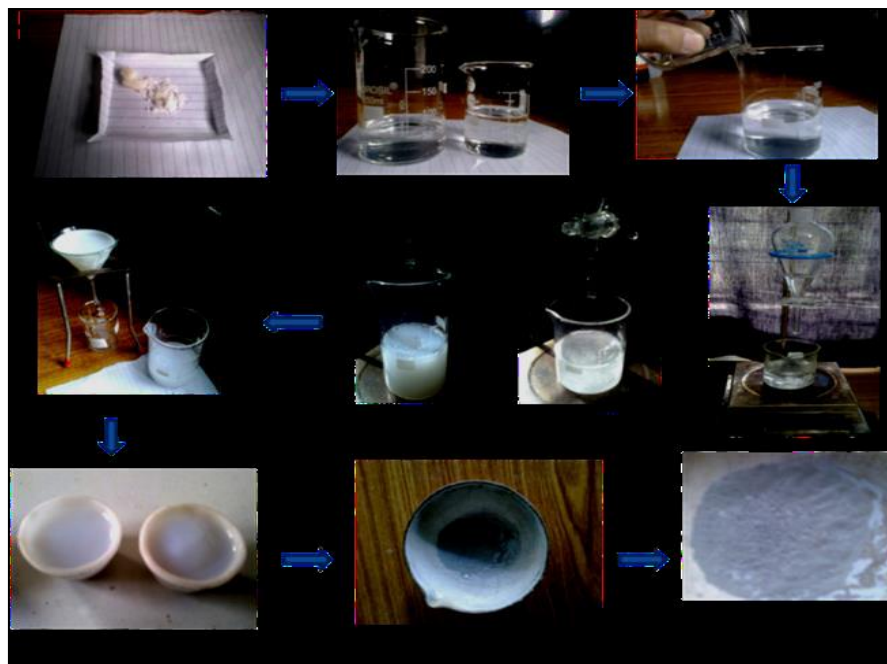


Figure 2.5 : illustration photographique de l'élaboration de la poudre de SnO_2 par la méthode sol-gel à partir de précurseur ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [71]

2.3.6 Spray-pyrolyse

Spray Pyrolyse est une technique de traitement pour préparer des films minces et épais, revêtement de céramique et de la poudre. Contrairement à de nombreux autres dépôts de film cette technique représente un procédé de

traitement simple et rentable, l'équipement typique de spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, d'une solution précurseur, d'un substrat de chauffage et d'un régulateur de température. Les atomiseurs suivants sont généralement utilisés en spray pyrolyse :

- Jet d'air (liquide est exposé à un courant d'air)
- Ultrasonique (des fréquences ultrasoniques produisent les courtes longueurs d'onde nécessaires pour une atomisation fine)
- électrostatique (liquide est exposé à un champ électrique élevé) [72]

Le principe de base implique les étapes suivantes :

- générer des gouttelettes de taille micro du précurseur liquide ou solution de précurseur
- évaporation du solvant
- la condensation de soluté
- la décomposition et la réaction du soluté et le frittage des particules solides. [73]

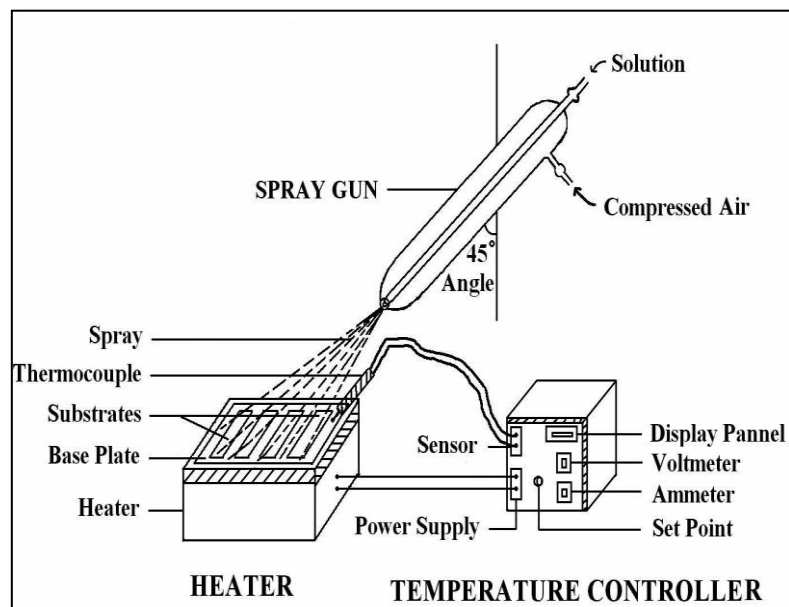


Figure 2-6 : Diagramme schématisé expérimental du spray-pyrolyse [75]

2.3.6.1 Processus du dépôt

Plusieurs processus se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de la couche par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et

la décomposition des précurseurs sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs.

2.3.6.1.a Génération de l'aérosol :

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Le type de gicleur est un paramètre important des propriétés des gouttelettes d'aérosol et particulièrement leurs tailles.

2.3.6.1.b Transport de l'aérosol :

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. Des gouttelettes restent dans l'air et d'autres s'évaporent en se transformant en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

2.3.6.1.c Décomposition du précurseur :

Selon la température du substrat, quatre processus différents peuvent se produire :

1. Dans le régime de basses températures (processus A), les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent.
2. A des températures plus élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur se précipite et réagit à la surface. Il se décompose et subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.
3. A des températures encore plus élevées (processus C), le solvant s'évapore aussi avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Le précurseur se précipite et passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche.

4. A des hautes températures (processus D) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

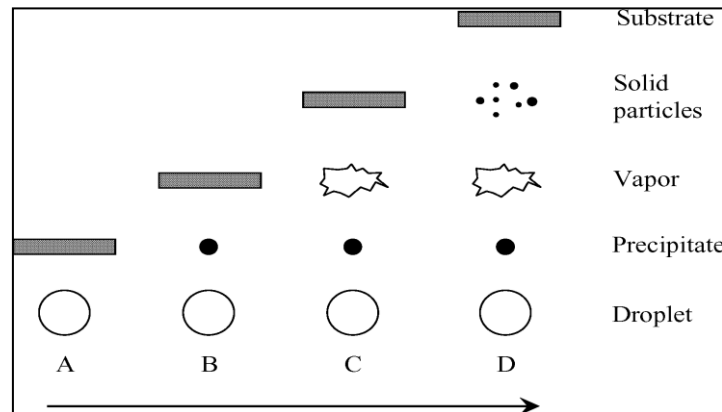


Figure 2.7 – Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt [75]

2.4 Mécanismes de la formation de la couche

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance

2.4.1 Nucléation

Quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur, arrivent à la surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber. Au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres pour former des amas (clusters). Par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation.

2-4-2 Croissance :

La phase de croissance est la suite de la nucléation. Selon les paramètres de dépôt, la croissance de la couche peut être divisée en trois modes

1. Type couche (Frank-van der Merwe) :

Ce mode de croissance couche par couche (2D) (voir la figure 2.8), est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat.

2. Type îlot (Volmer-Weber) :

Ce mode de croissance se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte qu'avec ceux du substrat. De ce fait, les îlots issus de la phase de germination finissent par coalescer pour former des couches continues de colonnes (3D) (voir la figure).

3. Type mixte (Stranski-Krastanov) :

Adsorption de la monocouche et nucléation subséquente sur le dessus de la couche mince appelée stranski strankov mécanisme

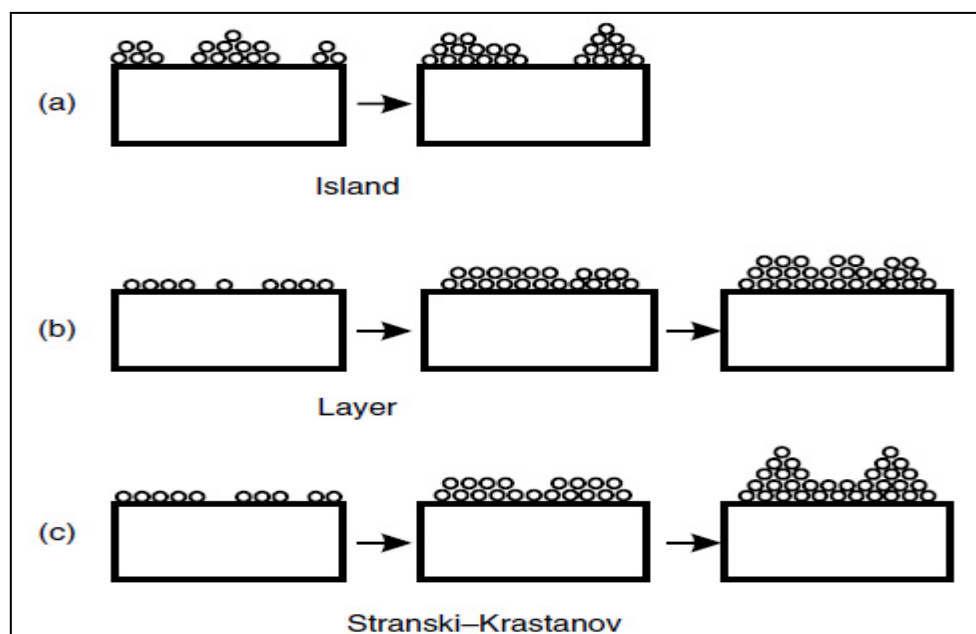


Figure 2.8 : les modes de croissance de couches minces [76]

CHAPITRE 3

ELABORATION DES COUCHES MINCES DE SnO₂ PAR SPRAY PYROLYSE & CARACTERISATION

La première partie de ce chapitre décrira le système de dépôt utilisé, dans ce travail qui est en l'occurrence le spray pyrolyse, pour l'élaboration des couches minces SnO₂. Tandis que dans la seconde partie on abordera les techniques de caractérisation utilisées pour suivre et mesurer les différentes propriétés de ces couches minces élaborées par cette technique.

3.1 Système de dépôt spray pyrolyse

3.1.1 Choix de la technique

Les couches minces de SnO₂ non dopé et dopé sont déposées sur des substrats en verre par la technique spray. Nous avons choisi la technique de dépôt spray pour les raisons suivantes : tout d'abord, elle est disponible au Laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) de l'Université d'El-oued, et pour ses avantages telles que (faible cout, simplicité, sécurité, large choix de précurseurs). [77]

3.1.2 Montage utilisé

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) de l'Université d'El-oued, un banc de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications

3.1.2 Les éléments du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 08cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K
- Un compresseur qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- Le flacon porte solution : Il est formée d'un cylindre ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes.
- Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines de 40µm.
- Un chronomètre ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

3.2 Elaboration des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé Fluor

3.2.1 Choix du précurseur pour l'élaboration des couches minces de SnO₂

Deux précurseurs sont utilisés pour les dépôts d'oxyde d'étain. Les couches minces de SnO₂ peuvent être préparées à partir d'une solution de chlorure d'étain (SnCl₂) ou (SnCl₄) [27], ce dernier est plus cher d'où notre choix était sur le premier.

3.2.2 Choix du dopant des couches minces de SnO₂

Le dopage des couches minces d'oxyde d'étain peut être réalisé avec un grand nombre d'éléments tels que (l'antimoine, l'indium et le fluor...). Le dopant qui a été disponible était le fluor dans le composé (NH₄F, 2H₂O).

3.2.3 Choix du substrat

Les couches de SnO₂ étudiés sont déposées sur un seul type de substrats. Ces substrats sont des lames de verre de surface carrée 7,5x2,5 cm² et d'épaisseur égale à 1mm, ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à d'autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.
- Un indice de réfraction différent a celui de la couche mince élaboré.

3.2.4 Conditions expérimentales des couches minces de SnO_2

Nos échantillons ont été élaborés dans les conditions suivantes :

- la solution utilisée : nous avons utilisé le chlorure d'étain comme source d'étain
- la température de substrat : 480 °C
- le temps de dépôt : 6min, 8min, 10min

3.2.5 Préparation des couches minces de SnO_2

Dans un premier temps, une solution homogène est préparée en dissolvant le chlorure d'étain (SnCl_2) d'une concentration de 0.5 mol/l dans un volume de 50 ml (20 ml d'eau distillée + 25 ml d'éthanol+5 ml de chlorure d'hydrogène (HCl)). La masse de SnCl_2 est calculée par la relation suivante

$$m = n \cdot M \quad (3.1)$$

Avec

$$n = C \cdot V \quad (3.2)$$

Ou m , n , M , C , V sont respectivement la masse de SnCl_2 , sa quantité de matière (mol), sa masse molaire (225.64 g/mol), sa concentration et le volume de solvant. D'après la relation (3.2)

$$n = C \cdot V = 0.5 * 0.05 = 0.025 \text{ mol}$$

Alors

$$m(\text{SnCl}_2) = 0.025 * 225.64 = 5.641 \text{ g}$$

La solution préparée est mise en agitation pendant 30 min. Les substrats de verre sur lesquels les couches minces sont déposée sont préparés selon le protocole suivant :

- Découpage en différentes tailles selon la méthode de caractérisation qui sera utilisée ;

- Lavage avec un détergent ;
- Nettoyage à l'eau distillée ;
- Rinçage dans méthanol pendant 5 min ;
- Séchage a l'aide d'un séchoir.

Dans un deuxième temps, une solution homogène est préparée en dissolvant le SnCl_2 et le fluorure d'ammonium (NH_4F) dans le même volume de solvant et en gardant la même masse et la même concentration de SnCl_2 utilisées dans le cas de SnO_2 non dope. Différentes solutions sont préparées avec différents taux de F (dans la gamme de rapport molaire $X=0, 3, 6, 9, 12$ et 15%). Pour calculer la masse de dopant (NH_4F), il faut déterminer tout d'abord la masse de (F) en utilisant les relations suivantes :

$$X\% = \frac{m_F}{m_{Sn}} \quad (3.3)$$

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = m_F \frac{M_{\text{NH}_4\text{F}}}{M_F} \quad (3.4)$$

Ou m_f , m_{sn} sont la masse de fluor et la masse d'étain, M_f , $M_{\text{NH}_4\text{F}}$ masse molaire de fluor et masse molaire de fluorure d'ammonium, on peut calculer m_{sn} d'après la relation (III.1) avec n_{Sn} et $n_{\text{SnCl}_2} = 0.025 \text{ mol/l}$ et la masse molaire d'étain $M_{sn} = 118,710 \text{ g/mol}$, on le trouve $m_{sn} = 2.96755 \text{ g}$. Dans le cas $X=3\%$

$$. m_F = 0.03 * m_{Sn} = 0.03 * 2.96755 = 0.0890256 \text{ g}.$$

Après la détermination la masse de fluor on utilise la relation (3.4)

Avec $M_F = 19 \text{ g/mol}$, $M_{\text{NH}_4\text{F}} = 37.036 \text{ g/mol}$

Nous obtenons que :

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = 0.0890256 * \frac{37.036}{19} = 0.1735 \text{ g}$$

Pour le reste des concentrations, la détermination de la masse de NH_4F se fait de la même façon que celle utilisée pour 3 % de F. Le tableau suivant récapitule les grandeurs expérimentales

$\text{NH}_4\text{F}(\text{wt}\%)$	3	6	9	12	15
$\text{NH}_4\text{F}(\text{g})$	0.1735	0.347	0.5205	0.649	0.8675

Tableau 3.1 : Masses de NH_4F pour les différentes concentrations de F

L'objectif de ce travail est de trouver la réflectivité maximale de ce matériau dans le domaine Infrarouge, à travers un guide d'onde, en fonction des paramètres cités ci-dessus

3.2.6 Procédure de dépôt des couches minces de SnO_2

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

On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le plaque chauffante est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, on injecte l'un des trous de la porte solution au l'extrémité du bec. Ce dernier a effectué un mouvement oscillant à une vitesse constante pour balayer tout la surface du substrat.

A la fin du dépôt, on laisse les substrats au dessus du port substrat quelques minutes à la même température du dépôt, ensuite on récupère nos échantillons.

3.3 Techniques de caractérisation

3.3.1 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exige pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Pour cela on a choisie les méthodes qui analysent les

propriétés optiques du matériau telles que; les mesures de transmittance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique. Le spectromètre utilisé dans notre étude est de type Shimadzu UV-Visible-NIR infrarouge qui manipule dans le domaine UV-visible proche IR.

3.3.1.1 : La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure-3.1).

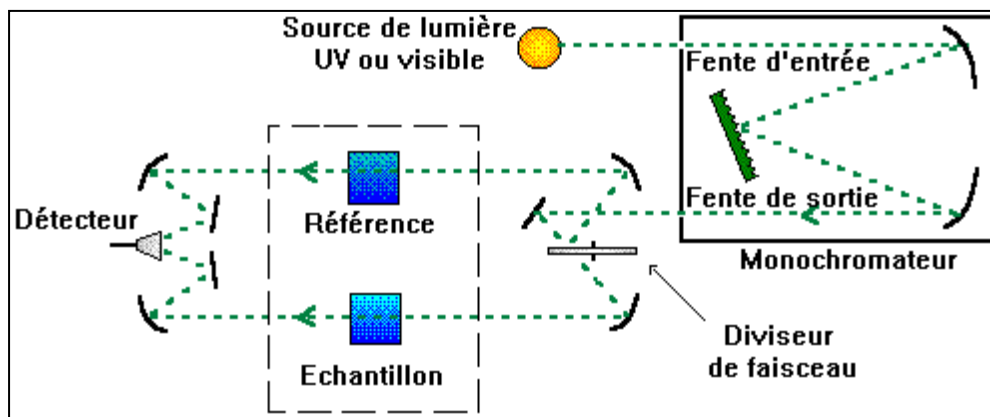


Figure 3.1 : Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceau [78]

Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-2500nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

3.3.1.2 Gap optique

Gap optique ou la largeur de la bande interdite c'est la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le fond de la bande de conduction, on peut l'obtenir à partir des spectres de transmission en utilisant la relation suivante [79]

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = C(hv - E_g) \quad (3.5)$$

Où :

C : une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe ;

E_g : gap optique (eV) ;

hv : énergie d'un photon.

n : constant

L'énergie de bande optique du film peut être déterminée en traçant $(\alpha hv)^2$ par rapport à (hv) et en extrapolant la partie linéaire de cette courbe à l'axe de l'énergie, la dépendance linéaire de $(\alpha hv)^2$ à (hv) indique que les films sont des semi-conducteur du type transition directe. L'énergie des photons au niveau du point où $(\alpha hv)^2$ est nul va être la valeur du gap optique .

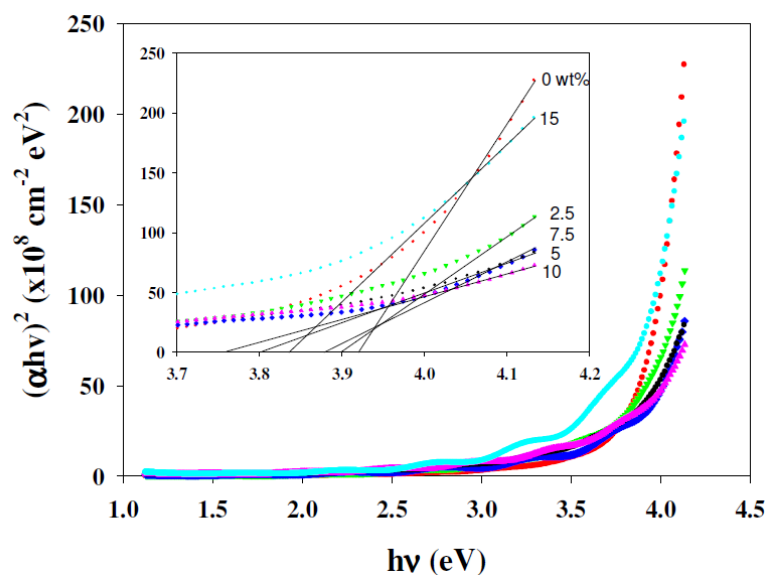


Figure 3.2 : Détermination de l'énergie du gap de SnO₂ déposé aux différentes températures [80].

3.3.1.3 Energie d'Urbach

En général, l'absorption optique, à proximité des bords de la bande, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction à travers l'intervalle de bande d'énergie. Au cours de ce processus de transition, si ces électrons rencontrent le désordre, il provoque la densité de leurs états, il apparaît ce qu'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et bande de conduction d'énergie est nommé comme queue urbach E_u .

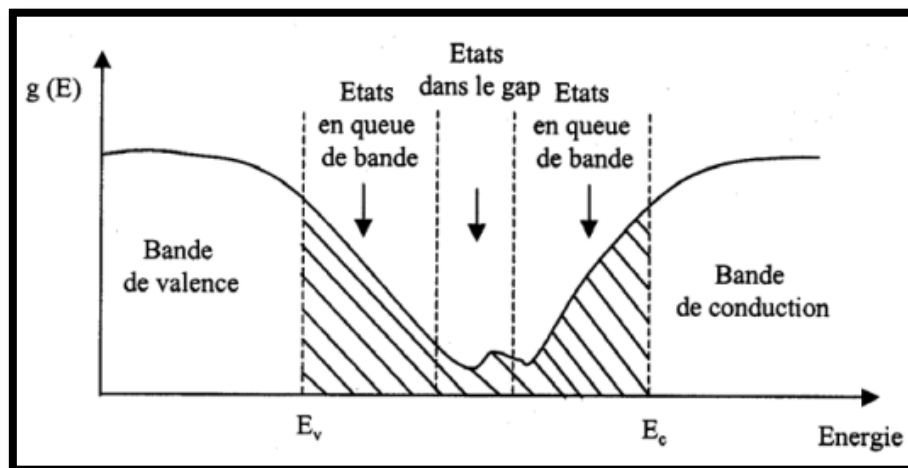


Figure 3-3. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes empiètement des queues dans les bandes [81].

On peut caractériser le désordre de matériau à partir de cette énergie et d'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la formule :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (3.6)$$

L'énergie d'urbach est estimée en traçant $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$ et en ajustant la partie linéaire de la courbe avec une ligne. Le procédé direct de la pente de cette zone linéaire donne la valeur de E_u [52].

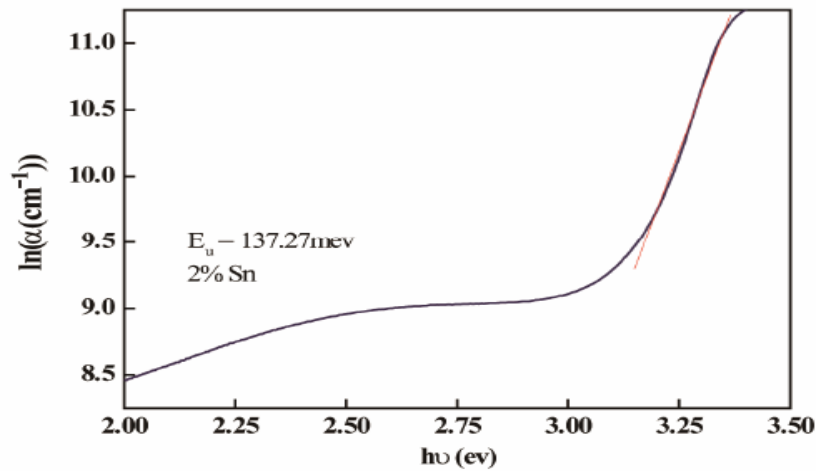


Figure 3-4 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de (ZTO) [82].

3.3.1.4 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction

On peut estimer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences qui a été proposé par Swanepoel [83]. Cette méthode est basée sur l'apparition des ondulations dans les spectres de transmission due à la réflexion multiples entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche transparent tel que celui présenté dans la figure suivante :

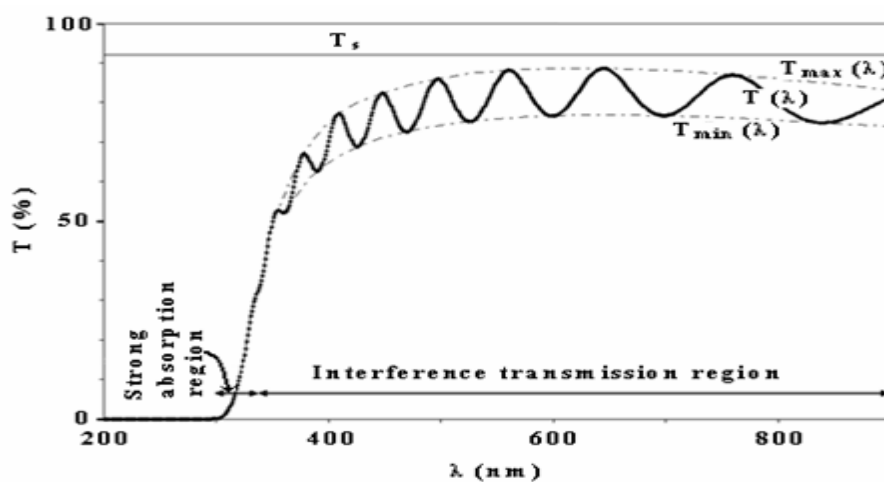


Figure 3.5. Schéma de transmission de la lumière à travers un système film / substrat .[4]

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums ou minimums adjacents de l'enveloppe du spectre correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.7)$$

Où n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{12} = \left[N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

Et N_{12} peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (3.9)$$

Ou S est l'indice de réfraction du substrat ($S_{\text{verre}} = 1,54$) , T_{max} et T_{min} représentent les maxima et les minima de la courbe de transmission

3.3.2 Caractéristiques électriques

3.3.2.1 Méthode des quatre pointes

C'est la méthode la plus couramment utilisée pour la mesure de la résistance dans l'industrie de semi-conducteur à la fois pour les matériaux en vrac et des films minces, cette technique universelle et absolue utilise quatre électrodes alignés et séparées régulièrement pour permettre une mesure de tension presque sans courant, en faisant passer un courant par un source de courant en mode DC à travers les deux électrodes de l'extrémité de la barre de l'échantillon , tandis que la chute de tension est mesurée à travers les deux autres électrodes[56]. Si le produit à mesurer est un film mince d'une épaisseur e sur un substrat isolant et $e \ll a$, la résistivité peut être démontré que :

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln(2)} e = 4.53 \frac{V}{I} e \quad (3.10)$$

La résistance carrée est liée à la résistivité par la relation :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} = 4.53 \frac{V}{I}$$

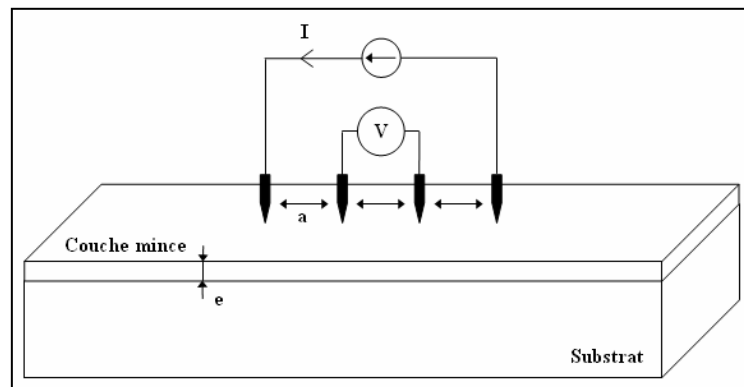


Figure3.6 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [10]

3.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage est un instrument qui permet d'obtenir une image fortement agrandie de la surface d'échantillons épais mais aussi d'en analyser la composition, l'image de l'échantillon est obtenue en déplaçant le faisceau incident sur la surface selon un balayage ligne par ligne et en enregistrant l'intensité des électrons émis [38]. L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topographique de surface et peu sensible à la composition.

Dans le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau, tandis que la détection de l'émission des rayons X par le système d'analyse (EDS) permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon étudié [68]. Les principaux éléments composant un Microscopie Electronique à Balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur

de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la Figure ci -dessous.

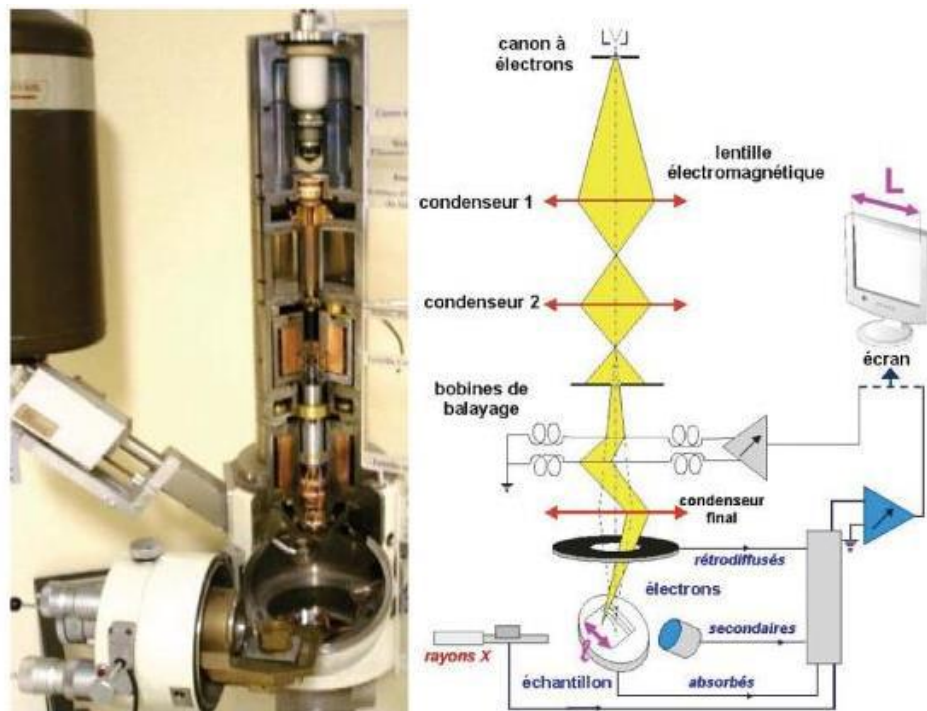


Figure 3.7: Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé, d'après [84].

3.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

une technique d'analyse pour établir la structure des solides cristallins en dirigeant des rayons X d'une longueur d'onde unique à un cristal et d'obtenir un diagramme de diffraction à partir duquel les espaces interatomiques peuvent être déterminées . En 1912, W.L.Bragg a traité la diffraction des rayons X par un cristal de la manière illustrée à la figure 3-8

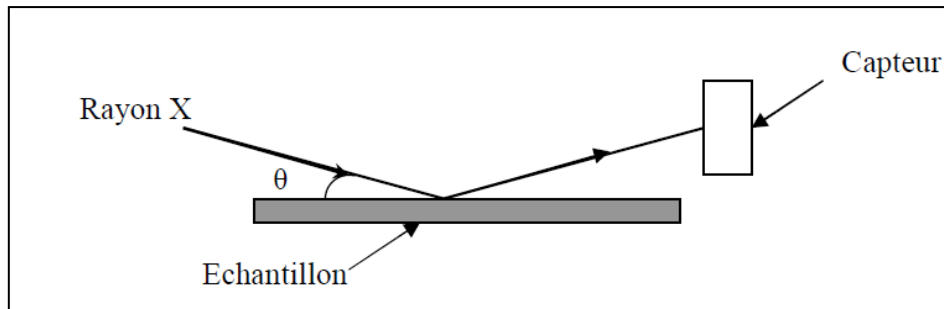


Figure 3-8 : principe de diffraction des rayons X [59]

Tout matériau irradié par un photon des rayons X émet, selon le processus de diffusion un faisceau de longueur d'onde égale à celle du faisceau incident. Si les atomes sont ordonnés selon un réseau périodique, les ondes diffusées interfèrent de manière constructive pour donner lieu à des ondes diffractées dans des directions particulières. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (3.11)$$

Où

n : l'ordre de diffraction.

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire ;

θ : l'angle d'incidence du faisceau ;

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident.

L'outil le plus fréquent utilisé pour cette technique c'est le diffractomètre qui fonctionne de la manière suivante :

Des rayons X d'une longueur d'onde connue sont focalisés sur une surface de l'échantillon. Ils vont interférer avec la matière et, selon la loi de Bragg, diffracter avec des angles de diffraction caractéristiques des distances réticulaires dans la structure cristalline, à la fin de processus on obtient un diagramme de diffraction montrant l'intensité des signaux diffractés en fonction de l'angle 2θ , sous forme des pics (pics de Bragg) incluent des informations sur le matériau étudié. La détermination de la nature d'échantillon se fait, en comparant la position et l'intensité de chaque phase avec des spectres de

phases connues répertoriées dans la base de données. Grâce a la position de pic on peut aussi de mesurer le paramètre de maille cristalline, pendant que sa largeur a mi-hauteur (FWHM) permet de calculer la taille de grain par l'utilisation de la relation de Scherrer

$$D = \frac{0.94\lambda}{\delta\theta_{hkl} \times \cos\theta_{hkl}} \quad (3.12)$$

D : taille moyenne des cristallites (nm).

$\delta\theta_{hkl}$: largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

θ_{hkl} : l'angle de diffraction en degrés (deg).

λ : longueur d'onde du faisceau de RX (nm).

-

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSIONS

4.1 Introduction

Après la déposition des couches minces de dioxyde d'étain (SnO_2) sur des substrats de verre par spray pyrolyse, nous avons étudié dans ce chapitre :

- L'effet de temps de dépôt sur les propriétés optiques et électriques des nos couches SnO_2
- L'effet de dopage sur les propriétés optiques, électrique, morphologique et structurales
- La valeur optimale de la réflectivité des couches SnO_2 dans l'infrarouge en fonction du dopant (le fluor) qui fera l'objectif de notre étude

4.2 L'effet du temps de dépôt sur les propriétés optiques des couches SnO_2

4.2.1 Transmission

La figure (4-1) présente les spectres UV-Visible des transmissions des couches minces de SnO_2 dopées Fluor à 12% en masse, élaborées par spray pyrolyse à différents temps de dépôt.

On voit une bonne gamme de transmittance des couches minces de SnO_2 dopé F12% qui est entre 74-80%, alors que la transmittance diminue légèrement avec l'augmentation du temps de dépôt. Le tableau (4-1) donne les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO_2 dopées Fluor 12%.

Les franges d'interférence observées dans les spectres sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces du film mince de SnO_2 (voir la figure 4-1), ce qui explique clairement l'homogénéité de nos couches et que leurs surfaces sont lisses et uniformes [1].

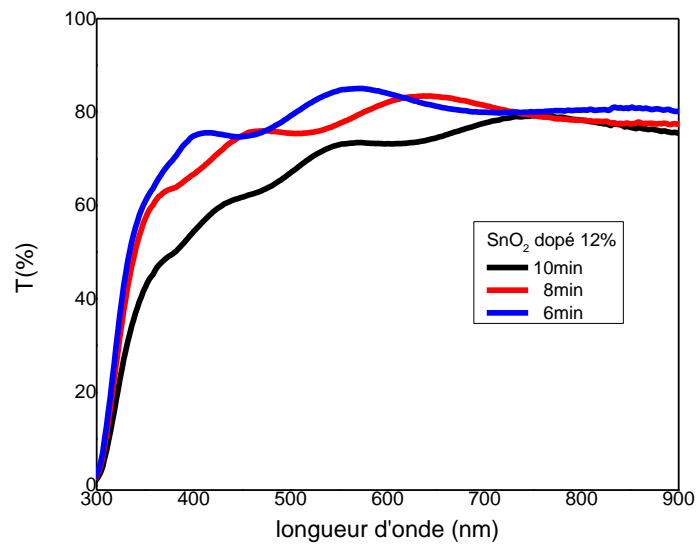


Figure 4.1 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ dopées F12% élaborées par spray pyrolyse à différents temps de dépôt

Temps de dépôt	Transmittance F/Sn 12%
6 min	80 %
8 min	77 %
10 min	74 %

Tableau 4.1 : valeurs obtenues de la transmittance des couches SnO₂ dopé fluor 12%

4.2.2 Gap optique

La largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat de verre et préparées par spray ultrasonique a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure 4.2).

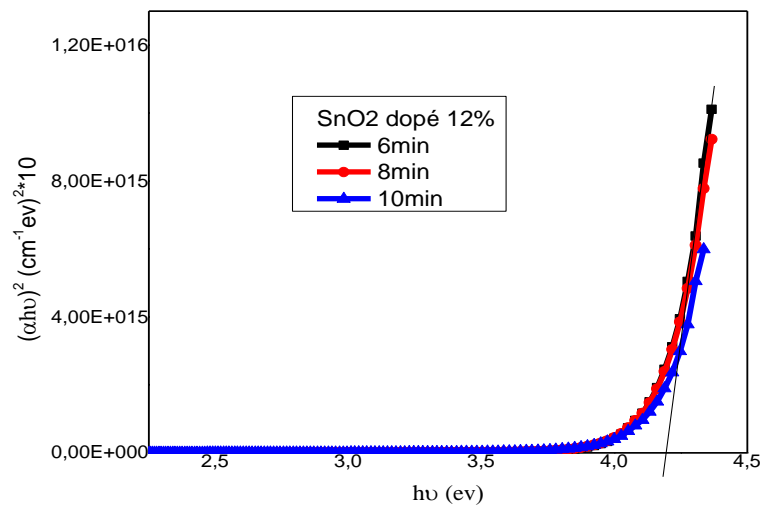


Figure 4-2 : Gap optique de SnO₂ dopé 12% a différents temps de dépôt

Le tableau (4.2) représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenues en fonction du temps de dépôt. Les valeurs du gap optique des couches sont situées entre 4,14 -4,17 eV, ces valeurs sont presque en accord avec certains auteurs [1,52].

Temps de dépôt	SnO ₂ dopé 12%		
	Energie du gap (eV)	Energie d'Urbach (meV)	L'épaisseur (nm)
6min	4,17	247	400
8min	4,16	263	418
10min	4,14	286	516

Tableau 4-2 : valeurs de l'énergie du gap et d'Urbach de SnO₂ dopé 12% à différents temps de dépôt

Sur la figure 4.2, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO₂ pour différents temps de dépôt. Comme il est prévisible, le gap optique décroît avec l'augmentation du temps de dépôt.

4.2.3 Désordre (énergie d'Urbach)

Il est possible de déduire le désordre E_U à partir de la présentation graphique de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ comme on a déjà montré dans le chapitre 3. N. chahmat *et al.* [82] ont interprété l'énergie d'Urbach E_u comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.3.

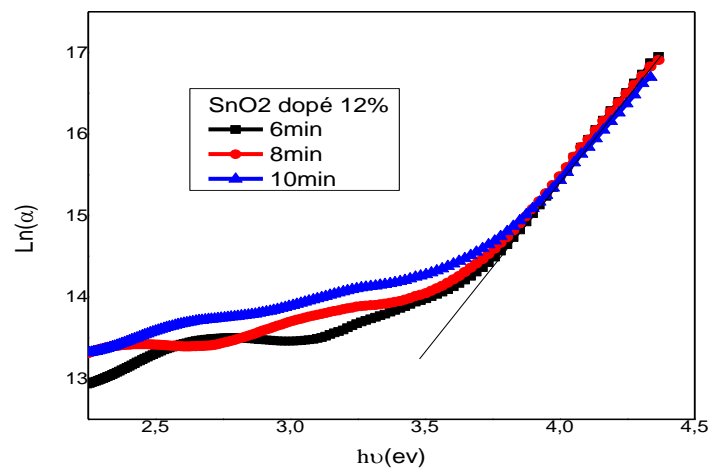


Figure4.3 : énergie d'Urbach de SnO_2 dopé 12% a différent temps de dépôt

La valeur de E_U , qui mesure la largeur de queue de bande caractérisant le désordre déduite à partir de la figure 4.3, est de l'ordre de 247 à 286 meV. Comme on peut le voir dans la figure 4.4 l'énergie d'Urbach des couches minces SnO_2 dopées 12% augmente avec le temps de dépôt, cela conduit à une augmentation du désordre des films.

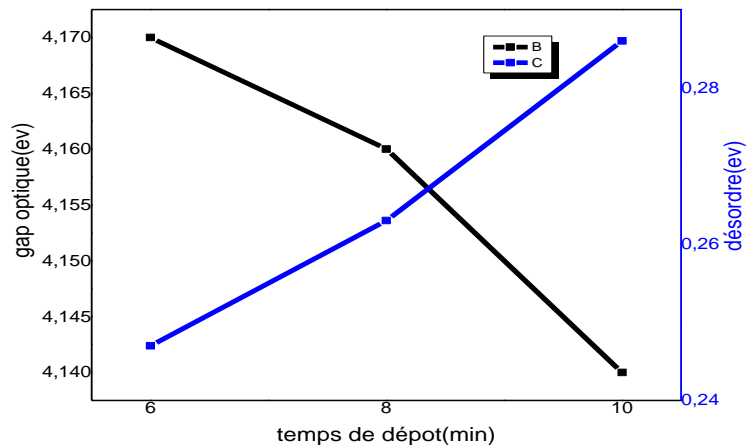


Figure 4-4 : variation de l'énergie du gap optique et l'énergie d'Urbach en fonction du temps de dépôt

4.3 Effet du temps de dépôt sur les propriétés électriques des couches SnO₂

Les mesures de la résistance surfacique (carrée) réalisées sur nos échantillons par la méthode de quatre pointes alignées sont reportées dans le tableau 4.3

Temps de dépôt	Resistance carrée (Ω)
6min	36,3
8min	16,41
10min	13,71

Tableau 4.3 : résistance carrée des couches minces SnO₂ dopées fluor 6% en fonction du temps de dépôt

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la résistance carrée des couches minces SnO₂ dopé 6% sont situées entre 13,71 et 36,3 Ω. Ces valeurs diminuent avec l'augmentation du temps de dépôt, comme il est indiqué sur la figure 4.5.

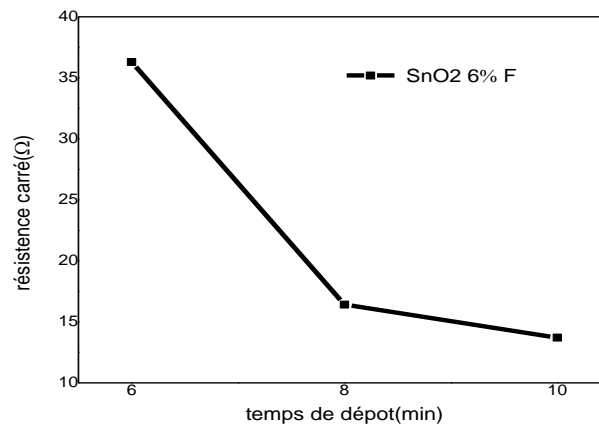


Figure 4.5 : Variation de la résistance carrée en fonction du temps de dépôt des couches SnO₂ dopées F 6%.

4.4 L'effet du dopage fluor sur les propriétés structurales des couches SnO₂

Les structures cristallines de nos couches sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (D8-ADVANCE BRUKER AXS) où la radiation X utilisée est de raie Cu K α 1 ayant une longueur d'onde ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Comme le montre la figure 4.6, les pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 26,6^\circ ; 33,9^\circ ; 37,95^\circ ; 51,75^\circ ; 54,7^\circ ; 61,85^\circ ; 65,95^\circ$ et $78,7^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (321).

Il est intéressant de noter que d'une vue générale, tous les diagrammes de diffraction des rayons X ont les mêmes allures que celui de l'échantillon SnO₂ non dopé. Ces pics trouvés, soient pour les couches de SnO₂ non dopées ou dopées, sont en bon accord avec les données du fichier JCPDS références (N^o, 41-1445) qui confirmera la structure tétragonal-cassitérite (rutile) de nos dépôts.

A la concentration 0wt.% en fluor c.-à-d. l'échantillon non dopé, le diagramme de la figure (4.6) montre que plusieurs pics sont présents avec une orientation préférentielle selon (211), (101) et des pics minoritaires selon (110), (200), (220), (310) et (301) reflétant la poly-cristallinité de la structure des couches non dopées. Cette poly-cristallinité peut être due à l'utilisation de l'eau avec le solvant [27]. Alors que ceux des dépôts d'oxydes d'étain dopé à différents

concentrations de fluor, présentent des orientations préférentielles : à la concentration de 3%, le diagramme possède le même aspect que la concentration 0% sauf que l'apparition du pic (200), avec une légère diminution de l'intensité du pic (101). On constate pour la concentration 9% deux pics majoritaires (200) et (211) moins intenses que ceux 0% et 3%, et des pics minoritaires pour les autres. Tout en notant que les pics (220),(310),(301),(321) sont sensiblement indépendants du dopage. Pour la concentration 12 % on note une orientation préférentielle selon (211). Les autres pics (200),(101) et (110) figurent également. Ce dernier pic n'apparaît que dans ce cas seulement. Dans le cas fortement dopé c.-à-d a 15% le diagramme indique une forte intensité du pic (200) et faible pour les autres.

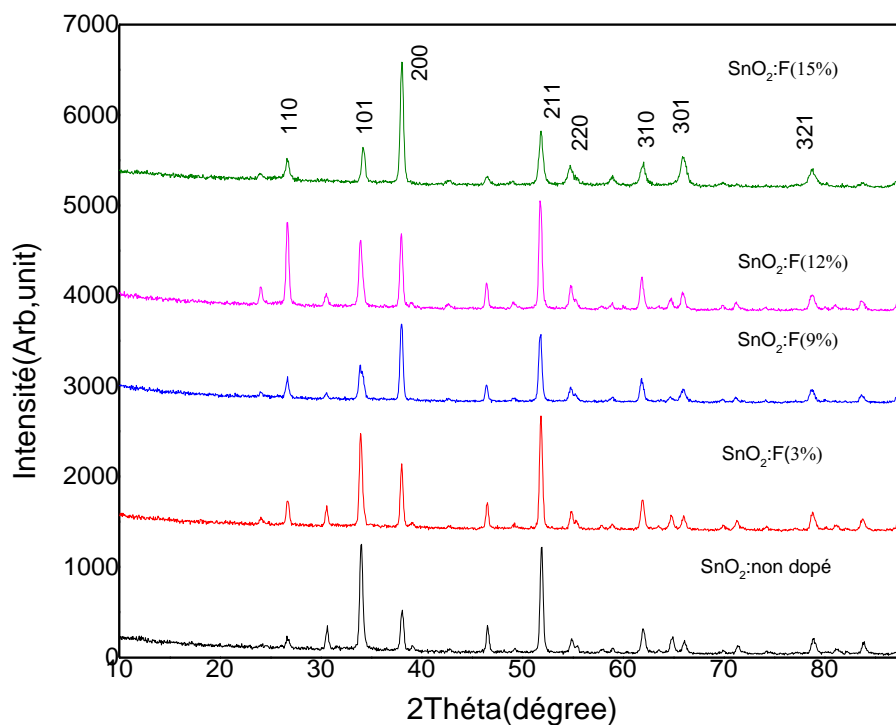


Figure 4-6 : Diagramme de diffraction x des couches minces de SnO₂ en fonction de la concentration de fluor

4.4.1 Le coefficient de texturisation $TC(hkl)$

Le coefficient de texture défini par Barrette et Massalski représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficients de texture $TC(hkl)$ ont été calculés à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4.1)$$

Avec :

$I(hkl)$, est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl) .

$I_0(hkl)$, est l'intensité standard du plan (hkl) pris à partir des données JCPDS carte.

N , est le nombre de réflexion.

n est le nombre des pics de diffraction.

Toutes les valeurs de $TC(hkl)$ des couches minces pour les plans diffractés en fonction de l'augmentation de la concentration du fluor sont représentées sur la Figure.4.7 et récapitulées dans le tableau 4.4

F % en masse	$TC(hkl)$							
	(101)	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)	(301)	(321)
0	0.12	0,91	1,37	1,18	0,8	1,59	0,74	1,27
3	0.17	0,69	1,73	1,07	0,83	1,58	0,66	1,24
9	0.18	0,34	2,4	0,79	0,81	1,55	0,72	1,09
12	0.44	0,47	1,84	0,95	0,93	1,6	0,74	0,99
15	0.15	0,27	2,84	0,48	0,85	1,1	1,14	1,15

Tableau 4.4: Les coefficients de texturations du SnO₂:F

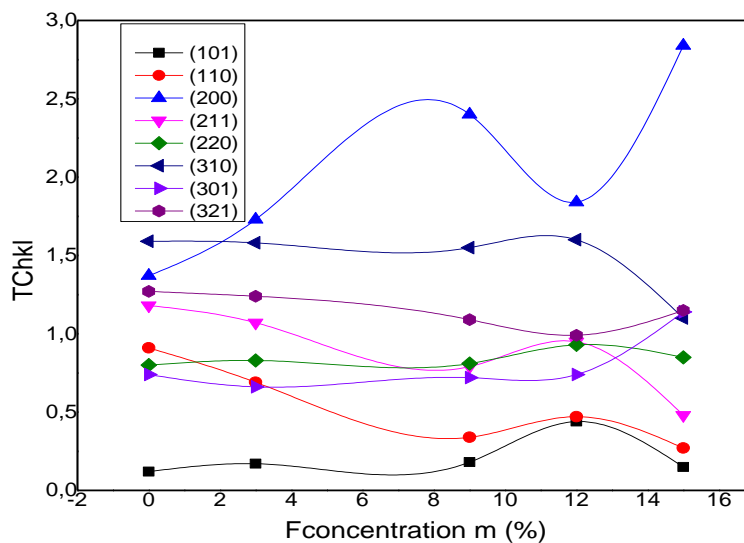


Figure 4.7 : Coefficient de texturation en fonction du dopage en fluor

L'intensité des pics est inférieure à l'unité ce qui confirme la nature polycristalline des couches minces SnO₂:F. Cependant, les concentrations de dopage en masse du F/Sn de 9% et 15% présentent une orientation préférentielle selon le plan (200).

4.4.2 Taille cristallite

La taille cristallite a été calculée à partir des données XRD en utilisant la formule de Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Où D représente la taille cristallite, λ la longueur d'onde des rayons X,

θ : l'angle de Bragg et β la largeur à mi-hauteur de pic (*FWHM*).

La taille moyenne de cristallites est déduite de la largeur à mi-hauteur de pic (*FWHM*) de (200). Les variations de taille cristallite en fonction de la concentration de dopage de fluor sont représentées dans la figure 4.8 et récapitulées dans le tableau 4.5. Nous remarquons que toutes les couches ont une taille de grain du même ordre de grandeur mais le minimum de taille cristallite est atteint pour le dépôt obtenu à 15% avec une valeur de 22,43 nm.

F/Sn %	Taille cristallite (nm)
0	22,93
3	25,77
9	24,42
12	24,69
15	22,34

Tableau 4.5: Evolution de la taille de grains de SnO₂ avec la concentration de l'élément dopant.

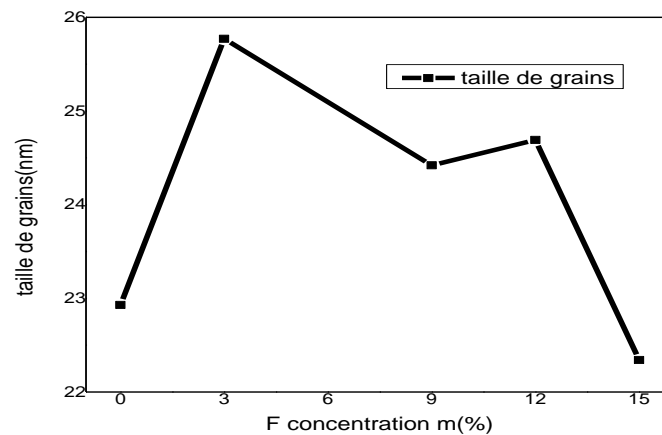


Figure 4.8: Variation de la taille de grain en fonction du taux de dopage

4.4.3 Les paramètres de mailles

Les constantes de réseau tétragonal (a) et (c) des films minces préparés pour différentes concentrations de dopage au fluor sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

Où d est la distance inter réticulaire, (h k l) sont les indices de Miller, 'a' et 'c' sont les constante de réseau pour la structure. Les valeurs **a** et **c** sont calculées et les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 4.6

	SnO ₂ standard	SnO ₂ dopé0%	SnO ₂ dopé3%	SnO ₂ dopé9%	SnO ₂ dopé12%	SnO ₂ dopé15%
a(Å)	4,737	4,721	4,727	4,707	4,731	4,725
c(Å)	3,185	3,17	3,176	3,196	3,175	3,146

Tableau 4.6 : Paramètres de maille du SnO₂ pur et dopé

Les paramètres de maille obtenus de nos couches SnO₂ dopé et non dopé sont en bon accord à celles du fichier standard (JCPDS a=b=4,737Å et c=3,185 Å).

Aucune modification notable n'a été observée dans les paramètres de maille avec l'augmentation de concentration de dopage en fluor comme le montre le tableau 4.6. Cela peut être dû au rayon ionique du fluor F⁻¹(R F⁻¹=1,33 Å) qui est comparable au rayon ionique de O⁻²(R O⁻²= 1,40 Å).

On constate une relation proportionnelle entre les paramètres de maille et la taille de grains en fonction du taux de dopage (voir la figure 4.9)

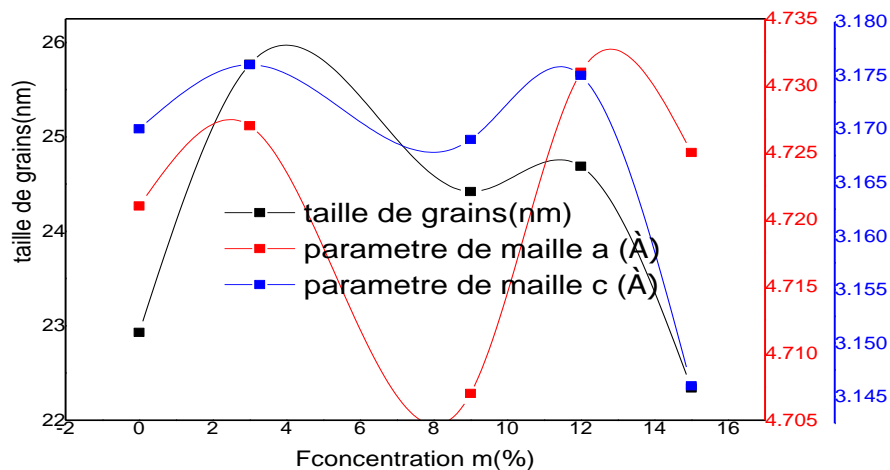


Figure 4.9 : Variation de la taille de grain et des paramètres de maille en fonction de la concentration de fluor.

De plus par une focalisation sur les pics (200) nous observons que ces derniers présentent un décalage vers les faibles valeurs de θ , à l'intervalle de

dopage de (3-12%) , par rapport à la position du même pic de SnO₂ non dopé à l'angle $2\theta = 38^\circ$ respectivement, comme les présente la figure 4.10. Ces décalages donnent une indication directe sur l'incorporation de l'atome de fluor dans la position de l'oxygène dans les matrices de SnO₂. Ce décalage indique une augmentation de la distance réticulaire (d_{hkl}) ce qui entraîne une variation significative des paramètres de maille a et c.

Mais on constate que ce shift fait le retour à la position initiale de SnO₂ non dopé à la concentration de dopage de 15%. Ce résultat implique que certains atomes de fluor, dans les cas des concentrations inférieures pratiquement à 15wt%, occupant la position de O aux sites SnO₂, commencent à rater leurs rôles dans la substitution, alors la distance réticulaire d_{hkl} de SnO₂ dopé, diminue pour atteindre, de nouveau, la valeur de celle de SnO₂ non dopé.

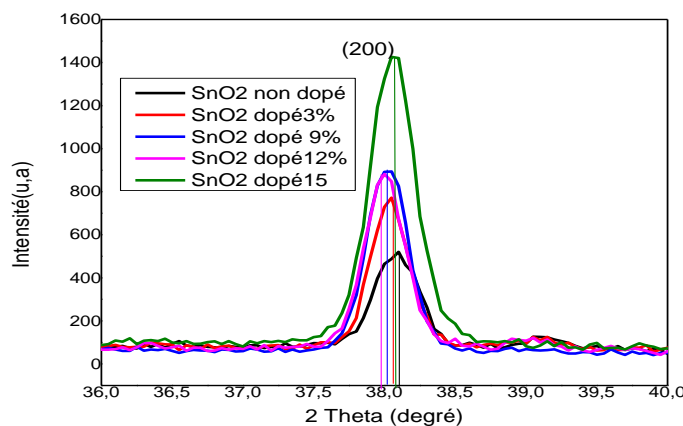


Figure.4 10 : Une observation focalisée sur les pics (200)

4.4.4 Le taux de détorsion

La déformation inadaptée est l'un des facteurs les plus importants affectant négativement les propriétés structurales, qui résulte de la désadaptation géométrique aux frontières inter-phases entre les réseaux cristallins des films et du substrat. Les valeurs de la détorsion (ε) des films minces de SnO₂ pour le pic (200) sont calculées à partir de la formule suivante

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (4.4)$$

La mesure montre que toutes les valeurs de détorsion de nos films oscillent entre $1,4 \times 10^{-3}$ et $1,55 \times 10^{-3}$, les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 4.7.

4.4.5 La densité de dislocations

La densité de dislocations (δ) est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume (lignes / m²). Pour le pic (200), la densité de dislocations (δ) de nos films SnO₂ non dopé et dopé fluor est estimée à partir de l'équation suivante

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Comme il est indiqué au tableau 4.7, la densité de dislocation présente un maximum pour la concentration 15% et un minimum à la concentration 3%.

F/Sn %	Contrainte (ϵ) x 10 ⁻³	δ (ligne/m ²) x 10 ¹⁵
0	1,51	1,9
3	1,34	1,5
9	1,42	1,67
12	1,40	1,64
15	1,55	2

Tableau 4.7 : Valeurs de la contrainte et de la densité de dislocations en fonction du taux de dopage de fluor

La figure 4.11 montre les variations de la taille des grains, la densité de dislocation et les contraintes en fonction de la concentration de dopage.

On note que la taille de grains varie en sens inverse avec la contrainte et la densité de dislocations.

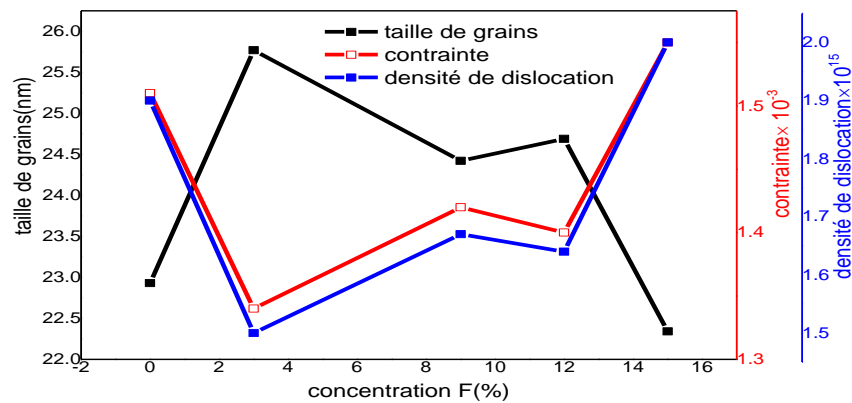


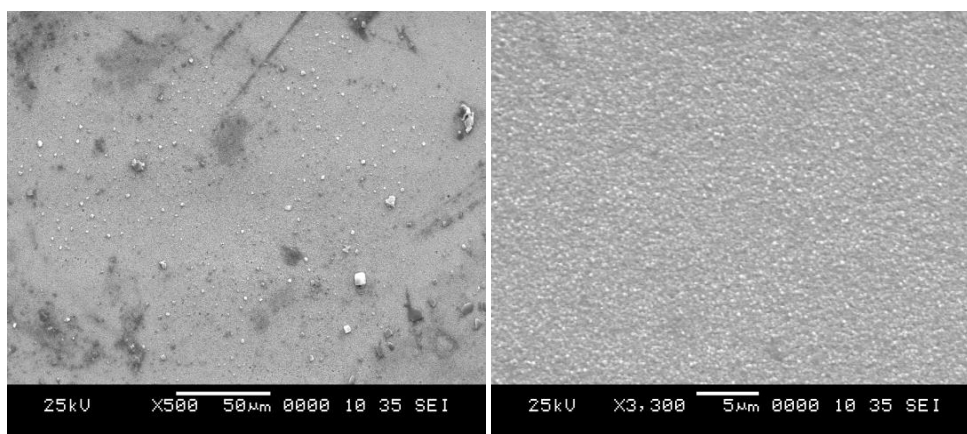
Figure 4.11 : Variations de la contrainte et de la densité de dislocations en fonction du taux de dopage de fluor

4.5 Propriétés morphologiques

La morphologie de nos couches de SnO_2 et $\text{SnO}_2:\text{F}$ déposées sur des substrats en verre à 480°C a été observée par le microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL/EO –JSM-6063LV. La figure 4.12 représente les images (MEB) de nos couches.

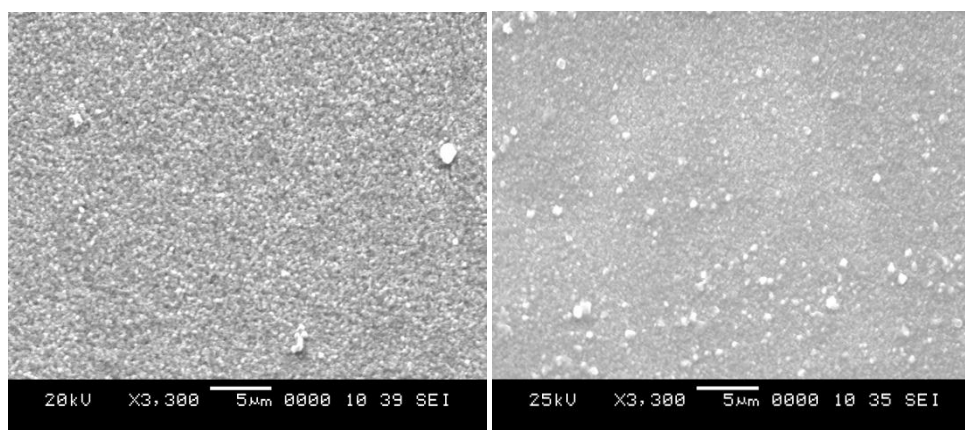
On observe que nos couches sont homogènes et contiennent des petites grains uniformes distribués périodiquement et recouvrant toute la surface du substrat. Ce qui nous explique l'avantage de la technique spray pyrolyse. La figure 4.13 représente les spectres de la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) de la couche mince SnO_2 dopée fluor en 12%.

On remarque que (EDS) n'a détecté aucune phase pour les atomes de fluor, à cause de leur très faible quantité.



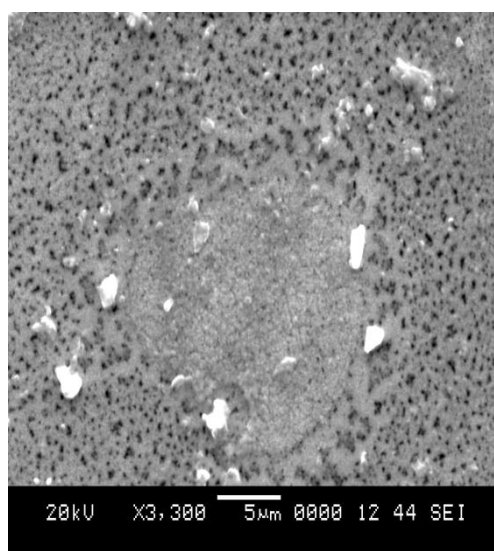
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figure 4.12: Morphologies des couches SnO₂: a- non dopée; b-dopée 3%;
c- dopée 9% ; d-dopée 12% ; e-dopée 15%

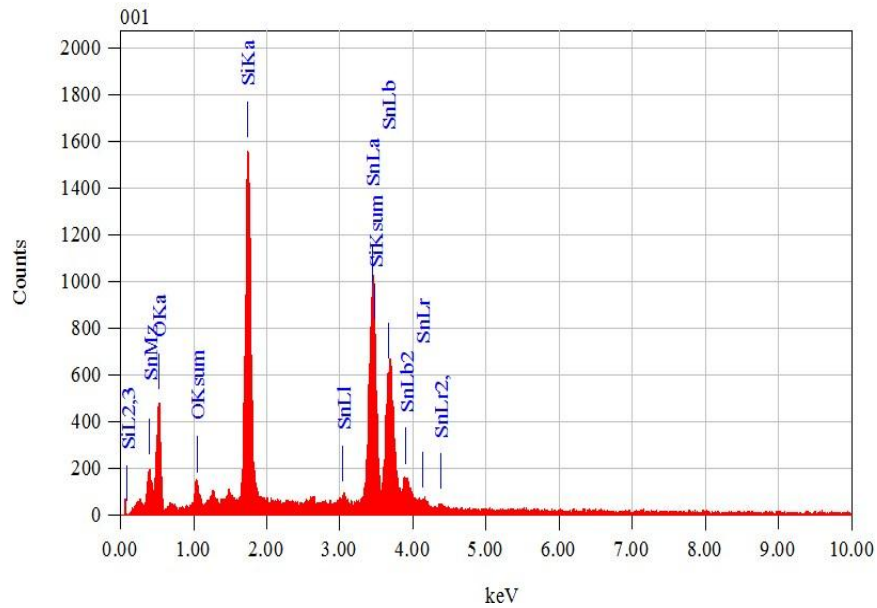


Figure 4-13 : Spectres (EDS) de la couche mince SnO₂ dopée en 12% F

4.6 Propriétés électriques

La caractérisation électrique des couches minces de SnO₂: F se fait par la méthode à quatre pointes. Le principe de la méthode est simple : Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes (voir chapitre 3). Les mesures ont été réalisées, on a imposé une intensité et nous avons pris la valeur du potentiel qui apparaît entre les deux pointes internes. Les échantillons ont été soumis à l'obscurité, dans une cage de Farady pour éviter l'effet de la lumière et les perturbations des champs extérieurs sur la résistance carrée ($R_{\square} = R_{sh}$) de l'échantillon.

L'échantillon qui a été mesuré a une dimension de 1cm², l'espace entre les pointes de l'appareil est de 1mm. Nous avons calculé la valeur de la résistance carrée R_{\square} comme étant le rapport de tension par l'intensité multiplié par un terme correctif 4,532. L'évolution de la résistance carrée est représentée sur la figure 4.14 et les valeurs sont récapitulées dans le tableau 4.8. Nous remarquons que la plus grande résistance carrée est obtenue pour les couches SnO₂ non dopé avec $R_{sh} = 275 \Omega$, alors que la valeur minimale trouvée est de $R_{sh} = 13,71 \Omega$ pour les couche dopées en 6% de F en masse.

Echantillon	La résistivité carrée (Ω)
SnO ₂ non dopé	257
SnO ₂ dopé 3%	26
SnO ₂ dopé 6%	13,71
SnO ₂ dopé 9%	15,83
SnO ₂ dopé 12%	23,62
SnO ₂ dopé 15 %	98,52

Tableau 4.8 : Valeurs de la résistance carrée des couches SnO₂ en fonction du taux de dopage

Sur la figure 4.14, on observe que la résistance carrée diminue avec le taux de dopage pour les concentrations inférieures à 6%, et après cette concentration la résistance augmente avec l'augmentation du dopage fluor.

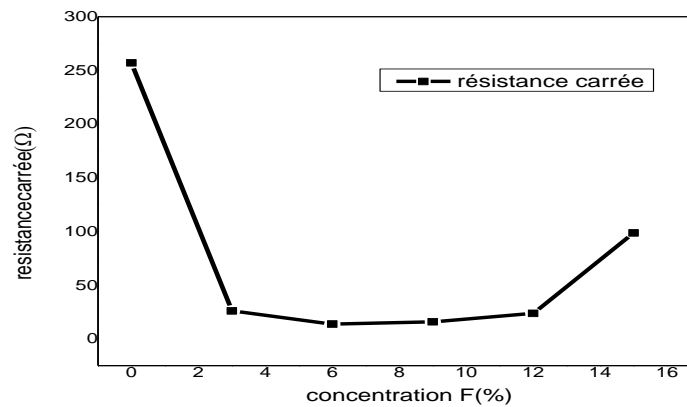


Figure 4.14 : Variation de la résistance carrée des couches SnO₂ en fonction du taux de dopage

4.7 Propriétés optiques

4.7.1 Spectres de transmission optique

Les spectres de transmission optique des couches minces SnO_2 : F ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS- NIR (Shimadzu, modèle 3100).

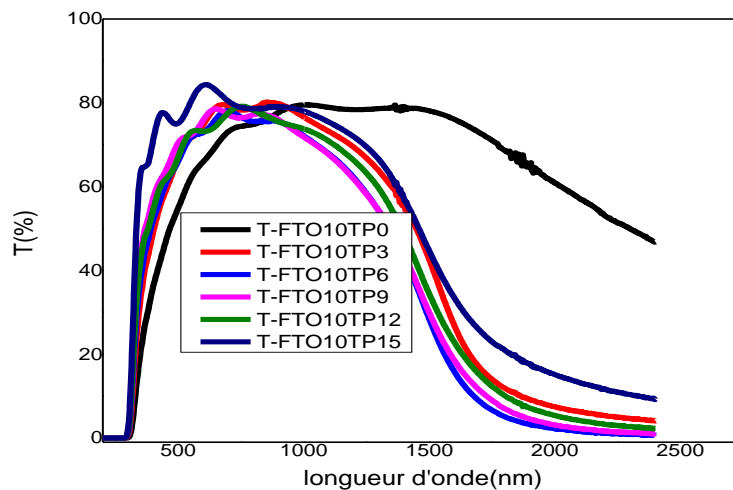


Figure 4.15 : Transmittances optiques des couches SnO_2 dopées F (0-15%)

La figure 4.15 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 non dopé et dopé F en fonction de la longueur d'onde. On observe que la transparence moyenne dans le domaine visible est d'environ 75%. Toutes les couches présentent des oscillations significatives dans le domaine visible, ces oscillations, qui sont liées au phénomène d'interférence sont générées par l'épaisseur des couches.

Dans le domaine proche IR entre (1200-2400 nm) les spectres de transmittances diminuent en fonction de la longueur d'onde due à l'existence des porteurs de charge libres qui peuvent former un plasma.

Une forte absorption se manifeste dans la région des longueurs d'ondes inférieure à 380 nm est due à l'absorption fondamentale du matériau (bande de valence-bande de conduction).

Sur la figure 4.16, nous avons tracé les valeurs de la transmission moyenne en fonction du dopage, cette figure nous renseigne sur la transparence de nos films.

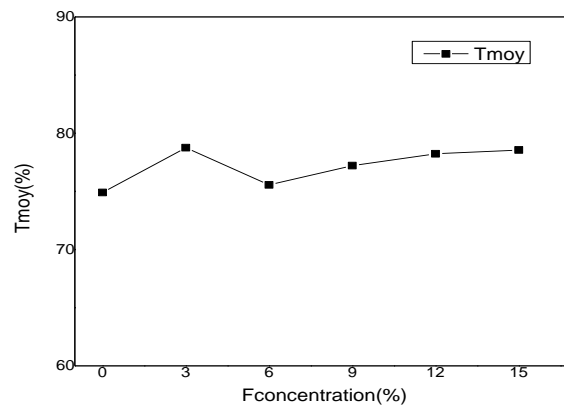


Figure 4.16: Spectres de transmission moyenne des dépôts en fonction du taux de dopage

4.7.2 Gap optique des couches SnO₂:F

La largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées fluor a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par l'utilisation de la relation ((3.8 du CH 3) donnée ci-dessous par la relation de Tauc :

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g).$$

Où A est une constante et α , hv et E_g sont respectivement l'absorbance l'énergie des photons incidents et l'énergie de gap.

La Figure. 4.17 donne une illustration de la détermination de E_g des couches minces du SnO₂ en fonction du taux de dopage. La détermination du gap optique des films est déduite par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des (hv).

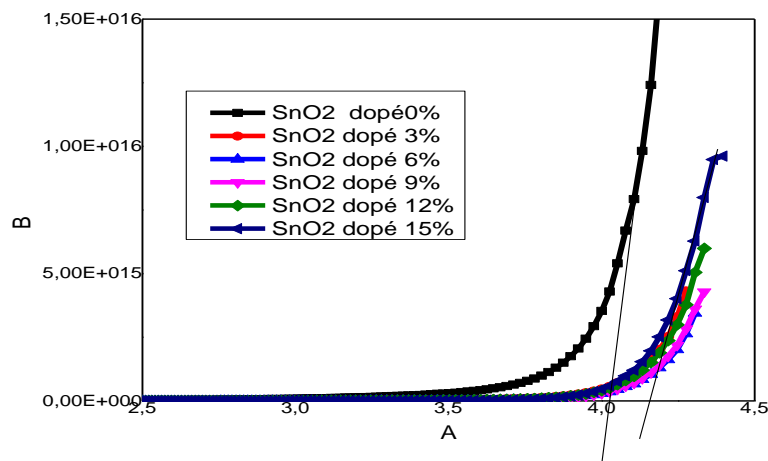


Figure 4.17: Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO₂ élaborées par spray pyrolyse à différentes dopage en Fluor

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 15% en masse sont récapitulées dans le tableau 4.9 suivant

Echantillon	Energie du gap
SnO ₂ non dopé	4,00
SnO ₂ dopé 3%	4,13
SnO ₂ dopé 6%	4,16
SnO ₂ dopé 9%	4,15
SnO ₂ dopé 12%	4,14
SnO ₂ dopé 15%	4,12

Tableau 4.9 : valeurs de gaps optiques calculés pour les films SnO₂:F

Le tableau 4.9 montre que l'ajout du dopant a tendance d'augmenter le gap dans l'intervalle 0-6wt. %. Cette augmentation du gap traduit l'effet B-M. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issues à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie des couches de SnO₂ situées juste au-dessus de la bande de conduction provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie

entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. Après le taux de dopage 6% le gap se réduit suivant l'effet Roth.

Sur la figure 4.18, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO₂ dopés pour différents taux de dopage.

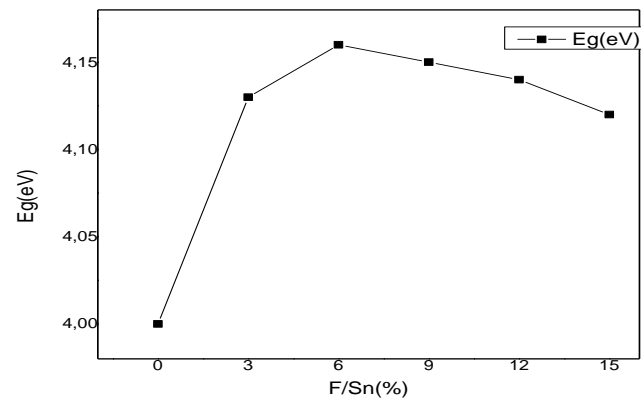


Figure 4.18 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage des couches minces SnO₂ dopées fluor

Les valeurs du gap optique de nos couches sont comparables avec celles données dans la littérature [52].

Technique dépôt	spray ultrasonique [52]	Nos résultats
E _g (eV)	4,33-4,37	4 - 4,16

Tableau 4.10 : comparaison du gap optique de dioxyde d'étain élaboré par différentes méthodes de croissance

4.7.3 L'énergie d'Urbach

Il est bien connu que les semi-conducteurs renferment différents types de défauts conduisant à un désordre dans leurs structures. Dans ce cas, les bords de bande du réseau cristallin délimité par la bande de valence E_V et la bande de conduction E_C peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues des bandes (aux frontières des bandes de valence et de conduction). On suppose

que dans la gamme d'énergie des photons faibles, la dépendance spectrale du bord d'absorption suit la règle empirique d'Urbach donnée par :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4.5)$$

Où α_0 est constante et E_u est largeur d'Urbach qui fait référence à la largeur du bord d'absorption exponentielle. La queue exponentielle apparaît parce que les matériaux désordonnés et amorphes produisent des états localisés étendus dans l'écart de bande. Pour obtenir la largeur de la queue d'Urbach pour les films minces SnO₂: F, un diagramme de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du photon est représenté sur la figure 4.15. Un ajustement linéaire a été établi dans les portions linéaires des courbes et les résultats sont présentés dans le tableau 4.11.

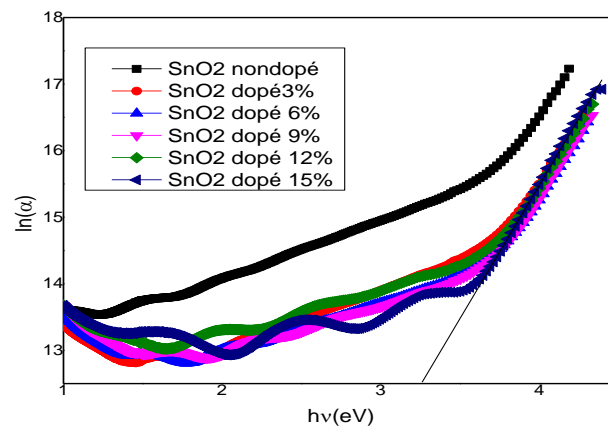


Figure 4.19 : L'énergie d'urbach des couches mince SnO₂ : F

Echantillon	Energie d'Urbach (meV)
SnO ₂ non dopé	317
SnO ₂ dopé 3%	287
SnO ₂ dopé 6%	284
SnO ₂ dopé 9%	281
SnO ₂ dopé 12%	279
SnO ₂ dopé 15%	247

Tableau 4-11 : Valeurs de l'énergie d'urbach des couches mince SnO₂ : F

La valeur de l'énergie d'Urbach de nos films varie entre 247 et 317 meV dans la gamme de dopage de (0-15%), les couches minces de SnO₂ non dopé possèdent la valeur maximale de cette énergie

La figure 4.20 représente l'évolution de l'énergie d'Urbach des couches minces SnO₂ : F

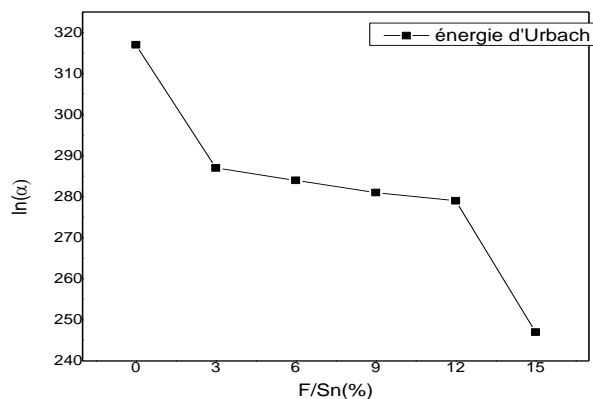


Figure 4.20: L'évolution de l'énergie d'Urbach des couches minces SnO₂ : F

D'après la figure (4.20), il est perceptible que l'énergie d'Urbach diminue avec l'augmentation de dopage, donc le désordre de nos couches diminue.

Les valeurs de l'énergie d'Urbach de nos films minces SnO₂ : F sont en bon accord à celles trouvées par F.Attay et al [87].

4.7.4 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur

A partir des spectres de transmittance de la figure 4.15 et l'application de la relations (3.7 et 3.8), On a obtenu les épaisseurs des nos couches et leurs valeurs d'indice de réfraction.

Les valeurs de l'indice de réfraction des couches obtenues sont approximées à 1,93 sur tout le domaine de longueur d'onde (de 400nm à 800nm), nous constatons que l'indice de réfraction des couches n'est pas affecté par l'augmentation de dopage en fluor.

Il est intéressant de noter que cette valeur de l'indice de réfraction ($n = 1,93$) est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [1]

Les résultats obtenus pour les valeurs de l'épaisseur de nos films SnO₂ sont récapitulés dans le tableau 4.12.

Echantillon	Epaisseur (nm)
SnO ₂ non dopé	303
SnO ₂ dopé 3%	600
SnO ₂ dopé 6%	676
SnO ₂ dopé 9%	610
SnO ₂ dopé 12%	516
SnO ₂ dopé 15%	413

Tableau 4.12 : Valeurs de l'épaisseur des couches SnO₂ en fonction du taux de dopage

Toutes les couches ont une épaisseur du même ordre de grandeur mais le minimum de l'épaisseur est atteint pour le dépôt obtenu à l'état non dopé avec une valeur de 303 nm. La figure 4.21 représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du taux de dopage.

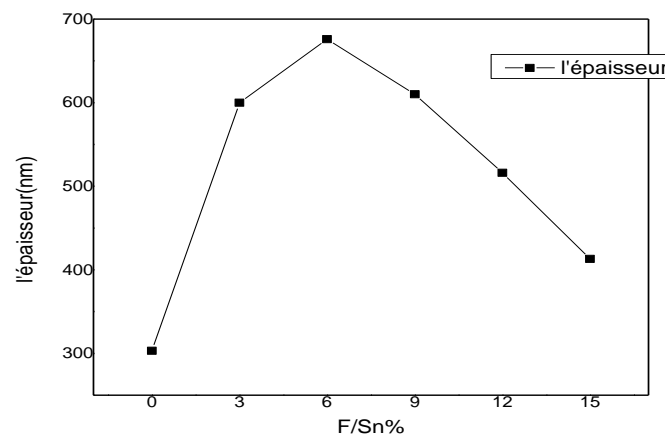


Figure 4.21 : L'évolution de l'épaisseur des couches minces SnO₂ : F

Pour les concentrations inférieures à la concentration 6% de dopage, la figure montre que l'épaisseur des couches SnO₂ augmente avec l'augmentation de dopage de fluor, puis elle diminue avec le taux de dopage après cette concentration.

4.7.5 La figure de mérite

La figure de mérite est un paramètre important pour l'évaluation des films minces de TCO destinés aux cellules solaires qui est défini par l'équation de Haacke :

$$\varphi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \quad (4.6)$$

Où T est la transmittance à (800 nm) et R_{sh} la résistance carrée de la couche mince. Le tableau 4.13 résume l'essentiel des données importantes, *i.e.* la résistance surfacique (traduisant les propriétés électriques), la transmission moyenne (caractérisant les propriétés optiques) pour finir par la figure de mérite.

[F] / [Sn] (%)	R_{\square} (Ω/\square)	Tmoy (%)	Figure de mérite Φ_M (Ω^{-1})
0	257	74,9	$1,71 \times 10^{-4}$
3	26	78,75	$3,57 \times 10^{-3}$
6	13,71	75,55	$6,18 \times 10^{-3}$
9	15,83	77,22	$4,73 \times 10^{-3}$
12	23,62	78,23	$3,37 \times 10^{-3}$
15	98,52	78,55	$1,14 \times 10^{-3}$

Tableau 4.13 : Valeurs de l'épaisseur des couches SnO₂ en fonction du taux de dopage

Au vu des résultats présentés dans le tableau 4.13, l'échantillon SnO₂ :F 6% s'avère être le meilleur candidat obtenu. Il possède une $R_{sh} = 13 \Omega/\square$ avec une transparence supérieure à 75 % dans le domaine du visible (400-800 nm) donnant une figure de mérite supérieure à $6 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$

La figure 4.22 illustre l'évolution de la figure de mérite en fonction de la concentration de dopage en fluor.

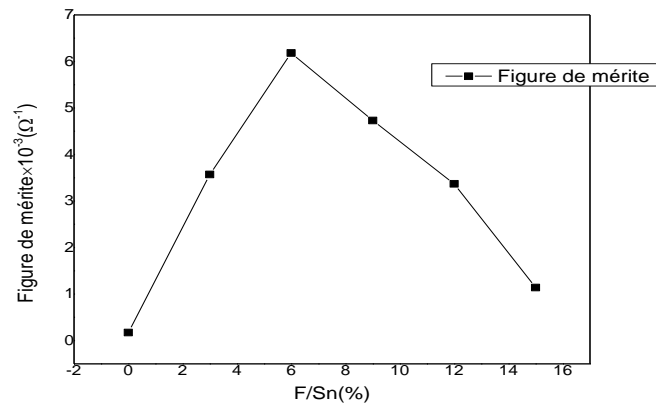


Figure 4.22 : la variation de la figure de mérite en fonction du taux dopage de fluor

On observe que pour un taux inférieur à 6%, la figure de mérite augmente et pour un taux supérieur à 6% elle diminue.

Le tableau 4.14 compare les valeurs de figure de mérite de nos films avec d'autres travaux portant sur le dépôt de SnO₂:F par pyrolyse de spray. Nos échantillons n'ont pas les plus basses résistivités mais avec une grande transparence, l'ordre de grandeur de 10⁻³ de Φ_{TC} est parmi les plus élevés. Les travaux de Moholkar *et al.*[45] et Elangovan *et al.*[74] présentent les meilleures figures de mérite. Cependant, notre technique de dépôt de Spray permettant le dépôt de couches de SnO₂:F reste compétitif.

R _{sh} (Ω/□)	Figure de mérite Φ_{TC} (Ω ⁻¹)	référence
1,75	5,67 × 10 ⁻²	[74]
3,42	6,18 × 10 ⁻²	[45]
205,2	1,44 × 10 ⁻⁵	[89]
13,71	6,18 × 10 ⁻³	Nos travaux

Tableau 4.14: Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de SnO₂:F déposés par pyrolyse de Spray

4.8 L'effet de dopage sur la réflectivité des couches SnO₂: F dans le domaine proche infrarouge

Les spectres de réflectance des couches minces de SnO₂: F déposées par spray pyrolyse, avec diverses concentrations de fluor sont montrés sur la figure (4.23)

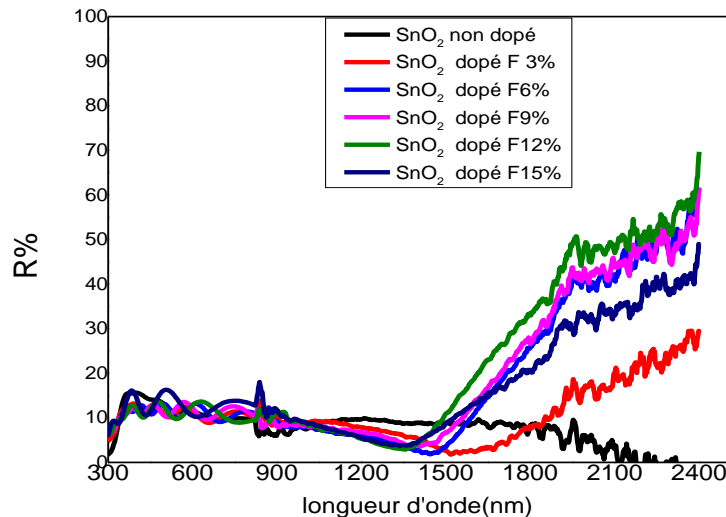


Figure 4.23 : Spectres de réflexion des couches SnO₂: F

Les mesures des spectres de réflexion des couches minces SnO₂: F montrent qu'elles sont faibles et presque constantes jusqu'à 1300nm. Elles augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration de dopage au-delà 1300nm. Dans cet intervalle, la valeur maximale de la réflectivité a été trouvée autour de 70% à 2400nm correspondant aux couches SnO₂ dopées fluor à 12%. Dans cet intervalle, les couches SnO₂ présentent une forte absorption due à la présence des électrons libres (plasma) oscillant à la fréquence ν_p liée à la longueur d'onde λ_p dont l'expression est donnée par les équations (1.11) et (1.12) du chapitre 1. Le tableau (4.15) récapitule les résultats obtenus de la longueur d'onde de plasma, la fréquence de plasma, le nombre des électrons optiques et de la réflectivité des couches minces SnO₂: F.

couche SnO ₂ :F	ν_p (HZ) x 10 ¹⁵	λ_p (nm)	N optiques (cm ⁻³) x 10 ¹⁹	Réfectivité (à 2400nm)
0%	-	-	-	-
3%	1,23	1530	5,71	30%
6%	1,34	1405	6,77	61%
9%	1,30	1443	6,37	62%
12%	1,39	1356	7,29	70%
15%	1,37	1367	7,08	48%

Tableau 4.15 : Valeurs de la fréquence de plasma, longueur d'onde de plasma, le nombre de charges optiques et la réflectivité des couches SnO₂: F

On constate que le nombre des électrons libres augmente avec l'augmentation de dopage et de la réflectivité des couches.

D'après l'étude de l'effet de dopage de fluor sur la réflectivité des couches SnO₂ dopé et non dopé, on conclut que les couches SnO₂ dopé en concentration de dopage 12% ont une réflectivité suffisante pour utiliser ces dépôts comme revêtement guidant dans un guide d'onde infrarouge.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de dioxyde d'étain (SnO_2) sur des substrats de verre par la technique spray pyrolyse pour atteindre les objectifs suivants :

- L'étude de l'effet de dopage fluor sur les propriétés (structurale, morphologique, optique, électrique) de ce matériau.
- Une recherche de la réflectivité maximale de ce matériau dans le domaine Infrarouge à travers un guide d'onde

Dans ce contexte un rappel des méthodes de caractérisation employées dans ce travail a été fait ; ces méthodes sont respectivement DRX, MEB, UV-Visible-NIR, et la méthode des 4 pointes.

La synthèse des propriétés des couches dopées a donné :

- La structure des couches est poly cristalline d'orientation (101) et (211) avant dopage et (200),(211) après le dopage en fluor. La taille des grains est de l'ordre de 22 jusqu'à 26 nm.
- Les résultats de transmittance ont montré que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs autour de 75%, et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 4 à 4,16 eV
- Quant aux résultats électriques, une résistivité carrée minimale a été obtenue pour le dopage de 6% en fluor et une figure de mérite, faisant l'assemblage de deux grandeurs électrique et optique, a été obtenue de l'ordre $6,18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$
- Le microscope électronique à balayage(MEB) a montré l'homogénéité de nos films, alors que le (EDS) n'a pas détecté l'élément fluor.
- La spectroscopie (UV-Visible-NIR) a révélé la bonne réflectivité infrarouge des couches minces dopées 12% en fluor pour les utiliser comme revêtement guidant dans un guide d'onde infrarouge.

Afin de compléter cette étude, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces SnO_2 , nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer des mesures d'observation de la surface par AFM
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- Réalisation des guides d'onde infrarouge à base des couches minces de ce matériau.

APPENDICE A

Liste des symboles

TCO	les oxydes transparents conducteurs
SnO ₂	dioxyde d'étain
InO ₂	dioxyde de l'indium
SnO ₂ : Sb (ATO)	dioxyde d'étain dopé antimoine
SnO ₂ : F (FTO)	dioxyde d'étain dopé fluor
ZnO: Ga (GZO)	oxyde de zinc dopé gallium
ZnO: Al (AZO)	oxyde de zinc dopé aluminium
CdIn ₂ O ₄	cadmium indium oxide
SrCu ₂ O ₂	strontium cuprate
BC	bande de conduction
BV	bande de valence
E _g	énergie du gap
PECVD	dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
LPCVD	dépôt chimique en phase vapeur a pression sous atmosphérique
APCVD	dépôt chimique en phase vapeur a pression atmosphérique
DSSC	dye-sensitized solar cell
IR	infrarouge
UV-VIS-NIR	ultraviolet –visible-proche infrarouge
SnCl ₂	chlorure d'étain
NH ₄ F	fluorure d'ammonium

APPENDICE B

Quelques composants de l'étain

Name	Formula	Formula weight	Density	Melting point, °C	Boiling point, °C	Solubility in 100 parts solvent
Tin (white)	Sn	118.710	7.265	231.928	2602	s conc. HCl, hot H_2SO_4
(II) acetate	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	236.80	2.31	182.5	240	d aq; s dilute HCl
(II) bromide	SnBr_2	278.52	5.12	215	639	l5 g/100 mL ⁰ aq; s alc, eth
(IV) bromide	SnBr_4	438.33	3.34	31	205	v a (hyd) aq; s acet, alc
(II) chloride	SnCl_2	189.61	3.90	246.9	623	l4 g/100 mL ⁰ aq; s acet, alc, eth
(IV) chloride	SnCl_4	260.52	2.234	-3.3	114.1	s aq (hyd), alc, acet, bz, eth
(II) fluoride	SnF_2	156.71	4.57	213	850	30% aq
(IV) fluoride	SnF_4	194.70	4.78	subst 705		hyd aq
hexafluorostannate	$\text{Sn}(\text{ZrF}_6)_6$	323.92	4.21			s aq
(II) iodide	SnI_2	372.52	5.285	320	714	0.98 ⁰ aq (d); s bz, chl, alk Cl ⁻ or I ⁻
(IV) iodide	SnI_4	626.33	4.46	143	364	hyd aq; s alc, bz, chl, eth, CCl_4 , CS_2
(II) oxalate	SnC_2O_4	206.73	3.56	280 d		s dilute HCl
(II) oxide	SnO	134.71	6.45	to SnO_2 , 300		s acids, conc KOH
(IV) oxide	SnO_2	150.71	6.95	1650		s hot conc KOH (slow)
(II) selenide	SnSe	197.67	6.179	861		s aq; reg. alkali sulfides
(II) sulfate	SnSO_4	244.77	4.15	to SnO_2 , 378		18.9 g/100 mL ⁰ aq; s dilute H_2SO_4
(II) sulfide	SnS	150.78	5.08	880	1210	s conc HCl, hot conc H_2SO_4
(IV) sulfide	SnS_2	182.84	4.5	d 600		s aq reg. alkali hydroxides & sul-

Figure B.1 – Quelques composants d'étain

Références

1. Benhaoua,A.,Rahal,A.,«Effect of fluorine doping on the structural,optical,and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonique », Superlattices and Microstructures, V.70, n°1,(March 2014),61-69
2. Lambe,D., Irvine,S., « Near infrared transparent conducting cadmium oxide by MOCVD », Thin solid films,V.518 ,n°12, (December 2009) 1222-1224
3. Gordon, G., « Criteria for choosing transparent conductors», MRS Bulletin, V.25, n°8,(August 2000) ,52-57.
4. Saadeddin,Y., « preparation and characterization of new transparent conducting oxide based on SnO₂ and In₂O₃ :ceramic and thin films», thèse de doctorat, université Bordeaux I, 2007
5. Kim, H.,Gilmore,C.M., Pique, A., «Indium tin oxide thin films for organic light-emitting device», Applied.Physique Leterst. , vol.74, n°23 , (August 1999) ,3444-3446.
6. Haacke,G., « Transparent conducting coating» ,Annual Review of material science , vol.7, (August 1977) ,73-93.
7. El hajj, A., « Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans Indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques ». Thèse de doctorat N° d'ordre 41 (Novembre 2013).
8. Vaufrey,D., « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de Structures ITO / semi-conducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
9. Haacke,G., « New figure of merit for transparent conducteur», Journal of Applied Physics ,vol. 47,n°9, (September1976) ,4086-4089.
10. Garnier,J. « élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs Par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïque , Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers(2009)
11. Bouhalouane,A., « Elaboration et caractérisation de couches minces Piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les Applications SAW », Mémoire de magister, université des sciences et de la Technologie d'Oran ,(2003).
12. Jurgen ,R. M., «Introduction to classical and Modern optics», Prentice-Hall, (Michigan1995),431p
13. Charles,S.W., and Orvillea,B., «A short course for Engineers and Scientists», Wiley, (New york1972),397p

14. Cody,G.D., «Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review» ,Journal of. Non-crystalline.Solids Vol.141, (january 1992) , 3-15.
15. Boulle,A.,Masson,O., Guinebretière,R.,Dauger,A., «A high-resolution X-ray diffractomete r for the study of imperfect materials », journal of Applied Cristallography,Vol.35, (june 2002),606-614
16. Krunks,M., and Mellikov,E., « Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method», Thin Solid Films, Vol.270, n° (1-2), (December 1995), 33-36.
17. Özgür, Ü., «A comprehensive review of ZnO materials and devices», Journal of Applied Physics, Vol.98, n°4, (August 2005), p 041301.
18. Karthick,P., «Opto-Electronic Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Films Deposited by Nebulized Spray Pyrolysis Method», Asian Journal of Applied Sciences,Vol.8, n°4, (2015) ,259-268,
19. Kima,H.,C.M., « Electrical, optical, and structural properties of Indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices ». Journal of Applied physics,Vol.86,n°11, (August 1999),6451-6461
20. Bengt ,G.S., , «Semiconductors and Semimetals »,Academic Press,USA 2013, 360p
21. Thomas, D., « Materials Concepts For Solar Cell», Imperial College Press, London (2014) ,552p
22. Fortunato,E., Raniro,L., «Highly stable transparent and conductig galium doped Zinc oxide thin filmsfor photovoltaic applications » Solar Energy & Solar cells, Vol.92, n°12 ,(December 2008) ,1605-1610.
23. Nam,G.M., Myong,.S.K., « Transparent Conducting Ga-doped ZnO Thin Film for Flat-Panel Displays with a Sol-gel Spin Coating », Journal of Information Display, Vol.9,n°3, (August2008) ,8-11.
24. Wang,J.,Sallet,V., Jomard,F., Ana ,M., «Influence of substrate temperature on N-doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering», Thin Solid Films, Vol.515,n°24 , (October 2007), 8785-8788
25. Inamdar,A.I, « Electrodeposited zinc oxide hin films : nucleation and growth mecanism», Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.91,n°10,(June2007) 864-870.
26. Tala-Ighil,R.,Boumaour,M.,Belkaid,M.S., Maallmi,A., « Hight temperature annealing of sprayed SnO₂ :F layers in a silicon solar cell process with screen printed contact», Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.90,n°12, (July 2006) ,1797-1814

27. Elangovan,E. «A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films», Applied Surface Science, Vol.249,n°1, (August2005) 183- 196.
28. Parra,R.,Ramajo,L.A., «From tin oxalate to (Fe,Co,Nb)-doped SnO₂ :Sintering behavior,microstructural and electrical features Materials», Research Bulletin, Vol.43,n°12,(December 2008), 3202-3211.
29. Dattoli,E.N., Wan,Q., «Fully transparent thin film transistor devices based on SnO₂ nanowires», Nano Letters, Vol.7 ,n°8,(August2007), 2463-2469.
30. Shamala,K.S., «Studie on tin oxide thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods», Bulltin of Material Science ,Vol.27,n°3 ,(June 2004), 295- 301.
31. Joseph,J., Mathew, V., « Studie on Cu,Fe and Mn doped SnO₂ semi conducting transparent films prepared by a vapour deposition technique» ,Chinese Journal of Physics, Vol.45,n°1, (February 2007) 84-97.
32. Galatsis,K.,Cukrov., «p-and n-type Fe-doped SnO₂ gaz sensor fabricated by the mechanochemical processing technique» ,Snsor and Actuators B chemical,Vol.93,n°1,(August2003) ,562-565.
33. Bagheri,M., «Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin Films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties»,Solid State Sciences, Vol.11,n°1,(January2009) ,233-239.
34. Jain, K., Pant,R.P., , «Effect of Ni doping on thik film SnO₂ gaz sensor, Sensors »,and Actuators B, Vol.113,n°2 ,(February2006) 823-829.
35. Heo J.W., «Effects of High Dose Ni, Fe, Co, and Mn Implantation into SnO₂» Electrochemical and Solid-Stat Letters, Vol.7, n°12,(October 2004) ,309-312
36. Elangovan,E., Shivashankar, S.A., «Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂ :Sb films », Journal of Crystal Growth, Vol. 276,n°1, (March2005) ,215-221.
37. Sucheia ,M. , Christoulakis,S., «Surface characterization of ZnO transparent thin films » , Journal of physics: Conference series, Vol.10 ,n°1,(2005) ,147-150.
38. Srinivasan,G.,kumar,R., Kumar, R.T., « Influence of Al dopant on Microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol gel spin coating method», Optical Materials, Vol.30 ,n°12,(October 2007),314-317. 314- 317.

39. Cheong, K. Y., «Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via The sol gel technique», *Thin Solid Film*, Vol.410, n° (1-2), (May2002), 142-146.
40. Wienke, J. Van der Zanden, B., Tijssen, M., Zeman, M., «Performance of spray Deposited ZnO:Al layers as front electrodes in thin film silicon solar cell», *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.92, n°8, (August 2008), 884-890.
41. Banerjee, A. N., Chattopadhyay, K. K., «Recent developments in the emerging field Of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films», *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol.50, n°1, (December 2005), 52-105
42. Nagarajan, R., Duan, N., «p-Type conductivity in the delafossite structure», *Journal of Inorganic Materials*, Vol.3, n°3, (June 2001), 265–270
43. Sheing, S., « p-type transparent conducting oxides», *Application And Material Science*, Vol.203, n°8, (june 2006), 1891-1900.
44. Sunyong, S., «Organic Light Emitting Diode-Material, Process and Devices», InTechOpen, South of Korea, (2011), page 234-274
45. Moholkar, A. V., Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray Deposited nanocrystalline tin oxide thin films, *Applied Surface Science*, Vol. 255, n°23 (July2009), 9358–9364
46. Frank, Humer, J., «The potter's Dictionary Of Material And Techniques University of Pennsylvania press, USA, (2004), 544 p
47. Pedro, P., «Transparent Oxide Electronic», Wiley, United Kingdom (2012), 312p
48. Hamad, W., « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂ », Thèse Doctorat, N° 74., (Décembre 2009)
49. David, S. G., «Handbook of transparent conductors», Springer-Verlag New York Inc, New York (2010), 534p
50. Yahiaoui, S., « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les Propriétés des couches minces SnO₂ élaborées par spray ultrasonique », Thème de Magister, Université Mohammed-kheider Biskra, Février 2014
51. Abbas, S., « Optical and structural characterization of fluorine-doped SnO₂ Thin films prepared by spray ultrasonic », *Journal of New Technology and Materials* Vol. 04, n°01, (May2014), 106-111
52. Necmi, S., Karadoniz, S., «Electrical, structural and optical properties Of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis», *Journal of non crystalline solids*, Vol.352, n°1, (March2006), 209-215

53. Yadav,A.A., « Electrical and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the Substrate temperature »,Journa of Alloys And Compounds,Vol.488,n°1, (November 2009),350-355.
54. Talat.M., Hejazy, M., «Structural, Electrical and Optical Properties of ATO Thin Films Fabricated by Dip Coating Method » International. Nano Letters., Vol. 1, no. 2, (July 2011),123-128
55. Bruckner,C.,«Chemical and Biological Sensors and Analytical Methods»,The Electrochemical Society,USA,(2004), 459p
56. Chenjia,L., Meng L., «SnO₂ Highly Sensitive CO Gas Sensor Based on Quasi Molecular-Imprinting Mechanism Design», Sensors, Vol.15,n°2, (February2015),3789-3800
57. Hatem,D.,Nemmar ,F.,et Belkaid,M.S., « Cellules solaires organiques: choix des Matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la Stabilité» Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 , n°1, (Mars 2009) ,77 – 86
58. Tammy ,P.C., Qifeng Z., Bryan, R.,and Guozhong ,C., «Enhanced Light-conversion efficiency of titanium dioxide dye-sensitized solar cells with The addition of indium-tin-oxide and fluorine-tin-oxide nanoparticles in Electrode films»Journal of Nanophotonics,Vol.2,n°1,(December 2008),1-11
59. Bernard, G., Philippe ,L.,and Christophe ,P., «Organic light-emitting Diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies»,Polymer International,Vol.55,n°6,(june2006),572-582.
60. Aboulaich,A., «Electrodes négatives pour batteries rechargeables Lithium ion : dispersion d'espèces electroactives dans une matrice » Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, décembre 2007
61. Ruiqing ,L. , «Core-shell structured hollow SnO₂-polypyrrole nanocomposite anodes with enhanced cyclic performance for lithium-ion batteries» Nano energy, Vol.6, (May2014) ,73-81
62. Yusta,J., « CVD preparation and characterization of tin dioxide films for Electrochemical applications», Journal of Material chemistry, Vol.7, n°8, (January1997), 1421-1427
63. Pere,R.I., « Science des materiaux et techniques du reacteur dans le Depot par procede plasma rf de photopiles et d'autre dispositifs en silicium amorphe hydrogen», Thèse de Doctorat, Paris 7 ,(1988).
64. Nouar,R., « Etude et réalisation de couches minces a caractère magnétique Par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI» , Thèse de Doctorat,Université de Technologie de Belfort Montbéliard , Novembre 2009

65. Daranfad ,O., « Elaboratin et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc prepares par spray ultrasonique» ,Mémoire de magister, Université de Constantine (2010) .
66. Clément ,P., « Effet du manganese sur l'épitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium et de germanium et fonctinnalisation de nanofils de Germanium en vue d'applications en spintronique», Thèse de Doctorat; Université de GRENOBLE ,Aout (2006)
67. Sylvin.T., « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces», Université d'Orléans,(Octobre 2008)
68. Lech,P., «Dépôts physiques; technique, microstructure et propriétés», Presse polytechniques et universitairesramandes,Lausane,(2003),303p
69. Defay,E., «Diélectrique ferroélectriques intégré sur silicium »,Lavoisier, Paris, (2011),453p
70. Alain.C. , « Introduction to Sol Gel processing » ,Sppringer Science,New York ,1998 ,387 p
71. Ashok.D. , « Synthesis of nanostructured Tin Oxide powders and thin films by Sol-Gel method », journal of Nano and Electronic physics, Vol. 7,n° 4, 04037 (1-4), (December 2015)
72. Subhach.C, «Solid oxide fuel cell », The electrochemical Society.Inc,New Jersy,(2003), pp-970-975
73. Guozhon.C., «Nanostructures and Nanomaterials », Imperial college presse, London,(2004),448p
74. Elangovan,E., Ramamurthi, K.,«Optoelectronic properties of spary deposited SnO₂.F thin films for window materials in solar cells», Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, n°. 1, March 2003, 45 - 54
75. Dainius. P ,« Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis »,Journal of Electroceramics, Vol.14, n°2, (March 2005),103–111
76. Marcello.R., « Crystallization –Science and Technology »,InTech,Rijeka,(2012) 407-431
77. Van tendelo,G., « High temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials », Springer, Netherlands, 1998, 307p
78. Benhaoua,A., «Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par Spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires», thèse de Doctorat, Université d'Ouargla 2016

79. Rahal, A., « The effect of the film thickness and doping content of SnO₂:F Thin films prepared by the ultrasonic spray method», Journal of Semiconductors , Vol. 34, n° 9 , (September 2013),93003(1-4).
80. Eshghi,E., « An investigation of impurity and grain boundary effect on Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films deposited by Spray pyrolysis » ,Modern Physics Letters B,.Vol.25, n°.17, (July2011) ,1473-1485
81. Moustaghfir ,A., «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate» thèse de doctorat, Université Blaise Bascale-(2004).
82. Nadia ,C., Haddad,A.,. «Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis» Journal of Modern Physics, Vol.3,n°11, (November 2012), 1781-1785
83. Nuwat ,P. ,« Determination of optical constants and thickness of Amorphous GaP thin film », Optica Applicata, Vol. 41, n°1, 2011, 257-258
84. Julie ,M., « Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation Instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et Thermochimiques de traitement de surface », Thèse de doctorat, Université Technologique de Compiègne, (Octobre 2013)
85. Laghrib,S., «Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux Procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation», Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS-SETIF, (2010).
86. Dillmann , p.Ludovic,B., « Circulation des matériaux dans des objets dans les sociétés anciennes » , Editions des archives Contemporaines, France, (2014) , 360p
87. Attay,F., Bilgin,V.,«Optical characterization of SnO₂:F films by spectroscopic ellipsometry»,Nano-Crystalline Solids, Vol.356,n°41, (September2010),2192-2197