

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Blida I



MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Option: Physique des Matériaux et composants

Par

Benaouda Fella et Bouabdallah Amina

THEME :

Etude des propriétés optiques de l'oxyde d'étain en couches minces
déposées par la technique APCVD

Soutenue Publiquement le 17/10/2015 à 10H00 devant le jury :

M ^r . M. Derbal	MCA, U. de Blida 1	Président
M ^{me} . F. Bouamra	MCB, U. de Blida 1	Examinatrice
M ^r .S. Haireche	MCB, U. de Médéa	Rapporteur

Année universitaire : 2014/2015

Dédicaces :

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

❖ *Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par
Son amour, et son soutien, tous les sacrifices consentis
Et ses précieux conseils, pour toute son assistance et
Sa présence dans ma vie, si modeste soit-elle aussi
Veuille accepter, l'expression de mes sentiments et de mon
Eternelle gratitude.*

❖ *Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour
Moi des exemples de persévérance, de courage et
De générosité.*



Dédicace

- ❖ Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, mes chères parents, qui ont sacrifié toute leur vie pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.
- ❖ A mon cher mari.
- ❖ A mes frères et sœurs
- ❖ A tous les étudiants de la promotion physique des matériaux.
- ❖ Et tous ceux que j'ai connus et aimés.
- ❖ A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce projet. Je leur réaffirme tout mon respect et ma reconnaissance.

Remerciements

Premièrement, je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail. Ce fut pour nous une grande chance de pouvoir préparer ce mémoire au laboratoire de surfaces, Interfaces et couches minces (LASICOM) à l'université de Blida I.

J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de ce mémoire M. Haireche Sofiane, docteur au département de physique, Université de Médéa, qui a suivi avec minutie notre travail du master. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements et sa patience pour la recherche, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie le docteur M. Derbal de l'université de Blida I, qui a bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame F. Bouamra docteur à l'université de Blida 1, pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tout le personnel de laboratoire, M. A. Boumaddiene, M^{elle} Ouldarab, M. B. Rekik M. A. Demai pour leurs aides illimitées en ce qui concerne l'élaboration, la caractérisation et les interprétations des résultats obtenus.

On remercie également les ingénieurs des laboratoires de caractérisation et leurs directeurs notamment le Pr. Oumouna, chef de département SNV à l'université de Médéa et au centre de recherche CDTA pour l'accueil chaleureux aux seins de leurs laboratoires.

Mes remerciements vont également au personnel administratif de la faculté des sciences à l'université de Blida 1 et à l'université de Médéa

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail.

ملخص:

من خلال هذه المذكرة أجرينا عمل تجريبي يتضمن وضع طبقات وتعيين خصائص أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة بواسطة جهاز وضع الطبقات الرقيقة APCVD.

تحت تأثير ضغط الأكسجين قمنا بقياس الخصائص الضوئية مثل خاصية العبور T وشريط الطاقة الممنوع E_g . علاوة على ذلك، فإن الخصائص البلورية تم الحصول عليها وفقا لنفس الشروط التجريبية بالنسبة لتدفق الأكسجين باستعمال كمية 5مل/د من تدفق الأكسجين، تحصلنا على أفضل الخصائص الضوئية بحيث نسبة شريط الطاقة الممنوع هي 3.4eV ونسبة العبور الضوئي هي 85% . بالوصول إلى هذه القيم نكون قد تحصلنا على نتائج ملحوظة وخاصة في تطبيقات الطاقة الشمسية واكتشاف الغازات السامة.

كلمات المفتاحية: أكسيد القصدير، ضغط الأكسجين، العبور، شريط الطاقة الممنوع.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons réalisé un travail expérimental consiste à l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces par la technique APCVD.

Sous l'effet de la pression d'oxygène, nous avons mesuré les propriétés optiques telles que la transmission optique et l'énergie de gap. De plus, les propriétés structurales sont déterminées en fonction du même paramètre expérimental. Pour un débit d'oxygène de 5 ml/min, nous avons obtenu les meilleures propriétés optiques, à savoir l'énergie de gap de 3.4 eV et la transmission optique de 85%.

Les résultats obtenus sont remarquables notamment dans les applications photovoltaïques et détection de gaz toxique.

Mots clés : SnO_2 , pression d'oxygène, transmission, gap optique.

Abstract:

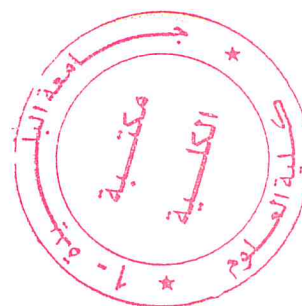
In this report, we realized an experimental work consists in the elaboration and the characterization of the tin oxide thin films by APCVD technique.

Under the influence of the oxygen pressure, we measured the optical properties such as the optical transmission and the gap energy. Furthermore, the structural properties are determined according to the same experimental parameter. For a flow of oxygen of 5 ml / min, we obtained the best optical properties in knowledge the gap energy of 3.4 eV and the optical transmission of 85 %.

The obtained results are remarkable in particular applications photovoltaic and gas detection.

Key words: tin oxide, APCVD, oxygen pressure, transmission, optical gap.

TABLE DES MATIERES



RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	3
I.1.Introduction.....	3
I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.3. Propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces.....	5
I.3.1. Propriétés structurales	5
I.3.2. Propriétés optiques	9
I.3.3. Propriétés électroniques.....	14
I.3.4. Propriétés électriques	16
I.4. Défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain	16
I.5. Applications de l'oxyde d'étain	18
I.5.1.Photovoltaïques	18
I.5.2. Détection de gaz.....	19
I.5.3. Vitrage à isolation thermique.....	20
I.5.4. Piles au lithium	20
I.5.5.Électrodes.....	21
I.6. techniques de la croissance cristalline.....	21
I.6.1. Introduction.....	21
I.6.2.Croissance cristalline de couches minces	22
I.6.2.1.Croissance cristalline physique en phase vapeur (PVD)	23

a. Pulvérisation cathodique	23
b. L'évaporation thermique	24
c. Ablation laser	25
I.6.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
a. Dépôt par voie sol-gel	26
b. Principe du procédé spray ultrasonique	28
C. Le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD).....	28
C.1. Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD).....	29
C.2. Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD).....	31
C.3. Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD).....	32
I.6.2.3. Mécanisme de croissance des couches minces.....	32
I.6.2.3.1. La nucléation	32
I.6.2.3.2. La coalescence	33
I.6.2.3.3. La croissance	34
Conclusion	34

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

II .1. Introduction	36
II.2. Déposition de l'oxyde d'étain par la technique APCVD	36
II.2.1. Préparation des substrats	36
II.2.1.1. Découpage des substrats	36
II.2.1.2. Nettoyage des substrats et leurs supports	37
II.2.1.3. Disposition des substrats dans le four	39
II.2.2. Préparation de la solution	40
II.2.3. Déposition de l'oxyde d'étain en couches minces	42
II.2.3.1. Principe	42
II.2.3.2. Dispositif expérimental	42

II.2.4. Traitement thermique	44
II.2.4.1. Introduction	44
II.2.4.2. Quelques types de traitement thermique	44
a. Le recuit	44
b. La trempe.....	44
c. Le revenu	45
d. Le traitement de normalisation	45
II.3. Techniques de caractérisation	46
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	46
II.3.1.1. Principe d'analyse	47
II.3.1.2. Facteur de structure et les règles extinctions	49
II.3.1.3. Méthodes d'analyse de spectre DRX	51
II.3.2. Spectroscopie optique UV-visible	56
II.3.2.1. Spectroscopie optique	56
II.3.2.2. Spectroscopie UV-visible	57
II.3.2.2.1. Principe	57
II.3.2.2.2. Mesure de la transmission	59
II.3.2.2.3. Les spectres de transmission	59
II.3.2.2.4 L'épaisseur de couches minces	60
Conclusion	63

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	65
III.1 Introduction	65
III.2. Etude des propriétés structurales	65
III.2.1. Paramètres de diffractomètre	65
III.2.2. Traitement de données par le logiciel X-powder	66
III.2.3. Spectres de diffraction des rayons x de l'oxyde d'étain en couche minces.....	67
III.3. Caractérisation optique.....	70
III.3.1. Analyse des spectres UV-visible.....	70
III.3.2. Dispositif de mesure	71
III.3.3. Principe de mesure	72
III.3.4. Spectres de transmittance (T) et d'absorbance (A).....	72
III.3.4.1. La transmittance	72
III.3.4.2. L'absorbance	74
III.3.5.L'énergie de gap E_g	74
Conclusion	77
Conclusion générale	78
Références.....	79

Liste des figures graphiques

Chapitre I : Synthèse bibliographique	page
Figure I.1 : Nombre de publication par année	3
Figure I.2 : (a)Maille élémentaire conventionnelle de dioxyde d'étain, (b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque de la structure tétragonale	6
Figure I.3 : (a) R.D rectangulaire de la surface SnO ₂ (110), (b) R.R du R.D, la 1 ^{ère} zone de Brillouin (FBZ) de centre Γ (0,0)	7
Figure I.4 : Structures cristallines des surfaces d'indices faibles de SnO ₂ stoechiométriques et non stoechiométrique (réductrices)	8
Figure I.5 : Les spectres de transmission de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de flux d'oxygène	10
Figure I.6 : La densité d'état de l'oxyde d'étain	11
Figure I.7 : Spectre de réflectance du SnO ₂ dopé Sb en fonction de la variation de flux d'oxygène	12
Figure I.8 : (a) Diagramme schématique des processus de transitions directe et indirecte dans un semi-conducteur, (b) la structure de bande d'énergie de l'oxyde d'étain.....	13
Figure I.9 : Spectres de α^2 en fonction de hU des couches minces SnO ₂ non dopé	13
Figure I.10 : La variation de figure de mérite de SnO ₂ en fonction du flux d'oxygène	14
Figure I.11 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	15
Figure I.12 : Représentation schématique du réseau cristallin de SnO ₂ avec création d'une lacune d'oxygène	17
Figure I.13 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO ₂ en présence de cations Sn ²⁺	18
Figure I.14 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO	19
Figure I.15 : Exemple de détecteur de gaz à base de l'oxyde d'étain	20
Figure I.16 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO ₂ , ou SnO ₂	21
Figure I.17 : Classification des procédés de dépôt en couches minces	23
Figure I.18 : Schéma conventionnel d'un pulvérisation cathodique	24
Figure I.19 : Schéma convention d'un évaporation thermique	25

Figure I.20 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	26
Figure I.21 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating	28
Figure I.22 : Phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD	30
Figure I.23 : Schéma de la nucléation des couches minces (a) L'arrivé des atomes sur un substrat (b) La morphologie du substrat	33
Figure I.24 : La coalescence des grains	34
Figure I.25 : La croissance des couches minces (a) Coalescence, (b) La croissance	34
Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation	
Figure II.1 : (A) Stylo à pointe en diamant, (B) support substrats, (C) substrats	36
Figure II.2 : Etat de la surface des substrats en verre obtenu par microscope optique (a) avant nettoyage et (b) après nettoyage	37
Figure II.3 : (A) bain à l'ultrason et les agents chimiques de nettoyage, (B) Etapes de nettoyage (1) Acide chlorhydrique, (2) isopropique, (3) Dichlorométhane, (4) Ethanol, (5) Eau distillée	38
Figure II.4 : Disposition des substrats dans la première zone du four	39
Figure II.5 : (A) Four tubulaire à trois zones (B) disposition des substrats dans le tube en quartz	39
Figure II.6 : (A) poudre du $\text{SnO}_2+2\text{H}_2\text{O}$, (B) La molécule de l'oxyde d'étain	40
Figure II.7 : Etapes de préparation (a)du précurseur initial et (b) disposition	41
Figure II.8 : Différentes constituant de la technique APCVD, (a) débitmètre (b) four tubulaire (c) tube en quartz	43
Figure II.9 : Dispositif expérimental de la technique APCVD	43
Figure II.10 : Caractéristiques optiques du spectre électromagnétique	46
Figure II.11 : Principe de la loi de Wuff-Bragg	47
Figure II.12 : Principe de la méthode de Laue	52
Figure II.13 : Chambre de Debye-Scherrer	53
Figure II.14 : Schéma de la chambre de Debye-Scherrer	53
Figure II.15 : Cônes de diffraction	54
Figure II.16 : Film de diffraction par la méthode Debye Scherrer	54

Figure II.17 : Diffractomètre des RX à compteur	55
Figure II.18 : Transitions électroniques dans une molécule	57
Figure II.19 : Propagation d'une onde monochromatique entre de milieux différents	58
Figure II.20 : Exemple d'un spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde	60
Figure II.21 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.....	61
Figure II.22 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	61
Figure II.23 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc	63
Chapitre III : Résultats et discussions	
Figure III.1 : Configuration du montage $\theta - \theta$	66
Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde d'étain en couche mince (SnO ₂ _JCPDS ;Card no.41_1445.1989)	67
Figure III.3 : Spectres DRX de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression d'oxygène (A) 1ml/min, (B) 3ml/min, (C) 5ml/min, (D) 7ml/min, (E) 9ml/min	69
Figure III.4 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de 1000Å d'étain sur du verre traitée thermiquement à 400°C pendant une heure (a) et pendant deux heures (b) sous flux d'O ₂	70
Figure III.5 : Spectrophotomètre UV-Visible et ses caractéristiques Modèle : SP série 3000 nano optima	71
Figure III.6 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur	72
Figure III.7 : Spectre de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de débit d'oxygène	73
Figure III.8 : Spectre de l'absorbance de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de débit d'oxygène	74
Figure III.9 : Spectres $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de la pression d'oxygène (A) 1ml/min, (B) 5ml/min, (C) 9ml/min et en fonction de l'énergie incidente (hU) de couches minces de l'oxyde d'étain	76

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique	page
Tableau I.1 : Energie de formation des surfaces stœchiométriques d'indices faibles de l'oxyde d'étain.....	7
Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation	page
Tableau II.1 : La composition des éléments ($\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$).....	40
Tableau II.2: Conditions d'extinction de structure tétragonale.....	50
Tableau II.3 : Distance interréticulaire d_{hkl} et les plans (hkl) selon l'angle de diffraction.....	51
Chapitre III : Résultats et discussion	page
Tableur III.1 : valeurs comparatives des paramètres de maille.....	69
Tableau III.2: caractéristiques du spectrophotomètre UV-visible	71
Tableau III.3 : Valeurs de la transmittance obtenues par d'autres travaux.....	73
Tableau III.4 : Valeurs de l'énergie de gap en fonction de la pression d'oxygène ...	76
Tableau III.5 : Valeurs comparatives de l'énergie de gap en fonction de la pression d'oxygène.....	76

Introduction générale

Introduction générale

L'avenir énergétique mondial est l'une des questions majeures et d'actualité qui se pose sur la scène énergétique internationale. Cette dernière a plusieurs types de ressources dont les plus dominants sont le pétrole, le charbon, le gaz naturel et l'énergie nucléaire [1-2]. Cependant, ces énergies possèdent des limitations et des contraintes en ce qui concerne leurs durées de vie ou bien leurs impacts sur la santé de l'être vivant en générale. La source du pétrole est limitée par le temps et la géographie. Le nucléaire présente beaucoup de problèmes de santé à l'être humain [3]. A cela s'ajoutent les effets néfastes liés à l'environnement engendrés par la difficulté de l'élimination des déchets nucléaires [4]. Dans ce contexte, les axes de recherche sont orientés vers l'énergie renouvelable. En premier lieu, l'énergie photovoltaïque, une énergie inépuisable, propre et durable [5-6]. Aussi, un autre axe de recherche a été développé, il s'agit de la détection des gaz qui menace l'environnement d'où le résultat de plusieurs réactions chimiques et nucléaires [7].

Les deux applications citées ont besoin de fabriquer de nouveaux matériaux possédant une bonne transparence au visible et une meilleure conductivité en surface [8-9]. L'énergie photovoltaïque cherche un meilleur rendement à travers un compromis entre la transmission optique et la résistivité électrique en surface. De même, les mesures de la détection des gaz se basent sur la sensibilité électrique de la surface du matériau. Les matériaux les plus connus dans ces deux applications sont les TCO et particulièrement le dioxyde d'étain [10-11].

Les cellules photovoltaïques et les détecteurs de gaz semi-conducteurs sont à la base de couches minces. Parmi les matériaux semi-conducteurs, les oxydes de métaux transparents et conducteurs TCO tels que In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 sont très remarquables par leurs propriétés électrique et optique [12-13]. Plusieurs travaux de recherches sont orientés vers l'élaboration de nouveaux matériaux qui s'intéressent à la bonne transmission ($\approx 85\%$) et à la meilleure conductivité électrique en surface ($\approx 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) [14-15].

Le dioxyde d'étain est le plus compétitif dans la famille des matériaux TCO. Facilement obtenu sous forme de couches minces par les différentes techniques de croissances cristallines telles que la pyrolyse par spray, la CVD, la pulvérisation

cathodique, sol-gel...etc., l'oxyde d'étain devenant un matériau clé pour le domaine micro et nanomatériaux [16-17]. Les propriétés physiques des TCO et notamment le dioxyde d'étain sont représentées respectivement par une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, une transmission qui atteint le 90% dans le visible et un gap de 3,51 eV [18-19].

Dans ce contexte et dans le but d'améliorer les propriétés physiques de l'oxyde d'étain, ce travail de mémoire consiste à l'élaboration et la caractérisation optique de l'oxyde d'étain déposé par la technique APCVD. Nous avons utilisé au niveau du laboratoire surfaces, interfaces et couches minces (LASICOM) un procédé d'élaboration de couches minces basé sur la technique de la croissance cristalline CVD. Une étude des propriétés optiques est aussi effectuée dans ce travail en fonction des paramètres expérimentaux dans le but d'optimiser ceux-ci.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les matériaux TCO et en particulier sur le dioxyde d'étain et leurs propriétés et ces applications. Une synthèse des travaux de recherche sur les techniques de la croissance cristalline de l'oxyde d'étain sera également présentée dans ce chapitre.

Une description détaillée de la technique de déposition de couches minces ainsi que les techniques utilisées dans ce travail sont présentées en deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons discuté tous les résultats obtenus lors de ce travail. Des comparaisons et des interprétations sont rappelées tout en comparant avec celles trouvées en littérature.

A la fin, une conclusion générale rassemble les bons résultats et l'expérience acquise par les étudiantes depuis ce travail expérimental.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1.Introduction

Les oxydes transparents conducteurs en couches minces sont parmi les matériaux les plus brillants utilisés en énergie renouvelable, la détection des gaz, l'isolation thermique et le stockage d'information. Leurs propriétés électrique et optique placent ces matériaux dans un niveau très compétitif. Le dioxyde d'étain est choisi dans ce travail selon plusieurs avantages qui rendent ce matériau le meilleur parmi les TCO.

Ce premier chapitre sera consacré à un état de l'art sur les matériaux TCO et en particulier le dioxyde d'étain. Une description des propriétés physiques de l'oxyde d'étain est aussi rappelée en 2^{ème} partie. Par la suite, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés optiques de l'oxyde d'étain. A la dernière partie de ce chapitre, nous allons discuter les techniques d'élaboration de couches minces et particulièrement l'APCVD, la technique utilisée dans notre travail.

I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs, sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être, à la fois transparents, et de bons conducteurs électriques. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'état et à la synthèse de ces matériaux (figure I.1).

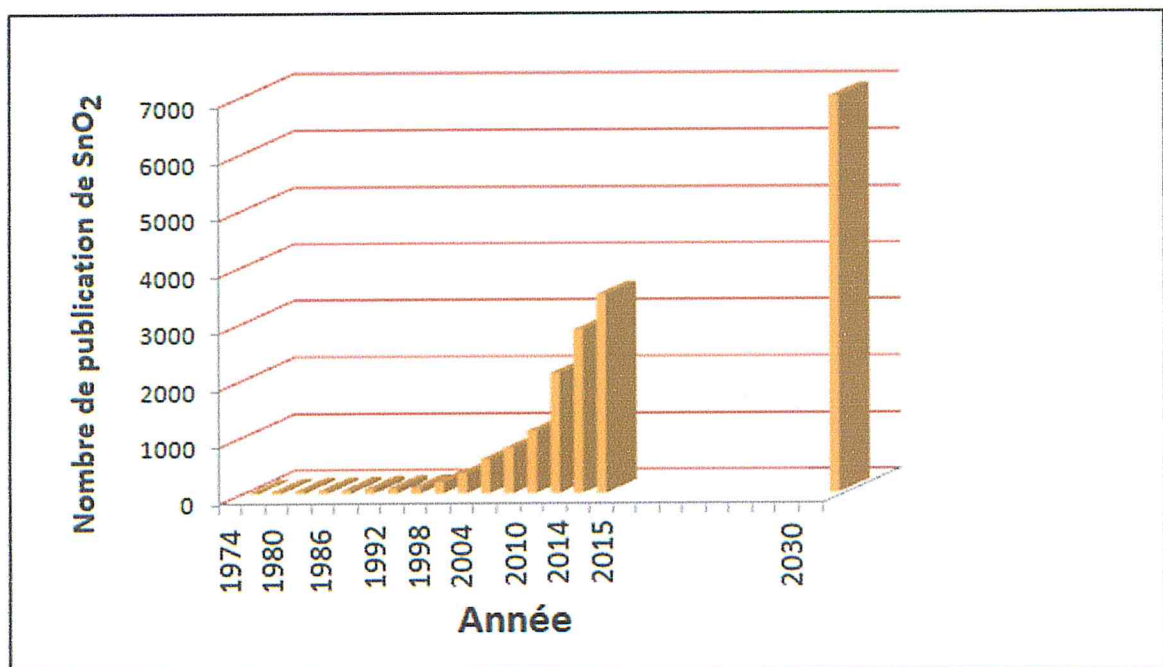


Figure I.1 : Nombre de publications par année [20].

Un nombre important de publication qui a déjà traité l'oxyde d'étain en couches minces jusqu'à l'année en cours. Une prédiction du nombre de documentation à l'année 2030 qui va donner plus de 7000 publications à l'édition de l'Elsevier.

Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker, il 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 [21]. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité.

De nombreux matériaux TCO sont apparus, ensuite citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 . Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents les scientifiques ont eu recours au dopage de ces derniers : ITO le In_2O_3 dopés à Sn [22], le SnO_2 est dopé Sb [23,24] ou au F [25,26] ou l'In [27,28] ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 ceci, respectivement en 1931 et 1942 [29,30]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation cathodique par J. M. Mochel [29]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [31].

Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO [32], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium $(\text{Ga-In-Sn})\text{-O}$ [33]. Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type-n. Ces dernières années quelques TCO dopés-p sont étudiés [34,35]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [36,37], les capteurs de gaz [38], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

I.3. Propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques [39]. Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent, depuis de nombreuses années, un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières, tels que le caractère semi-conducteur de type n, la transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge, constituant des barrières thermiques transparentes [40]. Ainsi que la bonne stabilité chimique, l'oxyde d'étain se présente en deux états :

- Monoxyde d'étain ou oxyde stanneux (SnO) : instable dans l'air, de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les bases forts. Le monoxyde d'étain se décompose sous l'effet d'un chauffage. Il est utilisé comme réducteur et comme intermédiaire chimique.
- Dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO_2) : qui se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, étain) lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ $1600\text{ }^\circ\text{C}$). Il est résistant aux attaques des acides minérales sauf l'acide sulfurique concentré [41].

I.3.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO_2) est un matériau très stable qui a une structure tétragonale de type rutile [42] (figure I.2,a) .

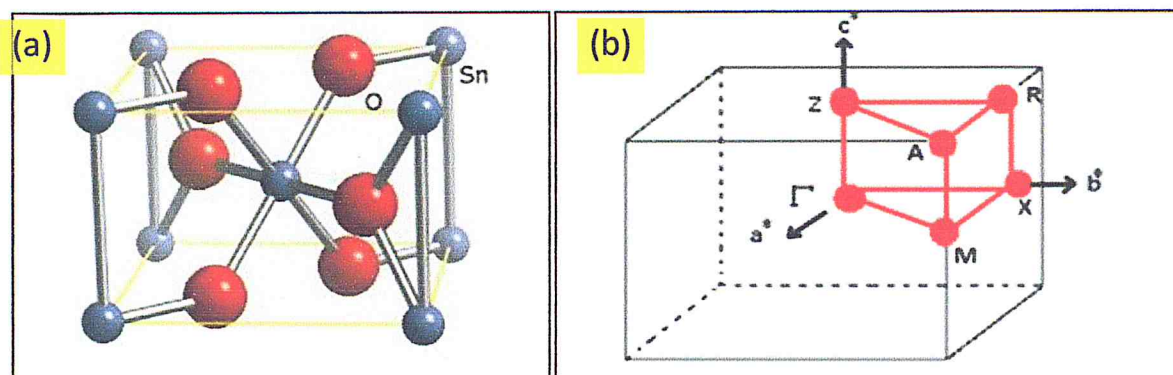


Figure 1.2 : (a) Maille élémentaire conventionnelle de dioxyde d'étain (b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque de la structure tétragonale [43].

La cassitérite SnO_2 possède la même structure cristallographique que TiO_2 rutile, de paramètres de maille $a=b=4,737\text{\AA}$ et $c=3,186\text{\AA}$ [42] et de groupe d'espace est D_{4h}^{14} ou P_{4_2}/mmm . La maille élémentaire conventionnelle contient six atomes, quatre atomes d'oxygène placés au sommet d'un octaèdre régulier qui occupent les positions $\{(u,u,o); (1-u,1-u,0); (1/2,+u,1/2-u, 1/2); (1/2-u, 1/2+u, 1/2)\}$, et deux atomes d'étain placés au sommet d'un triangle équilatérale de coordonnées $\{(0,0,0); (1/2, 1/2, 1/2)\}$ [42]. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle [42].

La cristallinité du SnO_2 est étroitement liée aux conditions d'élaboration. Le SnO_2 présente une structure amorphe au-dessous de 375°C et une structure polycristalline au-dessus de ce seuil [44].

Le réseau réciproque du réseau tétragonale de l'oxyde d'étain est aussi tétragonale de vecteurs de translation fondamentaux : $a^*(\sqrt{2}/a,0,0); b^*(0,\sqrt{2}/a,0)$ et $c^*(0,0,2/C)$ figure 1.2,b) [43].

Les plans réticulaires à faibles indices de l'oxyde d'étain SnO_2 possèdent des énergies de formation les plus faibles [45]. Les énergies de formation correspondantes sont rapportées dans le tableau (I.1). Du fait que la surface parallèle au plan réticulaire (110) présente l'énergie de formation la plus faible, donc la plus stable des surfaces à faibles indices, elle est l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [46] sur la (figure 1.3) nous avons représenté le réseau cristallin direct associé à la surface la plus stable (110) qui est rectangulaire de

paramètres de maille $a=3,18\text{\AA}$, $b=6,69\text{\AA}$ et $\alpha=90^\circ$ et le réseau réciproque correspondant qui est aussi rectangulaire de paramètres de maille $a^*=1,97\text{\AA}^{-1}$, $b^*=0,93\text{\AA}^{-1}$ et $\alpha^*=90^\circ$.

En plus, nous avons représenté dans la même figure la première zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0,0)$ et les points de haute symétrie M et X et la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et les points spéciaux associés au réseau de Monk horst.

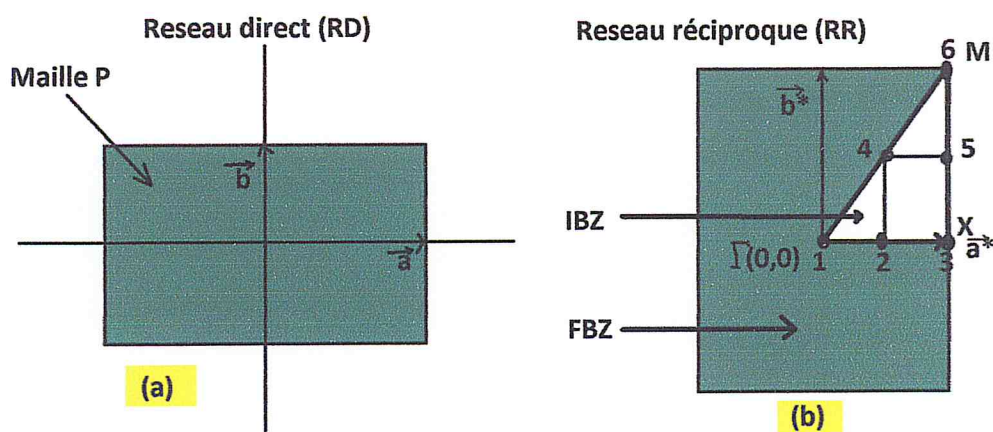


Figure I.3 : (a) RD rectangulaire de la surface SnO₂ (110). (b) RR du RD, la 1^{ère} zone de Brillouin (FBZ) de centre $\Gamma(0,0)$.

Plans réticulaire	Energie de surface (J/m ²)				
	(110)	1.20	1.04	1.30-1,40	1.01
(100) (010)	1.27	1.14	1,66-1.65 1,29	---	---
(101), (011)	1.43	1.33	1.55	1.42	1.60
(001)	1.84	1.72	1.36	---	---
Références	[47]	[48]	[49]	[50]	[51]

Tableau I.1 : Energie de formation des surfaces stœchiométriques d'indices faibles de l'oxyde d'étain.

La découpe de SnO₂ stœchiométrique massif parallèle aux plans réticulaires d'indices faibles ou sa croissance cristalline le long des directions perpendiculaires aux plans réticulaires d'indices faibles ce qui conduit à la formation de deux

terminaisons de surfaces : l'une est un plan d'atomes d'oxygènes et l'autre est un plan formé d'atomes d'étain et d'oxygène. Les surfaces respectives sont dites stœchiométriques et réductrices (figure I.4). La surface (110) de SnO_2 , avec une stabilité thermodynamique et de formation facile, présente un inconvénient d'avoir une structure géométrique complexe qui dépend de la technique de préparation de SnO_2 . Les liaisons pendantes en surface induisent deux phénomènes structuraux :

-Le premier est la relaxation des atomes de la surface le long de la direction perpendiculaire à la surface par rapport à leurs positions en volume [52].

-Le second est la reconstruction d'une structure cristalline en surface périodique et de période différente de celle de la structure cristalline en volume de SnO_2 [53].

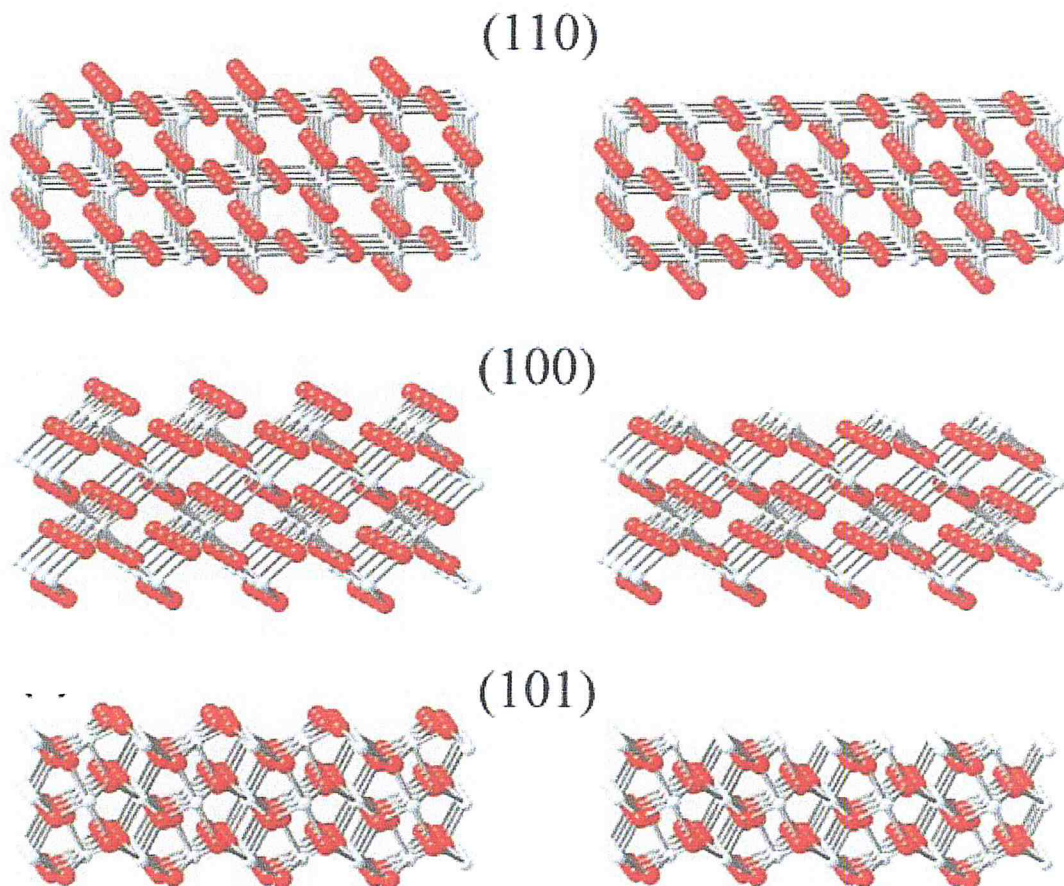


Figure I.4 : Structures cristallines des surfaces d'indices faibles de SnO_2 stœchiométriques et non stœchiométrique (réductrices).

I.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain est le résultat de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du SnO_2 . Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc / \lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (le gap optique).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3,1eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible. La variation des propriétés de l'oxyde d'étain est l'amélioration de ces propriétés selon le dopant de l'oxyde d'étain. Le SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine(Sb), le fluor(F), l'arsenic(As) et le niobium(Nb) [54].

- Transmission

La transmission optique est une propriété physique qui, définie par le résultat de l'onde électromagnétique pénètre un système optique. La transmission est le rapport entre l'intensité transmise I sur l'intensité incidente I_0

$$T = I/I_0$$

L'oxyde d'étain en couches minces possède une meilleure transmission qui arrive à 90% [55-56]. La transmission optique augmente lorsque la concentration de flux d'oxygène augmente [56]. Ce résultat est vérifié par plusieurs travaux de recherche, un exemple de transmission en fonction de la pression d'oxygène est représenté en figure (1.5).

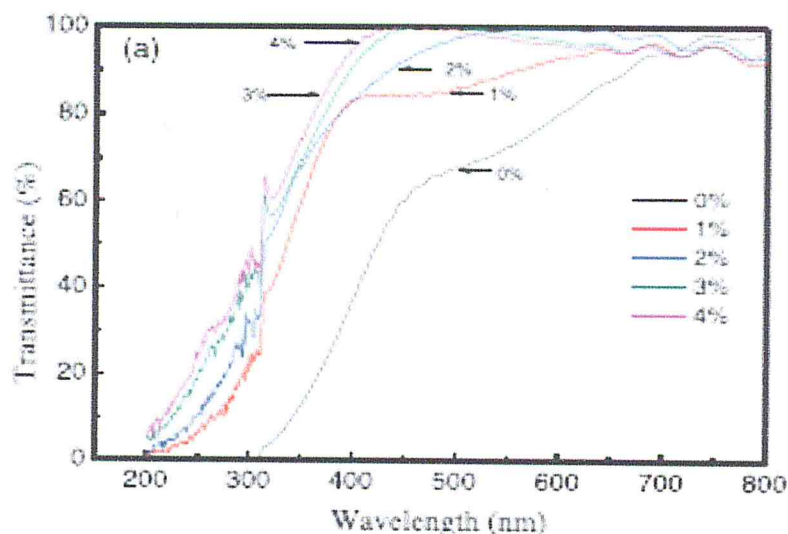


Figure 1.5 : Les spectres de transmission de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de flux d'oxygène [55].

Feng Fang et Yeyu Zhang ont remarqué que l'augmentation de flux d'oxygène améliore la transmission des couches minces de l'oxyde d'étain. Cela peut être expliqué par la densité d'état d'un calcul théorique (figure 1.6). Nous remarquons d'après les densités d'états partielles que la contribution de l'orbitale atomique de l'oxygène O (2p) est importante. Maintenant, si la pression de l'oxygène augmente, cette contribution sera plus consistante par rapport à l'orbitale atomique du Sn (5S). Ce résultat peut nous servir à l'interprétation de l'augmentation de la transmission lorsqu'on augmente la pression d'oxygène.

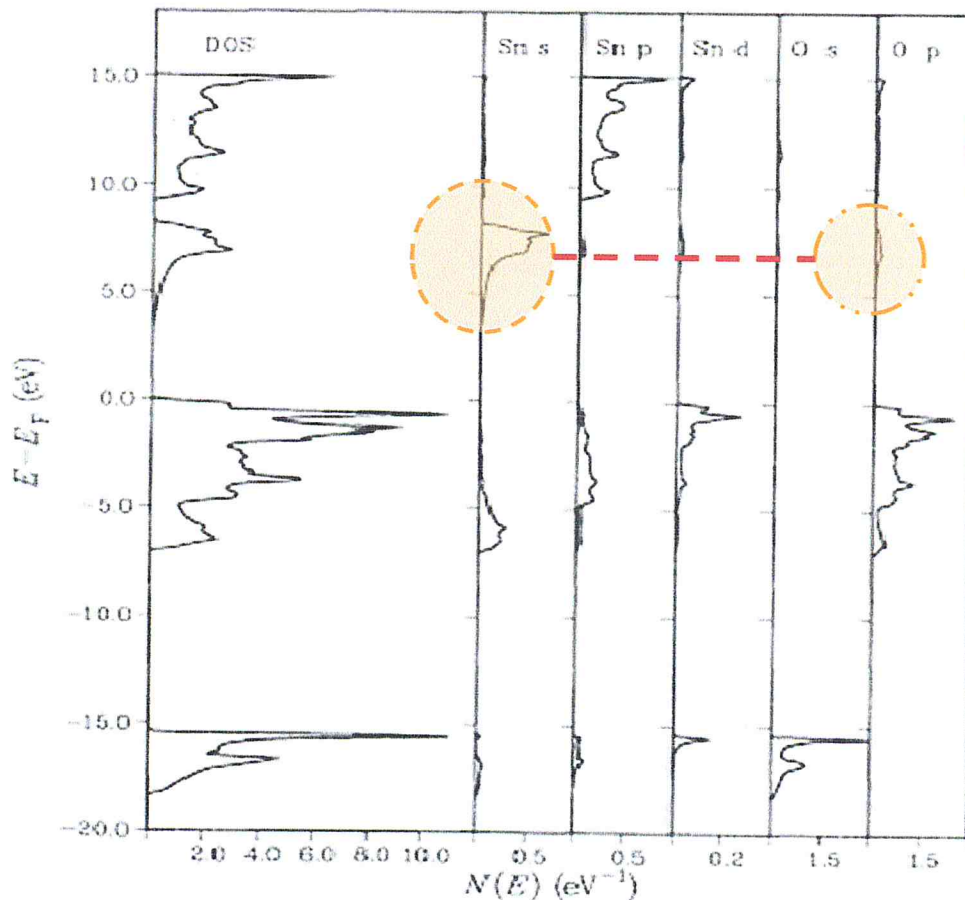


Figure 1.6 : La densité d'état de l'oxyde d'étain [56]

- Absorbance

Absorbance c'est une propriété physique par lequel une partie de rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires est dissipée dans un milieu matériel.

$$A = -\text{Log } T$$

A partir de la figure de la transmission on remarque que lorsqu' on augmente la concentration de flux d'oxygène l'absorbance est diminuée

- Réflectance

La réflectance, également nommée facteur de réflexion, est la proportion de lumière réfléchi par la surface d'un matériau. Elle est donc un rapport entre le flux lumineux réfléchi (ϕ_r) et le flux lumineux incident (ϕ_0) :

$$\rho = \frac{\phi_r}{\phi_0}$$

La figure I.7 montre les spectres de réflectance de l'oxyde d'étain dopé fluor et antimoine. Les spectres confirment que l'oxyde d'étain devient plus opaque aux rayonnements IR. Cela nous aide à affecter ce type de couches minces aux applications de l'isolation thermique. Nous remarquons aussi que grâce seulement au dopage qui change la propriété de réflectance pour la rendre efficace dans ce genre d'application.

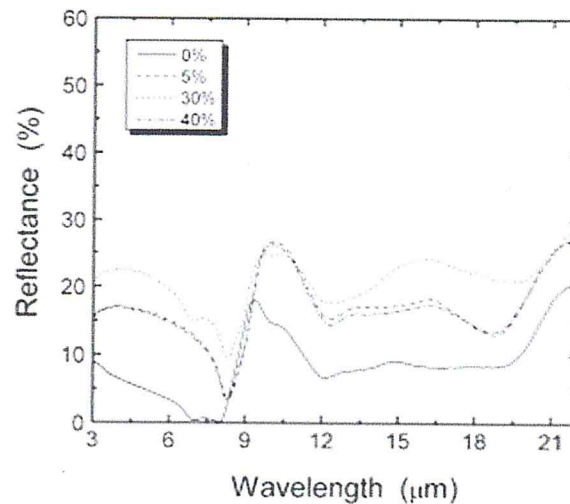


Figure I.7 : Spectre de réflectance du SnO₂ dopé Sb en fonction de la variation de flux d'oxygène [58].

- L'énergie de gap

Le gap de l'oxyde d'étain, en couches minces, varie entre 3.6 et 4.2eV. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extremas de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.8). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [59].

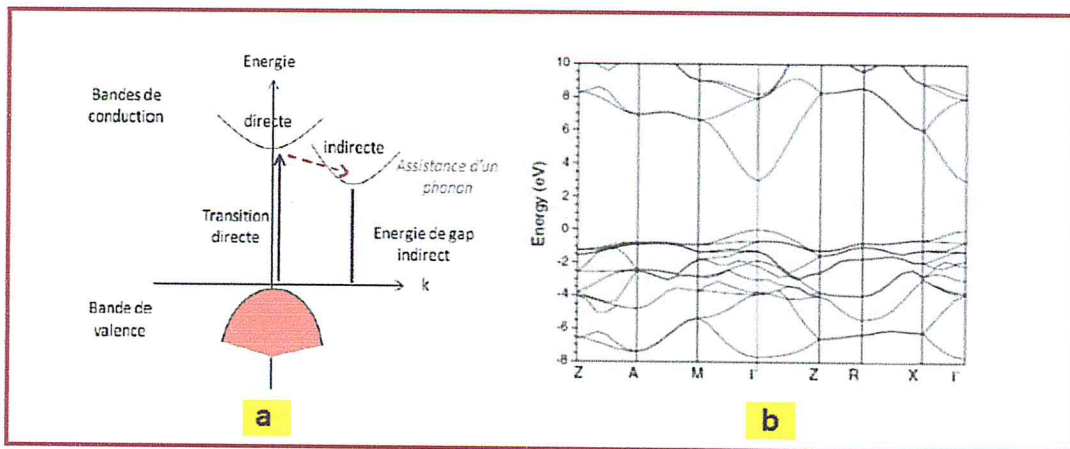


Figure 1.8: (a) Diagramme schématisé des processus de transitions directes et indirectes dans un semi-conducteur, (b) structure de bande d'énergie de l'oxyde d'étain.

L'énergie de gap des couches minces de SnO_2 non dopé qui a été déterminée à partir des spectres de la (figure 1.9) à des valeurs de l'ordre de 2.7 à 3.4 eV.

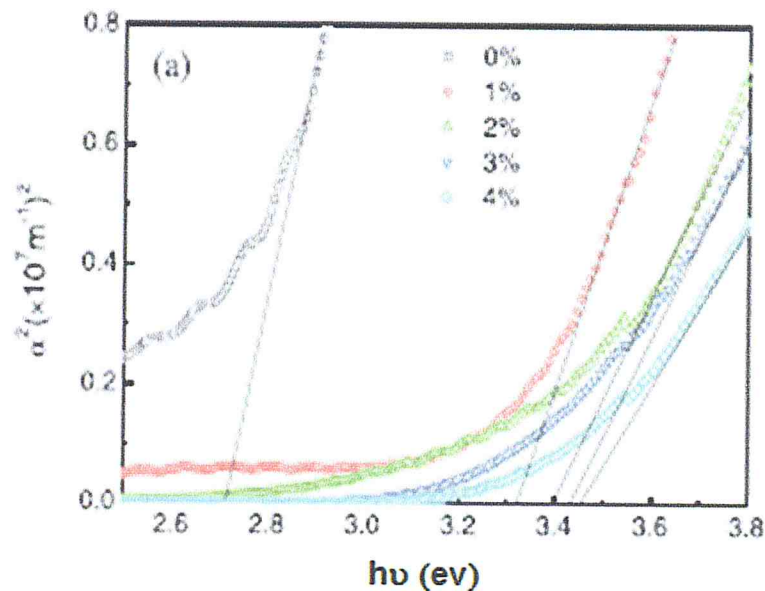


Figure 1.9 : spectres de α^2 en fonction de $h\nu$ des couches minces SnO_2 non dopé [55]

- Figure de mérite

Le facteur de mérite a été proposé et défini comme le rapport entre la conductivité électrique σ et le coefficient d'absorption α . Ainsi si l'absorption de SnO_2 est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, donné par

la relation $\phi = \sigma/\alpha$. La (figure I.10) donnée le facteur de mérite d'un SnO₂ dopé nitrogène et SnO₂

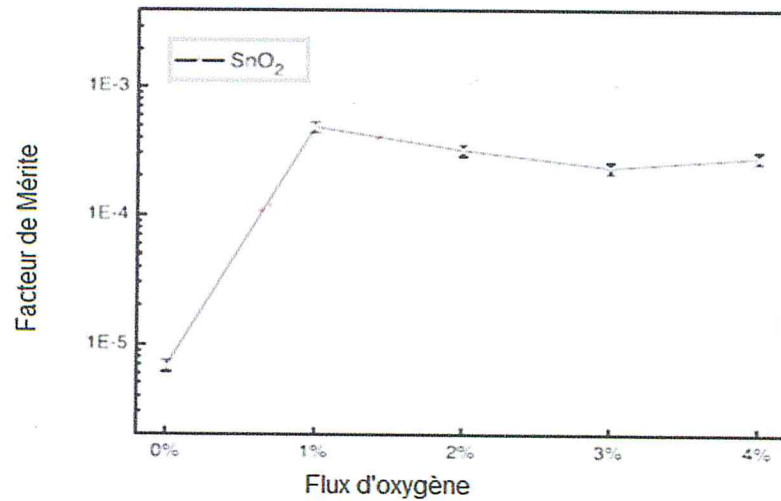
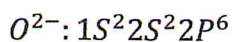
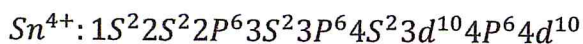


Figure I.10: La variation de figure de mérite de SnO₂ en fonction du flux d'oxygène [55].

I.3.3. Propriétés électroniques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de $E_g = 3,6-4,0\text{eV}$ [60]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO₂ est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations électroniques de Sn^{4+} et O^{2-} , sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les suivantes :



Sur le diagramme correspondant au SnO₂ (figure I.11), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon à peu près satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal puisque Jacquemin [61] trouve une bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3,5 et 4 eV à 20°C). Le plus haut niveau de la bande de valence est un état P de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état S de l'étain. Les derniers niveaux cœurs sont les états Sn $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$ qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV. Ceci est décrit de façon plus précise dans les paragraphes suivants.

- Niveaux d'énergie de la bande de Valence

En raison de la complexité de la bande de valence, plusieurs auteurs font l'hypothèse que le haut de cette bande serait dû aux états P de l'ion O^- , ce qui paraît tout à fait normal puisque sa couche externe $2P^6$ est pleine.

Les états P des quatre anions non équivalents dans le réseau se séparent sous l'effet du champ cristallin en un certain nombre d'états. Il est vraisemblable que l'éclatement des états P de l'oxygène dans le champ cristallin est plus grand que celui dû aux recouvrements O-O et Sn-O. Il faut donc considérer en premier l'éclatement dû au champ cristallin. Il sépare l'état P de l'oxygène en trois états. En négligeant les recouvrements Sn-O, on peut considérer un élargissement des niveaux provoqués par l'interaction de deux atomes d'oxygène voisins les plus proches, et enfin, un éclatement encore plus faible dû à l'interaction de deux paires d'atomes d'oxygène voisins. Ainsi l'énergie de ces niveaux peut être représentée par une bande comprise entre 0 et 2 eV.

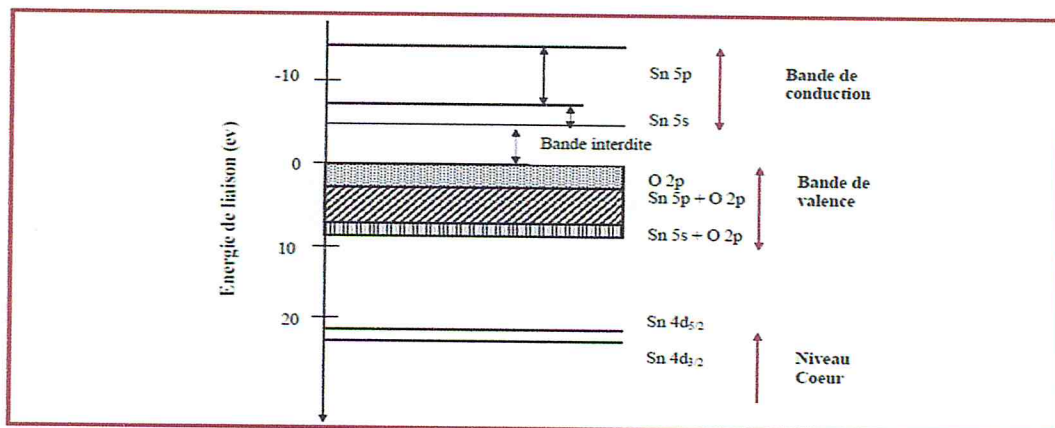


Figure I.11 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂.

- Niveaux d'énergie de la bande de conduction

Il est moins difficile de prévoir l'existence des états du bas de la bande de conduction en raison de la moins grande complexité de cette bande. La couche externe du Sn^{4+} est $4d^{10}$ tandis que le niveau d'énergie vide le plus bas est le niveau 5S (entre 3,6 et 7 eV) et plus haut dans cette bande, on trouve Sn 5P dont les niveaux d'énergie sont compris entre 7 et 1 eV. L'effet de couplage entre les niveaux les plus bas de la bande de conduction et les plus hauts niveaux de la bande de valence entraîne à ce stade un élargissement des niveaux, notamment entre les états de l'étain de

l'oxygène ionisés. Par conséquent, un transfert des charges de l'oxygène vers l'étain serait possible, et dès lors la bande interdite serait franchie avec la création de porteurs libres [62].

1.3.4. Propriétés électriques

La notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{K} . Dans le cas où ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde \vec{K} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure 1.8.a).

En revanche, lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un photon, et la transition est de type indirect.

La (figure 1.8.b) montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur de type-n à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation, la densité de lacunes oxygène ou encore la présence de dopants (élément du groupe III, Cl^- , F^- , ...) [63].

La densité en porteurs de charges et la mobilité de l'oxyde d'étain polycristallin sont respectivement de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et $18 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [64]. Ces paramètres sont très dépendants du taux de cristallisation du matériau. La conductivité des couches d'oxydes SnO_2 purs varie de 10^2 à $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [65]. Elle est due à la formation de défauts intrinsèques engendrés par celle des atomes Sn partiellement réduits. La conductivité est non seulement fonction de la température, mais dépend aussi du taux de dopage.

1.4. Défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain

Les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs dépendent des défauts de leur structure (défauts ponctuels) résultant des perturbations du réseau à l'échelle atomique [66,67]. Plusieurs auteurs ont montré que dans le cas précis de SnO_2 , une

sous stœchiométrie en oxygène est systématiquement rencontrée lors de l'exposition de ce matériau à l'air. Cette sous stœchiométrie est due à la présence de lacunes oxygènes qui représentent les défauts prédominants dans le dioxyde d'étain. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_{2-x} , avec une valeur de X dépendante du mode d'élaboration des couches et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante. Le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal vers l'état gazeux crée une lacune d'oxygène dans le réseau du dioxyde d'étain. Cette lacune reste neutre si elle conserve deux électrons, mais sous l'effet de la température ces électrons peuvent migrer et donner une ionisation simple ou double de cette lacune. Ces électrons peuvent alors se fixer sur différents sites d'accueil, les plus probables étant les atomes d'étain Sn^{4+} qui deviennent alors Sn^{2+} (figure I.12).

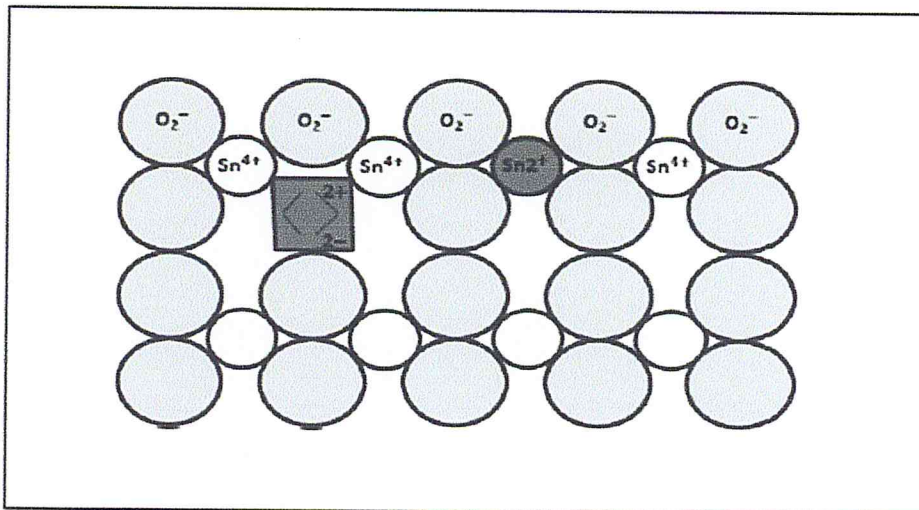


Figure I.12 : Représentation schématique du réseau cristallin de SnO₂ avec création d'une lacune d'oxygène

Les atomes d'étain Sn^{2+} constituent des impuretés qui se comportent alors comme donneurs d'électrons. Il s'agit d'un semi-conducteur de type-n, où les cations Sn^{2+} constituent un niveau discret dans le diagramme de bande du dioxyde d'étain (figure I.13)

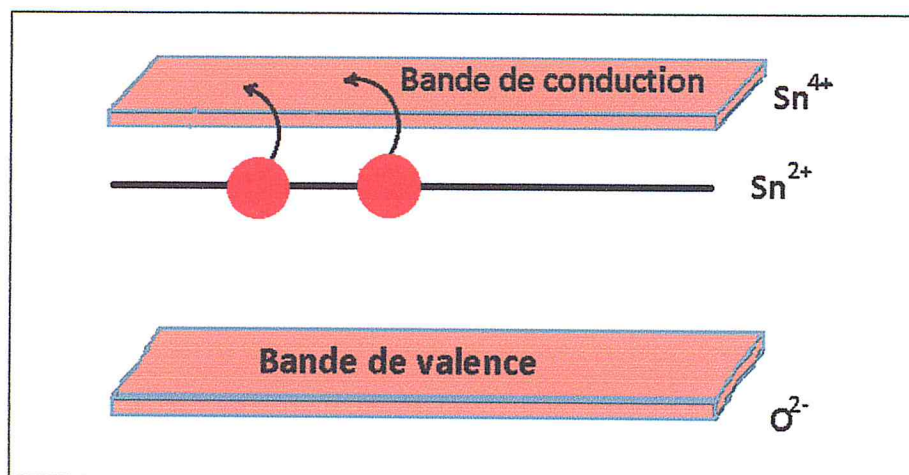


Figure I.13 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO₂ en présence de cations Sn^{2+} .

Ce type de défaut est essentiel dans la compréhension des mécanismes liés à la conductivité électrique de ce matériau. Toutefois, bien qu'il soit considéré comme majoritaire par la plupart des auteurs [68,69], il est très difficile de connaître la nature exacte de tous les défauts présents dans le SnO₂ et leur influence sur la conductivité électrique.

1.5. Applications de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches minces, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

1.5.1. Photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature

différente, par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type-n ou -p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (Figure I.14).

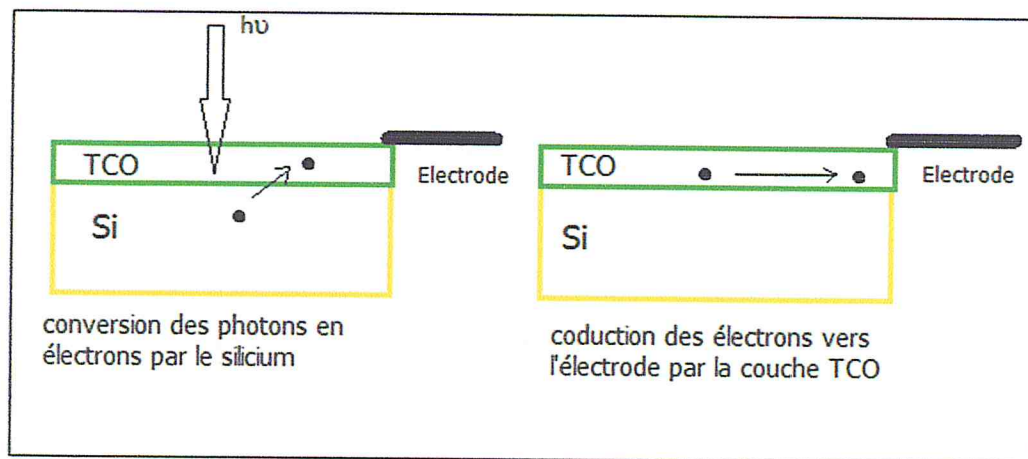


Figure I.14: Schéma de principe d'une électrode Si-TCO [70]

Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO [70].

I.5.2. Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques (figure I.18). Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S).



Figure I.15: Exemple de détecteur de gaz à base de l'oxyde d'étain [71].

En outre, le dopage de SnO_2 par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [71]. Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques.

I.5.3. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur [19].

I.5.4. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain.

Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 . Dans ce dernier cas, la (figure I.16). nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur [19].

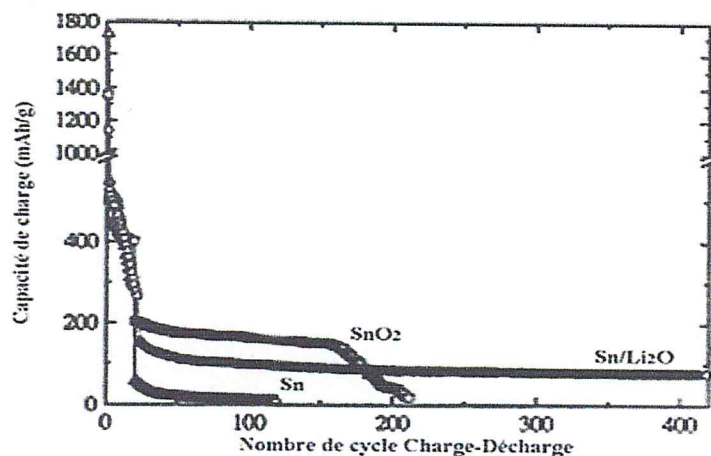


Figure I. 16: Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO_2 , Sn ou SnO_2

I.5.5.Électrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 , 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la Benzquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [19].

I.6. Techniques de la croissance cristalline

I.6.1. Introduction :

Plusieurs techniques sont utilisées pour faire croître les matériaux en couches minces. Les techniques de la croissance cristalline sont classées selon la grandeur de l'épaisseur ou le nombre de couches atomiques en deux grandes familles :

- ▶ Les techniques de la croissance cristalline des massifs.
- ▶ Les techniques de la croissance cristalline de couches minces.

Les couches minces sont traduites par une épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$ tandis que les massifs présentent une épaisseur supérieur de centaines de micromètres [72].

Depuis longtemps l'homme a appris à élaborer et caractériser des matériaux, parmi lesquels les matériaux sont les premiers à être élaborés. Dans un premier temps, les métaux sont préparés sous forme massive tels que le fer, le cuivre, l'or, l'Argent...etc. Avec le développement du transistor dans les années cinquante, en utilisant le Germanium, le passage aux couches minces. La technologie microélectronique est apparue. Plusieurs techniques de la croissance cristalline de couches minces sont développées afin que les besoins énergétiques et économiques soient satisfaits [72]. Dans cette partie, nous avons consacré notre intention sur les techniques de la croissance cristalline de couches minces.

1.6.2.Croissance cristalline de couches minces

La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés de la couche mince, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physique. Les propriétés électriques et optiques de ces couches minces dépendent fortement de la structure, morphologie et la nature des impuretés qui sont présentes [73]. Nous commençons par rappeler très brièvement quelque technique permettant l'élaboration des couches minces métalliques. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

- Les méthodes physiques.
- Les méthodes chimiques.

Les méthodes physiques sont, en général, utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La structure des films déposée peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angstrom) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques,...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt. Nous citons dans ce qui suit quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces

métalliques [74]. Les classifications des méthodes sont présentées sur le schéma de la figure (I.17) [73].

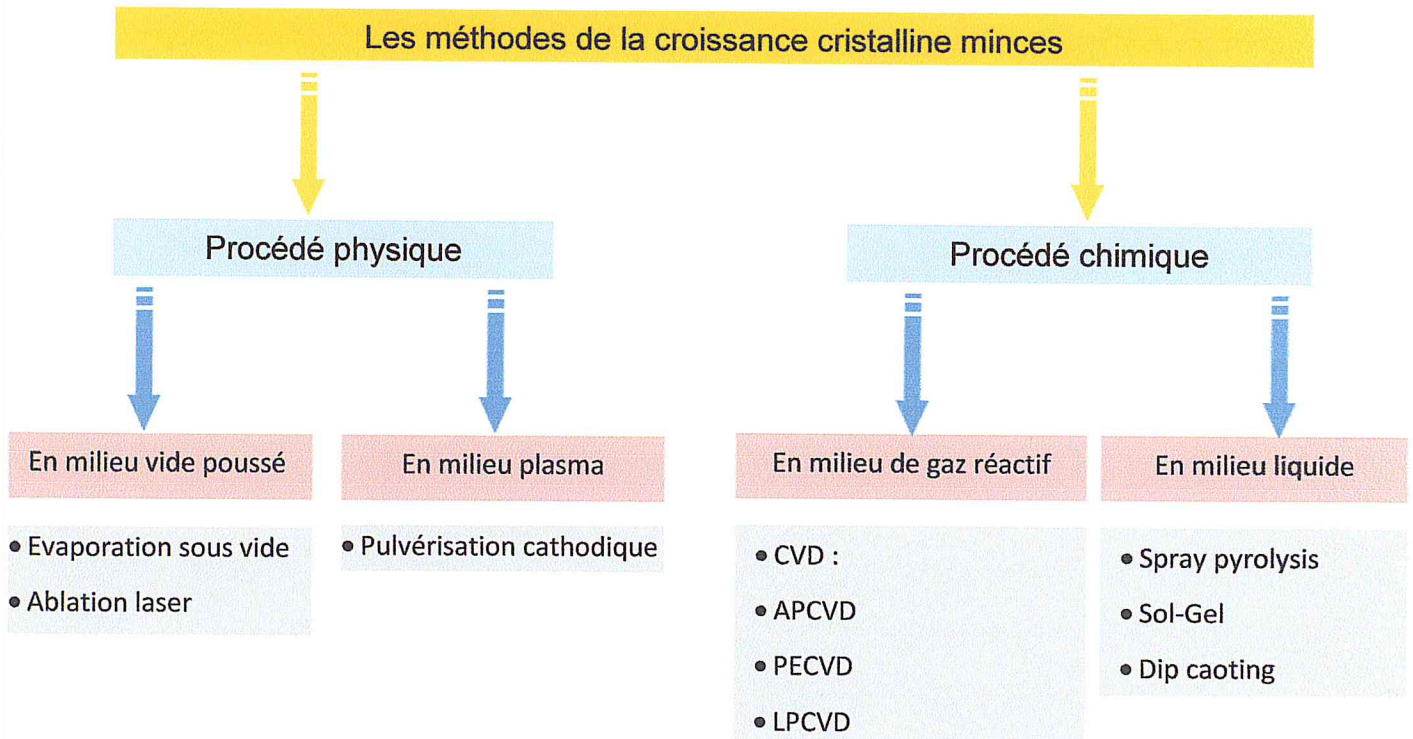


Figure I.17 : Classification des procédés de dépôt en couches minces

I.6.2.1. Croissance cristalline physique en phase vapeur (PVD)

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

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [75].

a. Pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui

joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat. Cette technique a été utilisée depuis 1964, pour préparer des alliages de métaux, sous basse pression [76]. Cette technique est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer. L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un « gaspillage » d'une grande partie de matériau cible [77]. La pulvérisation cathodique est d'une technique les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer (figure I.18).

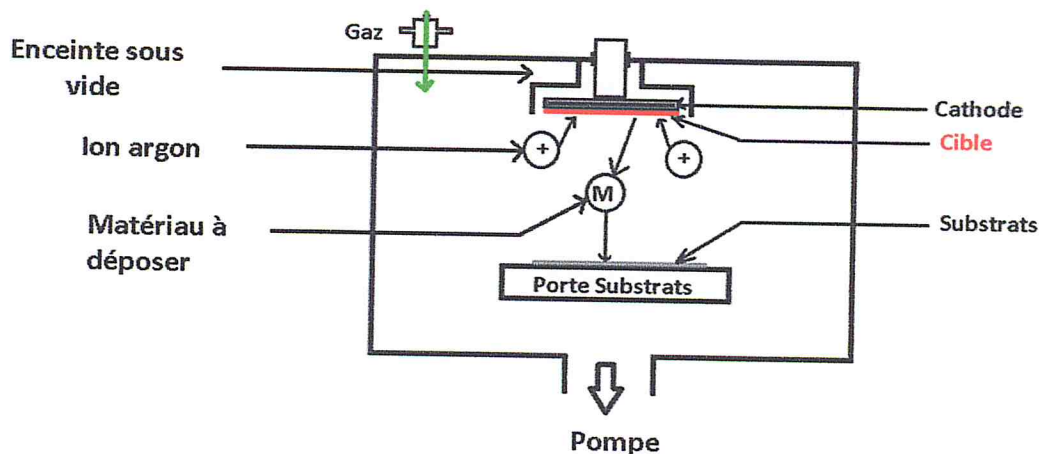


Figure I.18: schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

b. L'évaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [78]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve :

- Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet joule).
- Par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [79].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stoechiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé (figure I.19) [73].

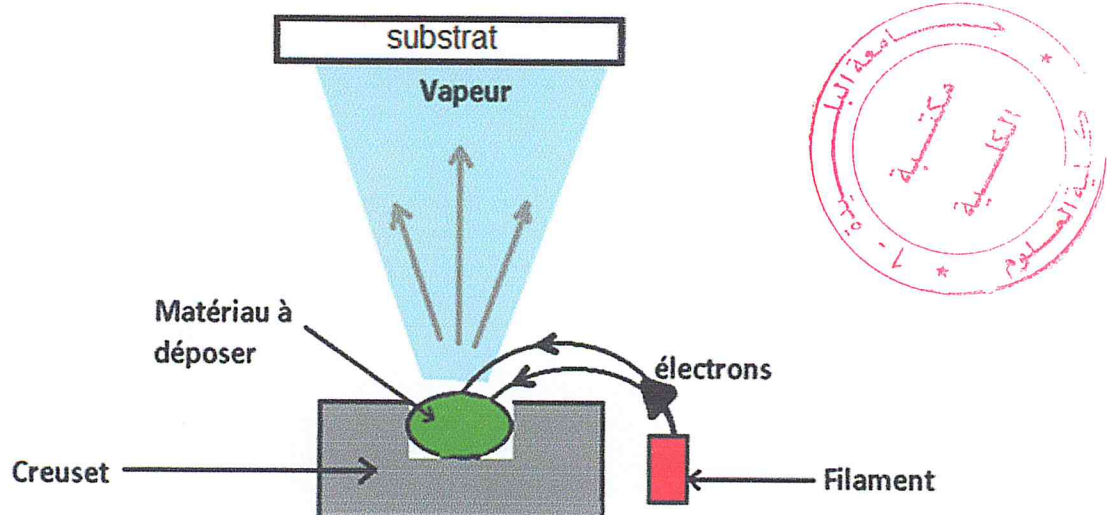


Figure I.19 : schéma convention d'une évaporation thermique

c. Ablation laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apporté par l'impact d'un faisceau laser de fortes intensités envoyées sur cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat (figure I.20). Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petite dimension, l'ablation se produisant sur une surface

de quelques millimètres carrés [80]. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [81].

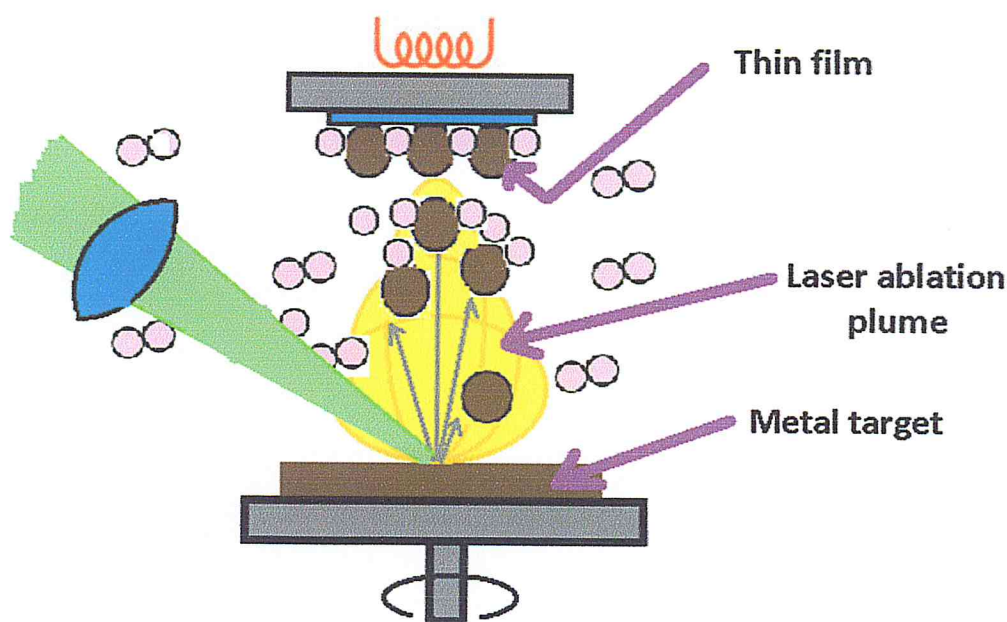


Figure I.20 : schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

1.6.2.2. Dépôt chimiques en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat.

a. Dépôt par voie sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble

de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [82]. Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces « sol » vont évaluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le « spin-coating » (la figure 1.21) ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- Le « dip-coating » ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. L'épaisseur des dépôts obtenus peut être très variable et va de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de « spin-coating » ou « dip-coating », et c'est l'un des avantages de cette technique.

La possibilité d'obtenir des films d'une grande pureté chimique,

- ▀ La maîtrise de l'homogénéité chimique des couches grâce à la mise en solutions des précurseurs chimiques.
- ▀ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille ou de géométrie complexe.

Toute fois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment :

- ▀ La difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solutions qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution.
- ▀ Les dépôts obtenus sont souvent poreux [83].

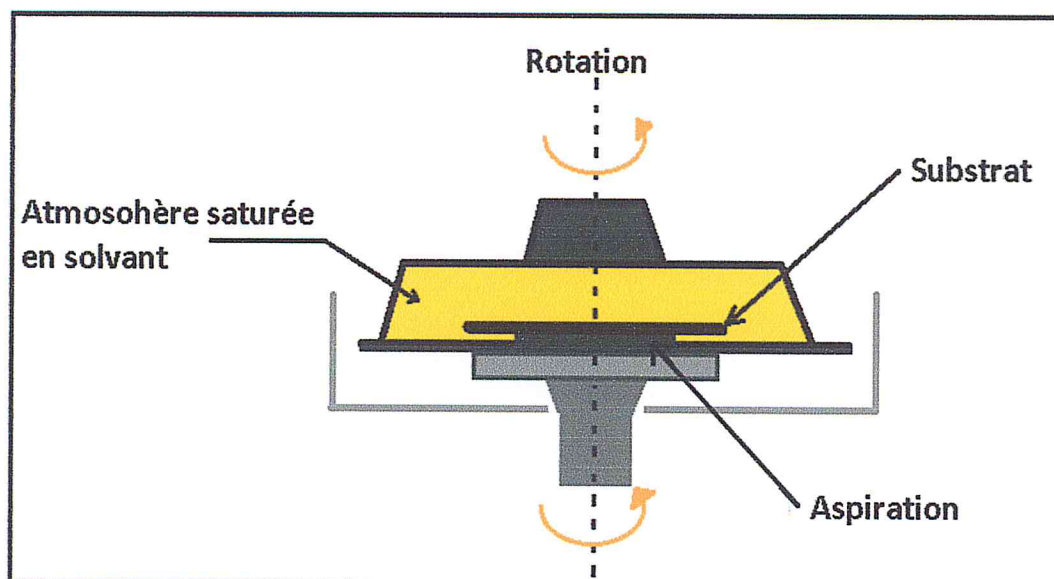


Figure I.21: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating

b. Principe du procédé spray ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 μ m de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (oxyde d'étain) qui se dépose sur le substrat [73].

C. Le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD)

Le principe général du dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (C.V.D : Chemical Vapor Deposition) est de recouvrir un substrat par un revêtement solide que l'on fait croître à partir de réactifs gazeux. Il existe un intervalle de températures très étroit autour de 600°C, où la vitesse de dépôt μ m/heure, le dépôt obtenu est alors amorphe. Le dépôt chimique en phase vapeur permet de produire des films minces dont les propriétés sont contrôlées. Les applications de ce procédé sont nombreuses. Elles concernent principalement : la microélectronique (isolants, semi-conducteurs, couches conductrices entrant dans la fabrication des transistors et des circuits intégrés, supraconducteurs), l'optique (laser, fibres optiques), photovoltaïque (conversion du rayonnement solaire, ...), la protection des pièces massives sensibles aux agressions mécaniques ou chimiques, l'amélioration des propriétés de surface.

Le processus de dépôt est imité par des réactions chimiques qui peuvent être :

- ✓ Activées thermiquement (LPCVD, APCVD).
- ✓ Assistées par un plasma (PCVD, PECVD).

La décomposition thermique présente une faible concentration d'hydrogène, par contre pour celle assistée par un plasma, la concentration d'hydrogène est comprise entre 5 à 30% [84]. Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte généralement sept étapes :

- Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt. Apport par conversion des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
- Réaction en phase gazeuse (pendant le transfert).
- Absorption du gaz précurseur sur la surface du solide.
- Diffusion des molécules absorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
- Réaction chimique éventuelle en surface : incorporation des atomes de dépôt (nucléation-croissance).
- Désorption des produits de réaction.
- (a) transfert de matière des produits de réaction de puis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur.
(b) diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat.

C.1. Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)

Ce type de technique, le dépôt est obtenu grâce à la circulation du ou des gaz réactifs à pression atmosphérique vers le substrat chauffé préalablement. La réaction chimique conduisant au dépôt est favorisée grâce à une température élevée du substrat. Les gaz réactifs sont parfois dilués avec un gaz vecteur (Ar, He), ceux-ci servent à empêcher l'oxydation du gaz réactif [85].

Ce travail de thèse se concentre sur la réalisation de l'empilement oxyde d'étain par la technique de la déposition chimique en phase vapeur APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition). Les réacteurs CVD ont pour but de déposer une couche solide sur un substrat à partir de réactifs gazeux. Cette technique est

caractérisée par le dépôt de couches fines conductrices, semi-conductrices ou isolantes à partir d'une réaction chimique des réactifs introduits dans la phase gazeuse.

Les principaux types de réacteur CVD :

Il existe plusieurs types de réacteurs CVD, ils sont tous utilisés pour le dépôt des couches minces mais chaque type fonctionne sous des conditions de pressions et températures différentes. Ce sont principalement :

- Le réacteur APCVD : Atmosphérique pressure CVD ou CVD à pression atmosphérique ($P=1\text{bar}$).
- Le réacteur LPCVD : Low pressure CVD ou CVD à basse pression car les dépôts réacteurs sont réalisés à une pression $P<1\text{bar}$.
- Le réacteur LECVD : CVD assisté par laser.

Dans un réacteur CVD, il se produit des phénomènes physico-chimiques (figure I.25) depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites. Ces phénomènes se résument par les étapes suivantes (figure I.22) :

- Transport des précurseurs gazeux dans le réacteur.
- Réactions chimiques entre les précurseurs gazeux aux hautes températures à l'intérieur du réacteur.
- Dépôt au contact avec le substrat des espèces chimiques qui participent aux réactions.

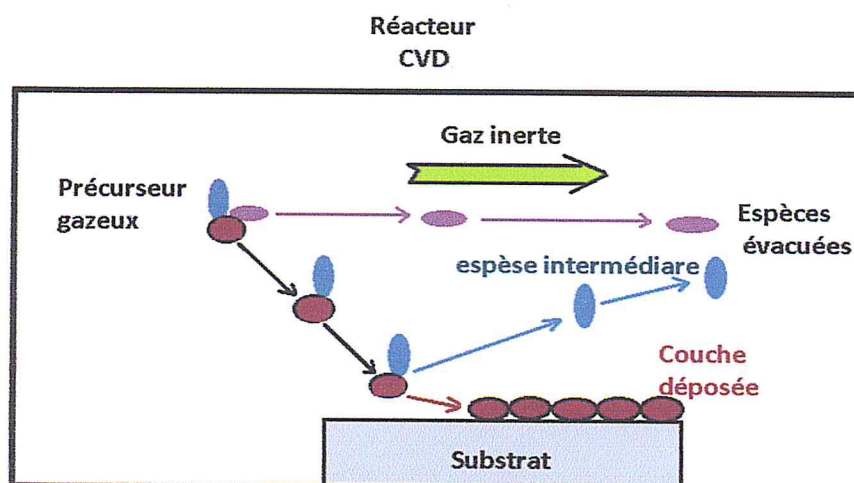


Figure I.22 : phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD.

- Evacuations des espèces gazeuses produites par les réactions chimiques pour Obtenir un dépôt de bonne qualité par CVD, une optimisation de certains paramètres est nécessaire. Ces paramètres sont :
- La durée de la réaction chimique.
- La température à l'intérieur du réacteur.
- Les débits des espèces gazeuses.
- La pression pour les CVD à basse pression.

Les valeurs de ces paramètres dépendent aussi :

- De la géométrie du four.
- Du type du précurseur utilisé [3].

C.2. Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression dit LPCVD est aujourd'hui la méthode la plus répandue dans l'industrie microélectronique et s'effectue dans un réacteur tubulaire horizontal à paroi chaude. Dans cette technique, les molécules du gaz réactif sont décomposées à basse pression (2m bar) par voie thermique. En fonction des conditions de pression et de température, des réactions de dissociation aux fonctions des molécules se produisent de façon homogène ou hétérogène.

A basse pression, le taux de transfert des espèces gazeuses vers le substrat et des produits de réaction à partir du substrat devient très élevé et la réaction n'est limitée alors que pour la vitesse de réaction de surface. La vitesse de dépôt se situent autour de 50-100 Å/min. Cette technique traite un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt en obtenant des couches de bonne qualité et d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz mais, son inconvénient majeur est la limitation de température car certain réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que le substrat doit supporter, ce qui entraîne la détérioration de ce dernier ou la modification des propriétés physiques du matériau [3].

C.3. Dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD)

Historiquement la technique PECVD fût inventée par Sterling et Swann en 1965. Elle était initialement utilisée dans le domaine de la microélectronique. Elle fut ensuite appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970 pour la réalisation de cellules en silicium amorphe. Le dépôt PECVD est une technique qui permet de déposer des couches minces homogènes, uniforme de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de support plus ou moins complexes, à des températures entre 25°C et 400°C et à faible pression.

La haute température utilisée dans les techniques CVD dites thermiques, pour élaborer les couches minces, est un inconvénient majeur surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basses températures sur divers substrats. Le principe consiste à appliquer une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'un gaz qui s'ionise facilement (appelé précurseurs).

I.6.2.3. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de couches minces se font en trois étapes :

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La condensation sur ce même substrat se fait directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former un dépôt solide. Cette étape passe souvent trois passes : la **nucléation**, la **coalescence** puis la **croissance** [86].

I.6.2.3.1. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à

partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leur composante normale au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle « clusters ». Ces « clusters » appelés également Nucleis. Ils sont instables et tendent à se désorber, sous certaines conditions de dépôt. Ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure I.23).

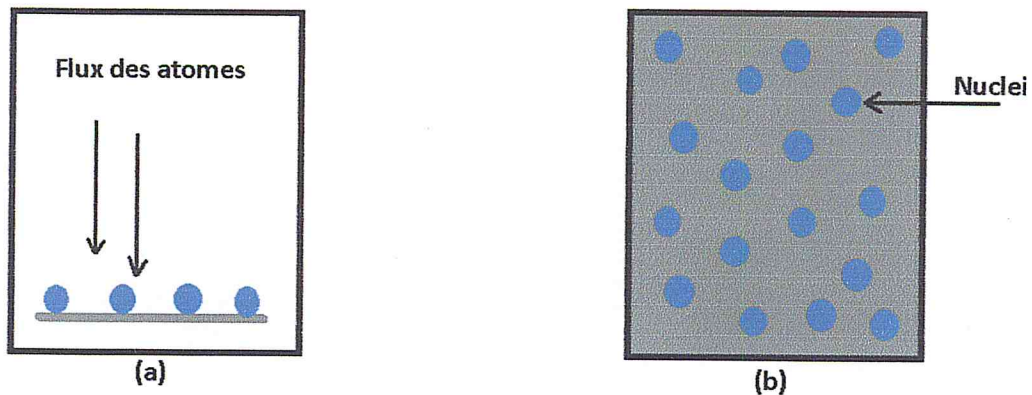


Figure I.23 : schéma de la nucléation des couches minces (a) L'arrivée des atomes sur un substrat (b) La morphologie du substrat

I.6.2.3.2. La coalescence

Les nucleis croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleis aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tel que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général, la croissance latérale dans cette étape est

beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure 1.24) représente la phase de la coalescence [86].

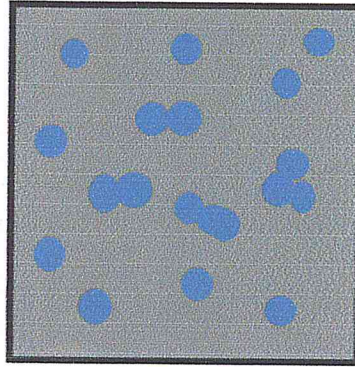


Figure 1.24 : La coalescence des grains

1.6.2.3.3. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées (figure 1.25). Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu de canaux et de trous [86].

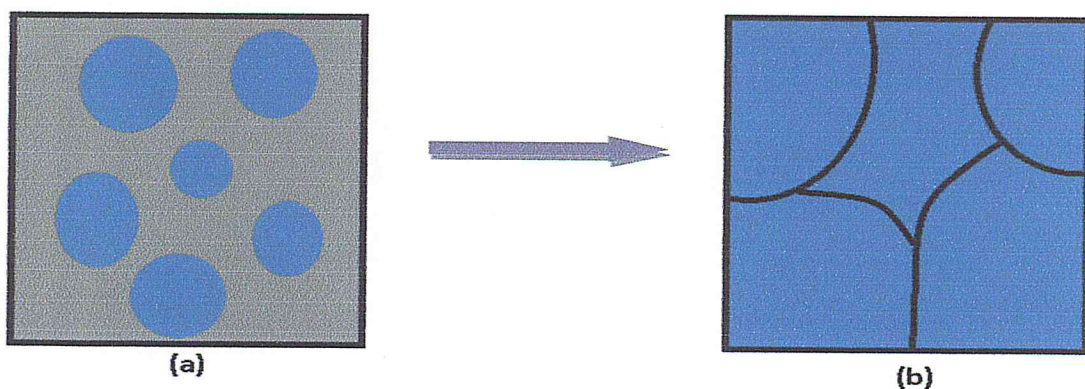


Figure 1.25 : La croissance des couches minces (a) coalescence, (b) La croissance.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons balayé toutes les propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces à savoir les propriétés optiques, électriques, structurales et autres. Nous avons essayé de voir selon la bibliothèque de l'oxyde d'étain le lien entre les propriétés optiques et les conditions expérimentales notamment la pression d'oxygène.

Une autre partie qui concerne les techniques de la croissance cristalline a été développée dans ce chapitre d'une manière détaillée.

Chapitre II :

Techniques d'élaboration et
de caractérisation

II.1. Introduction

Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain sont largement affectées par la méthode de déposition ainsi que les conditions expérimentales. La préparation des précurseurs et des substrats, le mécanisme de déposition des couches minces et le traitement thermique sont les paramètres majeurs pour l'obtention des couches minces qui possèdent de bonnes qualités. Cela est exigé par les applications de pointe telle que la conversion photovoltaïque et la détection des gaz. La technique utilisée est la déposition chimique en phase gazeuse sous atmosphère libre (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) APCVD. Cette dernière possède plusieurs paramètres tels que la quantité et le type du précurseur, la pression du gaz d'oxygène, la durée et la température de déposition et autre. Dans notre étude, nous allons varier la pression d'oxygène et voir l'influence sur les propriétés optiques et structurales.

II.2. Déposition de l'oxyde d'étain par la technique APCVD

II.2.1. Préparation des substrats

II.2.1.1. Découpage des substrats

Les substrats sont obtenus par découpage des lames en verre de type **servo-prax**, de surface (2 X 1) cm² et d'épaisseur de 1mm millimètre. Cette étape est effectuée par un stylo à pointe en diamant (figure II.1).

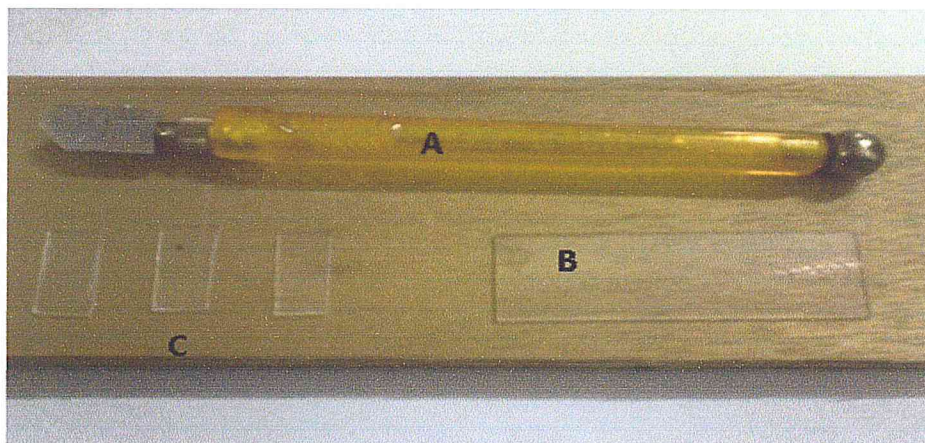


Figure II.1 :(A) stylo à pointe en diamant, (B) Support substrats, (C) substrats

Ce choix de verre est dû à la bonne transmission au spectre optique UV-visible, le caractère qui va nous aider à faciliter les mesures des propriétés optiques tel que la transmission. De plus les substrats en verre sont nettoyés rapidement avec les agents chimiques du fait que le verre possède une surface très fine et lisse.

II.2.1.2. Nettoyage des substrats et leurs supports :

Le découpage des substrats donne naissance aux traces de type organique et inorganiques en surface (figure II .2 (a)).

Le nettoyage est une étape très importante dans le processus de la croissance cristalline d'un matériau en couches minces, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces dernières sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur presque constante).

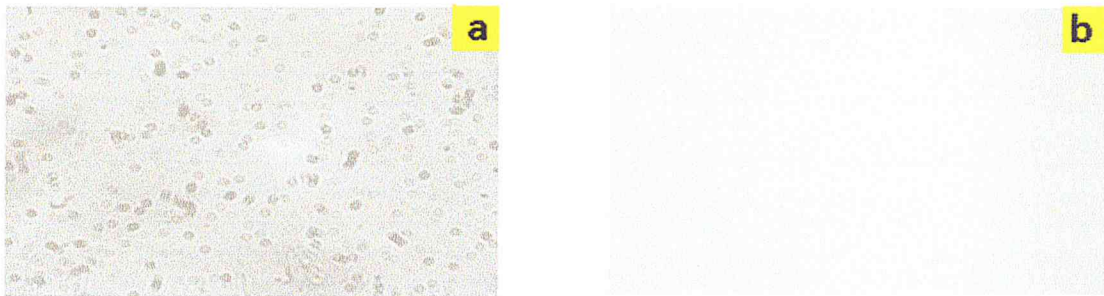


Figure II.2 : Etat de la surface des substrats en verre obtenus par microscope Optique (a) avant nettoyage (b) après nettoyage.

Nous avons procédé au nettoyage par des agents chimiques agressifs dans un bain à ultrason. Cette étape de nettoyage est effectuée sur les substrats en verre ainsi que leurs supports. L'utilité des supports dans la technique APCVD est nécessaire parce que le dépôt de couches minces est réalisé sur les deux côtés du substrat. Cela veut dire que la présence des supports assure que le dépôt est sur une seule face du substrat.

La procédure de nettoyage est détaillée dans les étapes suivantes (figure II.3):

1. Nettoyage par l'acide chlorhydrique (HCl) pendant 5min, à la température ambiante dans un bain ultrason. Ce dernier élimine les traces des graisses et

d'impuretés collées à la surface du substrat. Ensuite, les substrats sont rincés dans le même type de bain contenant de l'eau distillée pendant 5min.

2. Nettoyage dans un bain d'alcool Isopropique pendant 5min.
3. Une deuxième fois on effectue un rinçage avec de l'eau distillée.
4. Elimination des impuretés superficielles en effectuant un nettoyage par l'acide et l'alcool par le dichlorométhane pendant 5 min.
5. Rinçage par l'eau distillée.
6. Nettoyage finale par l'éthanol pendant 5min puis un dernier rinçage dans l'eau distillée.

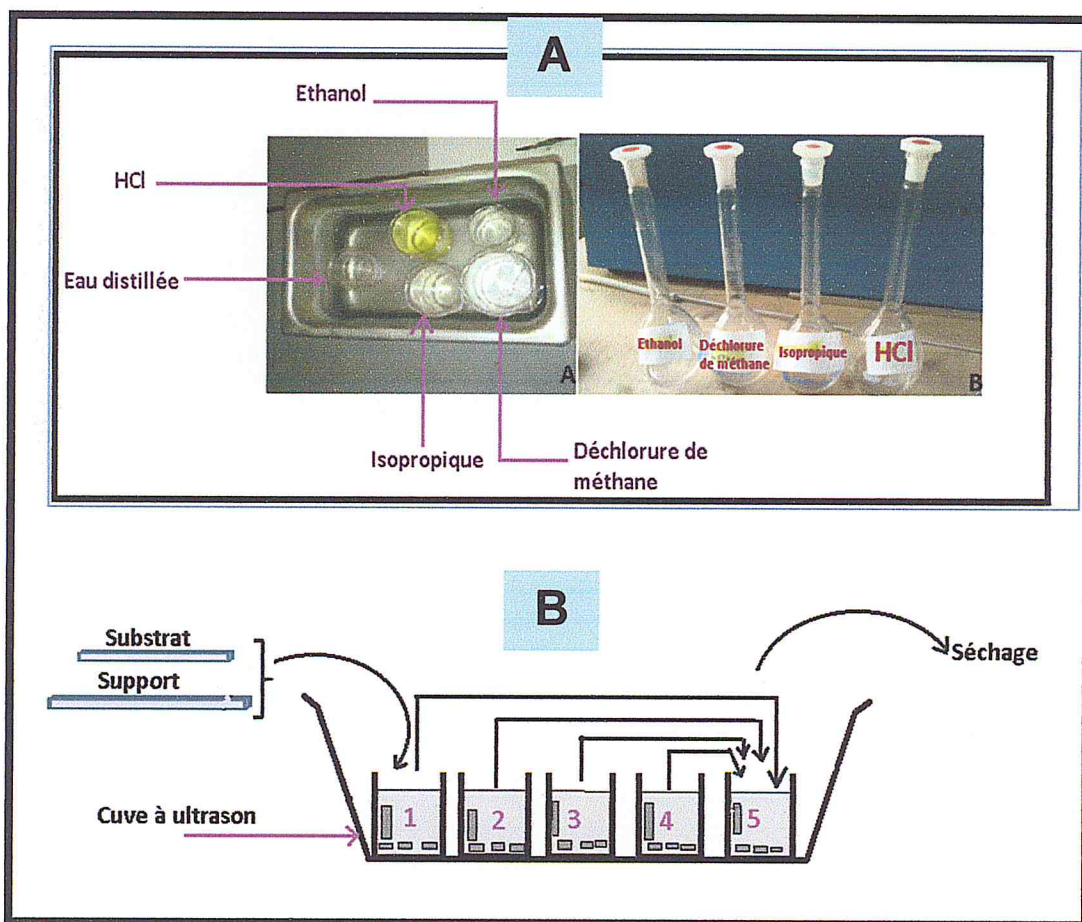


Figure II.3 : (A) bain à ultrason et les agents chimiques de nettoyage (B) Etapes de nettoyage (1) Acide chlorhydrique. (2) isopropique. (3) Dichlorométhane. (4) Ethanol. (5) Eau distillée.

L'analyse au microscope optique de la surface d'un substrat en verre montre l'absence des traces d'origine organique et autres après nettoyage (figure II.2 (b)). Notant que plusieurs efforts ont été effectués pour arriver à un procédé de nettoyage fiable.

II.2.1.3. Disposition des substrats dans le four

Les substrats sont arrangés sur le support substrats et introduits à la température ambiante dans la première zone du four tubulaire horizontal (figure II.4). Le four utilisé en technique CVD est tubulaire horizontal de modèle Linn-Electro-Therm. Il est composé de trois zones avec un volume cylindrique radial creux. La température de four varie de la température ambiante jusqu'à 1300°C (Figure II.5).

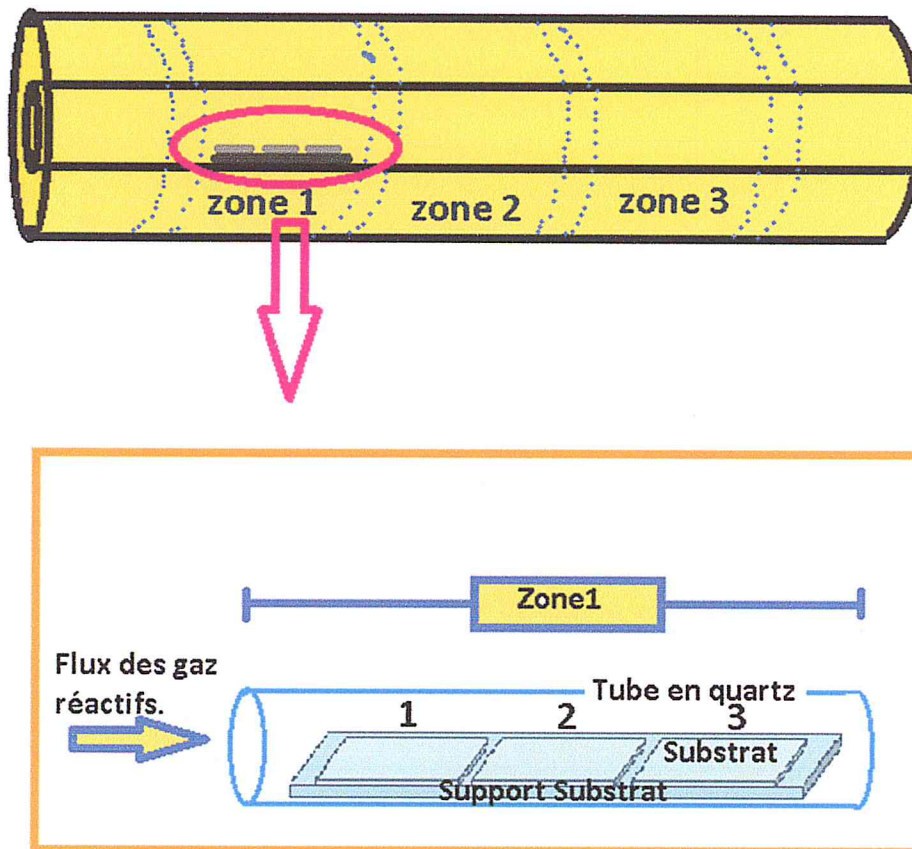


Figure II.4 : Disposition des substrats dans la première zone du four.

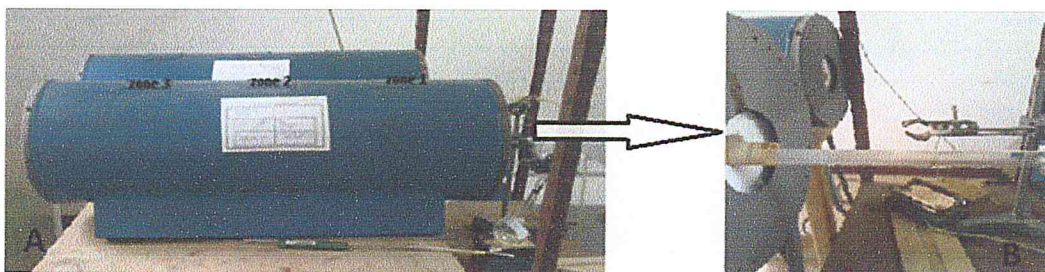


Figure II.5 : (A) four tubulaire à trois zones (B) disposition des substrats dans le tube en quartz.

II.2.2. Préparation de la solution

Le précurseur moléculaire utilisé pour l'élaboration de l'oxyde d'étain en couches minces est le dichlorure d'étain hydraté par deux molécules d'eau ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) (figure II.6). Ce chlorure d'étain hydraté par deux molécules d'eau possède une faible température de fusion ($T_f = 37.7^\circ\text{C}$). Cela nous aide à déposer le dioxyde d'étain à basse température et par conséquent, nous pouvons limiter les impuretés dans la chambre de réaction. Sachant que plusieurs phénomènes de dégazage, de diffusion et autre sont produits si la température augmente.

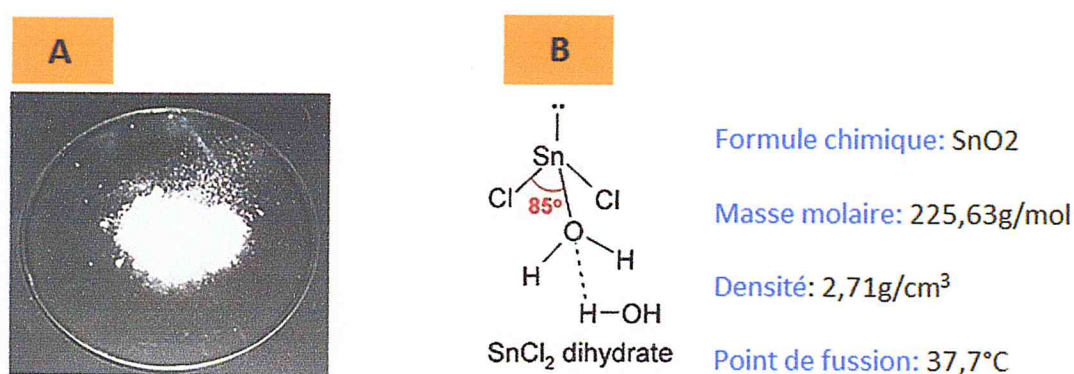


Figure II.6 : (A) poudre du $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, (B) La molécule de dichlorure d'étain dihydrate.

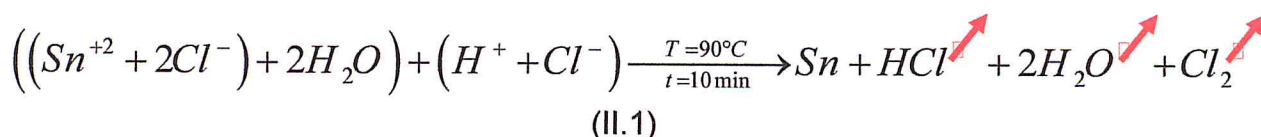
On représente dans le (tableau II.1), quelques caractéristiques chimiques des éléments constituant la molécule ($\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) du précurseur initial. Nous remarquons que l'étain possède quatre liaisons qui rendent la décomposition difficile de l'étain avec ses proches voisins atomiques. Cela peut être une raison de l'utilisation de l'acide chlorhydrique concentré lors de la préparation de la solution finale.

symbole	Elément	Masse atomique	Nombre d'atomes	Pourcentage massique
Sn	Etain	118,710	1	52,61%
Cl	Chlore	35,453	2	31,42%
H	Hydrogène	1,008	4	1,78%
O	Oxygène	15,999	2	14,1%

Tableau II.1 : La composition des éléments ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)

La préparation de la solution commence par la pesée de la quantité nécessaire du dichlorure d'étain. Nous avons opté pour une quantité de 20g de dichlorure d'étain, sachant que plusieurs expériences ont été nécessaires pour l'optimisation de cette valeur.

La quantité de dichlorure d'étain est ensuite dissoute dans 20ml de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 100%. L'utilisation de l'acide concentré assure la décomposition du dichlorure d'étain du fait que la liaison Sn-Cl est une liaison forte. On met la solution contenant l'étain à une température de 90°C pendant 10 minutes (figure II.7) sur une plaque chauffante sous l'effet d'une rotation qui assure l'obtention d'une solution homogène. Au cours de la réaction chimique avec l'acide chlorhydrique, nous avons remarqué un changement de couleur de la solution du blanc au jaune transparent. Ce changement est dû à l'interaction entre composantes selon la réaction chimique suivante :



Une fois la solution voulue est obtenue on la laisse refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. Notons que travailler à la température de chauffage (90°C) avec telle verrerie risque d'avoir des chocs thermiques.

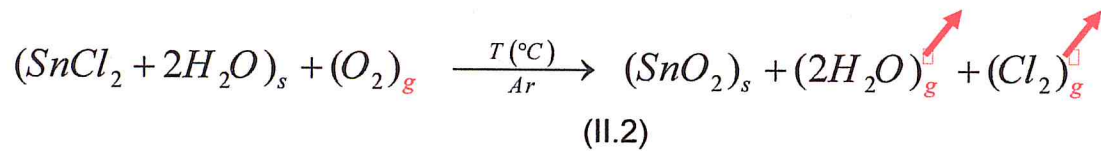


Figure II.7 : Etapes de Préparation (a) du précurseur initial (b) de disposition.

II.2.3. Déposition de l'oxyde d'étain en couches minces

II.2.3.1. Principe

La déposition des couches minces de l'oxyde d'étain par la technique APCVD, est basée sur la réaction chimique suivante :



Mélangé à un flux d'oxygène provenant d'une source extérieur du four, les atomes de l'étain permettent d'effectuer la réaction de formation des molécules de SnO₂ ou SnO. Sous flux d'un gaz porteur (Argon), ces molécules vont se fixer sur la surface du substrat et aussi sur la surface interne de la chambre de réaction. La fixation des molécules de l'oxyde d'étain ne peut pas se produire à la température ambiante, pour cela nous avons chauffé les substrats à la température de déposition T_d. De même, il faut suffisamment du temps pour produire une croissance cristalline dont l'épaisseur doit être convenable aux couches minces. Notons que la température et le temps de déposition sont parmi les paramètres expérimentaux nécessaires qu'on doit les maîtriser pour l'obtention de l'oxyde d'étain afin que la cristallinité et l'homogénéité soient vérifiées.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la pression d'oxygène sur les propriétés optiques des couches minces de l'oxyde d'étain. Pour cela, nous avons utilisé un débitmètre de précision ($\Delta r = 0.1$ ml/min).

II.2.3.2. Dispositif expérimental

L'oxyde d'étain est obtenu en couches minces par la technique de déposition chimique en phase vapeur sur pression atmosphérique (APCVD) (Figure II.9). La déposition de l'oxyde d'étain est réalisée sur des substrats en verre (Servo-Prax). La chambre de réaction utilisée est un tube en quartz. La température est fixée dans cette étude à 400 °C, notons qu'on a effectué une optimisation de la température.

La croissance cristalline est réalisée dans un réacteur à paroi chaude. Ce réacteur est composé de l'ensemble : alimentation en gaz, produits réactifs et un four tubulaire à trois zones. Les sources d'oxygène et d'argon sont à débits contrôlés. Le

contrôle de flux des deux gaz est effectué à l'aide d'un débitmètre massique type AALBORG (figure II.8).

Le four à trois zones permet d'atteindre une température maximale qui arrive jusqu'à 1300°C. Un régulateur relié au four permet le contrôle séparé de la température d'une zone. Un tube en quartz de diamètre 2 cm, introduit dans le cylindre creux est utilisé simultanément comme chambre de réaction et conduit pour les différents gaz et alimentations.



Figure II.8 : différents composants de la technique APCVD, (a) débitmètre (b) four tubulaire (c) tube en quartz

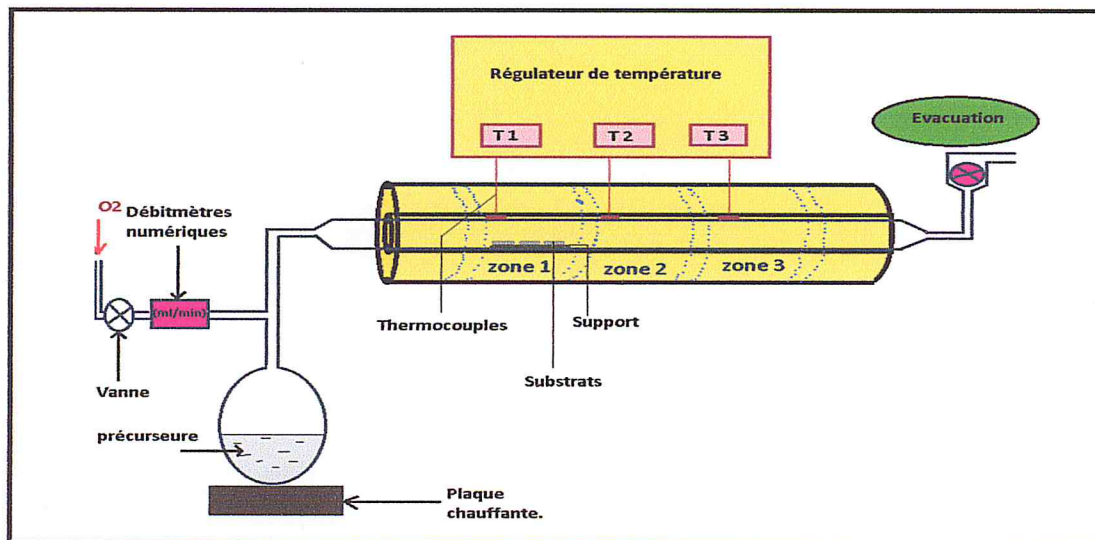


Figure II.9 : Dispositif expérimental de la technique APCVD.

II.2.4. Traitement thermique

Les couches minces obtenues par la technique APCVD possèdent dans la plupart des cas un arrangement aléatoire des atomes. Cet arrangement donne naissance à plusieurs défauts au niveau de la surface tels que les lacunes, butes,

marches et autres. Le traitement thermique consiste à améliorer la qualité de la surface, arranger la distribution des atomes, rendre l'épaisseur des couches minces homogène et assurer une certaine pureté de la surface.

II.2.4.1. Quelques types de traitement thermique

a. Le recuit

Il consiste à chauffer l'échantillon à une température donnée dite température de recuit (le choix de la température dépend des objectifs, on peut varier la température de 450°C et 1100°C). L'échantillon doit être maintenu sous cette température pendant le temps de recuit, ensuite, il est refroidi à une vitesse adéquate afin d'obtenir après retour à la température ambiante un état structural de l'échantillon proche de l'état d'équilibre stable. D'où, le but de ce type de traitement thermique est :

- D'éliminer ou réduire les contraintes résiduelles.
- D'obtenir la formation d'une structure favorable à une action ultérieure.

b. La trempe :

Elle consiste à chauffer l'échantillon à une température appropriée, ensuite, le refroidir à une vitesse adéquate en le plongeant par exemple dans de l'eau (trempe à l'eau) ou de l'huile (trempe à l'huile). Une trempe a pour objectif de durcir les couches minces obtenues. Elle permet d'obtenir des matériaux qui possèdent des propriétés mécaniques meilleures. On remarque aussi qu'il est possible de réaliser des trempes locales qui ne s'appliquent qu'à une partie de l'échantillon.

c. Le revenu

Elle consiste en un ou plusieurs chauffages de l'échantillon à une température déterminée (inférieure à la température de début de transformation de phase voulue). On maintient l'échantillon à cette température pendant un temps donné, ensuite, on effectue un refroidissement approprié.

Un revenu permet d'atténuer les effets de la trempe en rendant l'échantillon plus ductile et plus tenace. L'emploi du terme revenu sous-entend que le traitement est réalisé sur un état préalablement trempé.

d. Le traitement de normalisation

C'est un type équivalent d'un recuit à haute température suivi d'un refroidissement à l'air. Il est un traitement d'affinage structural permettant un adoucissement et l'élimination des contraintes apparues avec les opérations précédentes. Outre l'obtention de structures homogènes recherchées dans certaines, il conduit à un état reproductible idéal pour la trempe. L'état dit "normaliser" est un état de livraison des produits.

Puisque notre technique de la déposition de couches minces APCVD laisse beaucoup de défauts au niveau de la surface ainsi que la présence des impuretés intentionnelles, nous avons procédé à utiliser le recuit comme type de traitement thermique. Nous avons fixé la température et le temps de recuit de telle façon que ces conditions seront au-dessous de la température de fusion soit pour le verre ou pour les couches minces de l'oxyde d'étain.

II.3. Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Il s'agit des méthodes de caractérisation structurales par la diffraction des RX et la caractérisation optique à travers la spectroscopie UV-visible.

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des ondes électromagnétique à haute fréquence, constitués de photon dans la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,1 et 50 Å pour les multiples applications (Figure II.10) [87]. Dans le domaine des matériaux cristallins, la longueur d'onde doit être de même ordre de grandeur des paramètres de maille ($\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$).

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique en 1901 [88]. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (quantitative). Cette méthode ne s'applique jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux,...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. Au début de l'année 1910, la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux.

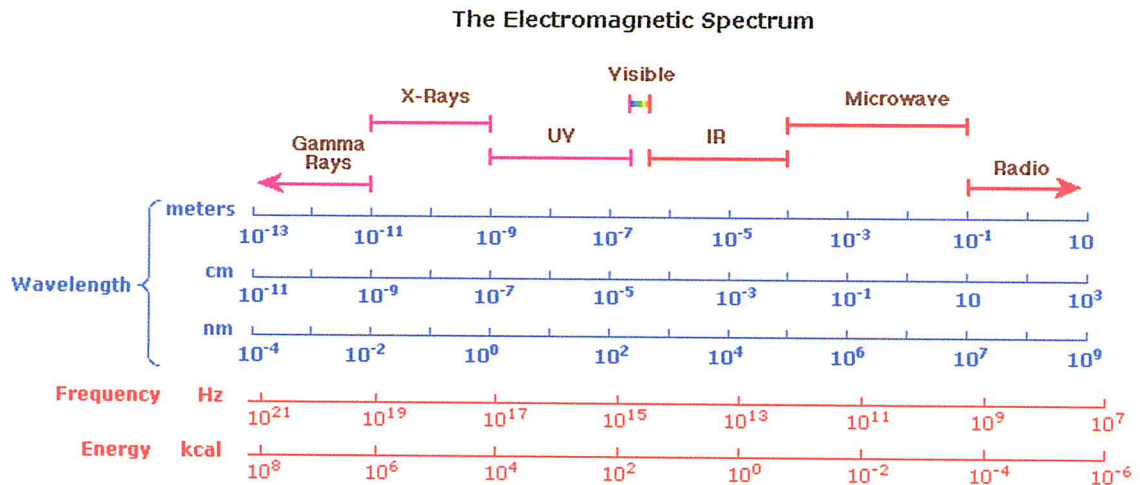


Figure II.10 : caractéristiques optiques du spectre électromagnétique

II.3.1.1. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatique par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. W.L.Bragg expliqua la diffraction des rayons X en considérant un cristal comme composé de plans réticulaires parallèles (figure II.11). Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques $d_{(hkl)}$.

Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient que :

- Les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan.
- Les rayons diffractés par des plans successifs devaient interférer de manière constructive.

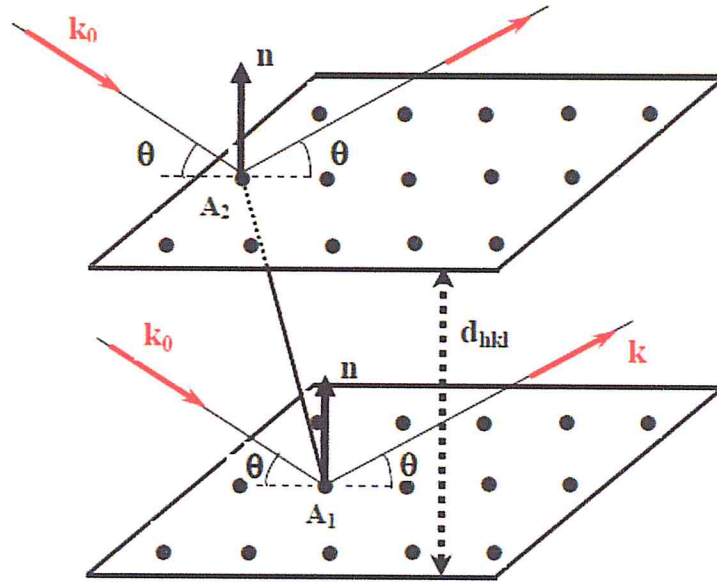


Figure II.11 : Principe de la loi de Wuff-Bragg

Réflexion de Bragg à partir d'une famille particulière de plans réticulaires séparés par une distance d [87-88]. Les faisceaux réfléchis par deux plans réticulaires successifs P et P' (figure II.11) distants de d , ont entre eux une différence de marche δ :

$$\delta = P - P' = A_1 A_2 (\vec{k} - \vec{k}_0) = A_1 A_2 \vec{R} \quad (\text{II.3})$$

Ou \vec{R} le vecteur de diffusion : $\vec{R} = \frac{\sin \theta}{\lambda} \vec{n}$

On remplace dans l'équation (II.1):

$$\delta = A_1 A_2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \vec{n} \right) = 2d \sin \theta \quad (\text{I.3}) \quad d = A_1 A_2 \vec{n}$$

La loi de Bragg exprime que l'on n'observe de réflexion que si les faisceaux diffractés par tous les plans parallèles à P et P' sont en phase : il faut que les différences de marche δ soient des multiples de la longueur d'onde λ [89].

$$\delta = n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \quad (n \text{ entier } > 0) \quad (\text{II.5})$$

La relation de Bragg comporte de trois paramètres $d_{(hkl)}$, θ et λ . Le terme $d_{(hkl)}$ est déterminé par la nature de matériau.

Pour une structure quadratique on a :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (II.6)$$

➤ Expression de l'intensité diffractée :

L'intensité I_{hkl} diffractée par les plans (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Pour son calcul on est amené à écrire le nombre complexe F_{hkl} sous la forme :

- Exponentielle : $F_{hkl} = \|F_{hkl}\| e^{i\Phi(hkl)}$ où $\Phi(hkl)$ est la phase du facteur de structure telle que : $tg(\Phi(hkl)) = B(hkl)/A(hkl)$.
- Algébrique : $F_{hkl} = A(hkl) + iB(hkl)$ avec

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \text{ et}$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Si les facteurs atomiques sont réels, l'intensité I_{hkl} étant proportionnelle au carré du module : $I \propto FF^* : I(H) \propto A^2(H) + B^2(H)$.

$$\text{Donc, } I(H) \propto \left(\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(\vec{H} | \vec{r}_j) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(\vec{H} | \vec{r}_j) \right)^2$$

En développant cette expression, on obtient :

$$I(H) \propto \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \cos 2\pi(\vec{H} | \vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{j=1}^n f_j^2 + \sum_{i=1}^n f_i \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(\vec{H} | \vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (II.7)$$

L'intensité ne dépend que des distances interatomiques $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ et non vecteurs de positions \vec{r}_i et \vec{r}_j qui sont eux même dépendant d'un choix arbitraire de l'origine.

La première somme est la composante atomique : elle représente la superposition des intensités qu'ont observerait si les atomes diffusaient indépendamment les unes aux autres.

La seconde somme contenant $N(N-1)$ termes, représente la redistribution de l'intensité diffusée sous l'effet des interférences entres atomes. Aux petites valeurs

de \vec{H} (près du faisceau direct) sont associées les grandes valeurs de $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ et inversement.

Dans un système condensé les distances r_{ij} étant comparables aux dimensions des atomes, les interférences ont un effet dans le domaine du facteur de diffusion atomique des rayons X.

II.3.1.2. Facteur de structure et les règles d'extinctions

Le facteur de structure de l'oxyde d'étain peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_{Sn} \left(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right) \\
 &\quad + f_o \left(e^{-2i\pi(h+k)u} + e^{2i\pi(h+k)u} + e^{-i\pi(h+k+l)} \left(e^{-2i\pi(h-k)u} + e^{2i\pi(h-k)u} \right) \right) \\
 &= f_{Sn} \left(1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right) + 2f_o \left[\cos(2\pi(h+k)u) + e^{-i\pi(h+k+l)} \cos(2\pi(h-k)u) \right]
 \end{aligned}
 \tag{II.8}$$

Donc les conditions d'extinction pour la structure tétragonale de l'oxyde d'étain sont :
 Le premier terme de F_{hkl} s'annule pour $h+k+l = 2n+1$. Le second terme peut s'annuler si le terme en cosinus peut se mettre en facteur. Ceci est possible pour :

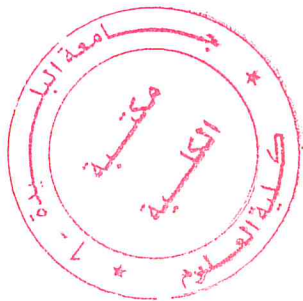
- $k=0$, h et l quelconques
- $h=0$, k et l quelconques
- $k=h=0$ et l quelconque
- $h=l=0$ et k quelconque
- $k=l=0$ et h quelconque

Dans le cas précités, le facteur de structure est alors complétement factorisable et on obtient les conditions d'extinction résumées dans le (tableau II.2). On notera que les deux premiers cas sont équivalents puisque le système cristallin est tétragonal, et qu'il en va de même pour les deux derniers cas.

Réflexio n	Conditions d'extinction	Elément de symétrie	Facteur de structure
$h0l$	$h+l=2n+1$	Miroir $n \perp \vec{b}$	$F_{h0l} = (1+e^{-i\pi(h+l)})(f_{Sn} + 2f_o \cos(2\pi hu))$
$0kl$	$k+l=2n+1$	Miroir $n \perp \vec{a}$	$F_{0kl} = (1+e^{-i\pi(k+l)})(f_{Sn} + 2f_o \cos(2\pi ku))$
$00l$	$l=2n+1$	Axe $4_2 \perp \vec{c}$	$F_{00l} = (1+e^{-i\pi l})(f_{Sn} + 2f_o)$
$0k0$	$k=2n+1$	Axe $2_1 \perp \vec{b}$	$F_{0k0} = (1+e^{-i\pi k})(f_{Sn} + 2f_o \cos(2\pi ku))$
$h00$	$h=2n+1$	Axe $2_1 \perp \vec{a}$	$F_{h00} = (1+e^{-i\pi h})(f_{Sn} + 2f_o \cos(2\pi hu))$

Tableau II.2: Conditions d'extinction de structure tétragonale

A partir de la loi de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_i$ et les conditions d'extinction de la structure tétragonale de l'oxyde d'étain, on obtient l'indexation des pics du spectre de diffraction des RX (Tableau II.3).



θ_i	$\sin \theta_i$	d_{hkl}	(hkl)
13.27	0.221	3.350	110
16.92	0.291	2.652	111
18.97	0.325	2.369	200
25.89	0.437	1.764	211
27.39	0.460	1.675	220
30.95	0.514	1.499	310
32.97	0.5442	1.414	301

Tableau II.3 : Distance interréculaire d_{hkl} et les plans (hkl) selon l'angle de diffraction

II.3.1.3. Méthodes d'analyse de spectre DRX

Les méthodes de diffraction utilisant soit le spectre continu (λ variable), soit les raies monochromatiques k_α ou k_β (λ fixe). La diffraction apparaît lorsque la loi de Bragg est vérifiée, il en résulte deux types de méthode [90].

Pour un spectre continu λ variable et Θ fixe, on obtient la méthode de Laue. Pour un spectre discrète λ fixe et Θ variable, on obtient la méthode de cristal tournant ou la méthode de Deby Sherrer.

- Méthode de Laue

Avec un pinceau de rayon X polychromatique, on éclaire un monocristallin immobile. La figure de diffraction est enregistrée sur un film plan placé normalement au faisceau incident (figure II.12).

Les clichés sont enregistrés soit en transmission (échantillons minces ou peu absorbants) avec la configuration de la figure (II.12.a) soit en retour (échantillons massifs) avec la configuration de la figure (II.12.b). La direction du faisceau incident reste fixe par rapport à l'échantillon une famille des plans réticulaires (hkl). D'équidistance d_{hkl} faisant l'angle Θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ_Θ quand la condition de Bragg $n\lambda_\Theta = 2 d_{hkl} \sin\Theta$ est satisfaite. Chaque tâche du diagramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion.

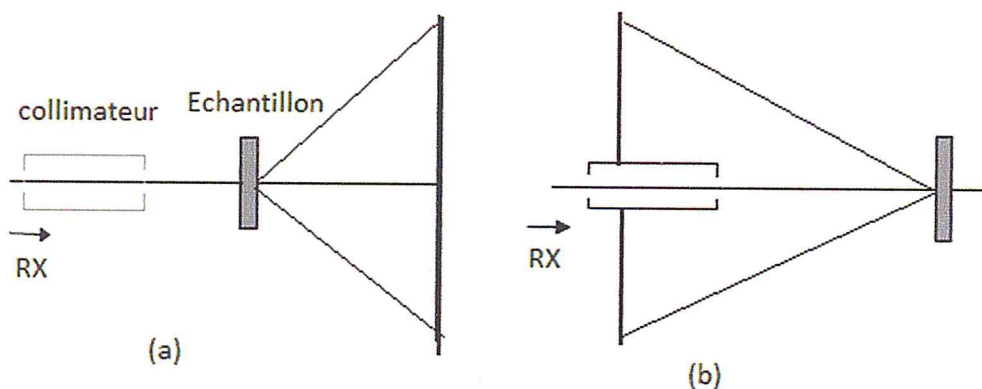


Figure II.12: Principe de la méthode de Laue

- Méthode du Cristal tournant

Cette méthode consiste à placer un échantillon monocristallin au centre d'une chambre cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe donné. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique perpendiculaire à l'axe de rotation. La variation de l'angle θ amène des plans cristallographiques différents en position de diffraction. On fait tourner le cristal jusqu'à ce qu'un faisceau diffracté soit reçu par le film photographique cylindrique placé sur la paroi de la chambre. Pour chaque faisceau diffracté, une simple mesure permet de calculer l'angle de Bragg et donc la distance interréticulaire d'une famille de plans donnée.

- Méthode de Debye-Sherrer (méthode des poudres)

La chambre (figure II.13) est la même que dans le cas du cristal tournant mais l'échantillon est ici polycristallin. L'échantillon est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées aléatoirement si bien qu'un élément de volume même petit contient toujours un certain nombre de cristaux d'une orientation arbitraire donnée. L'échantillon placé au centre de la chambre (figure II.14), peut être mis en rotation afin d'augmenter encore le nombre d'orientations offertes aux rayons X incidents.

Le faisceau de rayons X filtré, c'est-à-dire quasi-monochromatique, pénètre dans la chambre par un collimateur qui permet de régler le diamètre du faisceau arrivant sur l'échantillon. Une partie du faisceau est transmis sans changement de direction et est en grande partie absorbé par le puits composé d'une feuille de plomb.

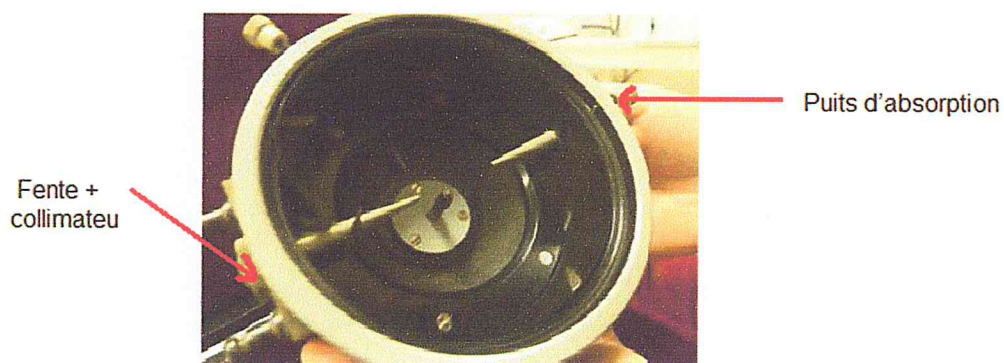


Figure II.13: chambre de Debye-Sherrer

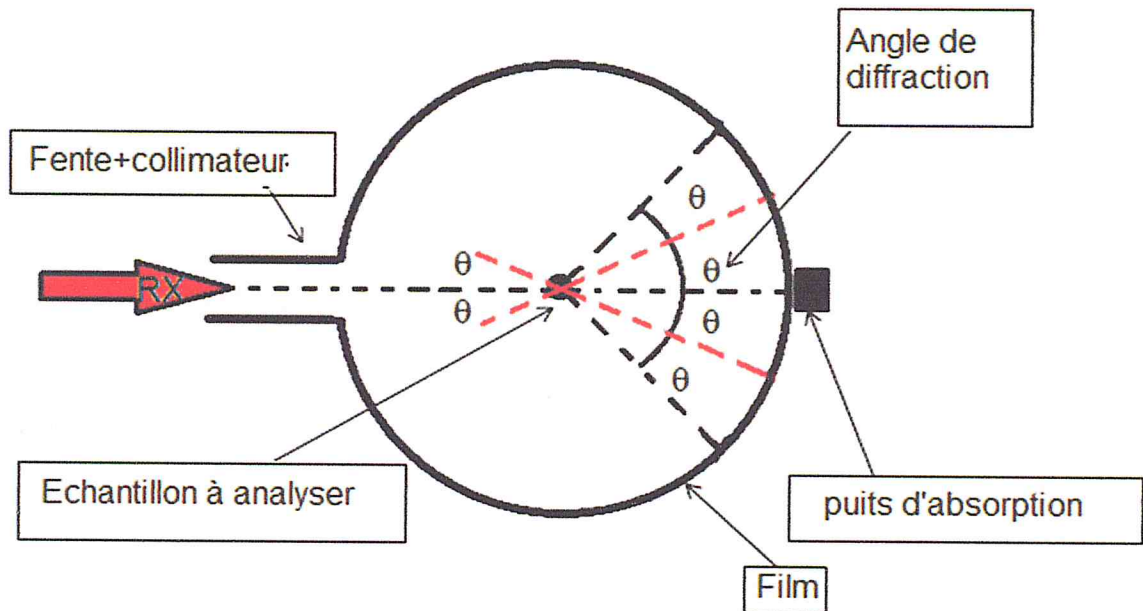


Figure II.14 : Schéma de la chambre de Debye Sherrer

Puisque l'échantillon contient un très grand nombre de cristaux répartis au hasard, il existe un certain nombre de grains cristallins orientés par rapport au faisceau incident de telle sorte que les plans de la famille hkl soient en position de Bragg. Si le facteur de structure correspondant est différent de zéro, il y aura diffraction et le faisceau diffracté faisant un angle 2θ avec le faisceau transmis va impressionner le film photographique placé sur la paroi de la chambre de diffraction. Pour une famille de plans hkl et un rayonnement X donnés $d(hkl)$ et λ sont connus, ce qui impose un angle θ . Le faisceau transmis et un faisceau diffracté font un angle 2θ et tous les faisceaux diffractés par les plans hkl de tous les grains constituant l'échantillon forment un cône de révolution ayant pour axe la direction du faisceau incident et pour demi-angle au sommet 2θ (figure II.15).

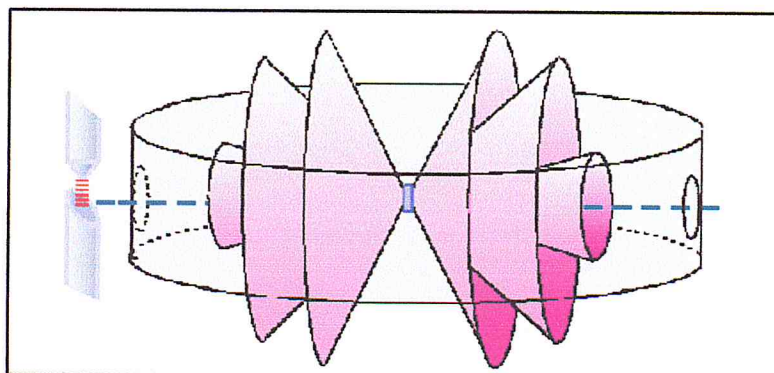


Figure II.15 : Cônes de diffraction

L'intersection de ce cône avec le cliché photographique donne un anneau de diffraction (figure II.16). De manière similaire, on obtient pour les autres familles de plans différentes de hkl d'autres anneaux de diffraction.

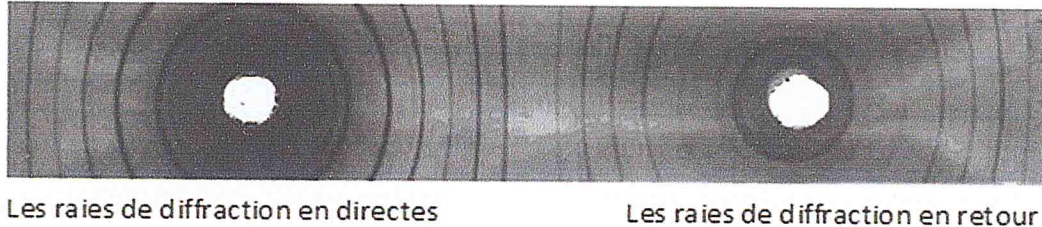


Figure II.16 : Film de diffraction par la méthode Debye Scherrer.

Les raies de diffraction, selon leur position géométrique, sont classées en :

- Raies directes pour lesquelles l'angle 2θ qui caractérise l'ouverture d'un cône de faisceaux diffractés est inférieur à 90° . L'anneau de diffraction est centré autour du trou correspondant au puits, il a pour diamètre $D = 4 R \theta$ où R est le rayon de la chambre.
- Raies en retour pour lesquelles l'angle 2θ est supérieur à 90° , l'anneau de diffraction est centré autour du trou correspondant au passage du collimateur et a pour diamètre :

$$D = 2 \pi R - 4 R \theta \quad (\text{II.9})$$

En conséquence, la mesure du diamètre des anneaux permet de connaître l'angle θ et par application de la loi de Bragg de calculer les distances interréculaires, puis de déterminer les paramètres de maille des cristaux étudiés[90].

Dans la méthode de Debye Scherrer on peut utiliser un diffractomètre à compteur, cette méthode utilise un rayonnement monochromatique et un échantillon polycristallin. La méthode nécessite des échantillons présentant une face plane. L'échantillon est placé au centre d'une platine circulaire, comme le décrit le schéma suivant. Il reçoit sous un angle θ le faisceau de rayons X. Un compteur est placé à l'extrémité de la platine dans une direction faisant un angle 2θ avec le faisceau

transmis (figure II.17).

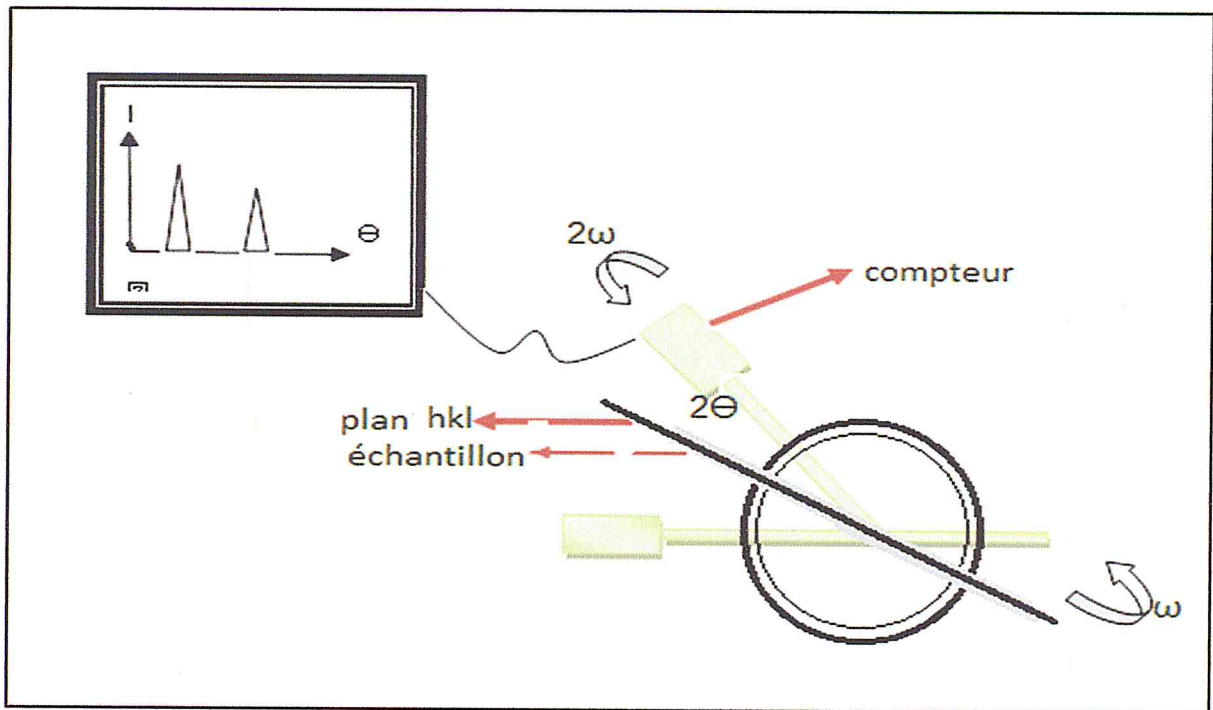


Figure II.17 : Diffractomètre des RX à compteur

Le principe de la méthode est le suivant, si dans un cristal de l'échantillon, le plan parallèle à la surface est hkl , deux cas peuvent se produire :

- l'angle d'incidence θ est tel que l'on ait $2 d(hkl) \sin \theta = n\lambda$, alors si le facteur de structure est non nul, un faisceau diffracté faisant un angle avec le faisceau transmis est recueilli par le compteur.
- l'angle 2θ d'incidence est tel que la loi de Bragg n'est pas vérifiée, alors le plan hkl ne diffracte pas.

Afin d'explorer toutes les incidences possibles, l'échantillon est mis en rotation à la vitesse angulaire ω à la périphérie de la platine, le compteur tourne à la vitesse angulaire w de telle sorte qu'après réglage de l'origine, la fente du détecteur fait systématiquement un angle 2θ avec le faisceau transmis alors que l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident (on se trouve toujours en condition de Bragg).

D'autres plans non parallèles à la surface de l'échantillon peuvent donner lieu à de la diffraction. Mais les faisceaux diffractés correspondants n'entrent pas dans le compteur. L'appareil ne prend en compte que les faisceaux diffractés par les plans parallèles à la surface de l'échantillon [90].

II.3.2. Spectroscopie optique UV-visible

II.3.2.1. Spectroscopie optique

La spectroscopie est l'étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Il y a beaucoup de formes de spectroscopie, chaque information utile de contribution pour identifier des substances et pour déterminer les diverses caractéristiques de leur structure. Une partie du spectre électromagnétique est représenté sur la (Figure II.10), avec les noms liés à de diverses régions du spectre électromagnétique. Les atomes et les molécules peuvent absorber le rayonnement électromagnétique, mais seulement à certaines énergies (longueurs d'onde). Le diagramme sur I (figure II.18) illustre les rapports entre différentes forces dans une molécule. Les trois groupes de lignes correspondent à différentes configurations électroniques. La plus basse énergie, la plupart de configuration stable d'électron est la configuration d'électron d'état fondamental. Certaines énergies dans les régions visibles et UV du spectre peuvent causer l'excitation des électrons qui passent dans des orbitales d'énergie plus élevée ; certaines des transitions possibles d'absorption sont indiquées par les flèches verticales. Des photons très énergétiques peuvent causer l'éjection d'un électron de la molécule (ionisation). Les photons dans la région infrarouge du spectre ont beaucoup moins d'énergie que des photons dans les régions visibles ou UV du spectre électromagnétique [91].

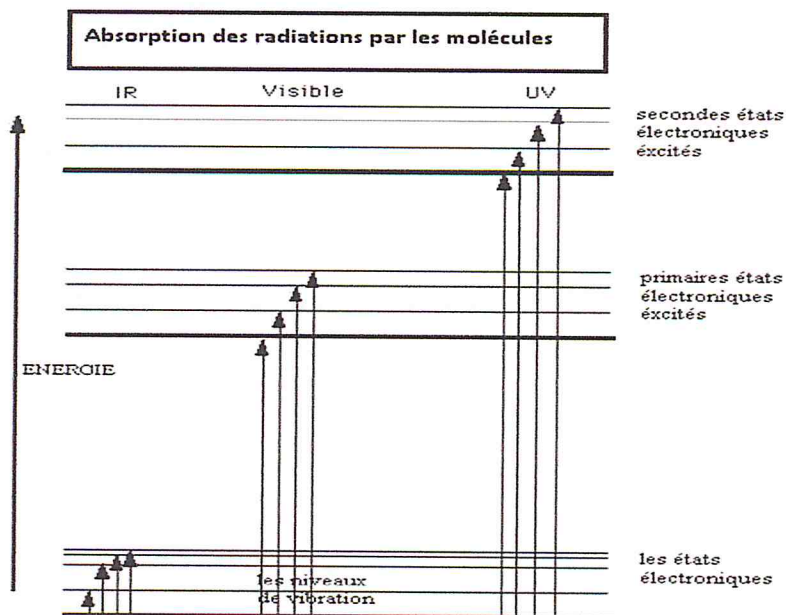


Figure II.18 : Transitions électroniques dans une molécule

II.3.2.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Domaine spectral : Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm [61].

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes. L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

II.3.2.2.1. Principe

Dans cette section on étudiera comment se comporte une onde monochromatique plane incidente sur une interface entre deux milieux homogènes et isotropes. On démontrera qu'une partie de l'onde est réfléchiée et que l'autre partie pénètre dans le second milieu. Les deux milieux sont caractérisés par les indices de réfraction n_1 et n_2 (figure II.19).

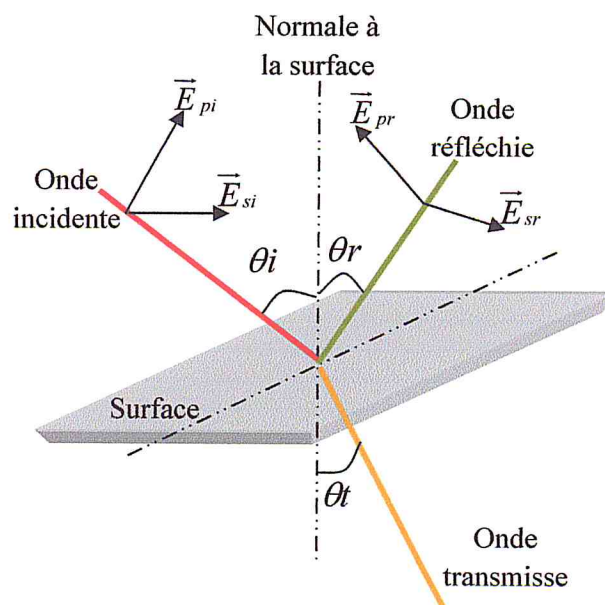


Figure II.19 : Propagation d'une onde monochromatique entre des milieux différents

L'interaction d'un rayonnement incident avec un milieu homogène se manifeste par une absorption partielle ou totale de l'énergie incidente. Les spectres optiques de réflexion, transmission ou d'absorption établis pour chaque type de matériau.

La densité optique ou l'absorbance définie par la relation [72] :

$$A(\omega) = \alpha(\omega) \cdot d \quad (\text{II.10})$$

Dans laquelle α et d représentent respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur.

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons. En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les atomes en couche mince; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0

Et : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{II.11})$$

Où I intensité transmise, I_0 intensité incidente, α coefficient d'absorption et d épaisseur de l'échantillon traversée par le flux lumineux.

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par [92] :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.12})$$

II.3.2.2.2. Mesure de transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de transmission et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer optiquement.

II.3.2.2.3. Les spectres de transmission

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse à l'intensité de lumière incidente. Pour obtenir les courbes de transmission de nos couches de l'oxyde d'étain, nous avons opté à utiliser des substrats en verre. Un exemple du spectre de transmission de l'oxyde d'étain est représenté sur la (figure II.20).

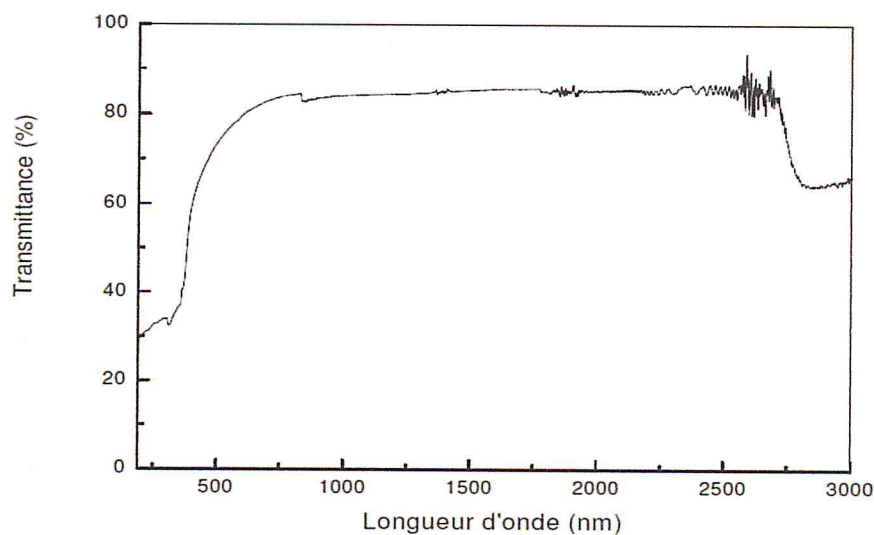


Figure II.20 : Exemple d'un spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde

Nous distinguons deux régions dans le spectre de transmission, l'une représente la transparence au visible et la seconde représente l'opacité au rayonnement UV. De plus, le spectre contient un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmission présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.

Un second domaine, où la transmission commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique, et de cela on peut déduire l'énergie de gap.

II.3.2.2.4 L'épaisseur de couches minces

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Pour la mesure d'épaisseur des films minces nous avons utilisé trois méthodes pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons.

La couche mince d'épaisseur d a un indice de réfraction complexe $n' = n - ik$; n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption α :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.13})$$

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, (figure II.21).

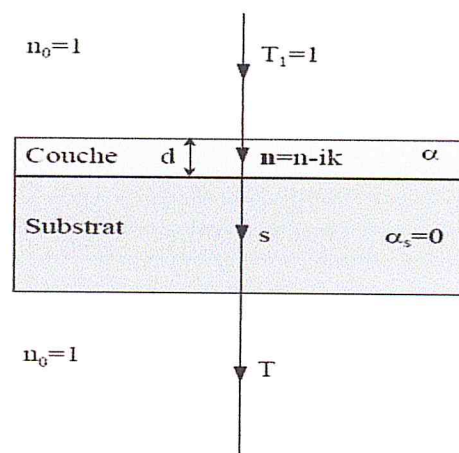


Figure II.21: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais

En utilisant les paramètres physiques définis dans la (figure II.21) et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit

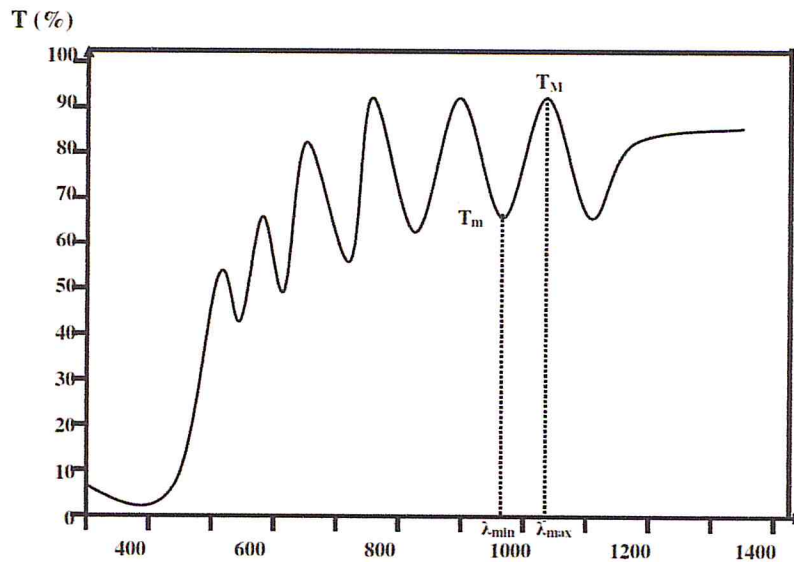


Figure II.22 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 correspond les longueurs d'onde des deux maxima, et T_{M1} et T_{M2} les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (figure II.22). L'épaisseur de la couche est déterminée par la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.14})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont calculés de la relation :

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

S : indice de réfraction du substrat

$N_1, 2$ peut être calculé par la relation

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_{M1M2} - T_m)}{T_m T_{M1,M2}} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.16})$$

- Mesure du gap optique

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$, qui est obtenue à partir de T et selon l'équation :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.17})$$

Ou :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.18})$$

d : Épaisseur de la couche mince.

T : Transmission totale mesurée.

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la bande interdite E_g d'un semi-conducteur. Le coefficient d'absorption (α) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et le gap optique E_g , et relié par l'équation suivante [93] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

Ou :

A : est une constante

E_g [ev] : gap optique

En traçant $\alpha h\nu$ en fonction de $h\nu$ (sachant que $h\nu$ [ev] = $hc/\lambda(\text{\AA}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$). On peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu) = 0$ et on obtient la valeur de E_g , comme l'exemple de la (figure II.23).

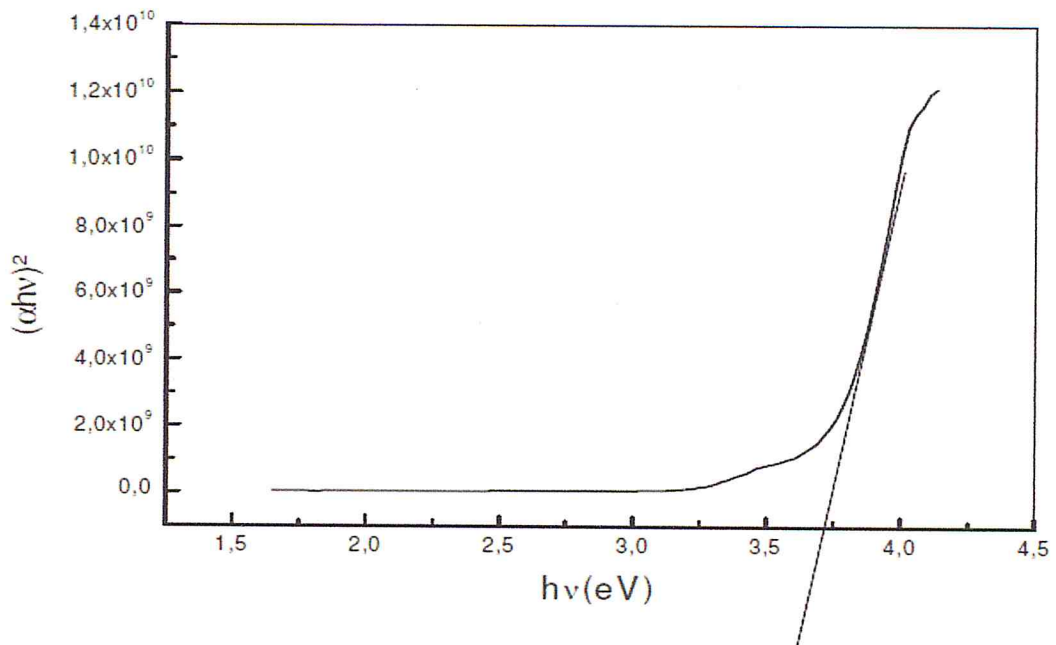


Figure II.23 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [94].

Conclusion :

Ce chapitre a été consacré dans une première partie à l'élaboration de l'oxyde d'étain en couches minces. Les paramètres expérimentaux, la technique d'élaboration et le traitement thermique forment l'ensemble des points étudiés dans la première partie.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation adoptées dans ce travail ainsi que la théorie nécessaire autour.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1.Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I, les propriétés optiques et structurales de dioxyde d'étain en couches minces sont largement affectées par la technique d'élaboration et les conditions expérimentales. Dans notre cas, nous avons déterminé les propriétés structurales (structure, paramètre de maille) et optiques (transmittance, absorbance et énergie de gap) en fonction de variation de la pression d'oxygène (1ml/min, 5ml/min et 9ml/min). Les différents paramètres ont été déterminés en utilisant des techniques d'analyses représentées dans le Chapitre II. Enfin, les résultats obtenus seront comparés avec ceux obtenus par d'autres travaux.

III.2. Etude des propriétés structurales

III.2.1. Paramètres de diffractomètre

L'analyse radio cristallographique des échantillons a été réalisée à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert Pro. Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre vertical de configuration θ - θ « thêta-thêta » (Figure III.1). Dans cette configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur des rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontal et le tube est θ de même que l'angle entre l'horizontal et le détecteur. Le diffractomètre dispose aussi d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre et d'avoir une remarquable précision angulaire absolue de 0.0025° .

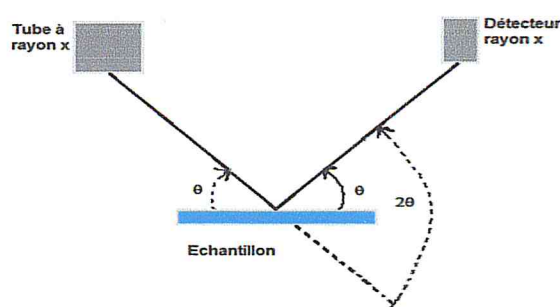


Figure III.1 : Configuration du montage θ - θ .

Le compteur convertit les photons X incidents en impulsions électriques qui sont amplifiées par un préamplificateur et dirigées par le canal de mesure compact. Le tout est bien enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer de maladies graves).

L'ensemble (tube à RX, échantillon et détecteur) sont commandés par une électronique ultrarapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure.

III.2.2. Traitement de données par le logiciel X-powder

Les résultats obtenus par la diffraction des RX sont traités par un logiciel de cristallographie et la morphologie X- powder 2010. Ce dernier est un programme qui permet l'analyse des diffractogrammes des rayons X. il regroupe toutes les extensions qui nous permettent de lire n'importe quel fichier obtenu par les diffractomètres comme, PHILIPS, TERRA, et BRUKER. Ce logiciel contient plusieurs options qui déduisent les propriétés structurales. En premier lieu, nous obtiendrons les plans réticulaires qui vérifient la condition de diffraction de Bragg en indexant les pics des spectres.

Une fois les pics sont indexés, on peut déterminer, à partir de la base de données du programme X-powder, le réseau cristallin et donc on déduit la structure cristalline. Enfin, on peut déterminer la taille des grains en utilisant la relation de Deby Scherrer .

III.2.3. Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde d'étain en couches minces

Les spectres de diffraction des RX de l'oxyde d'étain en couches minces,obtenus sont comparés avec le spectre de référence (SnO_2 _JCPDS ; Card no .41_1445.1989) (figure III.2).

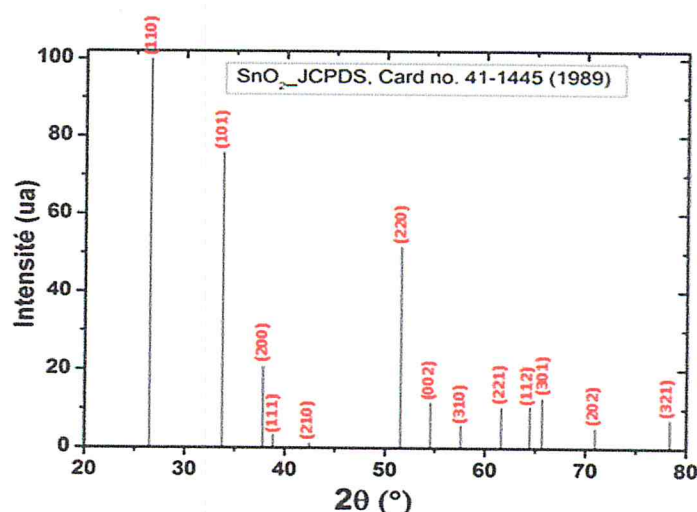


Figure III.2 : Spectre de DRX de l'oxyde d'étain en couches minces (SnO_2 _JCPDS ; Card no .41_1445.1989)

Les spectres indexés DRX de l'oxyde d'étain, en couches minces, en fonction de la pression d'oxygène sont représentés dans la figure III.3.

La comparaison entre ces spectres et le spectre de la figure III.2 montre l'existence de la phase de dioxyde d'étain SnO_2 . A $2\theta = 31,89^\circ$ et $2\theta = 45,64^\circ$. On remarque l'apparition des pics qui représentent la phase du monoxyde d'étain selon plusieurs références [[S.Laghrib](#), [H. Amardjia- Adnani](#), [D.Abdi](#) et [J.M Pelletier](#)].

Plusieurs paramètres expérimentaux affectent l'orientation préférentielle de dépôt de l'oxyde d'étain, le type du précurseur initial et sa concentration, la nature du substrat, la pression de l'oxygène, la concentration de dopage et la température de déposition. Généralement, l'orientation préférentielle obtenue selon (110) coïncide avec la phase de l'oxyde d'étain représentée en spectre de référence.

Dans notre cas, le paramètre qui influence sur l'orientation préférentielle est la pression de l'oxygène (la quantité de l'oxygène introduite dans la réaction chimique). Ce paramètre fait apparaître les phases SnO et SnO_2 , dont la première phase favorise une croissance cristalline selon (002) et la deuxième phase favorise la croissance cristalline selon (200) ou (110) (figure III.4).

Notons que le changement de l'orientation préférentielle affecte la morphologie de la surface (la taille, la forme et les joints des grains). En bibliographie, la forme des grains est étroitement liée à l'orientation préférentielle tel que le changement de la forme des grains du rectangulaire au cubique pour une texture quelconque.

L'analyse du spectre DRX montre que l'oxyde d'étain se cristallise dans une structure de cassitérite (rutil) qui possède une symétrie d'espace $P_{42/mnm}$. Par conséquence, nous obtenons une maille élémentaire de réseau quadratique (tétraгонаle) de paramètres de maille ($a=b=4.740 \text{ \AA}$, $c = 3.172 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

La comparaison des paramètres de maille, montre que les couches minces déposées se cristallisent dans la même structure cristalline et présente des valeurs de a et c proches de celles obtenues par d'autres travaux expérimentaux et théoriques (tableau III.1).

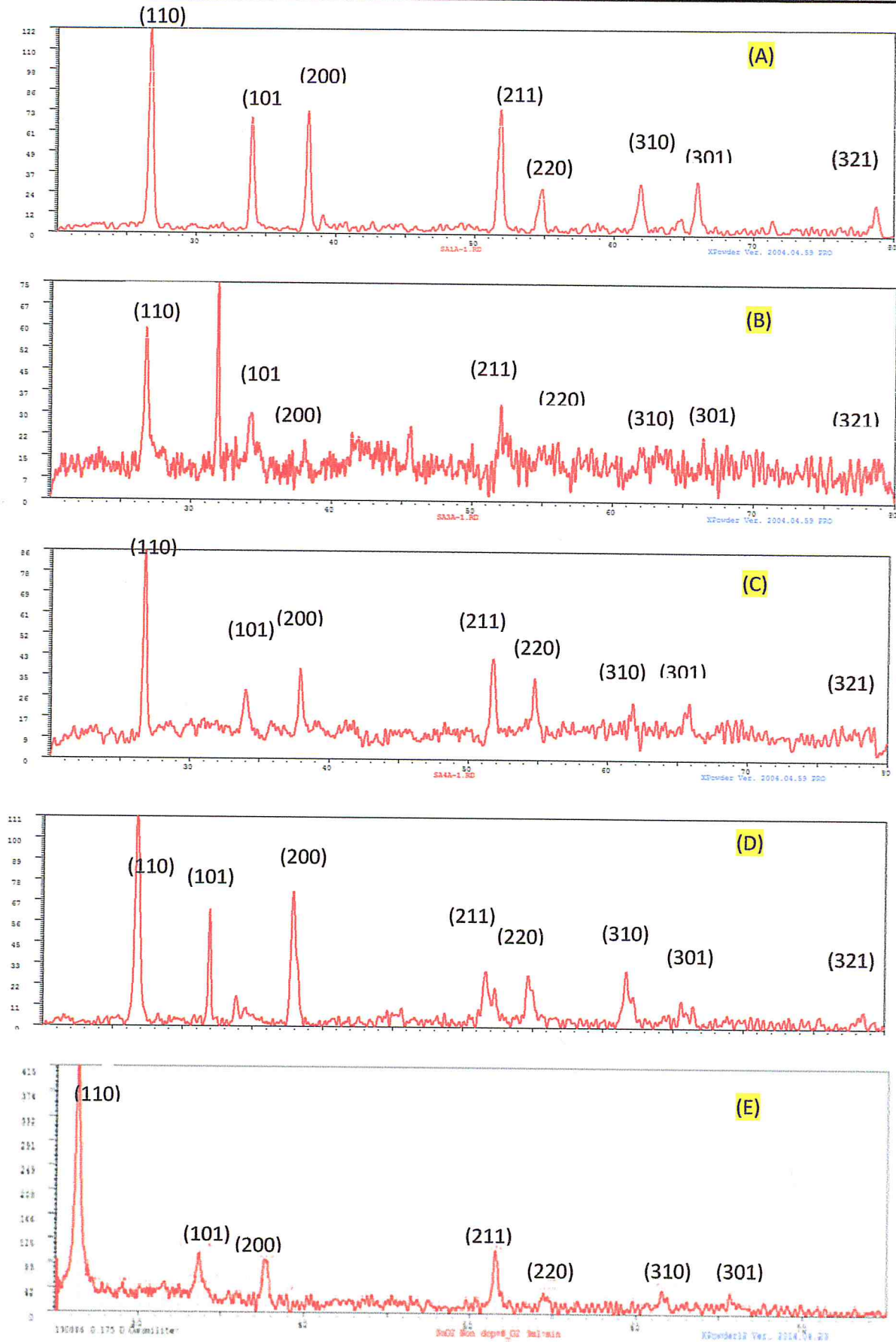


Figure III.3 : Spectres DRX de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression en oxygène (A) 1 ml/min (B) 3 ml/min (C) 4 ml/min (D) 7 ml/min (E) 9 ml/min

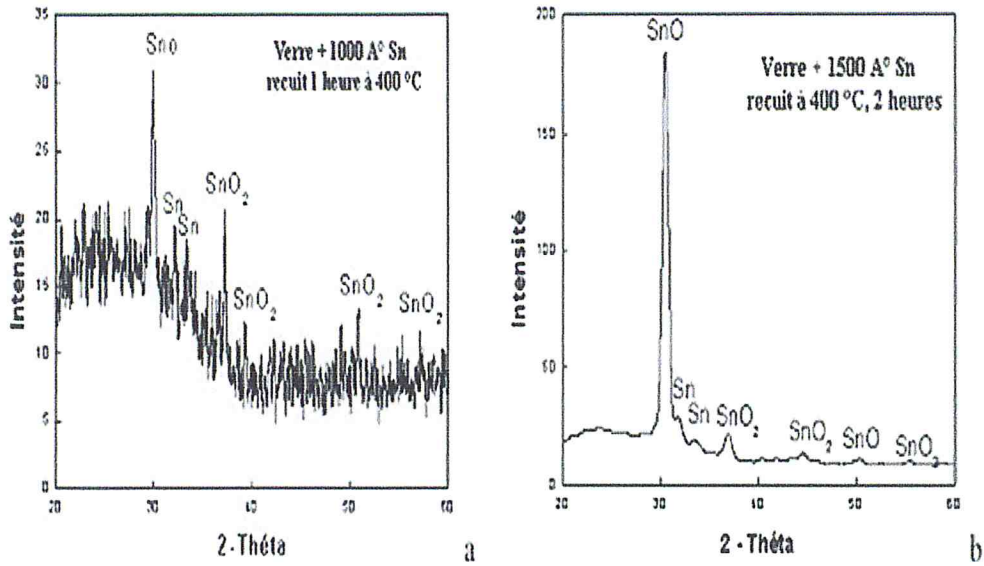


Figure III.4 : spectres DRX d'une couche de 1000 Å d'étain déposée sur du verre traité thermiquement à 400°C (a)pendant une heure et (b) pendant deux heures sous flux d'O₂.

a=b (Å)		C (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	Référence
4,721	4,721	3,235	90	[72]
4,718	4,718	3,187	90	[95]
4,689	4,689	3,154	90	[96]
4,725	4,725	3,180	90	[97]
4,832	4,832	3,266	90	[98]
4,740	4,740	3,172	90	Nos résultats

Tableur III.1 : valeurs comparatives des paramètres de maille

III.3. Caractérisation optique

III.3.1. Analyse des spectres UV-visible.

Dans cette partie nous analysons les spectres optiques de la transmittance et l'absorbance de l'oxyde d'étain en couches minces obtenus pour différentes valeurs de la pression d'oxygène. Ces spectres sont obtenus par la méthode de caractérisation UV-visible la transmittance et l'énergie de gap sont les grandeurs déterminées de ces spectres.

III.3.2. Dispositif de mesure

La figure (III.5) représente l'image du spectrophotomètre UV-visible utilisé pour la caractérisation optique de nos échantillons. L'essentiel des caractéristiques de ce spectrophotomètre sont regroupées dans le tableau III.2 .

Les intensités I_0 et I représentent, respectivement, l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon. La source lumineuse, les supports échantillons, le monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) rassemble l'ensemble des éléments de spectrophotomètre UV-Visible. Afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière avec un pas de 0.1 nm, nous avons utilisé deux lampes spectrales, l'une est simple et l'autre contient du deutérium (isotope de l'hydrogène).



Figure III.5 : Spectrophotomètre UV-Visible et ses caractéristiques modèle :SP série 3000 nano optima.

Longueur d'onde	190nm~1100nm : 1.0nm
Réponse	±0.5nm(with automatic wavelength correction)
Gamme photométrique	Absorbance: 0.03~3.0Abs
Système photométrique	Split-beam Optics, Dual detectors
Précision photométrique	±0.002Abs. at 0.5Abs. ±0.005Abs. at 1Abs
Correction de base	Automatic
Source de lumière	6V et 10W pour les lampes en Tungstène et en Deutérium
Affichage graphique	LCD 6", Touches tactile
Détecteur	photodiode en silicium
Compartiment échantillon	8 positions
Ports d'interface	RS-232C

Tableau III.2 : caractéristiques du spectrophotomètre UV-visible.

III.3.3. Principe de mesure

Il existe de différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure III.6.

On distingue deux possibilités selon que l'on travaille en faisceau monochromatique ou non.

Le principe de mesure est résumé selon les deux processus suivants :

1- Source lumineuse → Echantillon → Système dispersif → détecteur

Polychromatique.

Dans ce cas, il y a acquisition instantanées de l'ensemble du spectre. Le système dispersif peut être un prisme et le détecteur une barrette de photodiodes.

2- Source lumineuse → monochromateur → Echantillon → détecteur.

On acquiert le spectre en effectuant un balayage en longueur d'onde à l'aide du réseau monochromateur [97].

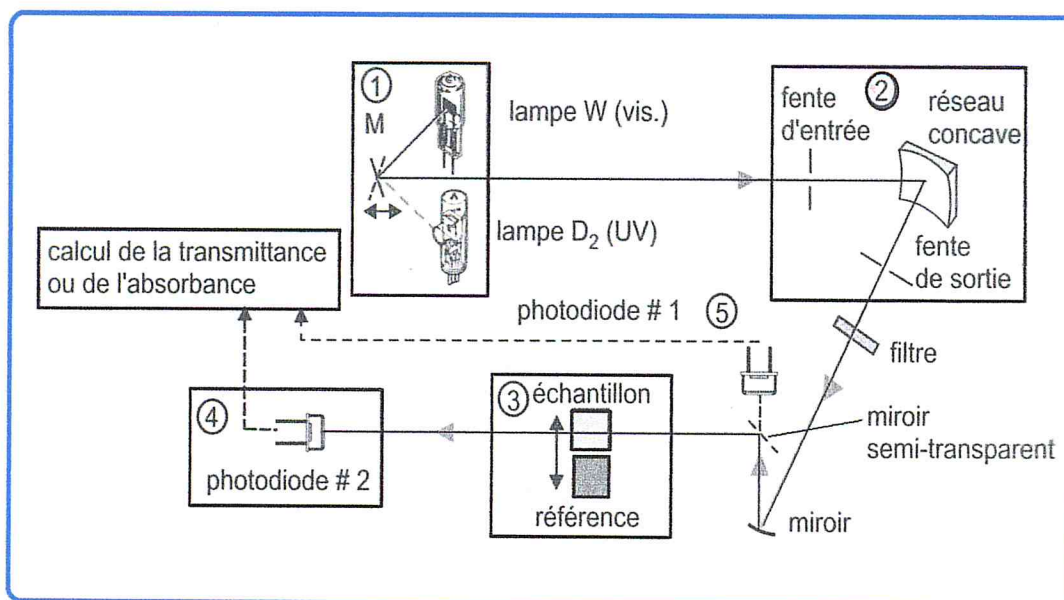


Figure III.6: Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur

III.3.4. Spectres de transmittance (T) et d'absorbance (A)

III.3.4.1. La transmittance :

Les figures III.7 et III.8 représentent, respectivement, les spectres de transmittance (T) et d'absorbance optique (A) de nos échantillons en fonction des longueurs d'ondes λ qui varie entre 300 nm et 900 nm.

La transmittance a été calculée de deux manières différentes :

La 1^{ère} consiste à relever la moyenne de la transmittance dans l'intervalle du visible 400-800nm, tandis que la 2^{ème} consiste à relever la valeur de la transmittance à λ constante 600nm.

Les spectres de transmittance optique montrent que les couches minces de l'oxyde d'étain sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV.

D'après les spectres de la transmittance, nous constatons que la valeur de T augmente en augmentant la pression d'oxygène. Ces dernières varient de 63 à 87.3%. Ceci peut être expliqué par le fait que l'orbitale atomique de l'oxygène à l'intention d'agrandir le gap optique et donc augmenter la transmittance optique.

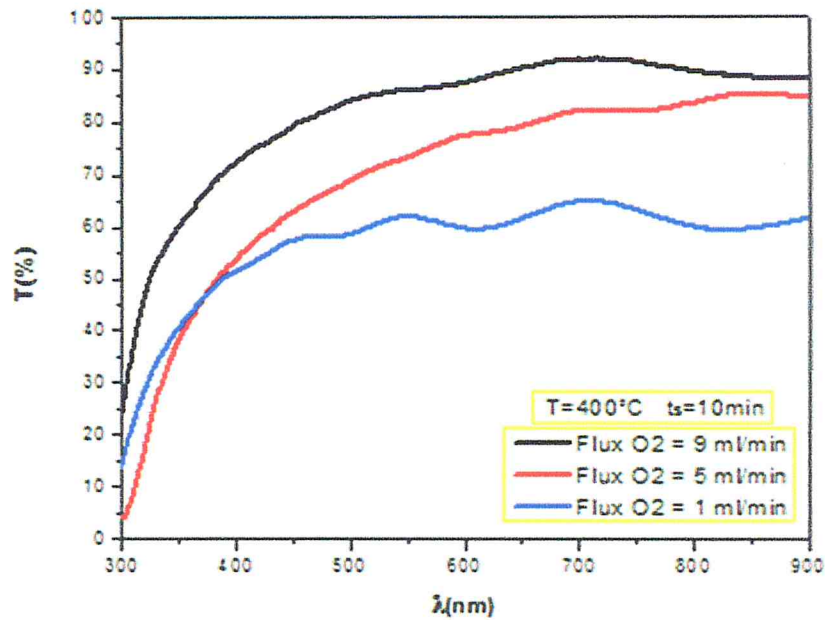


Figure III.7 : Spectre de la transmission de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de débit d'oxygène.

Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la transmittance obtenues par d'autres auteurs et avec des différentes techniques de dépôt. D'après ces valeurs on peut dire que nos valeurs de la transmittance sont en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Matériaux TCO	Méthode de dépôt	T(%)	Référence
SnO_2	Spray	97	[99]
SnO_2	Sputtering	95	[100]
SnO_2	Spray Pyrolysis	86	[101]
SnO_2	Spray Pyrolysis	76	[102]
SnO_2	r.f bais Sputtring	80	[103]
SnO_2	Spray Pyrolysis	66,3	[104]
SnO_2	CVD	90	[105]

Tableau III.3: Valeurs de la transmittance obtenues par d'autres travaux.

III.3.4.2. L'absorbance :

Le tracé des spectres d'absorption optique des échantillons de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression d'oxygène est représenté dans la figure III.8.

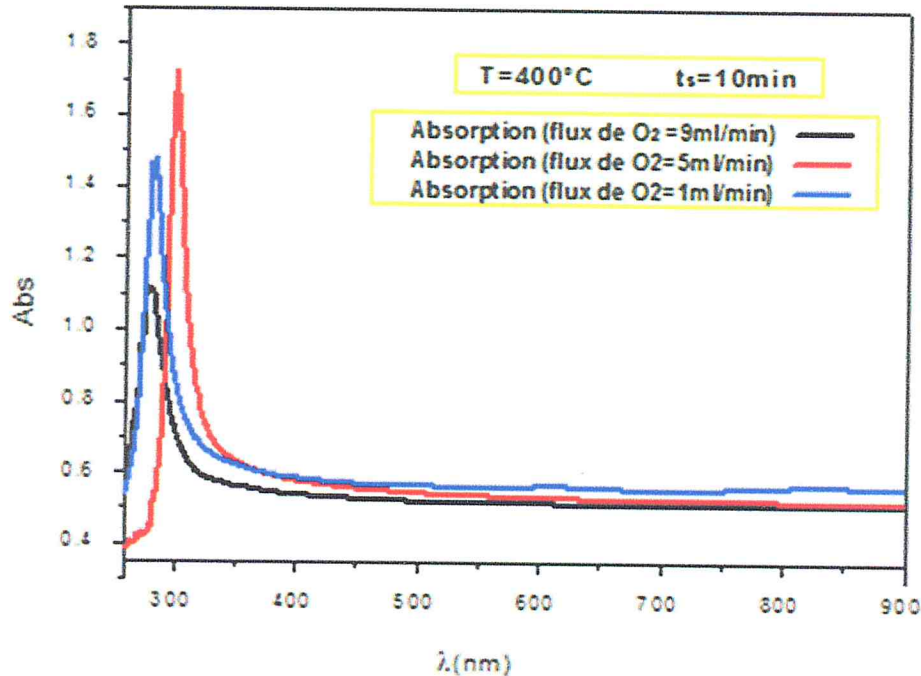


Figure III.8 : Spectres de l'absorbance de couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la pression d'oxygène.

L'analyse de ces spectres montre que l'absorbance optique diminue avec l'augmentation de la pression de l'oxygène dans le domaine de l'UV, tandis que dans le domaine du visible l'absorbance augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale $A_{MAX} = 1,72$, cette valeur correspond à la longueur d'onde $\lambda = 300,7$ nm pour un flux d'oxygène 5ml/min.

III.3.5.L'énergie de gap E_g

Les figures III.9. A, B et C représentent la variation de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les différentes valeurs du flux d'oxygène.

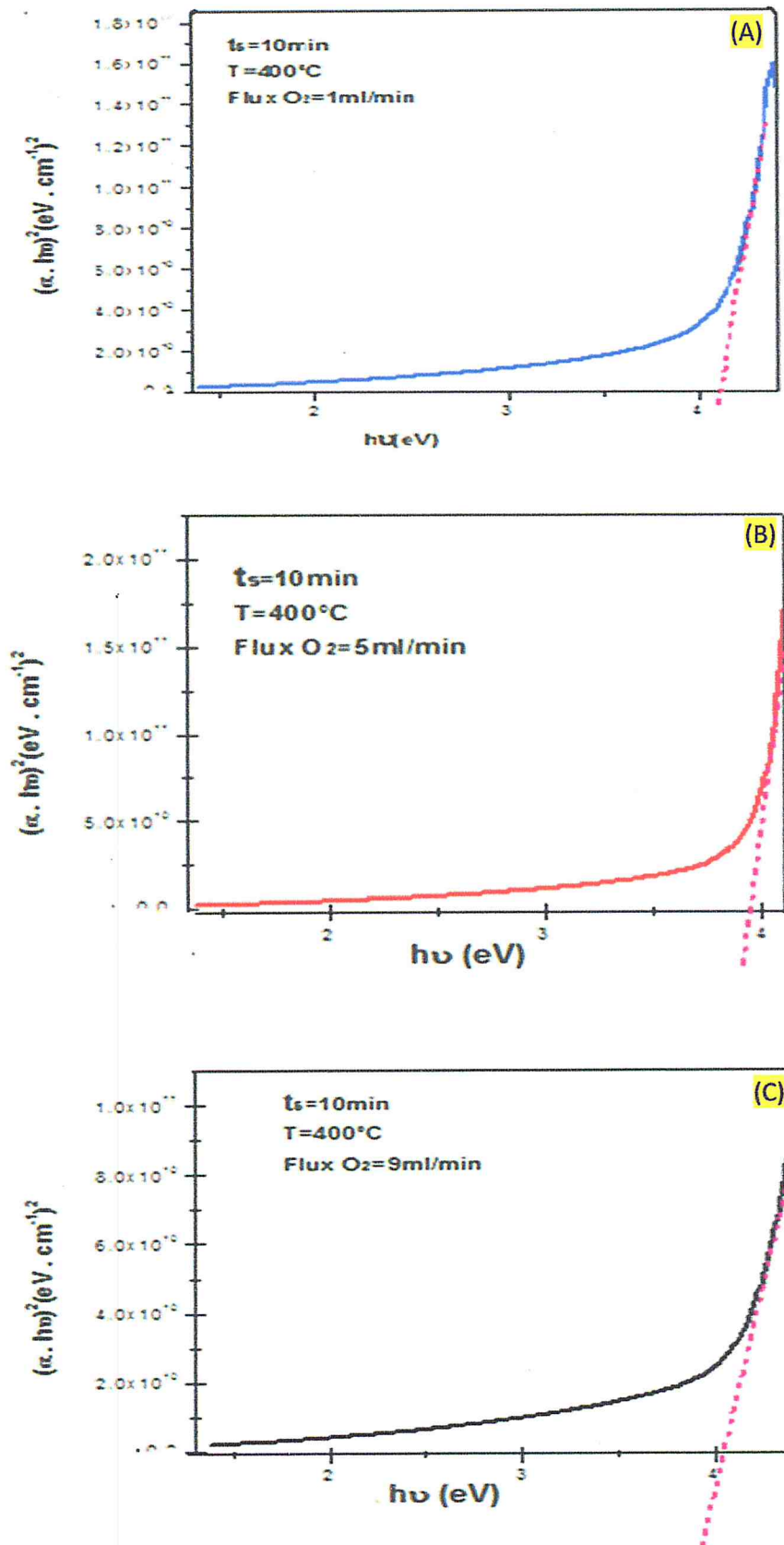


Figure III.9 : Spectres $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de la pression d'oxygène (A) 1ml/min (B) 5ml/min (C) 9ml/min et en fonction de l'énergie incidente ($h\nu$) de couches minces de l'oxyde d'étain.

La température de déposition 400°C	Temps de déposition 10 min	Flux d'oxygène	Energie de gap Eg (eV)
		1 ml /min	4,23
		5 ml /min	3,94
		9 ml/ min	4,02

Tableau III.4 : Valeurs de l'énergie de gap en fonction de la pression d'oxygène.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues par extrapolation de ces courbes sont représentées dans le tableau III.4

Les valeurs des énergies de gap obtenues varient aléatoirement en fonction du flux d'oxygène. La comparaison de ces valeurs à celles obtenues par d'autres travaux (tableau.III.5) montre que ces valeurs sont comparables.

Matériau TCO	Méthode de dépôt	Eg (eV)	Références
SnO ₂	Spray	4,11	[99]
SnO ₂	Sputtering	4,13	[100]
SnO ₂	D.C Sputtring	3,65	[106]
SnO ₂	Spray pyrolysis	3,94-3,96	[102]
SnO ₂	CVD	3,93	[105]

Tableau III.5 :Valeurs comparatives de l'énergie de gap en fonction de la pression d'oxygène.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les propriétés structurales (paramètres de maille et structure cristallines) et optiques (la transmittance, l'absorbance et l'énergie de gap) de l'oxyde d'étain en couches minces pour différentes valeurs du flux d'oxygène. Nous avons montré que la variation du flux d'oxygène affecte les propriétés optiques de l'oxyde d'étain en couches minces. On a trouvé que la transmittance augmente de 60% jusqu'à 87%. En plus, l'énergie de gap varie de 3.94eV pour 1ml/min jusqu'à 4.02eV pour 1ml/min. Ces valeurs montrent que l'oxyde d'étain en couches minces obtenu par la technique APCVD est très compétitif dans le domaine de la conversion photovoltaïque et la détection de gaz.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces déposées par la technique APCVD. Cette dernière est disponible au sein du laboratoire LASICOM à l'université Blida I. La déposition de couches minces est effectuée sur des substrats en verre en fonction de la pression d'oxygène.

La caractérisation optique et structurale de nos échantillons est obtenue par la spectroscopie UV-Visible et par la diffraction des RX respectivement.

Nous avons obtenu de l'oxyde d'étain de type polycristallin et d'une épaisseur de 162.5 nm. La structure cristalline de l'oxyde d'étain est tétragonale avec des paramètres de maille comparables avec ceux de la littérature.

La caractérisation optique UV-Visible montre qu'en fonction de la pression de l'oxygène, la transmission de couches minces augmente jusqu'à 87.30%. Cette valeur montre que l'oxyde d'étain devient plus transparent aux rayonnements visibles. A cet effet, l'oxyde d'étain présente un intérêt spécial notamment dans les applications de la conversion photovoltaïques dont les cellules solaires nécessite une bonne transmission.

Dans le même contexte, l'énergie de gap est aussi affectée par la pression d'oxygène. Nous remarquons une large gamme de variation de l'énergie de gap lorsqu'on varie la pression d'oxygène entre 1 et 9 ml/min. Une variation de 3.94 jusqu'à 4.02 eV, va contribuer à choisir selon la valeur l'application adéquate.

A la fin de ce travail, nous, avons bénéficié largement de la formation expérimentale soit dans la partie de l'élaboration ou dans celle de la caractérisation. Par contre, un travail énorme nous manque pour comprendre mieux l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de l'oxyde d'étain en couches minces.

Comme perspectives à ce travail, nous envisageons d'étudier les propriétés optiques en fonction d'autres paramètres expérimentaux tels que le dopage par les éléments métallique.

REFERENCES

- [1]: Pv status report, Rene wable Energy unit, joint Research centre.2008.1
- [2] : Daranfouarda, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine I, 2013.....1
- [3] : Kahina Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si – SiO_2 – SnO_2 – ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.....1
- [4]: J.Montero, J.herrero, C.guillén.solar Energy Materials and solar cells 94 (2010)212-216.....1
- [5] : Melouki Mohamed, Réalisation et caractérisation des couches minces SnO_2 , TiO_2 pour cellules solaires de type gratzel, Magister, Université d'Oran, 2012.....1
- [6] : D.Hatem, F.Nemmar et M.S.Belkaid, Revue des Energies Renouvelables Vol.12 N°1 (2009) 77-86.....1
- [7] : BoubrikNacer, comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-OUzou, 2013.....1
- [8] : R.Cavicchi, V.Sukharev, S.Semancik.surface science 418 (1998)L81-L88.....1
- [9] : M.Gaidi, thèse de doctorat. Institut National Polytechniques de grenoble.1999.....1
- [10] Yude Wang, Qiuying Mu, Guofeng Wang, Zhenlai Zhou. Sensors and Actuators B145 (2010) 847-853.....1
- [11] : R.Diaz Delgado, thèse de doctorat, Université de Barcelona, 2002.
- [12] :T.Minami :MRS Bull.8 (2000) 38.....1
- [13] :T.Minami, New n-type transparent conducting oxides, MRS Bulletin 25/8 (2000) 38.....1

[14] : Y.Huang, G.Li, J.Jiahanfeng, Q Zhang Thin solid Films 518 (2010) 1892-1896.....	1
[15] : R.Outmzabet, N.Bouras, N.Kesri.Thin solid Films 515 (2007) 6518-6520.....	1
[16] : WaelHamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructural de gels et de couches minces de SnO ₂ , thèse de doctorat, Université de limoges, 2009.....	2
[17] : Le houïmel Naima, Influence de la concentration du précurseur sur les propriétés de SnO ₂ déposé par spray pneumatique à partir de SnCl ₂ , Mémoire Master, Université Med Khider Biskra 2013/2014.....	2
[18] :Soumaïa ABBAS, Benhaoua,Boubaker Benhaoua et Achour Rahal, laboratoire VTRS, Université d'El oued, Algérie.....	2
[19] : Salah Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO ₂ élaborées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.....	2
[20] : K.Lagha-Menouer, thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.....	3
[21] : D.Lambe et al, thine solid films, 518(2009)1222-1224.....	4
[22] : S.Shukla, S.Seal, L.Ludwig, C.Parish, Sensors and Actuators B97 (2004)256-265.....	4
[23]: J.Santos-Pena, T.Brousse, L.Sanchez, J.Morales, D.M.Schleich, J.Power sources 97-98 (2001) 232-234.....	4
[24] : Yi Hu, S.H.Hou, Mate. Chem.phys 86 (2004) 21-25.....	4
[25] : R.Tala-ighil, M.S.Belkail, A.Maallemi, K.Melhani, A.Iratni, M.Boumaour, J.Solar Eng.Mater.& solar cell (2005) 1-11.....	4
[26] : Chi-Hwan Han, Bernard Jousseume, Marie-Claude Rasclé, thierry Toupance, Habert cachet, vincent vivier, J.Fluorine. Chem.125 (2004) 1247-1254.....	4
[27] : Zhenguo Ji, Zhejie He, Yongliang song, Kun Liu, Zhizhen Ye, J.Cryst.Growth 259 (2003) 282-285.....	4

[28]: Zhenguo Ji, Zhejie He, Yongliang song, Kun Liu, Yin Xiang, Thin solid films 460 (2004) 324-326.....	4
[29]: G.Gordon, MRS Bulletin, 25 (2000) 52.57.....	4
[30]: Y.Saadeddin, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2009.....	4
[31]: M.Mastuoka, Japanese Journal of Applied Physics, 10 (1971) 736-746.....	4
[32]: P.T.Ersliev et al, Journal of Non-Crystalline solids, 354 (2008) 2801-2804.....	4
[33]: M.G.Mac Dowell et al, Applied physics letters, 92 (2008) 1-3.....	4
[34]: A.J.Freeman et al, MRS Bulletin, 25 (2000), 45-51.....	4
[35]: K.Numera, Nature, 432 (2004) 488-491.....	4
[36]: D.G.Baik et al, Thin solid Films, 354 (1999) 227-231.....	4
[37]: S.Fay et al, solar Energy Materials & solar cells, 86 (2005) 385-397.....	4
[38]: H.Bo et al, Superlattices and Microstructures, 46 (2009)664-671.....	4
[39]: S.Laghrib, H.Amardjia-Adnani, D.Abdi et J.M.Pelletier, « Elaboration et étude des couches minces de SnO ₂ obtenues par évaporations sous vide et recuites sous oxygène », Revue des Energies Renouvelables vol.10N°3 (2007)357-366.....	5
[40]: E.Dien, J.M.Laurent and A.Smith, "comparison of optical and electrical characteristics of SnO ₂ -Based thin films deposited by pyrosol from different tin precursors ", vol.19N°6-7, pp.787-789, 1999.....	5
[41]: Medjaldi Farida, "Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO ₂) et du couple d'oxydes (TiO ₂ /SnO ₂) », thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.....	5
[42]: P.G.Harrison, compounds of tin: general trends, chemistry of tin, springer Netherlands, 1998-10-61.....	5
[43]: Bouamra Faiza, « Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des Agregets de Radium libres R _h n et adhérents sur les couches	

minces de l'oxyde d'étain SnO ₂ (110) », thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).....	6
[44] : Zair Razika, « Etude et Realisation d'une cellule photovoltaïque a heteructure aveccontact serigraphie », thèse de doctorat, Université M'hamed Bougra-Boumerdes, 2007.....	6
[45] : A.Beltran, J.Andrés, E.Longo, E.R.Leite, App.phys.lett,vol.83,N°4 (2003) 63 5-637.....	6
[46] : J.Oviedo, M.J.Gillan. surface science 463 (2000) 93-101.....	6
[47] : P.A.Mulheran.J.H.Harding Modell Simul.Mater.Sci.Eng.1 (1992) 39.....	7
[48]: W.Bergermayer, ITanaka Appl.phys.lett.84. (2004) 909.....	7
[49]: M.Batzill, AM. Chaka, V.Diebold, Euro,phys.lett. 65 (2004) 61.....	7
[50]: T.T.Rantala, Tuamo S.Rantala, V.Lantto, sur Sci.420 (1999) 103-109.....	7
[51]: E.De Fresart, J.Darville, J.M.Gilles, Applications surf. Sci. Vol. 11-12 (1982) 637.....	7
[52] : B. Slater, R. Catlow. D. Williams, A. Marshall Stoneham. Chem. Commun. (2000)1235-1236.....	8
[53] : P.Galez, techniques spectroscopiques d'analyse/spectrophotomètre UV-visible, mesures physiques Annecy-MphSE3-2011.....	8
[54]: F.Ynineb, contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparent conducteurs (TCO), Mémoire de Magistère, Université de Constantine, (2010).....	9
[55] : Feng Fang, Yeyu Zhang, Xiaoqin Wu, Qiyue Shao, Zonghan Xie “ Electical and optical properties of nitrogen dopad SnO ₂ thin films deposited on flexible substrates by magnetron sputtering” 240-244/2015.....	9
[56]: K.C.Mishra, K.H.Johnson, P.C.schmidl « Electronic structure of antimony-doped tin oxide,volume 51 numéro 21. 1995.....	9
[57]: E. Elangovan, M. P. Singha, M. S. Dharmaprakashb, K. Ramamurthi, somephysicalproprietes of Spray deposited SnO ₂ , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials(2004), p.197-203.....	11

- [58]: Jaehyeong Lee, Thin Films 516 (2008) 1386-1390..... 12
- [59]: E.Centinorgu et al, Journal of Crystal Growth, 299 (2007) 259-267..... 12
- [60] : Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang song, Kun Liu, Zhizhen Ye, J.Cryst.Growth 259 (2003) 282-285..... 14
- [61] : J.L.Jacquemin, thèse de doctorat, Université de Montpellier (Mars 1974)..... 14
- [62] : J.P.Chatelon, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (1995).... 16
- [63] : Abdelhadi Gaddari, « Nouvelle méthode d'élaboration par voie Sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac », thèse de doctorat, Université de Tranch-conté, 2013..... 16
- [64] : N.Barsan, U.Weimar, conduction model of metal oxide gas sensors, Journal of Electroceramics 7 (3) (2001) 143-167..... 16
- [65]: P.S.Raghupathi, J.George, C.S.M enon, Effect of substrate temperature on the electrical properties of reactivity evaporated oxide thin films, Indian Journal of pure & Applied physics 43 (8) (2005) 620-623..... 16
- [66]: Z.W.Chen, Z.Jiao, M.H.Wu, C.H.Shek, CM.L.Wu, J.K.L.Lai, Microstructural evolution of oxides and semi-conductor thin films, progress in Materials science 56 (7) (2011) 901-1029..... 16
- [67]: M.Kwoka, L.Ottaviano, M.Passacantando, S.Santucci, G.Czempik, J.Szubur, Xps study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation, thin solid Films 490 (1) (2005) 36-42..... 16
- [68]: Stéphane ASTIE, Intégration d'un capteur de gaz à oxide semi-conducteur sur silicium, thèse, LAAS, décembre 1998..... 18
- [69] : K.G.Godinho, A.Walsh, G.W.Wat son, Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂, Journal of physical chemistry C113 (1) (2009) 439-448..... 18
- [70]: S.Shirakata, A.Yokoyama, S.Isomura, Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction, Japanese Journal of Applied Physics, 32-3, (1993), P.77..... 19

- [71]: Ü.özgür, Y.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin, S.J.Cho, H.Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics, 98 (2005) p.041301. 73.....20
- [72]: Haireches Sofiane, « Elaboration Caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces contenant des impurtesde Sb_{γ} , Sb^{+3} et Sb^{+5} », thèse de docterat, Université Saad Dahleb Blida, 2014.....22
- [73]: Fassi Ramzi, « Elaboration et caractérisation de couche absorbante des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 », Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.....22
- [74]: M.MosbahDaarmouche, « Mise on point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimiques », Magister, Université de Batna,2009.....23
- [75]: A.Moustaghfir, « Elaboration et Caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la phototection du polycarbonate », thèse doctorat, Université Blaire pascol, clermont-ferrand, France (2004).....23
- [76]: La loucineBouhouche, thèse de doctorat (Nancy),1988.24
- [77]: S.lie Bus, thèse de doctorat,(limoges), 2003.....24
- [78]: M. Khechba, «Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », thèse de magister, université Constantine, 2008.....24
- [79]: L.Tomasini, « les traitements de surface sous vide », (SOLLAC, groupe Usinor), la Revue de Métallurgie-CIT Avril, 2001.....24
- [80]: S. Tricot, «Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.....26
- [81]: J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications

photovoltaïques », thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers, 2009.....	26
[82] : ZahiaDaas, « Contribution à l'étude des propriétés des films TiO_2 », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.....	27
[83] : Sahah Yahiaoui, « L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur le propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray Ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mphamed Khider- Biskra, 2014.....	27
[84] : Khaled Amira, « Elaboration de nouvelles phases de silicium e couches minces », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2008.....	29
[85] : Henry Frédéric, « Caractérisation de décharges magnétron Ar/NH_3 et $Ar/H_2/N_2$ pour la synthèse de films minces de nitrure de silicium », thèse doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2011.....	29
[86] : Daranfad Ouarda, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine.....	32
[87] : Pierre Gravereau-introduction à la pratique de diffraction des rayons x par les poudres (CMCB-CNRS 2012).....	47
[88]: L.M Broun/studies in history and philosophy of modern physic 33 (2002) 211-249.....	47
[89] : Joel Janin .servise de biochimie cellulaire institute Pasteur .75015, paris phance .biochimie 1975, 57,505-514.....	47
[90] : Philippe Galez-structure et propriétés des matériaux/ diffraction des rayons x par la matière ordonnée / mesures physiques Annecy 2011.....	51
[91] : kacelTawous, « Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par sol-gel et étude des conditions de leurs cristallisations », Mémoire magister, Université Ferhat Abbas-Serif, 2007.....	56

- [92] : Alexandra Camut, Mémoire du diplôme d'études spécialisées de pharmacie hospitaliers et des collectivités, Université Henri Poincaré - Nancy I, 2009.....58
- [93] : A. Derbali thèse de magister « l'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc » Biskra 2011.....62
- [94]: Tanc J:the optical properties of solids(J.Tanc,Ed) New York Academic Press(1966).....63
- [95]: F. R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, J. R. Sambrano, E. Longo. Surf. Sci. 511 (2002) 408-420.....69
- [96]: B. Slater, R. Catlow. D. Williams, A. Marshall Stoneham. Chem. Commun. (2000)1235-1236.....69
- [97] : P.Galez, techniques spectroscopiques d'analyse/spectrophotomètre UV-visible, mesures physiques Annecy-MphSE3-2011.....71
- [98] : M. Calatayud, J. Andres. A. Beltran. Surf. Sci. 430 (1999) 213.....69
- [99]: A. De and S. Ray, Study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films, Journal of Physics D: Applied Physics, 1991, 24(5), p. 719-726.....73
- [100]: E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K.L. Chopra, Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F), Journal of Applied Physics, 1982, 53(3), p. 1615-1621.....73
- [101]: R.R.Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. Physica B 403 (2008)3724-3729.....73
- [102]: J. Bruneaux, H. Cachet. G. Folcher, S. Bastide, C. Vard, C. Lévy-Climent. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie. Bd. 212. S. 179-185 (1999).....73
- [103]: A. Koutsogianni and D. Tsamakis, J. Phys. IV France 11 (2001).....73
- [104]: E. Ocampo, R. Arce, R. R. Koropeki, R. H. Buitrago. Solar Energy Materials and Solar Cells 36 (1995) 327-337.....73
- [105]: J. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Thin Solid Films 190 (1990) 287-303.....73
- [106]: D. M. Mukhamedshina, N. B. Beisenkhanov, K. A. Mit, I. V. Valitova, V. A. Botvin. Thin Solid Films 495 (2006) 316-320.....76