

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en sciences en  
**PHYSIQUE**

**OPTION :**

SCIENCES DES MATERIAUX

**THÈME**

**ELABORATION DES OXYDES TRANSPARENTS  
CONDUCTEURS PAR VOIE SOL-GEL**

Présentée Par :

**Amel ADJIMI**

Soutenue le : **11 / 05 / 2022**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	S. Boudjadar	Prof.	Univ. F. Mentouri Constantine1
<b>Rapporteur :</b>	N. Attaf	Prof.	Univ. F. Mentouri Constantine1
<b>Examineurs :</b>	L. Hadjeris	Prof.	Univ. Larbi ben M'Hidi OEB
	A. Hafdallah	M.C.A	Univ. Larbi Tebessi Tebessa

## REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, Je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont soutenue d'une façon ou d'une autre lors de la réalisation de ce travail de thèse doctorat en science.*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer mon profond remerciement à mon ex directeur de thèse, **Mouhamed Saleh AIDA** Professeur à l'Université du Roi Abdulaziz (ArabeSaoudite) pour ses conseils ainsi que ses immenses connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions. Pour son sourire permanant, son encouragement, et son soutien scientifique et morale. Sans oublier l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces années.*

*Je remercier énormément mon rapporteur Monsieur **Nadir Attaf** Professeur à l'Université Constantine1 pour ses connaissances scientifiques, sa patience, ses encouragements, sa disponibilité et sa pédagogie.*

*J'adresse mes remerciements à monsieur **Smail Boudjadar**, Professeur à l'Université Constantine-1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

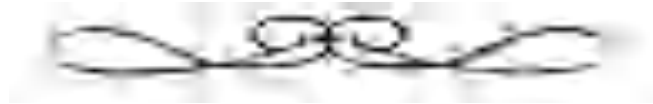
*Je remercie sincèrement monsieur **Hadjeris Lazhar**, Professeur à l'Université Larbi Ben Mehidi OEB et monsieur **Hafidallah Abdelkader** pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et pour avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse.*

*Je tiens vivement à remercier Mr **Y. S. Ocağ**, Professeur à l'université Dicle en Turquie de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis d'y mener à bien une partie du travail de cette thèse.*

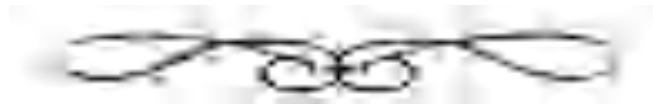
*Même si les mots ne peuvent pas exprimer mes sentiments et mes remerciements, je dis merci « ma mère », merci « mon père » pour tout ce que vous avez fait pour moi. Vous avez beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Merci d'être la raison qui me fait sourire, merci pour illuminer mon monde. Ma reconnaissance envers vous est inexprimable.*

*Je ne saurais oublier de remercier vivement et en particulier mon mari **Koussa AbdeRaouf** pour ses encouragements, sa confiance et le soutien morale dont il ma fait preuve tout au long de ces années de thèse.*

*Avant de finir, Je remercie également mes beaux parents et mes belles sœur de leurs poussé à continuer le chemin. Mes tantes, mes oncles, mes amis et collègues.*



*TABLE DES MATIÈRES*



---

# TABLE DES MATIERES

---

REMERCIEMENTS	
LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	Viii
INTRODUCTION GENERALE	1

## CHAPITRE I : Les oxydes transparents conducteurs (OTC) : état de l'art

<b>Introduction</b>	
<b><u>I.1. Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)</u></b>	<b>3</b>
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Les propriétés des OTC	5
I.1.2.1. Propriétés électriques	8
I.1.2.2. Propriétés optiques	11
I.1.3. Critères de choix des OTC	14
I.1.4. Applications des OTC	15
<b><u>I.2. Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)</u></b>	<b>18</b>
I.2.1. Introduction	18
I.2.2. Propriétés physico-chimiques de dioxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> )	18
I.2.2.1. Propriétés cristallographiques et structurales	19
I.2.2.2. Propriétés électriques	21
I.2.2.3. propriétés électroniques (structure électronique de bande)	21
I.2.2.4. Propriétés optiques	22
I.2.2.5. Influence de différents paramètres sur les propriétés de SnO <sub>2</sub>	23
I.2.2.5.1. Influence du dopage	23
I.2.2.5.2. Influence du traitement thermique	26
I.2.2.5.3. Influence de l'épaisseur du film déposé	28
I.2.3. Application des oxydes d'étain	28
I.2.3.1. Vitrage à isolation thermique	28
I.2.3.2. Piles au lithium	28
I.2.3.3. Capteurs à gaz	28
I.2.3.4. Cellules solaires photovoltaïques (PV)	30
I.2.3.4.1. Caractéristiques d'une cellule solaire	32
↳ <i>Caractérisation à l'obscurité (sans éclaircissement)</i>	32
↳ <i>Caractérisation sous éclaircissement</i>	33
<b>Conclusion</b>	<b>35</b>
<b>Références du chapitre I</b>	<b>36</b>

## CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et Techniques de caractérisations

<b>Introduction</b>	<b>40</b>
<b><u>II.1. Le procédé Sol-Gel</u></b>	<b>40</b>
II.1.1. Principe de la méthode	41
II.1.2. Mécanisme réactionnel	41
II.1.2.1. Les précurseurs	41
II.1.2.2. L'hydrolyse	42
II.1.2.3. La condensation	42
II.1.3. Le séchage	42
II.1.4. Principaux états du système lors de la transition sol-gel	44
II.1.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions	45
II.1.5.1. La température	45
II.1.5.2. Le choix de l'alcoxyde et sa concentration	45
II.1.5.3. Le solvant	45
II.1.5.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)	45
II.1.6. Les différentes méthodes de dépôts sol-gel en couches minces	46
II.1.6.1. Centrifugation (spin-coating)	46
II.1.6.2. Meniscus -coating (roll-coating)	46
II.1.6.3. L'aérosol-gel (spray-coating)	47
II.1.6.4. Le dépôt par tirage (dip-coating)	47
II.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel	50
<b><u>II.2. La technique spray pyrolyse</u></b>	<b>50</b>
II.2.1. Principe et dispositif du procédé spray pyrolyse	51
II.2.2. Processus du dépôt	51
II.2.3. Mécanisme de croissance des couches minces	53
II.2.4. Paramètres de dépôt	54
<b><u>II.3. Techniques de caractérisation</u></b>	<b>55</b>
II.3.1. Diffraction de Rayon X (DRX)	56
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformation Fourier (FTIR)	60
II.3.4. Spectroscopie Raman	61
II.3.5. Spectroscopie UV-Visible	61
II.3.6. Mesures par effet Hall	64
II.3.6. Technique de deux points	65
<b>Conclusion</b>	<b>66</b>
<b>Références du chapitre II</b>	<b>67</b>

## CHAPITRE III : Elaboration et caractérisations des couches minces (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub> :F) par voie Sol-Gel

<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b><u>III.1. Procédure d'élaboration</u></b>	<b>69</b>
III.1.1. Préparation de substrats	69

III.1.2. Préparation des solutions	70
III.1.2.1. préparation de la solution SnO <sub>2</sub> non dopé	70
III.1.2.2. préparation de la solution SnO <sub>2</sub> dopée au Fluor	70
III.1.3. Procédé de tirage	72
III.1.4. Le séchage et le recuit	73
<b><u>III. 2. Résultats obtenus et discussion</u></b>	<b>73</b>
III.2.1. Effet du nombre de couches	73
III.2.1.1. Observations macroscopiques	73
III.2.1.2. Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)	74
III.2.1.3. Propriétés optique	78
III.2.1.4. Propriétés électriques	80
III.2.2. Effet de dopage en Fluor (couches minces SnO <sub>2</sub> dopé au Fluor (FTO))	82
III.A.2.2.1. Etude cristallographique et structurale	82
III.2.2.1.1. Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)	82
III.2.2.1.2. Analyse par Infrarouge à Transformation Fourier (FTIR)	85
III.2.2.1.3. Analyse par spectroscopie Raman	88
III.2.2.1.4. Analyse par EDS	89
III.2.2.2. Propriétés optique	91
III.2.2.2.1. Etude des spectres de transmittance dans le visible	91
III.2.2.2.2. Détermination du gap optique des couches minces (SnO <sub>2</sub> : F)	92
III.2.2.2.3. Calcule de l'épaisseur des couches minces (SnO <sub>2</sub> : F)	93
III.2.2.2.4. Calcule de l'énergie d'Urbach (E <sub>00</sub> )	93
III.2.2.3. Propriétés électriques	94
III.2.2.4. Calcule de la figure du mérite	96
III.2.3. Effet de la température du recuit	97
III.2.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	97
III.2.3.2. Caractéristiques optiques	99
III.2.3.3. Propriétés électriques	102
<b>Conclusion</b>	<b>103</b>
<b>Références du chapitre III</b>	<b>104</b>

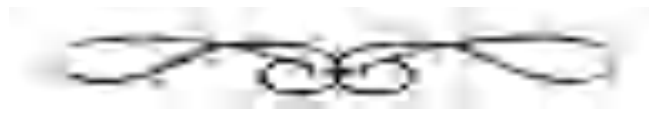
## **CHAPITRE IV : Elaboration de (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub> : X(F ;Gd)) par la technique Spray Pyrolyse et Réalisation des Hétérojonctions**

<b>Introduction</b>	<b>106</b>
<b><u>IV.1. Procédure d'élaboration des couches minces par la technique spray pyrolyse</u></b>	<b>106</b>
IV.1.1. Préparation des substrats	106
IV.1.2. Préparation de la solution	106
IV.1.3. Dépôt des couches	108
<b><u>IV.2. Résultats et Discussions</u></b>	<b>109</b>
<b>IV.2.1. Couches minces (SnO<sub>2</sub> : F)</b>	<b>109</b>
IV.2.1.1. L'effet de dopage au Fluore	109
IV.2.1.1.1. Caractérisation structurales	109
IV.2.1.1.2. Microscopie environnementale à Balayage Electronique	112

IV.2.1.1.3. Propriétés optiques	114
IV.2.1.1.4. Propriétés électriques	117
IV.2.1.1.5. Figure de mérite	118
IV.2.1.2 L'effet de la température des substrats	119
IV.2.1.2.1. Analyse structurale et morphologique	119
IV.2.1.2.2. Propriétés optiques	122
IV.2.1.2.3. Propriétés électriques	124
<b>IV.2.2. Couches minces (SnO<sub>2</sub> : Gd)</b>	<b>126</b>
IV.2.2.1. Propriétés structurales	126
IV.2.2.2. Propriétés optiques	129
IV.2.2.3. Propriétés électriques	133
IV.2.2.4. La figure de mérite	
<b>IV.2.3 Réalisation des hétérojonctions Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si</b>	<b>134</b>
IV.2.3.1. Procédure de réalisation	134
IV.2.3.2. La caractéristique Courant-Voltage (I-V)	135
IV.2.3.2.1. Caractérisation à l'obscurité (sans éclairnement)	136
↳ Le courant de saturation I <sub>s</sub>	137
↳ Le facteur d'idéalité n	138
↳ Résistance série R <sub>s</sub>	138
IV.2.3.2.2. Caractérisation sous éclairnement	138
<b>Conclusion</b>	<b>140</b>
<b>Références du chapitre IV</b>	<b>142</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALE</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXE</b>	



*LISTE DES FIGURES*





## **CHAPITRE I :**

<b>Figure I.1:</b> Structure de bandes dans un isolant et un semi-conducteur intrinsèque, à 0K et à une température > 0K	<b>6</b>
<b>Figure I.2:</b> Gap d'un OTC. Les photons de la lumière visible peuvent avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p).	<b>7</b>
<b>Figure I.3:</b> Effets BGN (a) et Moss-Burstein (b) dans le ZnO et le ZnO dopé M	<b>9</b>
<b>Figure I.4:</b> La densité de porteurs de charges et leur mobilité de quelques métaux, TCO et semi-conducteurs	<b>10</b>
<b>Figure I.5:</b> Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> :F de 1 µm d'épaisseur (a), représentation typique du spectre de transmission d'un OTC (b)	<b>12</b>
<b>Figure I.6:</b> Illustration de quelques applications des OTC	<b>16</b>
<b>Figure I.7:</b> Marché des OTC par applications	<b>17</b>
<b>Figure I.8:</b> Consommation mondiale d'indium	<b>17</b>
<b>Figure I.9:</b> Respectives de développement des applications d'OTC	<b>18</b>
<b>Figure I.10:</b> Poudre d'oxyde d'étain (a). Différents formes minérales de la cassitérite (b)	<b>19</b>
<b>Figure I.11:</b> Maille élémentaire (a), Modèle 3D du SnO <sub>2</sub> (b)	<b>20</b>
<b>Figure I.12:</b> Spectre DRX des films SnO <sub>2</sub> sur substrat de verre	<b>20</b>
<b>Figure I.13:</b> La structure électronique des bandes de SnO <sub>2</sub>	<b>22</b>
<b>Figure I.14:</b> Transmittance, réflectance et absorbance du SnO <sub>2</sub> d'après	<b>22</b>
<b>Figure I.15:</b> Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage des films SnO <sub>2</sub> :Sb et SnO <sub>2</sub> :F déposés par : (a-d) pulvérisation, (b-e) sol-gel et (c-f) spray pyrolyse	<b>24</b>
<b>Figure I.16:</b> Spectres de Transmission en fonction du taux de dopage des films : SnO <sub>2</sub> :F (a-b-f), SnO <sub>2</sub> :Sb (c), SnO <sub>2</sub> :Nb (d) et SnO <sub>2</sub> :In (e)	<b>25</b>
<b>Figure I.17:</b> Images AFM des films SnO <sub>2</sub> (420 nm d'épaisseur) : (a) à 400 C° et (b) après recuit à 500C° pendant 1.5 h	<b>26</b>

<b>Figure I.18:</b> Images FESEM des films SnO <sub>2</sub> : F recuit pour différents température, Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des grains avec la température de recuit	<b>27</b>
<b>Figure I.19:</b> L'effet du recuit sur : la transmission (a), l'énergie de gap (b) et la résistivité (c) des films SnO <sub>2</sub>	<b>27</b>
<b>Figure I.20:</b> Potentiel mondial de l'électricité d'origine photovoltaïque a long terme	<b>30</b>
<b>Figure I.21:</b> Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairnement	<b>32</b>
<b>Figure I.22:</b> Échelle semi-logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée d'une diode	<b>33</b>
 <b><u>CHAPITRE II</u></b>	
<b>Figure II.1:</b> Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel. Schéma issu de	<b>44</b>
<b>Figure II.2:</b> Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	<b>44</b>
<b>Figure II.3:</b> Les amas polymériques formés suivant le type de catalyse : (a) basique «gel colloïdal », (b) acide « gel polymérique »	<b>46</b>
<b>Figure II.4:</b> Techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel :(a) Spin coating, (b) Meniscus-coating, (c) Spray-coating et (d) Dip-coating	<b>47</b>
<b>Figure II.5:</b> Processus de dépôt par la méthode de trempage	<b>49</b>
<b>Figure II.6:</b> Schéma d'équipement de la technique spray pyrolyse	<b>51</b>
<b>Figure II.7:</b> Modes de croissance de la couche mince	<b>54</b>
<b>Figure II.8:</b> Schéma d'un diffractomètre de rayons X et de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires	<b>56</b>
<b>Figure II.9:</b> Fiche ASTM du dioxyde d'étain	<b>57</b>
<b>Figure II.10:</b> La largeur à mi-hauteur d'un pic choisis arbitrairement	<b>58</b>
<b>Figure II.11:</b> Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons	<b>60</b>
<b>Figure II.12:</b> Représentation schématique d'un spectromètre Renishaw	<b>61</b>

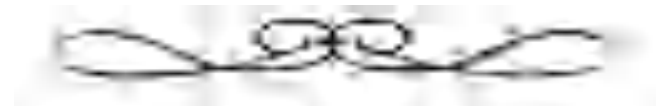
<b>Figure II.13:</b> Représentation schématique d'un spectrophotomètre à double faisceau	<b>62</b>
<b>Figure II.14:</b> Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO <sub>2</sub> : Gd élaboré par spray pyrolyse à 480°	<b>63</b>
<b>Figure II.15:</b> Détermination de l'énergie d'Urbach en traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$	<b>64</b>
<b>Figure II.16:</b> Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall	<b>64</b>
<b>Figure II.17:</b> Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes	<b>65</b>
<b><u>CHAPITRE III</u></b>	
<b>Figure III.1:</b> Protocole d'élaboration des couches minces SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :F	<b>71</b>
<b>Figure III.2:</b> Représentation du dispositif de trempage-tirage avec chambre chaude	<b>72</b>
<b>Figure III.3:</b> Schéma de l'installation utilisée pour le recuit des échantillons au four Tubulaire	<b>73</b>
<b>Figure III.4:</b> Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO <sub>2</sub> obtenus par superposition d'un nombre de couches :(a)3, (b) 5, (c)10, (d) 15 couches	<b>74</b> <b>74</b>
<b>Figure III.5:</b> Les courbes W-H pour différents nombre de couches	<b>75</b>
<b>Figure III.6:</b> Variation de paramètres de mailles (a) et (c) et les contraintes en fonction de l'épaisseur	<b>76</b>
<b>Figure III.7 :</b> Spectres de transmission des couches minces SnO <sub>2</sub> pour différentes nombre de couches	<b>77</b>
<b>Figure III.8 :</b> La variation de l'épaisseur et l'indice de réfraction en fonction de nombre de couches	<b>78</b>
<b>Figure III.9:</b> Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces SnO <sub>2</sub>	<b>78</b>
<b>Figure III.10:</b> La variation du gap optique et la largeur de queue de bande E <sub>00</sub> en fonction du nombre de couches	<b>79</b>
<b>Figure III.11:</b> La caractéristique (I-V) d'une couche mince SnO <sub>2</sub> non dopée déposée pour 15 trempages – tirages	<b>80</b>

<b>Figure III.12:</b> Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO <sub>2</sub> dopés : 0% (a) , 10% (b), 40% (c), 50% (d) et JCPDS SnO <sub>2</sub> (41-144) (e)	<b>81</b>
<b>Figure III.13:</b> Une observation focalisée sur les pics (110) présentant le décalage vers les moins valeurs de 2θ, pour les concentrations : 0-40-50% du F	<b>82</b>
<b>Figure III.14:</b> Variation de TC(hkl) avec la concentration en F des couches minces de SnO <sub>2</sub> .	<b>83</b>
<b>Figure III.15:</b> La taille de grain et le taux de distorsion en fonction de dopage en F	<b>84</b>
<b>Figure III.16:</b> Les spectres FTIR de films SnO <sub>2</sub> non dopés et dopés F	<b>85</b>
<b>Figure III.17:</b> La variation de l'intensité et du pic Sn-O	<b>86</b>
<b>Figure III.18:</b> Le spectre FTIR de la poudre précipité	<b>87</b>
<b>Figure III.19:</b> Le spectre Raman des films déposés pour différents teneurs de F: (a) 0, 10, 40 et 50wt%	<b>88</b>
<b>Figure III.20:</b> Les spectres EDX des films SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé avec différents teneurs de F : (a) (50 wt%), (b) (40 wt%) et (c) (10 wt%)	<b>88</b>
<b>Figure III.21:</b> La variation du pourcentage atomique du O et F dans les films SnO <sub>2</sub> :F en fonction de dopage en F	<b>89</b>
<b>Figure III.22:</b> Spectres de transmission des couches minces SnO <sub>2</sub> : F préparées Sol-Gel. La Figure insérée montre le décalage du bord d'absorption	<b>90</b>
<b>Figure III.23:</b> Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces SnO <sub>2</sub> : F	<b>91</b>
<b>Figure III.24:</b> La variation de l'épaisseur et le gap optique en fonction du dopage en Fluor (0,10 ,40 ,50 wt%)	<b>92</b>
<b>Figure III.25:</b> La variation du gap optique et la largeur de queue de bande E <sub>00</sub> en fonction de dopage au Fluor.	<b>92</b>
<b>Figure III.26:</b> Evolution de la résistivité en fonction du dopage en Fluor	<b>93</b>
<b>Figure III.27:</b> Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO <sub>2</sub> non dopés (a) et dopés 40 wt.% en Fluor, la taille de grains (c) pour différentes température de recuit: (350C°, 450C°, 550C°).	<b>96</b>

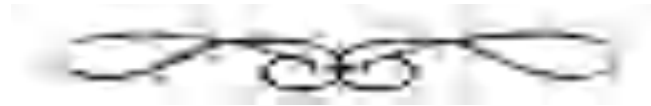
<b>Figure III.28 :</b> Spectres de transmission des couches minces SnO <sub>2</sub> non dopés (a) et dopés (40%wt F) (b) pour différentes température de recuit.	<b>97</b>
<b>Figure III.29:</b> Variation de l'indice de réfraction n et l'épaisseur d des films SnO <sub>2</sub> dopés (a) et SnO <sub>2</sub> non dopés (b) en fonction de la température de recuit.	<b>98</b>
<b>Figure III.30:</b> Variation du gap optique en fonction de la température de recuit	<b>99</b>
<b>Figure III.31:</b> Variation de la résistivité des couches minces (SnO <sub>2</sub> : F) en fonction du dopage en F pour une température de recuit: 550C°	<b>100</b>
 <b><u>CHAPITRE IV</u></b>	
<b>Figure IV.1:</b> Dispositif utilisé pour le dépôt des couches minces	<b>107</b>
<b>Figure IV.2:</b> Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO <sub>2</sub> dopés : 0 , 10, 12 et 15 % avec JCPDS SnO <sub>2</sub> (41-144) .	<b>108</b>
<b>Figure IV.3:</b> Coefficient de texturisation en fonction de la concentration de F	<b>109</b>
<b>Figure IV.4:</b> Les courbes W-H pour différents nombre de couches	<b>110</b>
<b>Figure IV.5:</b> La variation de la taille de grains D et la contrainte $\epsilon$ en fonction de taux de dopage au Fluor	<b>110</b>
<b>Figure IV.6:</b> Micrographie MEB des couches minces SnO <sub>2</sub> : non dopée (a), dopée 10wt.% F (b), 12wt.% F (c) et 15wt.% F (d) sur le substrat en verre.(e) 10wt % avec échel 1 $\mu$ m	<b>112</b>
<b>Figure IV.7:</b> Spectres de transmission des couches minces de SnO <sub>2</sub> élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage en Fluor.	<b>113</b>
<b>Figure IV.8:</b> Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour les couches minces (SnO <sub>2</sub> ) et (SnO <sub>2</sub> :F)	<b>114</b>
<b>Figure IV.9:</b> La variation du gap E <sub>g</sub> , l'épaisseur et l'énergie d'urbach en fonction du taux du Fluor	<b>115</b>
<b>Figure IV.10:</b> La variation de la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs des films minces SnO <sub>2</sub> en fonction de dopage en F	<b>116</b>
<b>Figure IV.11:</b> Micrographie MEB des couches minces SnO <sub>2</sub> non dopés: 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des grains avec la température du substrat.	<b>118</b>
<b>Figure IV.12:</b> Micrographie MEB des couches minces SnO <sub>2</sub> dopés 12 wt.% F : 400°C,	

450°C, 500°C et 550°C. Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des grains avec la température du substrat.	120
<b>Figure IV.13:</b> Spectres de transmission des couches minces de (SnO <sub>2</sub> : 12%F) élaborées par spray ultrasonique à différentes température du substrat.	121
<b>Figure IV.14:</b> Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ pour les couches minces (SnO <sub>2</sub> : 12wt%F) pour différente température du substrat	121
<b>Figure IV.15:</b> La variation du gap optique $E_g$ , L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces (SnO <sub>2</sub> : 12wt%F) en fonction de la température du substrat	122
<b>Figure IV.16:</b> La variation de la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs des films minces (SnO <sub>2</sub> :12%F)en fonction de dopage en F	123
<b>Figure IV.17:</b> Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO <sub>2</sub> dopés : 0 , 1, 3 et 5 % Gd avec JCPDS SnO <sub>2</sub> (41-144) .	125
<b>Figure IV.18:</b> La variation du pic (110) en en fonction du taux de dopage	126
<b>Figure IV.19:</b> Les courbes W-H pour différents nombre de couches	126
<b>Figure IV.20:</b> La variation de la taille des grains et les contraintes en fonction de dopage en Gd	126
<b>Figure IV.21:</b> Spectres de transmission des couches minces de SnO <sub>2</sub> élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage en Gadolinum.	127
<b>Figure IV.22:</b> La variation de l'épaisseur et la transmission moyenne en fonction de la concentration de Gd	128
<b>Figure IV.23:</b> Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $(hv)$ pour les couches minces (SnO <sub>2</sub> ) et (SnO <sub>2</sub> :Gd)	128
<b>Figure IV.24:</b> La variation du gap optique $E_g$ et la concentration $n$ des porteurs en fonction du taux de dopage en Gd	129
<b>Figure IV.25:</b> La variation du gap optique $E_g$ et l'énergie d'Urbach $E_{00}$ en fonction du taux de dopage en Gd	129
<b>Figure IV.26:</b> La variation de la conductivité et la concentration de porteurs en fonction du taux de dopage en Gd	131

<b>Figure IV.27:</b> schéma d'une section transversal de l'hétérojonction (Gd:SnO <sub>2</sub> /p-Si)	<b>132</b>
<b>Figure IV.28:</b> Les dispositifs utilisés pour les mesures (I-V) d'hétérojonctions	<b>133</b>
<b>Figure IV.29:</b> La caractéristique (I-V) semi logarithmique des hétérojonction (SnO <sub>2</sub> : Gd) / p-Si avec différents taux de Gd (0-1-3- et 5wt.%) à l'obscurité (a) et sous éclairement (b).	<b>134</b>
<b>Figure IV.30:</b> La caractéristique (I-V) des hétérojonctions (SnO <sub>2</sub> : Gd) / p-Si avec différents taux de Gd (0-1-3- et 5wt.%) à l'obscurité et sous illumination (100mw/cm <sup>2</sup> ).	<b>134</b>
<b>Figure IV.31:</b> La variation de ln(I) en fonction de V	<b>135</b>



*LISTE DES TABLEAUX*





## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1:</b> Aperçu historique des procédés de fabrication de quelques oxydes conducteurs transparents	<b>4</b>
<b>Tableau I.2:</b> Propriétés électriques des principaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt	<b>16</b>
<b>Tableau I.3:</b> Les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain	<b>19</b>
<b>Tableau I.4:</b> Les paramètres cristallographiques de SnO <sub>2</sub>	<b>20</b>
<b>Tableau I.5:</b> Les propriétés électriques des films SnO <sub>2</sub> :F en fonction de la concentration du Fluore	<b>25</b>
<b>Tableau I.6:</b> Valeurs des paramètres électriques en fonction d'épaisseur des films SnO <sub>2</sub>	<b>28</b>
<b>Tableau I.7:</b> Les Films SnO <sub>2</sub> dopé utilisés pour capteurs de gaz	<b>30</b>
<b>Tableau I.8:</b> Caractéristiques PV des cellules solaires du type Silicium-SnO <sub>2</sub> avec différents techniques de dépôt	<b>35</b>

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1:</b> Condition de dépôt par la technique spray de quelques films minces d'oxyde d'étain	<b>55</b>
---	-----------

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1:</b> quantités de chlorure d'étain et du fluorure d'ammonium pour différent Dopages	<b>71</b>
<b>Tableau III.2:</b> Les paramètres structuraux des couches minces SnO <sub>2</sub> en fonction du nombre de couches	<b>76</b>
<b>Tableau III.3:</b> Les propriétés optiques des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés par la voie sol-gel en fonction du nombre de couches	<b>79</b>
<b>Tableau III.4:</b> Les propriétés électriques des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés par la voie sol-gel en fonction du nombre de couches	<b>80</b>
<b>Tableau III.5:</b> Les paramètres structuraux des couches minces SnO <sub>2</sub> dopé Fluor	<b>82</b>
<b>Tableau III.6:</b> L'analyse de la composition des éléments dans les films SnO <sub>2</sub> :F	<b>89</b>

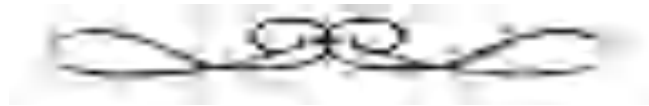
<b>Tableau III.7:</b> Les propriétés électrique et optique des couches minces FTO déposés par la voie sol-gel en fonction de la concentration de F	<b>93</b>
<b>Tableau III.8:</b> Comparaison entre les valeurs de la résistivité électrique des films SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> : F déposés par des différentes techniques	<b>94</b>
<b>Tableau III.9:</b> Les figures de mérite pour les différentes concentrations du Fluor	<b>94</b>
<b>Tableau III.10:</b> Les propriétés structurales des couches minces (SnO <sub>2</sub> ) et (SnO <sub>2</sub> :40%F) déposés par voie sol-gel en fonction de la température de recuit	<b>96</b>

#### **CHAPITRE IV**

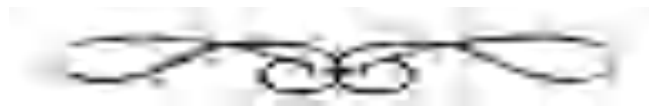
<b>Tableau IV.1:</b> Masses de (NH <sub>4</sub> F) pour les différentes concentrations de F	<b>106</b>
<b>Tableau IV.2:</b> Masses de (Sn) et (Gd) pour les différentes concentrations de Gd	<b>106</b>
<b>Tableau IV.3:</b> Conditions optimales de dépôt pour la méthode spray pyrolyse	<b>107</b>
<b>Tableau IV.4:</b> Les paramètres de maille et la taille de grains de (SnO <sub>2</sub> : F)	<b>111</b>
<b>Tableau IV.5:</b> Les propriétés optiques des films (SnO <sub>2</sub> : F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage	<b>114</b>
<b>Tableau IV.6:</b> Les propriétés optiques des films (SnO <sub>2</sub> : F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage	<b>116</b>
<b>Tableau IV.7:</b> Les figures de mérite pour les différentes concentrations en Fluor	<b>117</b>
<b>Tableau IV.8:</b> Comparaison des valeurs de figure de mérite $\Phi$ de dépôts de (SnO <sub>2</sub> :F)	<b>117</b>
<b>Tableau IV.9:</b> Les propriétés optiques des films (SnO <sub>2</sub> : F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage	<b>123</b>
<b>Tableau IV.10:</b> Les figures de mérite pour les différentes concentrations en Fluor	<b>124</b>
<b>Tableau IV.11:</b> Les paramètres structurels des films (SnO <sub>2</sub> : Gd)	<b>127</b>
<b>Tableau IV.12:</b> Les paramètres optiques des films (SnO <sub>2</sub> ) non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Gd	<b>129</b>
<b>Tableau IV.13:</b> Les paramètres électriques des films (SnO <sub>2</sub> ) non dopés et dopés avec différents taux de dopage en Gd	<b>130</b>

**Tableau IV.14:** Les valeurs de la figure de mérite des films ( $\text{SnO}_2$ ) non dopés et dopés avec différentes taux de dopage en Gd **131**

**Tableau IV.15:** Les différents paramètres électriques des hétérojonctions ( $\text{Gd}:\text{SnO}_2$ )/p-Si avec différentes taux de dopage en Gd **136**



*INTRODUCTION GENERALE*



## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

La thématique de la thèse de Doctorat en Sciences s'inscrit dans un domaine de recherche d'actualité en Sciences des Matériaux. Beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces matériaux OTC sont l'objectif principal de tous les développements technologiques du marché des dispositifs optoélectroniques.

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents et conducteurs (OTC), il est non toxique et abondant sur Terre. Durant ces dernières décennies,  $\text{SnO}_2$  fait l'objet d'intenses recherches afin de le développer sous forme de couches minces en raison de leurs remarquables propriétés physiques particulières telles que son caractère semi-conducteur de type n, sa faible résistivité électrique, la transmission optique élevée dans le domaine du visible et la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique. Le contrôle de ces propriétés est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser ses couches minces dans plusieurs applications, notamment dans les cellules photovoltaïques et la constitution des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques.

Dans le domaine des applications photovoltaïques, le dioxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisés pour déposer des films minces de dioxyde d'étain mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes. La morphologie des couches dépend fortement des techniques de préparation. C'est pour ces raisons que nous avons choisi deux techniques différentes, l'une physique et l'autre chimique pour l'élaboration des films  $\text{SnO}_2$ .

La première c'est le procédé sol-gel, procédé très cité dans la littérature pour l'élaboration des films mince de  $\text{SnO}_2$ . Il présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grande surface et de forme complexe et ce à des températures peu élevées et pour un faible coût. La deuxième est la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse. Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux oxydes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être aussi larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couches minces de dioxyde d'étain (dopée, non dopées) à l'aide de deux techniques, puis nous avons procédé à différentes caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques de ces films. Enfin une étude pour la réalisation d'une cellule solaire de type  $\text{Gd:SnO}_2/\text{p-Si}$ .

Pour l'organisation de notre travail nous avons rassemblé notre étude en quatre chapitres:

Le premier chapitre, est consacré à une synthèse bibliographique sur les OTC et sur le SnO<sub>2</sub> en particulier. Dans la première partie une définition des OTC et leurs propriétés physicochimiques et structurales et ses importantes applications en couches minces.

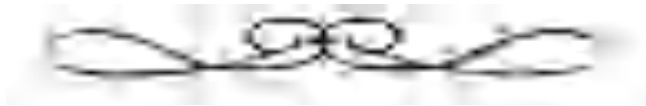
Dans la deuxième partie nous rappelons les propriétés structurales, optiques et électriques de SnO<sub>2</sub>. Et dans la troisième partie nous présenterons le potentiel applicatif de ce matériau dans différents domaines.

Le deuxième chapitre quant à lui permettra de se familiariser avec les procédés et les méthodes d'élaboration utilisés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Les résultats d'élaboration des films SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé en Fluor (FTO) par la voie Sol-Gel et la description des différentes étapes d'élaboration de ces films sont exposés dans le troisième chapitre. Nous y abordons les différentes caractérisations concernant ces films : étude cristallographique, observation de la morphologie, étude des propriétés électriques et optiques en fonction des paramètres clés de l'élaboration des films : nombre de couches (épaisseur), taux de dopage en Fluor et la température de recuit.

Dans le quatrième chapitre et dans un premier temps, nous avons élaborés des films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés : Fluor (SnO<sub>2</sub> : F), Gadolinium (SnO<sub>2</sub> : Gd) et Tungstène (SnO<sub>2</sub> : W) par la technique spray pyrolyse ainsi que la discussion et l'interprétation des résultats obtenue avec une caractérisation détaillée est utilisées. Ensuite, une étude est consacrée pour la réalisation d'une cellule solaire de type Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si et W:SnO<sub>2</sub>/p-Si, Ainsi que l'étude des paramètres électriques des cellules réalisées tels : le courant de saturation (I<sub>s</sub>), le facteur de forme (FF), le facteur d'idéalité (n), le courant de court-circuit (I<sub>sc</sub>); la tension de circuit ouvert (V<sub>oc</sub>) et le rendement (η), Afin de conclure l'efficacité des cellule réalisé dans notre laboratoire de recherche et le travail sur son amélioration.

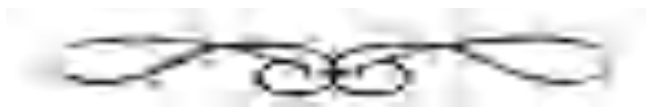
L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.



## *Chapitre I*

*Les oxydes transparents conducteurs (OTC):*

*Etat de l'art*



---

---

## Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (OTC) : état de l'art

---

---

Ce premier chapitre a pour but de présenter le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Une première partie concernera tout d'abord les qualités des oxydes transparents conducteurs au travers leurs propriétés et leurs applications. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) sous forme de couches minces dans leurs aspects fondamentaux, à savoir la structure du réseau cristallin, les propriétés optiques, électriques et une attention qui sera portée sur le rôle important du dopage et plus particulièrement l'effet du recuit sur les différentes propriétés du matériau. Enfin quelques applications de dioxyde d'étain dans l'opto-électroniques tels que : Vitrage à isolation thermique, piles au Lithium, capteurs de gaz, électrodes transparentes et cellules photovoltaïques. Nous nous sommes intéressés sur l'application des cellules solaires photovoltaïques (PV), l'application de notre travail.

### 1. Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)

#### I.1.1. Introduction

Les oxydes transparents conducteurs désignent tout oxyde qui possède simultanément une grande transparence dans le visible  $> 90\%$  et une conductivité électrique  $\geq 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ . Historiquement, les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker [1]. Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$ , l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$ . Les couches minces d'oxyde de cadmium déposées avaient les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette première observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. Cependant, les véritables avancées dans le domaine des OTC ont émergé lors de la découverte de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) par Jesse T. Littleton en 1931 [2], et le dopage de cet oxyde avec de l'Antimoine ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ) [3], du Chlore ( $\text{SnO}_2:\text{Cl}$ ) [4] et du Fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) [5] respectivement en 1946, 1947 et 1951. Entre 1940 et 1950, d'autres études sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [6]. En 1951, les études de John M. Mochel ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxide) [7]. La première utilisation pratique des OTC était pour l'ITO (90wt%  $\text{In}_2\text{O}_3$  : 10wt%  $\text{SnO}_2$ ) en 1954 par G. Rupprecht [8]. L'ITO s'est rapidement révélé, et cela reste vrai aujourd'hui, le TCO le plus performant d'un point de vue électrique et optique. Ce matériau le plus utilisé, présente le désavantage d'être constitué d'indium qui est onéreux et dont les ressources s'amenuisent, ce qui est incompatible avec une utilisation massive. Bien que les oxydes de zinc ( $\text{ZnO}$ ), et d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), soient d'excellents matériaux de remplacement, toutefois, selon le dopage de ces oxydes ceux-ci satisfont davantage à d'autres critères tels que le coût, la disponibilité, la non toxicité ou encore les propriétés mécaniques. Les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ont été étudiés pour la première fois par E. Scharowsky en 1953 [9]. Les décennies suivantes ont vu l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'Aluminium



(ZnO:Al ou AZO) en 1971 [10], lequel a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Il est à noter que l'oxyde de zinc dopé au Gallium (ZnO:Ga ou GZO) qui a été élaboré plus tard, a aussi montré de très bonnes performances [11].

L'élaboration des OTC a commencé en utilisant la technique du spray pyrolyse. L'historique de premières recherches d'élaboration de quelques OTC par différentes techniques sont rapportés sur le [Tableau I.1](#).

TCO	Technique de fabrication	Année	Réf
CdO	Oxydation thermique	1907	
SnO <sub>2</sub> :Cl	Spray pyrolyse	1947	
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray pyrolyse	1947	
SnO <sub>2</sub> :F	Spray pyrolyse	1951	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	Spray pyrolyse	1951	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	Pulverization	1953	
CdS	Spray pyrolysis	1965	
CdO	Pulvérisation	1956	
SnO <sub>2</sub> :Sb	CVD (Chemical Vapour deposition)	1967	
ZnO:Al	Pulvérisation	1971	
Cd <sub>2</sub> SnO	Pulverizations	1972	
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Pulverizations	1974	
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Spray pyrolyse	1976	
SnO <sub>2</sub> :F	CVD	1979	
ZnO:In	Spray pyrolyse	1984	
ZnO:Al	Pulvérisation	1984	
TiN	CVD	1986	
ZnO:In	Pulvérisation	1987	
ZnO:B	CVD	1988	
ZnO:Ga	pulvérisation	1990	
ZnO:F	CVD	1991	
ZnO:Al	CVD	1992	
ZnO:Ga	CVD	1992	[12]
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Pulvérisation	1992	
ZnO:In	CVD	1993	
ZnSnO <sub>3</sub>	Pulvérisation	1994	
CdO	Spray pyrolyse	1994	
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Laser pulse	1995	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ag <sub>2</sub>	Pulvérisation	1998	
ITO	Sol-gel	1999	
ITO	PLD	2001	
ZnO	PLD	2002	
SnO <sub>2</sub>	PLD	2003	
ITO	pulvérisation	2003	
ZnO:Ga	pulvérisation	2004	
TiO <sub>2</sub> :Nb	PLD	2005	
ZnO	Spray pyrolyse	2006	
TiO <sub>2</sub>	PLD	2006	
ZnO	Pulvérisation	2006	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :ZnO	pulvérisation	2006	

**Tableau I.1.** Aperçu historique des procédés de fabrication de quelques oxydes conducteurs transparents.

Une nouvelle tendance consiste à obtenir des OTC flexibles, élaborés aux températures basses et pouvant être déposés sur des substrats de surface grande. Dans ce domaine, les matériaux obtenus sous forme de nanotube de carbone présentent d'ores et déjà des propriétés requises pour une utilisation en tant qu'oxyde transparent conducteur [13].

Cependant, le coût élevé d'élaboration de ces derniers encourage une compétition avec les matériaux polymères, composites polymer-nanotube ou à base graphène [14]. La stabilité thermique faible des polymères demeure leur inconvénient majeur et le problème général des OTC flexibles est le nombre encore peu élevé de cycles qui a une influence directe sur leurs durées de vie ou sur la période pendant laquelle le matériau pourra conserver des propriétés maximales requises pour des applications OTC. Tout cela donne un regain d'intérêt aux oxydes nanostructurés qui sont chimiquement, thermiquement et mécaniquement stables [15].

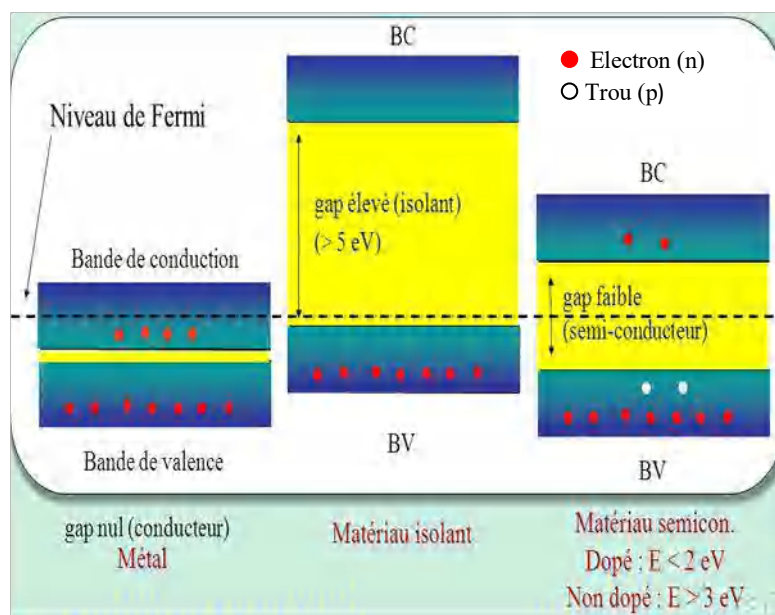
### I.1.2. Les propriétés des OTC

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies, par contraste au continuum d'énergie dans le cas d'un électron parfaitement libre (non lié à un atome). Dans un solide, la situation est intermédiaire : l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie par des électrons est appelée « bande de valence (BV) ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction (BC) ». Elle peut être vide ou partiellement remplie. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée bande interdite ou gap «  $E_g$  » (band gap en anglais). Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction électrique. À l'inverse, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont ces électrons qui participent à la conduction électrique. A  $0^\circ\text{K}$ , tous les niveaux d'énergie les plus bas sont remplis, jusqu'à un maximum au-delà duquel tous les niveaux sont vides. Ce niveau énergétique maximal correspond au niveau de Fermi, noté  $E_F$ . En augmentant la température, les bandes d'énergie se remplissent ou se vident partiellement. Selon la théorie des bandes d'énergie, les propriétés électroniques du solide dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap : dans le cas d'un conducteur (ou un métal) la bande de conduction est partiellement remplie par des électrons quasi-libres qui peuvent se déplacer facilement sous l'effet de faibles excitations extérieures (électrique, optique, thermique), et ainsi participer aux phénomènes de conduction. Pour un semi-conducteur la bande d'énergie interdite ( $E_g$ ) est suffisamment faible (de l'ordre de 1 à 2 eV) pour que des électrons aient une probabilité non négligeable de le franchir par simple excitation thermique lorsque la température augmente ou lorsqu'ils acquièrent une énergie suffisante ( $\geq E_g$ ). Lorsque le gap d'un matériau est suffisamment large ( $> 5$  eV), le passage des électrons dans la bande de conduction devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique : dans ce cas le matériau est dit isolant (Figure I.1).

La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur des bandes de valence (conductivité type **p**) ou de conduction (conductivité type **n**), et nécessite la présence d'états accessibles vides d'électrons. De ce fait, pour que le matériau soit conducteur, il est nécessaire d'obtenir une bande partiellement remplie. Nous distinguons les cas suivants :

- Bande vide ou pleine : pas de conduction.
- Bande presque vide : conduction de type **n**, proportionnelle au nombre d'électrons dans cette bande.
- Bande presque pleine : conduction de type **p**, proportionnelle au nombre de place vides (appelées trous) dans cette bande.
- Bande à moitié pleine : conduction très importante. Le matériau est conducteur, et non plus semi-conducteur. Ce cas de figure ne nous concerne pas.



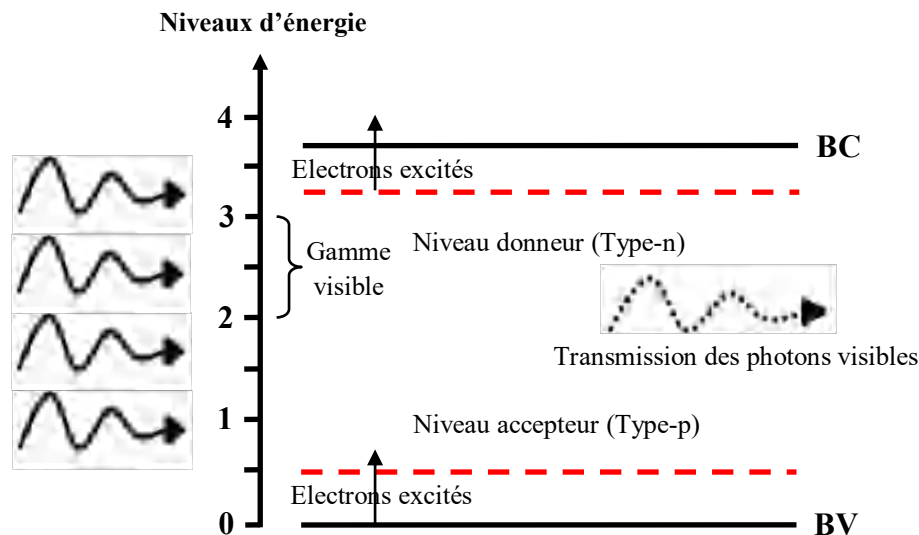
**Figure I.1 :** Structure de bandes dans un isolant et un semi-conducteur intrinsèque, à 0K et à une température > 0K.

La plupart des matériaux transparents sont des isolants, et les matériaux très conducteurs réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique à cause de la concentration élevée de porteurs libres. Par conséquent, la transparence qui nécessite un grand gap et une faible densité de porteurs, et la conduction qui nécessite un faible gap et une concentration de porteurs élevée, ne peuvent pas, à première vue, coexister dans un seul matériau. Cependant, un petit nombre de matériaux possèdent ces deux propriétés réunies lorsqu'ils sont élaborés en particulier sous forme de couches minces ; ce sont les OTC.

Par définition, un OTC est en réalité un semi-conducteur à base d'oxyde métallique (OM) à large gap, qui est à la fois transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée.

Afin d'améliorer la conductivité des oxydes métalliques, il est nécessaire d'introduire de porteurs de charges supplémentaires, nous parlons alors de dopage. Ce dopage consiste à introduire des impuretés dans le matériau qui induisent des niveaux énergétiques discrets

dans la bande interdite, pouvant être à l'origine de l'émission d'électrons dans la bande de conduction « donneur d'électrons » (dopage type **n**) ou de trous dans la bande de valence « accepteur d'électrons » (dopage type **p**). Ces impuretés peuvent être des lacunes atomiques, des atomes se substituant à ceux du réseau cristallin, ou des atomes se plaçant dans les sites interstitiels. Afin d'éviter une déformation importante du réseau cristallin, il est nécessaire que le rayon ionique de l'atome introduit soit aussi proche que possible de celui de l'atome du réseau. Dans le cas d'un dopage de type **n**, les niveaux énergétiques introduits doivent être riches en électrons et proches de la bande de conduction, ce qui permet au niveau de Fermi ( $E_F$ ), qui est le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons au zéro absolu ( $0^\circ\text{K}$ ), de se rapprocher de la BC, voire même se mettre à l'intérieur de cette bande lorsque le taux de dopage est élevé, ce qui enrichit la BC en électrons libres et rend l'oxyde métallique conducteur pour obtenir un OTC. La [Figure I-2](#) ci-après illustre cette situation [16].



**Figure 1.2 :** Gap d'un OTC. Les photons de la lumière visible peuvent avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p).

Dans la littérature, Beaucoup de travaux dans le domaine des OTC se concentrent sur l'optimisation du dopage de type **n** pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux. Par exemple, l'oxyde de zinc a été dopé avec plusieurs éléments, tels que l'Aluminium (Al) [17-18], le Gallium (Ga) [19-20], l'Indium (In) [21], le Bore (B) [22] et le Lithium (Li) [23-24]. Il en est de même pour le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), où il est possible de le doper avec des éléments tels que l'Antimoine (Sb) [25-26], le Niobium (Nb), le Tantale (Ta) [27], le Fluor (F) [28], ou des métaux comme le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni) [29]. Dans le cas d'un dopage de type **p**, le niveau énergétique introduit est vide. Les électrons de la bande de valence pourront être excités vers ce niveau, introduisant alors un trou dans la bande de valence, qui pourra participer à la conductivité du matériau. Le dopage de type **p** est actuellement un challenge important et une des clefs du développement

des composants optoélectroniques. La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [30]. Depuis, de plus en plus de tentatives de dopage sur différents oxydes ont été testées. Les recherches sur les OTC de type p qui ont réussi sont principalement l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et des composés mixtes dérivés, notamment la phase appelé en anglais « delafossite »  $\text{CuMO}_2$  (où  $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}$ , Al étant l'élément historique [31-32-33])

L'introduction de niveaux d'énergie supplémentaires peut également avoir un effet sur la bande interdite lorsque la concentration de dopant est importante. Dans ce cas, le nombre d'états introduit est tel qu'une bande supplémentaire apparaît à l'intérieur de la bande interdite, qui s'élargit d'autant plus. L'apparition de cette bande supplémentaire s'accompagne d'une diminution de la largeur de bande interdite. Cet effet est connu sous le nom d'effet de re-normalisation de la bande interdite (effet BGN pour band gap re-normalization ou band gap narrowing). Il est négatif vis-à-vis de la transparence : un matériau peut absorber des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la largeur de bande interdite. Ainsi, une bande interdite plus étroite signifie que le matériau peut absorber une gamme spectrale plus importante de photons, et donc sa transmittance dans le visible peut s'en trouver affecter dès que la largeur de bande interdite devient inférieure à 3,1 eV, correspondant aux rayonnements visibles de plus haute énergie. Cependant, ce rétrécissement peut être compensé grâce à l'effet Moss-Burstein (BM) qui apparaît également pour des fortes concentrations de dopant [34]. La Figure I.3 montre l'Effets BGN et Moss-Burstein dans le ZnO et le ZnO dopé M. Cet effet est très recherché dans le cas des OTC car il permet d'obtenir des gaps optiques d'au moins 3,1 eV. Il faut toutefois garder à l'esprit que ce phénomène est purement optique. Ainsi il faut distinguer la largeur de bande interdite, qui est purement physique, et le gap optique, qui est l'énergie minimale que les photons doivent avoir pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Bien que proches, ces deux grandeurs diffèrent en cas de dopage important. La grandeur qui nous intéresse est donc le gap optique  $E_g^{opt}$  plus que la largeur de bande interdite, car la transmittance est liée au gap optique plus qu'à la largeur de bande interdite.

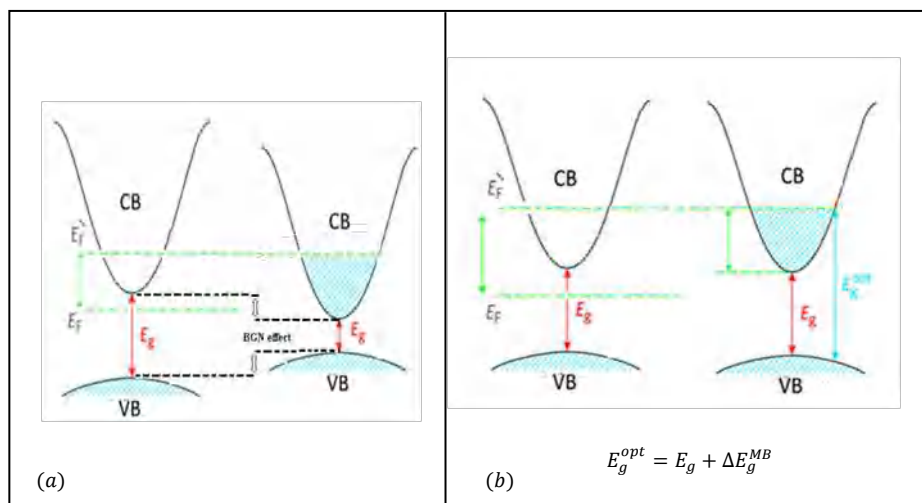


Figure I.3 : Effets BGN (a) et Moss-Burstein (b) dans le ZnO et le ZnO dopé M

### I.1.2.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [35]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap.

La plupart de ces matériaux OTC sont des semi-conducteurs de type n.

En l'absence d'un champ électrique, le gaz d'électrons dans un semi-conducteur est dans un état d'équilibre.

Si un champ électrique  $E$  est appliqué à un matériau, un écoulement de courant électrique, dont la densité  $J$ , généralement exprimée en ( $A/m^2$ ) est donnée par:

$$J = \sigma E \quad (\text{I.1})$$

Où :  $\sigma$  est appelée la conductivité électrique du matériau s'exprimant en ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  ou  $S.cm^{-1}$ ), elle est donnée par le produit de la densité de porteurs de charges « électrons »  $n$  ( $cm^{-3}$ ) dans la bande de conduction, de leur mobilité  $\mu_n$  ( $cm^2.V^{-1}.S^{-1}$ ) et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $e$  (C) (formule I.2).

$$\sigma = ne\mu_n \quad (\text{I.2})$$

La résistivité  $\rho$  est définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en ( $\Omega.cm$ ) et la mobilité  $\mu_n$  est donnée par la relation suivante:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions,  $m^*$  est la masse effective de l'électron et  $e$  la charge d'électron.

La résistance électrique  $R$  d'une surface conductrice est donnée par la relation suivante:

$$R = \frac{\rho.L}{S} = \frac{\rho.L}{l.d} \quad (\text{I.4})$$

Où :  $L$  est la longueur de l'échantillon,  $S$  sa section,  $l$  sa largeur et  $d$  son épaisseur.

Lorsque la longueur et la largeur sont égales ( $L=l$ ), on définit la résistance carrée  $R_{\square}$  (en anglais Sheet resistance  $R_{sh}$ ) cette dernière est une propriété électrique importante et très utilisée dans le domaine des OTC, elle est exprimée en  $\Omega/\square$  selon l'équation suivante :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.5})$$

D'après la formule (I.2), la conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres  $n$ . Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié. La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas la contrôler directement pour augmenter la conductivité parce qu'elle dépend des mécanismes de diffusion des porteurs libres. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus dominant. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres

est à l'origine d'une diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [36].

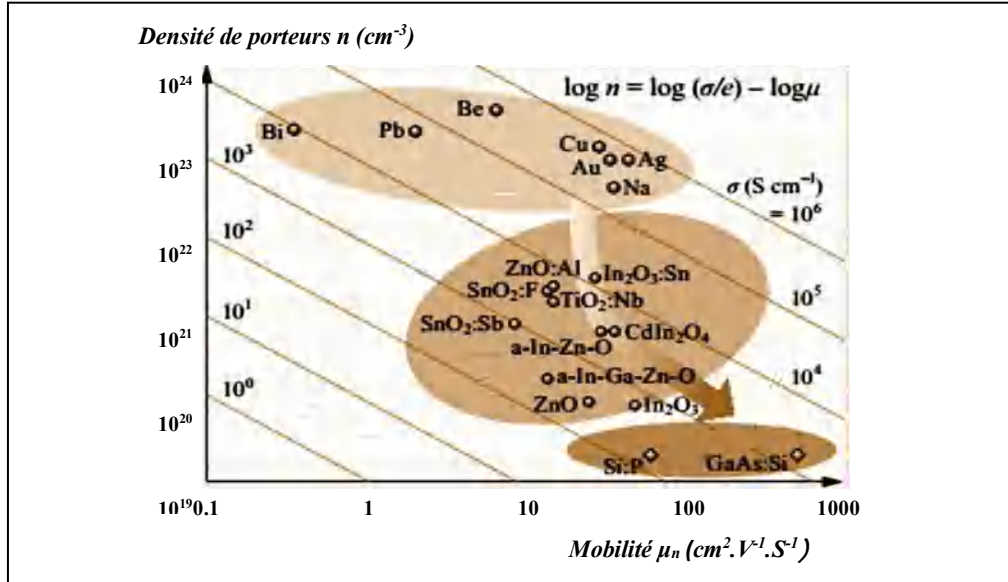


Figure 1.4 : La densité de porteurs de charges et leur mobilité de quelque métaux, TCO et semi-conducteurs [37]

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée  $n_c$ . En dessous de  $n_c$ , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir  $n_c$ , est appelé critère de Mott [38] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \tag{I.6}$$

Où :  $a_0^*$  est le rayon de Bohr effectif du matériau donné par la relation :

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi e^2 m^*} \tag{I.7}$$

Où :  $h$  : Constante de Planck.

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide.

$\epsilon_r$  : Permittivité relative du matériau.

$e$  : Charge électrique élémentaire de l'électron.

$m^*$  : Charge effective de l'électron dans le matériau.

Au-dessus de la valeur critique du critère de Mott, les électrons peuvent être considérés comme des électrons libres. Les états donneurs de dopants sont confondus avec la bande de conduction et le semi-conducteur est dit dégénéré.

### I.1.2.2. Propriétés optiques

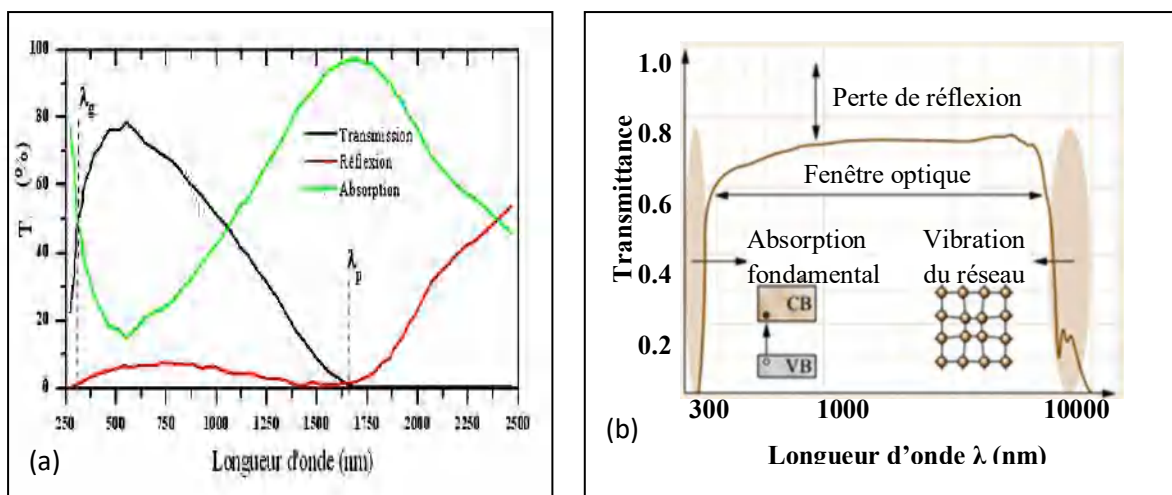
La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC. Elle est caractérisée par l'existence d'une fenêtre optique couvrant une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. La Figure I.5.a montre un spectre de transmission (représenté par une courbe noire) d'une couche de SnO<sub>2</sub>:F de 1 μm d'épaisseur. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission.

La transmission d'un OTC est limitée par deux longueurs d'onde ( $\lambda_g$  et  $\lambda_p$ ) comme le montre la figure suivante (Figure I.5.b),  $\lambda_g$  est la longueur d'onde correspondante au gap d'OTC et  $\lambda_p$  est la longueur d'onde de plasma. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ( $\lambda \leq \lambda_g$ ) (à faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV) seront absorbés par des électrons de la bande de valence qui passent dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de proche l'infrarouge (IR) ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée à partir d'une longueur d'onde  $\lambda_p$  appelée souvent « longueur d'onde plasma ». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de OTC.

L'énergie d'un photon incident dans le vide est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I.8)$$

Avec :  $h$  la constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  la fréquence,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $c$  la célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m/s).



**Figure I.5 :** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO<sub>2</sub>:F de 1 μm d'épaisseur (a), représentation typique du spectre de transmission d'un OTC (b) [39].



Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [40]. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma  $\omega_p$  suivant la relation suivante :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r m^*}} \quad (\text{I.9})$$

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge ( $n$ ), ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des OTC.

Dans le domaine transparent où  $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$ , les propriétés optiques principales d'un OTC sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres suivants :

➤ **La transmittance  $T$  (facteur de transmission) :**

Le facteur de transmission est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $\varphi_T$ ) et l'intensité de la lumière incidente à la surface ( $\varphi_0$ ) à travers le matériau considéré.

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \text{ et } T_{\%} = 100.T \quad (\text{I.10})$$

➤ **La Réflectance  $R$  :**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ( $\varphi_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\varphi_0$ ).

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} \text{ et } R_{\%} = 100.R \quad (\text{I.11})$$

➤ **L'absorbance  $A$  (facteur d'absorption) :**

L'absorbance optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $\varphi_A$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $\varphi_0$ ).

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} \text{ et } A_{\%} = 100.A \quad (\text{I.12})$$

La conservation de flux est donnée par la relation suivante :

$$\varphi_0 = \varphi_T + \varphi_R + \varphi_A$$

(I.13)

En divisant la relation (I.10) par  $\varphi_0$ , on obtient alors la relation :

$$1 = T + R + A \quad (\text{I.14})$$

➤ **Le coefficient d'absorption  $\alpha$  :**

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert [41]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I.15})$$

Où :

$T$  : Coefficient de transmission.

$R$  : Coefficient de réflexion.

$d$  : Epaisseur du film considéré.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut aussi se déterminer à partir des données de la transmission en utilisant l'équation (I.13).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{I.16})$$

➤ **Coefficient d'extinction  $k$  :**

Le coefficient d'extinction  $k$  aussi appelé coefficient d'atténuation d'une substance particulière, correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{I.17})$$

➤ **Le gap optique direct  $E_g$  :**

Le gap optique direct  $E_g$  d'un OTC peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [42] :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I.18})$$

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses  $(h\nu)$  correspond à l'énergie gap ( $E_g$ ) de OTC pour les transitions directes permises.

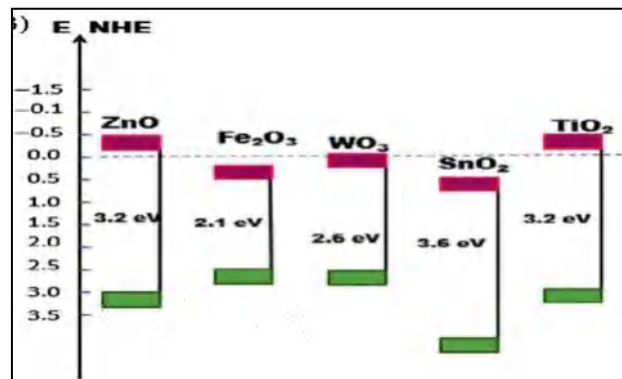


Tableau I.2 : valeurs de gap optique  $E_g$  de quelques OTC

### I.1.3. Critères de choix des OTC

En 1976, G. Haacke [43] a défini un rapport entre le coefficient de transmission  $T$  et la résistance carrée  $R_{\square}$ , appelé facteur de mérite ( $\varphi_{TC}$ ) (aussi appelé le facteur de qualité  $Q$ ) s'exprimant en  $\Omega^{-1}$  et donné par l'équation (I.19). Ce facteur permet une comparaison entre différents OTC.

$$\varphi_{TC} = \frac{T_{moy}^{10}}{R_{\square}} \approx T^{10} \cdot \sigma \cdot d \quad (\text{I.19})$$

Une transmission maximale et une résistance surfacique faible sont nécessaires pour maximiser ce facteur de mérite. Une valeur maximale de  $\varphi_{TC}$  est atteinte lorsque  $\frac{\partial \varphi_{TC}}{\partial d} = 0$ , donc l'épaisseur maximale de la couche sera  $d_{max} = \frac{1}{10\alpha}$ , qui maximise le facteur de mérite. En remplaçant  $d_{max}$  dans l'équation (I.15) on obtient  $T=0,9$  ( $\varphi_{TC}$  est dans ce cas maximale), qui est une transmission idéale pour les applications des OTC.

Le Tableau I.2 présente les propriétés électriques des principaux matériaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt.

Dans le cas idéal, la transmission et la conductivité électrique sont les propriétés les plus importantes pour choisir un OTC qui doivent atteindre les plus grandes valeurs possibles.

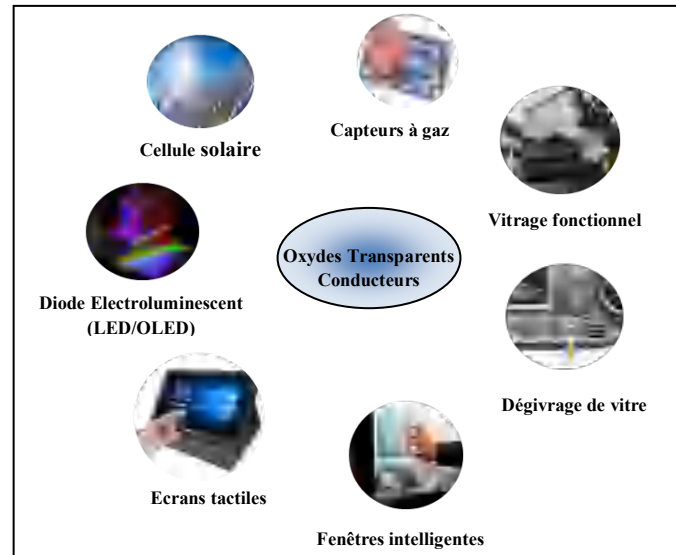
Cependant, un OTC est encore choisi selon d'autres critères tels que le travail de sortie qui est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron. D'après Noguera les valeurs de travail de sortie des OTC : ZnO, ZnO:F,  $\text{In}_2\text{O}_3$ :Sn et  $\text{SnO}_2$ :F sont respectivement 4.5, 4.2, 4.8 et 4.9 eV [44], la stabilité thermique et chimique, la dureté mécanique, la température minimale de dépôt (l'ITO et l'Ag sont les plus adaptés à des dépôts sur substrat organique) l'aptitude à la gravure, la toxicité, le coût de fabrication, l'abondance et l'épaisseur qui doit être minimale dans de nombreuses applications, et en particulier dans les systèmes d'affichage, afin de conserver une surface aussi lisse que possible. [45].

### I.1.4. Applications et enjeux économique des OTC

A ce jour, les OTC les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes de type-n simples tels que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , et/ou leurs dérivés. Ils sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les capteurs à gaz, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" tels que : les vitrages à basse émissivité (Low-E) et les miroirs transparents chauffants « *Heat mirror films (HMF)* » et les fenêtres électrochromiques, ou toutes autres applications optoélectroniques (LED « *Light Emitting Diode* », OLED « *Organic Light Emitting Diode* », transistors TFT (*Thin Film Transistor*) et les transistors organiques (OTFT), (Figure I.6)

TCO	Méthode de dépôt	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$T_{\text{moy}}$ (%)	$E_g$ (eV)	$\phi_{TC}$ ( $10^{-3}\cdot\Omega^{-1}$ )
$\text{SnO}_2$	Spray	$4.3 \times 10^{-3}$	-	-	97	4.11	1.45
$\text{SnO}_2$	Sputtering	$6.1 \times 10^{-3}$	7.7	$1.3 \times 10^{20}$	95	4.13	56.4
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Spray	$5 \times 10^{-4}$	28	$4.6 \times 10^{20}$	>80	4.41	-
$\text{SnO}_2:\text{F}$	CVD	$1.9 \times 10^{-3}$	19	$3.5 \times 10^{20}$	80	-	1.09
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Spray CVD	$4 \times 10^{-4}$	-	-	85	4.05	24.6
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Sputtering	$5 \times 10^{-4}$	40	$5 \times 10^{20}$	>80	-	-
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Spray	$2.4 \times 10^{-4}$	45	$1 \times 10^{20}$	93	3.3	-
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	Spray	$1 \times 10^{-3}$	10	$7 \times 10^{20}$	85	3.75	19.6
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	Sputtering	$8.6 \times 10^{-3}$	-	-	86.5	-	0.41
$\text{In}_2\text{O}_3$	Thermal ev	$2 \times 10^{-4}$	70	$4 \times 10^{20}$	>90	3.56	-
$\text{In}_2\text{O}_3$	Spray	$9.75 \times 10^{-3}$	-	-	87.5	-	0.75
$\text{In}_2\text{O}_3$	PLD	$2 \times 10^{-4}$	37	$9 \times 10^{20}$	86	-	-
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$	Sputtering	$6.7 \times 10^{-4}$	16	$6 \times 10^{20}$	>80	-	3.5
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$	Sputtering	$5.9 \times 10^{-4}$	20.2	$5.2 \times 10^{20}$	90	4.3	7.7
ITO	e-beam ev.	$2.4 \times 10^{-4}$	30	$8 \times 10^{20}$	90	3.85	-
ITO	Sputtering	$2.4 \times 10^{-4}$	12	$1 \times 10^{20}$	95	4	70.4
ITO	Spray CVD	$1.5 \times 10^{-4}$	-	-	90	3.9	116
ITO	Sol-gel	$5 \times 10^{-3}$	12	$1.9 \times 10^{20}$	-	-	-
ITO	PLD	$8.5 \times 10^{-5}$	53.5	$1.4 \times 10^{21}$	85	-	72.9
$\text{ZnO}$	Sputtering	$2 \times 10^{-3}$	16	$1.2 \times 10^{20}$	>80	-	4
$\text{ZnO}$	ALD	$4 \times 10^{-3}$	33	$4.3 \times 10^{20}$	-	-	-
$\text{ZnO}:\text{In}$	Sputtering	$2 \times 10^{-2}$	1.9	$7 \times 10^{19}$	>80	-	3.29
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	Sputtering	$3 \times 10^{-2}$	10	$10 \times 10^{20}$	>85	3.59	-
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	Spray	$2 \times 10^{-3}$	-	-	>82	3.4	6.87
$\text{ZnO}:\text{Al}$	Sputtering	$1 \times 10^{-2}$	1.47	$4.7 \times 10^{20}$	90	3.52	-
$\text{ZnO}:\text{Al}$	CVD	$3.3 \times 10^{-4}$	35	$8 \times 10^{20}$	85	-	49.2

**Tableau I.2 :** Propriétés électriques des principaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt [46].



**Figure I.6:** Illustration de quelques applications des OTC

En effet, la demande mondiale des oxydes transparents ne cesse d'évoluer avec 25% d'augmentation en 2021 par rapport au 4.6 milliards de dollars de chiffre d'affaire d'aujourd'hui (2019) d'après NanoMarket [47]. Cette demande est répartie dans des domaines divers mais plus particulièrement dans les écrans plats (Figure I.7), elle est dominée par l'ITO, qui représente 90% du marché d'OTC. Récemment, son utilisation massive dans les écrans plats, a provoqué une augmentation considérable du prix de l'indium (800\$/Kg en 2015), actuellement il s'est diminué à 400\$/Kg comme l'indique la Figure I.8 à cause des études qui sont menées pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Par ailleurs, de nombreux travaux portant sur le remplacement de l'ITO dans les applications actuelles sont en cours.

Toutes les applications citées au dessus correspondent à une thématique en forte émergence : l'électronique transparente. Selon une étude récente le développement de ce domaine peut être divisé en trois générations de dispositifs comme il est présenté sur la Figure I.9 [48]. D'ici une dizaine d'années, le développement de OTC de type p conduira certainement à la troisième génération de dispositifs constitués de jonctions p-n transparentes toutes inorganiques. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de circuits électroniques et d'applications combinant toutes les fonctionnalités de l'électronique actuelle et les propriétés de transparence.



## I.2. Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

### I.2.1. Introduction

Dans la nature, le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), aussi nommé oxyde stannique est un matériau semi-conducteur de type-n possédant une large bande interdite de 3,6 eV et une transparence optique dans le domaine du visible de l'ordre de 97% (pour des films de 0.1 à 1 µm d'épaisseur). Malgré cela, sa résistivité peut varier entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>6</sup> Ω.cm, ce qui est considérablement plus faible que pour la plupart des semi-conducteurs (10<sup>-3</sup> à 10<sup>9</sup> Ω.cm), mais lorsque le matériau est dopé sa résistivité prend les plus faibles valeurs. Le dioxyde d'étain non dopé possède une densité de porteurs de charges allant jusqu'à 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, ce qui est comparable aux semi-métaux (10<sup>17</sup> - 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>). Les couches minces de SnO<sub>2</sub> ont une grande stabilité chimique et mécanique ; elles présentent généralement une réflectivité importante dans l'infrarouge si le matériau est suffisamment dopé.

Les propriétés indiquées en dessus sont fortement liées aux procédés et aux conditions de leurs élaborations. Donc avant la description des principales propriétés de dioxyde d'étain, on s'est intéressé à décrire quelques méthodes et techniques d'élaboration de ce matériau.

### I.2.2. Propriétés physico-chimiques de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

Le dioxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n. Il est sans doute le plus utilisé par rapport à d'autres oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquable. Le dioxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures. Le [Tableau I.3](#) regroupe quelques propriétés physique et chimique de SnO<sub>2</sub>

Dioxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> )	
Masse moléculaire	150,70 g.mol <sup>-1</sup>
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m <sub>0</sub>
Résistivité à l'état pur	3 108 Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 eV
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm <sup>-3</sup>

**Tableau I.3 :** Les données physico-chimique essentielles de dioxyde d'étain

### I.2.2.1. Propriétés cristallographiques et structural

Le dioxyde d'étain est un composé chimique de formule  $\text{SnO}_2$  diamagnétique incolore et amphotère, prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain (Figure I.10.a). Dans la nature, le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), aussi nommé oxyde stannique, se trouve sous forme de cassitérite et constitue la source minérale majoritaire d'étain. Elle est caractérisée par un éclat adamantin et sa couleur varie du jaune au noir en passant par le rouge-brun. Contrairement à la cassitérite naturelle, les cristaux artificiels sont incolores ou transparents. Elle se présente le plus souvent sous forme de cristaux prismatiques bipyramidaux souvent agglomérés et maclés en « bec d'étain » (Figure I.10.b). Elle se présente aussi en aiguilles, en encroûtements brun-rouge et en masses fibroradiées dans les remaniements alluvionnaires (étain de bois). La cassitérite est la seule phase stable du dioxyde d'étain à pression atmosphérique mais il est possible d'observer un polymorphisme de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la pression.

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (Figure. I.11). La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique, elle comprend deux cations  $\text{Sn}^{4+}$  placés aux sommets d'un triangle équilatéral et quatre anions  $\text{O}^{2-}$  placés aux sommets d'un octaèdre régulier selon le mode d'élaboration [50]. Les paramètres cristallographiques de dioxyde d'étain sont présentés sur le Tableau I.

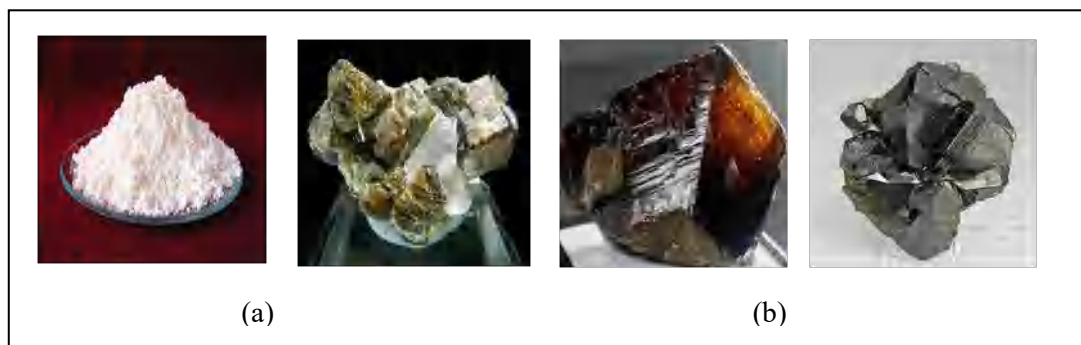


Figure I.10: Poudre de dioxyde d'étain (a). Différentes formes minérales de la cassitérite

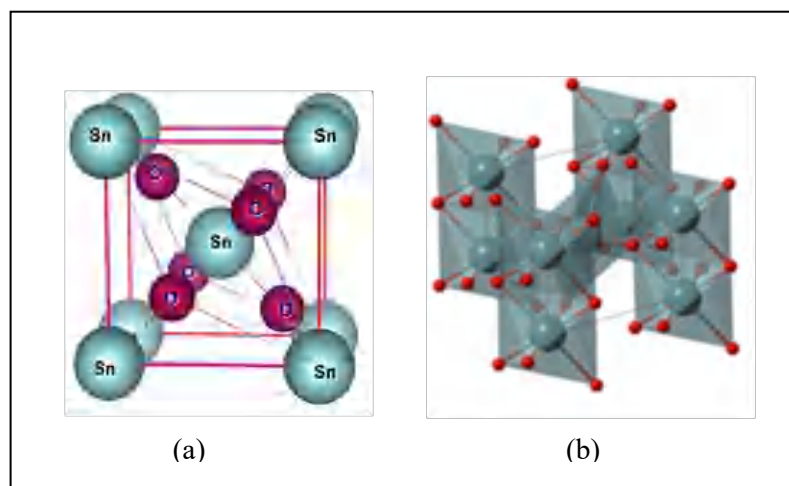


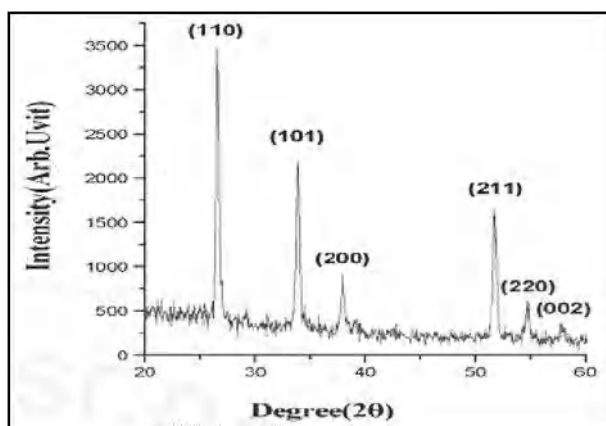
Figure I.11: Maille élémentaire (a), Modèle 3D du  $\text{SnO}_2$  (b)



Groupe d'espace	P42/mmm
Paramètres de la maille élémentaire	a = b = 0,475 nm c = 0,318 nm
Rayon des ions composants	$r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ , $r_{\text{O}_2} = 1,40 \text{ \AA}$
Volume de la maille élémentaire	$71.54 \text{ \AA}^3$
Distances interplanaires	$d_{110} = 53.35 \text{ \AA}$
	$d_{101} = 52.65 \text{ \AA}$
	$d_{200} = 52.37 \text{ \AA}$
	$d_{211} = 51.77 \text{ \AA}$
	$d_{220} = 51.68 \text{ \AA}$

**Tableau I.4:** Les paramètres cristallographiques de  $\text{SnO}_2$

L'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de  $\text{SnO}_2$  [50,51], la plupart des auteurs trouve une orientation préférentielle en (110), en (101) et en (211) [52] (Figure I.12). Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [53].



**Figure I.12:** spectre DRX des films  $\text{SnO}_2$  sur substrat de verre.

### I.2.2.2. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses efficaces des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques (la résistivité, la densité de porteurs de charge et leur mobilité) et beaucoup d'autres phénomènes. Le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  pur, est un matériau semi-conducteur avec un gap  $3.6 \leq E_g \leq 4.0 \text{ eV}$ . À température ambiante, La conduction dans  $\text{SnO}_2$  pur est corrélée à sa stœchiométrie et à sa concentration en défauts intrinsèques, liée à l'oxygène. Lorsqu'il est stœchiométrique,

$\text{SnO}_2$  est très résistants et bon conducteur une fois qu'il est non stoechiométrique. Ce cas est appelé dopage intrinsèque qui consiste à introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composant l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible (proche) que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution.

### I.2.3.3. Propriétés électroniques (Structure électronique de bande)

Les propriétés électriques des films de dioxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson [54]. La structure de bandes de  $\text{SnO}_2$  pur est représentée sur la Figure I.13. Les configurations électroniques de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les suivantes :

$\text{O}^{2-}$ :  $1s^2 2s^2 2p^4 (3s^0 \dots)$ ,

$\text{Sn}^{4+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2 (5s^0 5p^0 \dots)$ .

Sur le diagramme des niveaux correspondant au  $\text{SnO}_2$  (Figure I.13), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon à peut près satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. 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.

En raison de la complexité de la bande de valence, plusieurs auteurs [55-56] font l'hypothèse que le haut de cette bande serait dû aux états p de l'ion  $\text{O}^{2-}$ , ce qui paraît tout à fait normal puisque sa couche externe  $2p^6$  est pleine.

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. Les ions  $\text{Sn}^{4+}$  ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est  $4d^{10}$  et les couches internes sont toutes remplies tandis que le niveau d'énergie vide le plus bas est le niveau 5s et plus haut dans cette bande, on trouve Sn 5p dont les niveaux d'énergie sont compris entre. A cause du champ électrique du cristal, les niveaux s des cations non équivalents se séparent en deux états ( $\Gamma^{1+}$  et  $\Gamma^{4+}$ ) mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le  $\text{SnO}_2$ , l'état  $\Gamma^{1+}$  est au dessous de l'état  $\Gamma^{4+}$ . Pour positionner le niveau du minimum de la bande de conduction, J. L. Jacquemin [57], en 1974, a fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [58].

L'effet de couplage entre les niveaux les plus bas de la bande de conduction et les plus hauts de la bande de valence entraîne à ce stade un élargissement des niveaux. Correspondant à une hybridation possible entre ces niveaux, notamment entre les états de l'étain et de l'oxygène ionisés. Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. Ce qui veut dire que les électrons de valence peuvent être excités à la bande de conduction sans dissipation des énergies sous forme des phonons.

### I.2.2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de le dioxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande suite à l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E=h\nu=hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) [59].

L'étude de la courbe de transmission, dans le domaine de l'UV-Visible, d'une couche mince  $\text{SnO}_2$  en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants : l'indice de réfraction du film, l'épaisseur et l'énergie de gap.

L'énergie de gap peut être déduite en traçant par exemple  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  (voir Figure I-14) et sa valeur s'obtient au point d'intersection de la droite avec l'axe (énergie).

Les épaisseurs des films peuvent être calculées en utilisant la méthode de Swanepoel [60].

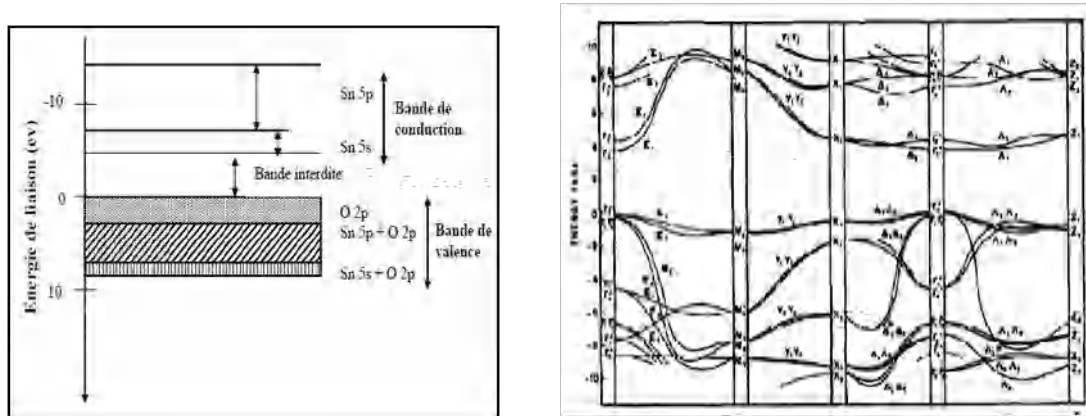


Figure I.13: La structure électronique des bandes de  $\text{SnO}_2$  [57]

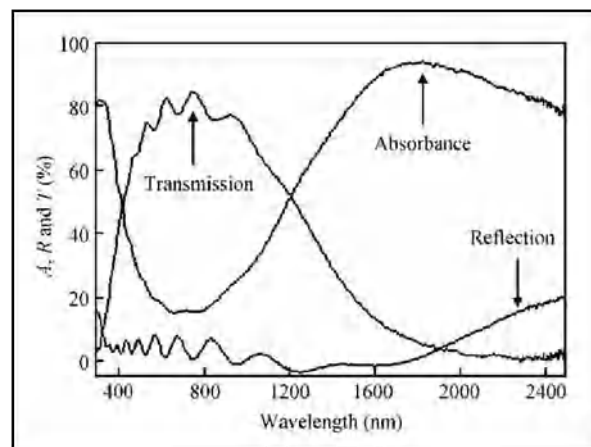


Figure I.14 : Transmittance, reflectance et absorbance du  $\text{SnO}_2$  d'après [61]

### I.2.2.5. Influence de différents paramètres sur les propriétés de $\text{SnO}_2$

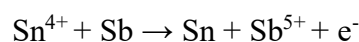
Les propriétés structurales, optiques et électriques sont influencées par différents paramètres comme: le dopage, les traitements thermiques et l'épaisseur des films etc....

#### I.2.2.5.1. Influence du dopage :

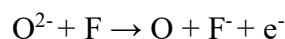
Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés électriques et optiques. Ces propriétés peuvent se modifier par la variation de la taille de grains engendrée par le dopage où le nombre de joints de grains résulte une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Donc le dopage peut modifier de façon très importante, selon le dopant et le taux de

dopage, la conductivité du matériau. Toutefois, si la teneur en élément dopant continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs de charge provoque une diminution de leur mobilité, donc une augmentation de la résistivité [59].

Nous pouvons distinguer deux types de dopage : le dopage non-intentionnel est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures ou d'autres procédés dans lesquels les dépôts sont effectués à froid mais qui nécessitent un recuit à des températures données selon le but fixé. Il s'agit, typiquement dans ce cas, d'ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice de la couche mince obtenue. Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Ce type de dopage peut se faire en substituant sur les sites Sn un élément de groupe V comme l'antimoine Sb :



Où par substitution de l'oxygène par un élément du groupe VII comme le fluor F :



Par conséquent, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges.

La majorité des travaux effectués sur ce type d'oxyde, ont montré que selon l'élément dopant et selon la teneur introduite dans la matrice du dioxyde d'étain le dopage engendre des modifications cristallographiques et structurales des films minces.

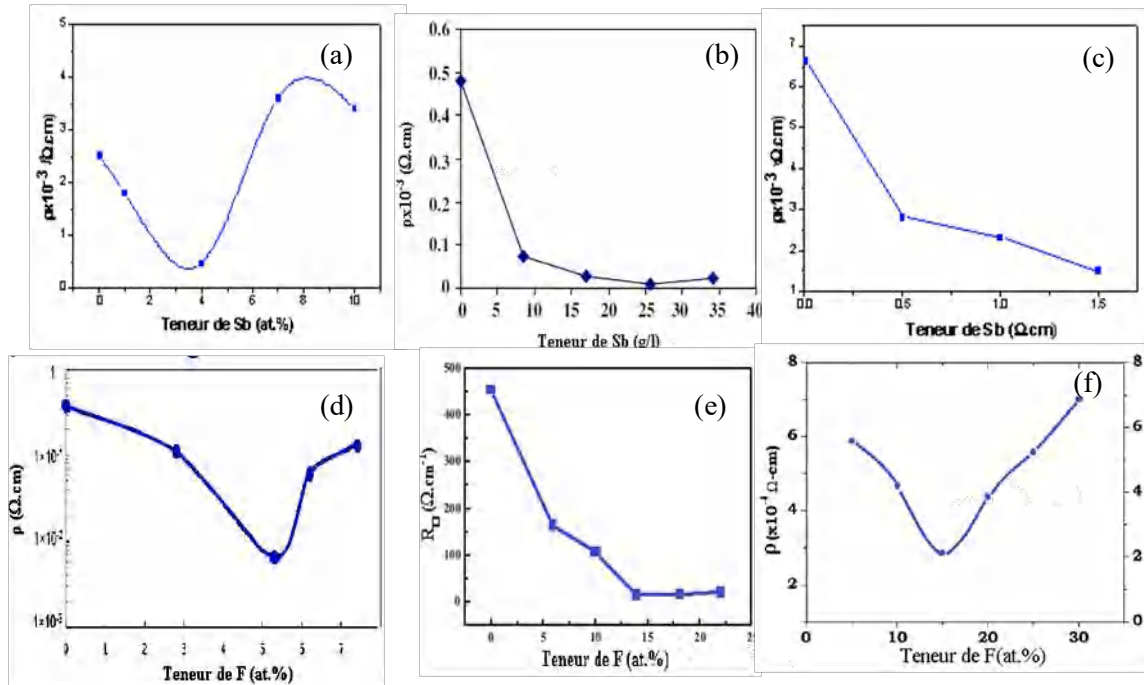
Une diminution de la taille des grains est bien observée pour les films  $\text{SnO}_2$  déposés par : spray pyrolyse [62], sol-gel [63] en fonction de l'augmentation du taux d'antimoine. Le même constat est observé par Ahmed et al. [64], concernant des films  $\text{SnO}_2:\text{Al}$  déposés par sol gel. L'augmentation de la teneur en fluor des films de  $\text{SnO}_2$  déposés par spray provoque une faible dépendance à la taille de grain et des changements dans l'orientation cristallographique [65,66]. Le dopage des films minces  $\text{SnO}_2$  au Manganèse, déposées par évaporation thermique provoque un décalage des pics d'orientation du à la position interstitiel des atomes Mn dans la matrice, l'augmentation du taux de dopage provoque la densification des films et augmente la taille des grains [67]. Dans le cas du dopage à l'indium, les films déposés par la méthode sol-gel dip-coating et pyrolyse par spray ne garde pas la même structure (cassitérite tétragonale) et les mêmes orientations cristallographiques si le taux de dopage en indium atteint rapport atomique  $\text{In}/\text{Sn} \geq 0,4$  [68].

L'introduction de dopant ne se limite pas sur les propriétés structurales, aussi une claire amélioration sur les propriétés électriques et optiques des couches  $\text{SnO}_2$  préparés par différentes méthodes d'élaboration est observée.

La Figure I.15 montre que le dopage par l'Antimoine et le Fluore et celant la teneur de dopant influe sur la résistivité électrique des films minces  $\text{SnO}_2$  déposés par différents méthodes. Les anions du dopant substituent les anions  $\text{O}^{2-}$  de la matrice et ces derniers libèrent des électrons libres (porteurs de charges) au sein de la matrice ce qui résulte l'augmentation de la conductivité ou diminution de la résistivité.

Toutefois, si la teneur en élément dopant continue de croître, la solubilité du dopant dans la matrice en occupant les propres sites est limitée donc ils occupent les sites interstitiels où une

augmentation de désordre dans la structure est bien remarquée par conséquent la résistivité augmente. Les valeurs de la concentration de porteurs et leurs mobilité présentés sur le **Tableau I.5** montre cette relation pour les films  $\text{SnO}_2:\text{F}$  déposés par spray pyrolyse [69].



**Figure I.15** : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage des films  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  et  $\text{SnO}_2:\text{F}$  déposés par : (a-d) pulvérisation [69-70], (b-e) sol-gel [71-72] et (c-f) spray pyrolyse [73-69].

[F]/[Sn] (wt.%)	$\rho$ ( $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )	$n$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Crystallite size $L$ (Å)
0	46.25	109.5	0.12	366.69
5	5.58	26.8	4.18	256.30
10	4.20	24.3	6.12	412.20
15	2.12	22.1	13.30	412.45
20	3.85	24.7	6.58	322.14
25	5.23	26.0	4.59	378.35
30	6.87	29.0	3.13	241.32

**Tableau I.5** : Les propriétés électriques des films  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  en fonction de la concentration du Fluore

En général, dans la littérature l'incorporation du dopant influence la transmission des films minces d'étain. Les valeurs de transmittance de films  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  élaborés par Elongovan et al. [75] et déposés par spray pyrolyse sont présentés en fonction de teneur du Fluore pour quatre longueurs d'onde différentes : 600, 700, 800 et 900 nm, sur la **Figure I.21.a** Il est bien clair que la transmission optique augmente avec l'incorporation de Fluore. Contrairement pour les films  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  déposés par voie sol-gel [72], les films  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  déposés par spray pyrolyse [73] et les films  $\text{SnO}_2 : \text{Nb}$  déposés par spray pyrolyse [76] où le taux du dopant diminue la transmission des films dans le visible (**Figure I.16.b, c et d**). La transmission dans le domaine

UV-Vis des films  $\text{SnO}_2:F$  et  $\text{SnO}_2:In$  déposés par *pulvérisation cathodique magnétron* [70] et *sol-gel* [77] respectivement n'est pas influencée par le taux de dopage voir (Figure I.16.e et f).

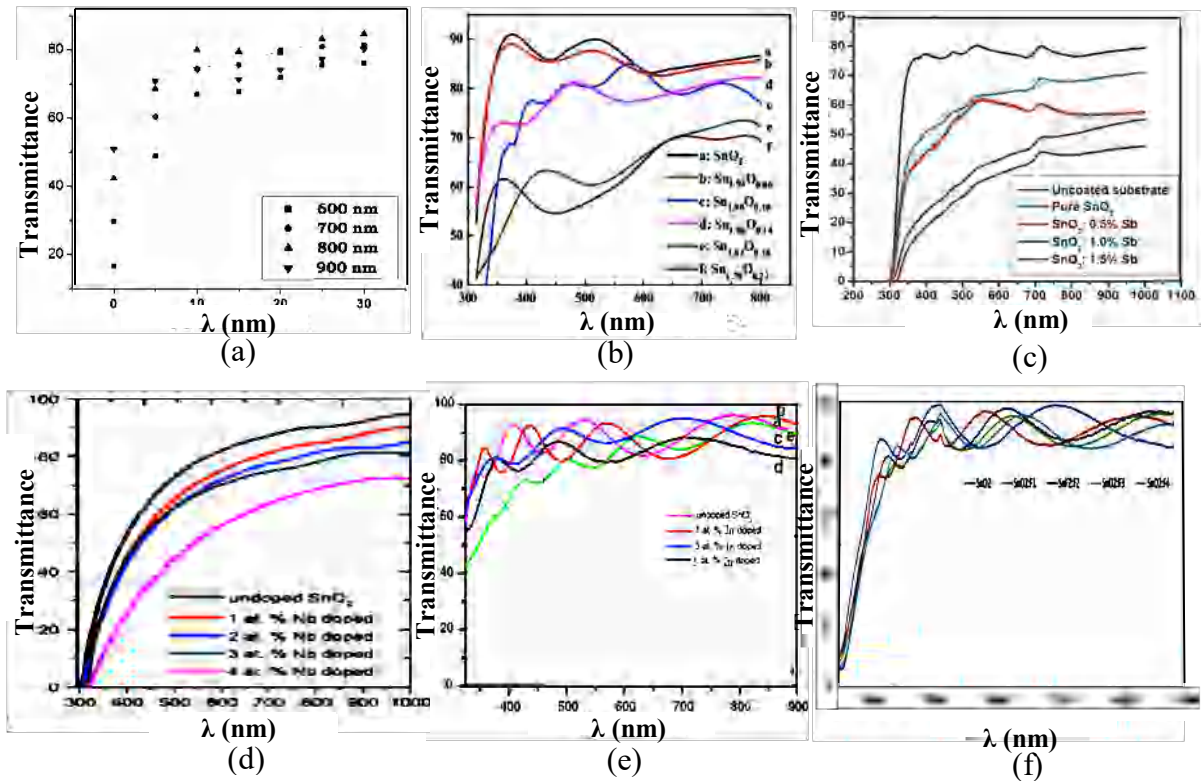


Figure I.16 : Spectres de Transmission en fonction du taux de dopage des films :  $\text{SnO}_2:F$  (a-b-f),  $\text{SnO}_2:Sb$  (c),  $\text{SnO}_2:Nb$  (d) et  $\text{SnO}_2:In$  (e)

#### I.2.2.5.2. Influence du traitement thermique :

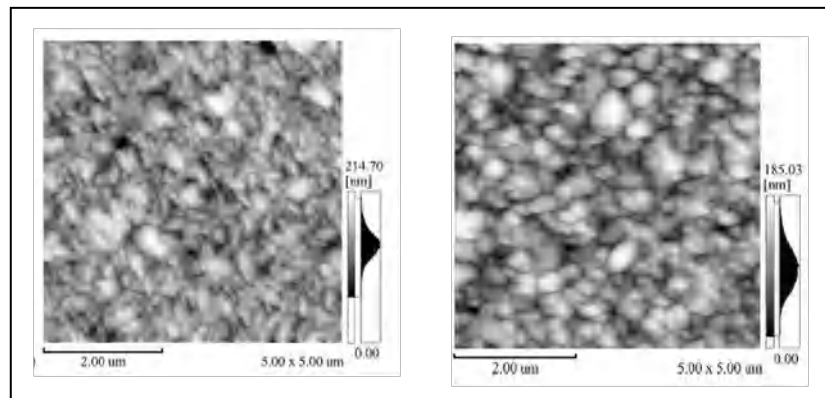
La majorité des travaux effectués sur ce matériau ( $\text{SnO}_2$ ), ont prouvé que le recuit ou le traitement thermique des films après dépôt provoque des modifications dans la microstructure du matériau et notamment l'orientation cristallographique, la taille de grain, et la porosité. Cette modification peut jouer un rôle important sur les propriétés électriques et optique des films. Il est donc intéressant de bien connaître l'évolution de chacune de ces propriétés en fonction des paramètres du traitement thermique (température et durée). Nous allons donc présenter ci-dessous des études réalisées sur ces trois propriétés. Il faut noter qu'il est difficile de comparer les résultats, car bien souvent les origines des cibles et les techniques utilisées ne sont pas identiques.

##### ↳ Influence sur les propriétés structurales :

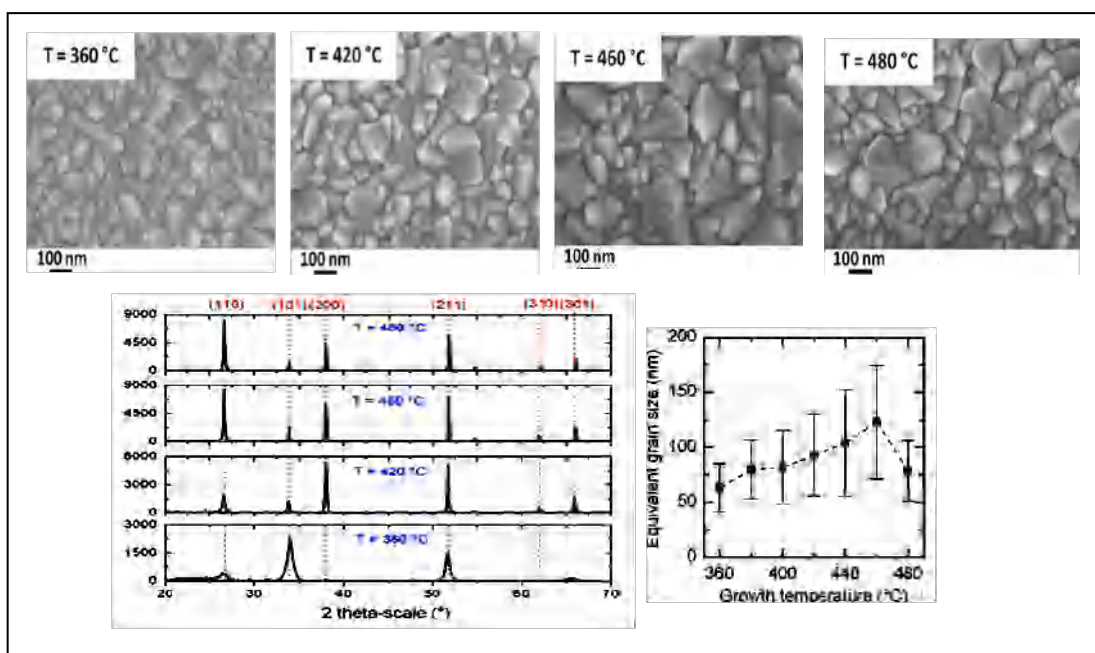
Le traitement thermique permet aux particules de se souder entre eux et d'être cohésif, en formant des cols entre les grains. Cette cohésion s'effectue par un mouvement de matière entraînant des modifications de la microstructure du matériau telle que l'évolution de la taille des grains.

La température et le temps de recuit, et le temps d'oxydation jouent un rôle important dans la cristallisation des couches du dioxyde d'étain. Le recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure et demi

des films SnO<sub>2</sub> déposés par spray pyrolyse, provoque l'augmentation de la taille de grain au moment où la résistance des films diminue, du au déplacement des porteurs de charges intra grain [78] (Figure I.17). Mukashev et al. [79] montrent que la phase SnO<sub>2</sub> n'apparaît que pour des températures comprises entre 500 et 600 °C, due à la diffusion des atomes d'oxygène de la surface à l'intérieur du film. Khan et son équipe [80], ont observé sur des couches SnO<sub>2</sub> déposées par évaporation à faisceaux d'électrons et recuit à température comprise entre (350-550°C) pendant 2h que la cristallinité et la taille des grains augmentent avec la température du recuit. Les films SnO<sub>2</sub> déposés par pulvérisation à faisceau d'ion et recuit à moins de 400°C durant 5h, sont de structures amorphes, au delà de 650°C uniquement SnO<sub>2</sub> apparaît [81]. La quantité de SnO<sub>2</sub>, reste faible pour un recuit sous oxygène à 400°C durant 2h, tandis qu'à 500°C, la phase SnO<sub>2</sub> apparaît en quantité importante [82]. Le recuit des films SnO<sub>2</sub> : F à différentes température (Figure I.18), provoque une diminution de la taille des grains moyenne après une claire augmentation (observation faite sur les images FESEM), aussi le taux de cristallisation car l'apparition d [83].



**Figure I.17:** Images AFM des films SnO<sub>2</sub> (420 nm d'épaisseur) : (a) à 400 °C et (b) après recuit à 500°C pendant 1.5 h

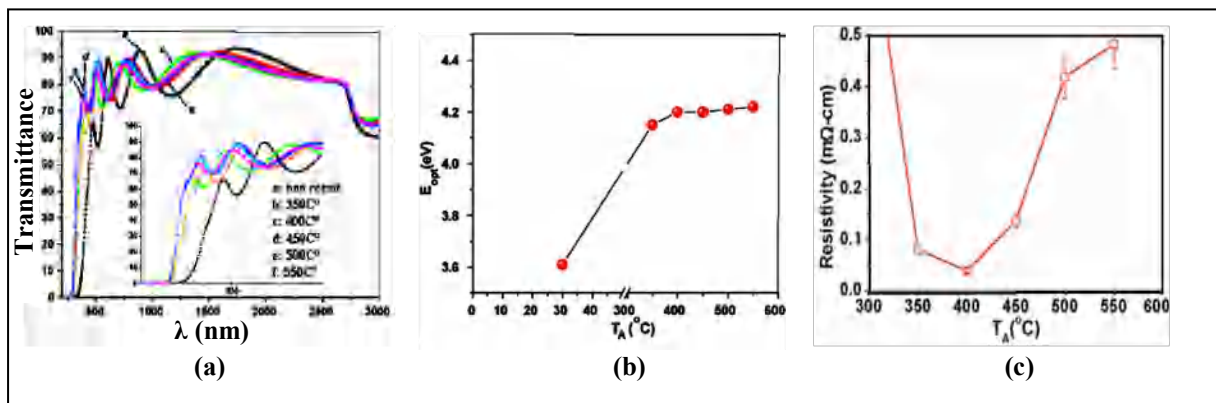


**Figure I.18:** Images FESEM des films SnO<sub>2</sub> : F recuit pour différentes température, Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des grains avec la température de recuit

### ↳ Influence sur les propriétés optiques et électriques :

En étudiant l'effet du recuit sur les propriétés électriques, optiques des films SnO<sub>2</sub>, Khan et al. [80] montrent que le recuit n'a pas tellement d'effet sur la transmission des couches minces, Alors que le gap optique augmente pour les hautes températures jusqu'à 4,22eV, du à l'amélioration de la structure des films et à l'effet de confinement (Figure I.19.a et b) La diminution de la résistivité électrique des films recuit à 350°C est provoquée par le désordre dans la cristallisation du film, alors que l'augmentation de cette résistivité pour des températures supérieures à 400°C est attribuée à la diminution des lacunes d'oxygènes, lesquelles influent sur la densité des porteurs de charge (voir Figure I.19.c).

A des températures supérieures ou égales à la température de fusion (231.9 °C), la résistivité électrique des films SnO<sub>2</sub> augmente, alors pour des températures supérieures (500-600°C), une diminution de la résistivité des films est observée. Ce processus d'oxydation contribue à l'évolution de la phase poly cristalline d'étain [84].



**Figure I.19:** L'effet du recuit sur : la transmission (a), l'énergie de gap (b) et la résistivité (c) des films SnO<sub>2</sub>

Les résultats cités ci-dessus ne représentent qu'une partie des études réalisées sur l'effet du traitement thermique mais, en générale il joue un rôle important sur les propriétés morphologiques, optiques et électriques des films SnO<sub>2</sub> tel que la résistivité électrique, la transmission optique et la largeur de la bande interdite. Il est donc nécessaire de tenir compte du paramètre température au cours de l'élaboration.

#### I.2.2.5.3. Influence de l'épaisseur

L'épaisseur des films joue un rôle très important sur les propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub>. En effet, leur taux de transmission diminue lorsque les films deviennent plus épais. Quand l'épaisseur des couches augmente leur taux de cristallinité croît et leur résistivité diminue comme le montre le [Tableau I.6](#)



Thickness/nm	$R_{Sh}/\Omega$	Figure of merit/ $\Omega^{-1}$	Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$
550	205.27	$1,44 \times 10^{-5}$	0.01125
640	320.87	$4,06 \times 10^{-5}$	0.01764
760	325.25	$1,15 \times 10^{-4}$	0.02478
930	318.61	$7,37 \times 10^{-5}$	0.02956
1130	300.83	$4,33 \times 10^{-5}$	0.03405

**Tableau I.6:** Valeurs des paramètres électriques en fonction d'épaisseur des films  $\text{SnO}_2$  [85]

### I.2.3. Applications des couches mince de dioxyde d'étain $\text{SnO}_2$

Dans cette partie, nous présenterons un aperçu général sur un certain nombre d'applications concernant le  $\text{SnO}_2$ . Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ces propriétés physiques : La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique et la forte réflectivité dans la région infrarouge.

#### I.2.3.1. Vitrage à isolation thermique :

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorbance et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures. Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO et ses propriétés physique intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [86].

#### I.2.3.2. Piles au lithium :

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

Le lithium est depuis longtemps utilisé pour la fabrication des piles à accumulation, du fait de sa forte densité en énergie et de 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 sous forme graphite. Un grand intérêt a été donné à  $\text{SnO}_2$  depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de sa haute capacité spécifique et le faible cout. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer

l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ou bien sous forme de multicouche  $\text{Sn/LiO}_2$  [86].

### I.2.3.3. Capteurs à gaz :

L'oxyde d'étain est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz généralement réducteurs toxiques ou inflammables tels que ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , hydrocarbures, ...) dans l'air donc en milieu oxydant. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre ( $300 - 500^\circ\text{C}$ ), le transfert d'électron est effectué de l'adsorbat (gaz) vers les couches de  $\text{SnO}_2$  entraînant une augmentation de la conductivité. [87].

De façon générale, un capteur de gaz doit présenter au moins deux fonctions de base : une fonction pour reconnaître un gaz particulier parmi un mélange de plusieurs (fonctions de reconnaissance) c'est la responsabilité de l'élément sensible et une fonction pour transcrire la reconnaissance du gaz en signal électrique ou optique (fonction de transduction) par le transducteur. Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus. L'oxyde d'étain utilisé comme élément sensible dans les détecteurs de gaz est souvent dopé afin d'augmenter la concentration des porteurs de charges et la sensibilité aux gaz ciblés.

Un nombre très important de publications et de communications sur les capteurs de gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté dans les revues telles que *Sensors and Actuators*, *Chemical Sensors*. Plusieurs sociétés commercialisent des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi conducteur tel que: Figaro (Japan), Fis (Japan), Microsens (Suisse), Mics (Suisse), Hanwei (Chine), Applied Sensor (EtatUnis). Figaro reste la plus ancienne en raison de la reproductibilité des caractéristiques du capteur.

Nous présentons dans le [Tableau I.7](#) suivant, divers résultats des travaux effectués par de nombreux auteurs sur des films d'oxyde d'étain avec différents dopants

Films $\text{SnO}_2$ dopé	Gaz détecté	Température de sélectivité	Ref.
$\text{SnO}_2$ : Ca	Butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	$650^\circ\text{C}$	[88]
$\text{SnO}_2$ : Li	Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	$300^\circ\text{C}$	[89]
$\text{SnO}_2$ : Cu (5%)	$\text{H}_2\text{S}$	$200^\circ\text{C}$	[90]
$\text{SnO}_2$ : W	$\text{NO}_2$	$150^\circ\text{C}$	[91]
$\text{SnO}_2$ : CuO	$\text{H}_2\text{S}$	$200^\circ\text{C}$	[90]
$\text{SnO}_2$ : Ru	$\text{H}_2$ et LPG	$275^\circ\text{C}$	[92]
$\text{SnO}_2$ : Fe	Méthanol	$350^\circ\text{C}$	[93]
	Butane	$425^\circ\text{C}$	

**Tableau I.7:** Les Films  $\text{SnO}_2$  dopés utilisés pour capteurs de gaz

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

#### I.2.3.4. Cellules solaires photovoltaïques (PV)

L'énergie photovoltaïque est l'une des nombreuses énergies alternatives actuellement disponibles. Elle est produite à partir du rayonnement solaire, via un composant électronique : cellule solaire photovoltaïque. Cette cellule solaire photovoltaïque permet de transformer la lumière qu'il reçoit en énergie électrique et se rencontre sous forme de plaque d'une épaisseur d'environ un millimètre, pour une surface allant de dizaines de  $\text{cm}^2$  à quelques  $\text{m}^2$ . Le recours à l'énergie photovoltaïque est devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de cette énergie ont été consentis depuis quelques années. Sur le long terme, on estime que l'électricité solaire pourrait contribuer de façon significative à la consommation totale d'énergie. Avec le soutien de politiques publiques adaptées dans les pays développés comme dans les pays en voie de développement, EPIA (European Photovoltaic Industry Association) et Greenpeace ont élaboré un scénario commun selon lequel, en 2030, le photovoltaïque pourrait produire assez d'énergie pour fournir de l'électricité à 3.7 millions de personnes dans le monde. La majorité d'entre eux se situe dans des zones isolées, dépourvues de tout accès au réseau électrique.

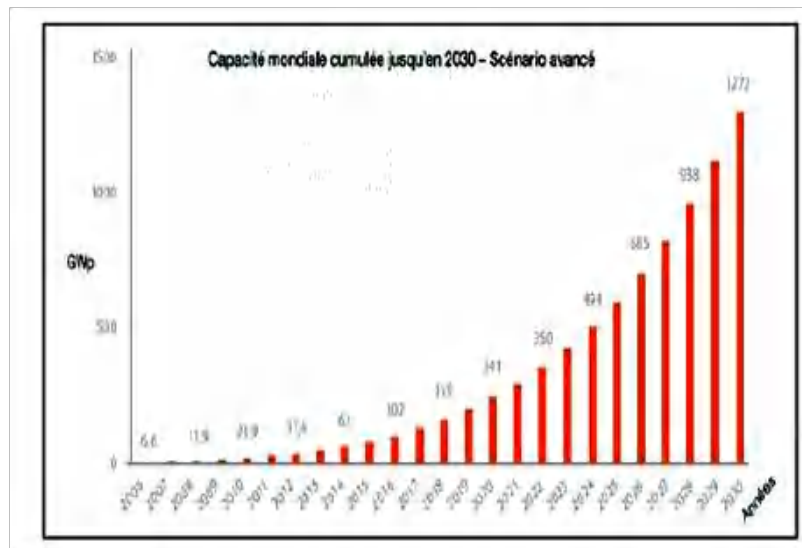


Figure I.20 : Potentiel mondial de l'électricité d'origine photovoltaïque a long terme [94].

Plusieurs matériaux ont été exploités dans la conversion photovoltaïque à cause de leurs propriétés optoélectroniques. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1eV et 5eV.

De tous les semi-conducteurs qui possèdent un tel gap :

↳ **Le Silicium (Si)**: Les orientations actuelles des développements sont basées sur ce matériau qui est la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. Il est le plus prometteur car c'est un élément parfaitement stable, non-toxique et très abondant sur la Terre.

Plusieurs types de silicium ont été utilisés pour la technologie photovoltaïque du silicium tels que : Le Si monocristallin, Si polycristallin (x-Si), Si amorphe hydrogéné (a-Si:H).

↪ **Composés à base du Cadmium** : comme le CdS, CdSe et CdTe.

↪ **L'Arséniure de Gallium** : GaAs

↪ **Chalcopyrite basée sur le CuIIVI<sub>2</sub>**: Tels que les composés ternaires : CuGaSe<sub>2</sub> (CIGS), CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> et CuInSe<sub>2</sub>.

↪ **Le Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)**.

Nonobstant, le Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) et le dioxyde d'étain ont prouvés leur efficacité dans ce domaine grâce à leurs diverses propriétés.

Le concept des cellules solaires à hétérojonction repose sur le contact redresseur qui s'établit entre le métal et le semi-conducteur. Le métal est généralement représenté par un oxyde transparent conducteur TCO. Anderson et Kent [95] ont étudié la première cellule solaire à hétérojonction du type Schottky SnO<sub>2</sub>-Si en 1975. Des études récentes ont montrées que la hauteur de barrière des diodes du type SnO<sub>2</sub>/p-Si atteint 0.87eV [96].

Récemment, des progrès remarquables ont été réalisés dans la filière des photopiles solaires à hétérojonctions utilisant SnO<sub>2</sub> en couches minces, comme électrode transparente. Le dioxyde d'étain possède plusieurs propriétés physiques le rendant intéressant en tant qu'oxyde semi conducteur dans les cellules photovoltaïques. Il pourrait être utilisé dans une cellule, comme :

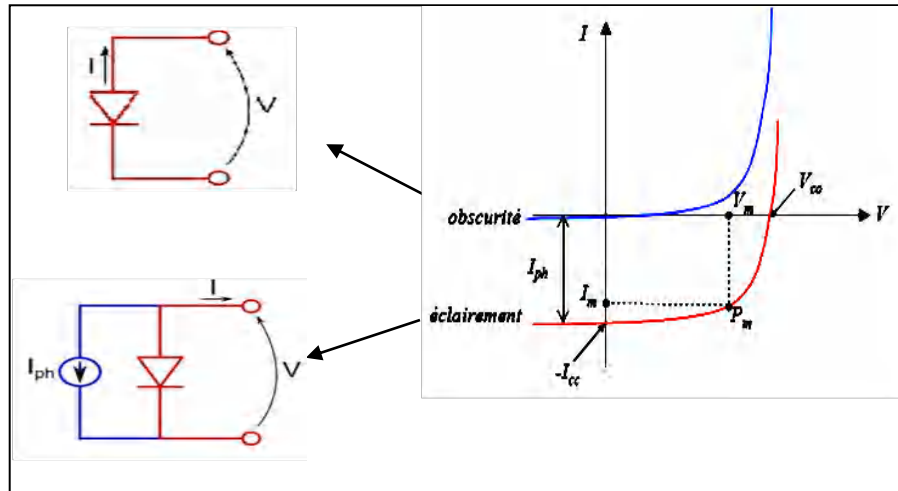
- **Couche conductrice** : forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO<sub>2</sub> dopé fluor ou antimoine.
- **Couche barrière de protection chimique** : En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- **Couche antireflet / anticouleur** : afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une rangée de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [97]. La cellule d'oxyde d'étain dopé antimoine déposé sur du silicium type n (cellule SnO<sub>2</sub> : Sb-nSi) [98]. Une telle cellule fournit une puissance de 80 mW/cm<sup>2</sup> et a un rendement de 7.5%.
- **Couche métallique** : il est utilisé dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi-conducteur (SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/N-Si), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [99].

Cependant, on peut remarquer que les valeurs de rendement obtenues restent très faibles par rapport à celles d'une photopile au silicium cristallin, qui est comprises entre 13 et 21%. Il est probable que l'existence d'une structure hétérogène et la qualité du contact électrique entre le silicium utilisé et la couche transparente de surface est responsables de la collecte d'électrons.

#### 1.2.3.4.1. Caractéristiques d'une cellule solaire

La variation du courant « I » en fonction de la tension « V » à l'obscurité et en particulier sous éclairage, permet d'évaluer la performance de la cellule solaire; la Figure I.21 montre deux exemples de caractéristiques I-V de la cellule solaire sans et avec éclairage.

Le circuit équivalent d'un système électrique est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques élémentaires (source, résistance, diode, bobine, condensateur, etc...).



**Figure I.21** : Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairement.

#### ↳ Caractérisation à l'obscurité (sans éclairement):

L'expérience montre qu'à l'obscurité; une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique (une jonction P-N connectée à deux contacts), la variation de la tension appliquée à travers la jonction crée un courant variant exponentiellement avec la tension (Figure I.21). Dans le cas d'une cellule idéale à l'obscurité, la caractéristique I-V peut être représenté par l'équation de diode Schottky [100]:

$$I_{obs} = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kTn}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.20})$$

Où :

$I_s$  : le courant de saturation en Ampère (A).

$n$  : le facteur de qualité de la diode; sans dimension.

$K$  : la constante de Boltzmann ( $1.38066 \times 10^{-23}$  J/K =  $8.61400 \times 10^{-5}$  eV/K).

$T$  : la température absolue en Kelvin (K).

$q$  : la charge absolue d'un électron en coulomb ( $1.60281 \times 10^{-19}$  C).

La caractérisation (I-V) est un outil important pour étudier et analyser les propriétés électriques de la diode par la détermination des paramètres de la diode tels que: le facteur d'idéalité ( $n$ ) et le courant de saturation ( $I_s$ ).

#### a. Le facteur d'idéalité $n$ :

Le facteur d'idéalité est utilisé pour savoir le mécanisme du transport du courant à travers la jonction. Dans le cas où  $n=1$  (diode idéal), le mécanisme dominant est la diffusion, tandis que si  $n \leq 2$  c'est le phénomène de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace qui domine. Le facteur d'idéalité ( $n$ ) a été calculé à partir de la variation de la pente de la partie

linéaire de la courbe  $\ln(I) - V$  comme il est indiqué sur la [Figure I.22](#) et il peut être exprimé par la formule suivante :

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{dV}{d(\ln I)} \right) \quad (\text{I.21})$$

**b. Le courant de saturation  $I_s$  :**

Le courant de saturation  $I_s$  est appelé aussi courant inverse car si la diode est polarisée en inverse ( $V < 0$ )  $I_D = -I_s$ . Ce courant résulte du débit des charges (trous thermogénérés et électrons) qui traversent la jonction sous l'action du champ électrique. Il est déterminé à partir de la courbe semi-logarithmique de (I-V) comme indique la [Figure I.22](#).

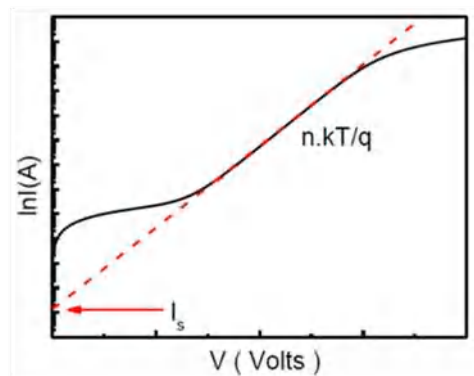
**c. Résistance série  $R_s$  :**

$R_s$  est la résistance série, c'est un paramètre d'intérêt majeur, plus sa valeur est grande, plus la jonction s'éloigne du modèle idéal. Elle est due à la résistance des régions neutres du matériau semi-conducteur et aux prises de contacts ohmiques métal semi-conducteur qui peuvent être réduites en surdopant la région superficielle du semi-conducteur là où on veut établir le contact ohmique.

↳ **Caractérisation sous éclairement :**

Sous éclairement, la génération des paires électrons-trous donnent naissance au photo-courant  $I_{ph}$ . Le circuit équivalent d'une cellule solaire idéal sans la résistance séries et parallèle. Un décalage est bien clair sur la caractéristique (I-V) à cause de courant  $I_{ph}$  ([Figure I.21](#)). Sous éclairement le courant de sortie est donné par la relation suivante :

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{kTn} \right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (\text{I.22})$$



**Figure I.22 :** Échelle semi-logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée d'une diode

Les caractéristiques d'une cellule solaire photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de la caractéristique (I-V) :

**a. Tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ):**

C'est la tension mesurée aux bornes de la cellule et pour laquelle le courant débité par la cellule solaire est nul (Figure I.21) :

#### b. Courant de court circuit ( $I_{cc}$ ):

Le courant de court circuit est  $I_{cc}$  est une caractéristique importante pour décrire une cellule solaire PV.  $I_{cc}$  est la valeur de courant lorsque la tension est nulle ( $V=0$ ) dans le cas idéal ce courant se confond avec le photo-courant  $I_{ph}$  ( $I_{cc}=I_{ph}$ )

#### c. Point du fonctionnement $P_m$ ( $V_m$ ,) :

La puissance maximale d'une cellule photovoltaïque éclairée est la grandeur essentielle pour évaluer sa performance; elle est donnée par la relation :

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (I.23)$$

Elle traduit sur la caractéristique (I-V) le point du fonctionnement  $P_m$  ( $V_m$ ,  $I_m$ ) qui est situé au coude de la caractéristique (I-V) et dit point de puissance maximale où les valeurs de tension  $V_m$  et du courant  $I_m$  appelées également tension et courant maximums respectivement.

#### d. Facteur de forme $FF$ :

A l'aide de la caractéristique (I-V) d'une cellule dans l'obscurité et sous éclairage, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule photovoltaïque, donc le facteur de forme ( $FF$ ) « en anglais : Fill Factor » est défini comme le rapport entre la puissance maximale ( $P_m$ ) et le produit ( $I_{cc} \times V_{oc}$ ); d'où il est donné par la relation :

$$FF = \frac{P_m}{I_{cc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (I.24)$$

Ce paramètre compris entre 0 et 1, on l'exprime en % qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique  $I-V$  de la cellule solaire (Figure I.26). Si celle-ci était carrée le facteur de forme serait égale à 1, la puissance  $P_m$  sera égale à ( $I_{cc} \times V_{oc}$ ). Mais, généralement le facteur de forme prend des valeurs entre 0.6 et 0.85.

#### e. Rendement $\eta$ :

Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale  $P_m$  produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule  $P_{in}$ . Si  $S$  est la surface de la cellule en ( $m^2$ ) et  $E$  est l'éclairement-irradiante en ( $W/m^2$ ). Le rendement énergétique s'écrit:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in} \cdot S} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{oc}}{P_{in} \cdot S} \quad (I.25)$$

Le Tableau I.8 donne les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires du type Silicium-SnO<sub>2</sub> avec différents techniques de dépôt. Ce type de cellules solaires est nommé HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) ou hétérojonction avec couche intrinsèque. Le

plus haut rendement de ce type de cellule est de 10 % obtenu par le groupe Sanyo en 1991 [101].

cellule	$I_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	Réf.
SnO <sub>2</sub> /n-Si (Electro Beam PVD)	29	0.521	0.64	9.9	[101]
SnO <sub>2</sub> /n-Si (Pulvérisation)	30	0.505	0.55	8.27	[102]
SnO <sub>2</sub> /n-Si (CVD)	22.3	0.36	0.75	6.3	[103]
SnO <sub>2</sub> /n-Si (Spray pyrolyse)	33.6	0.49	0.58	9.7	[104]
SnO <sub>2</sub> /n-Si (Oxydation)	21	0.52	0.62	6.77	[105]
SnO <sub>2</sub> /p-Si (Oxydation)	15.9	0.22	0.4	1.4	[105]

**Tableau I.8:** Caractéristiques PV des cellules solaires du type Silicium-SnO<sub>2</sub> avec différents techniques de dépôt

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé dans un premier temps, une étude sur les oxydes transparents et conducteurs (OTC) en donnant leurs propriétés physiques et leurs domaines d'utilisation. Nous avons présenté les propriétés générales du dioxyde d'étain et plus particulièrement les propriétés optiques et électriques, afin de nous aider dans l'interprétation de nos résultats. De façon générale le SnO<sub>2</sub> présente une bonne transmission optique et une bonne conductivité électrique. Un aperçu général sur les propriétés électriques et optiques du matériau (SnO<sub>2</sub>) et sur les effets du dopage et de la température du recuit. Tous les auteurs montrent que le SnO<sub>2</sub> cristallise dans une structure tétragonale rutile. La caractéristique essentielle de ce matériau est son aptitude à être utilisé à l'échelle industrielle dans de nombreuses applications et notamment les capteurs de gaz et les cellules solaires.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les deux techniques d'élaboration de nos couches minces SnO<sub>2</sub> : sol-gel et spray pyrolyse et les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail



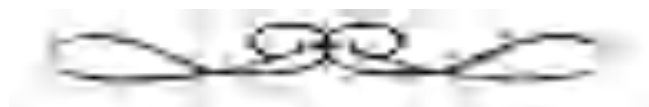
## Références du chapitre I

- [1] K. Bädeker, *Ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [2] J. T. Littleton, *US Patent*, 2118795 (1938).
- [3] J. M. Mochel, *US Patent*, 2564706 (1946).
- [4] H. A. McMaster, *US Patent*, 2429420 (1947).
- [5] W.O. Lytle and A.E. Junge, *US Patent*, 2566346 (1951).
- [6] M. J. Zunick, *U.S. Patent*, 2516663 (1950).
- [7] J.M. Mochel, *U.S. Patent*. 2564707 (1951).
- [8] G. Rupprecht, *Zeitschrift für Physik* 139 (1954) 504.
- [9] E. Scharowsky, *Z. Physik*. 135 (1953) 318
- [10] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (1971) 1732
- [11] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 24 (1985) 781.
- [12] R. G. Gordon, *Materials Research Society Symposium*, 426 (1996) 419.
- [13] Z. Wu, and al., *Science*, 305 (2016)1273–1276.
- [14] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, *small*, 6 (2010) 458–464.
- [15] Cyril Tchiffo Tameko, *Science des matériaux « cond-mat.mtrl-sci »*. Université d'Orléans, (2016).
- [16] Nakrela Abdelkader , Thèse de Doctorat, « *Elaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium)* », Université Sidi Bel Abbes, (2001).
- [17] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 7764.
- [18] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, and Z. Wei, *Superlattices and Microstructures* 54 (2013)107.
- [19] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* 427 (2003) 401-405.
- [20] H.-C. Wu, Y.-C. Peng, and C.-C. Chen, *Optical Materials* 35 (2013) 509.
- [21] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho and R. Martins, *Vacuum* 64 (2002) 281.
- [22] B. N. Pawar, S. R. Jadkar and M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1779.
- [23] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia and J.C. Alonso, *Thin Solid Films* 293 (1997) 103.

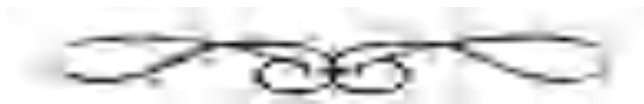
- [24] H. P. Hsu, D. Y. Lin, C. Y. Lu, T.S. Ko and H. Z. Chen. *Crystals* 8 (2018) 228.
- [25] C. Terrier, J. P. Chatelon and J. A. Roger, *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
- [26] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 416.
- [27] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, *ACS Nano* 3(6) (2009) 1373.
- [28] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi and H. A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 1049.
- [29] R. Parra, L. A. Ramajo, M. S. Gûes, J. A. Varela, and M. S. Castro, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 3202.
- [30] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Physica Status Solidi B*, 911 (2001) 229.
- [31] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*. 389 (1997) 939–942.
- [32] T. Suriwong, T. Thongtem and S. Thongtem, *Appl. Phys.*, 14 (2014) 1257–1262.
- [33] H. Gong, Y. Wang and Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3959–3961.
- [34] M. Grundmann, « *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics* », 1 edition, Springer, (2006).
- [35] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Phys. Rev.*, 142 (1966) 570-574
- [36] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, *J. Mater. Sci. Lett* 11 (1992) 263.
- [37] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 781.
- [38] N.F. Mott, *Can. J. Phys.*, 34 (1956) 1356.
- [39] E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 183–196.
- [40] P. Drude, *Annalen Der Physik*, 306 (1900) 566.
- [41] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 3797
- [42] L. Meng, A. MaÁarico, and R. Martins, *Vacuum* 46, 673 (1995).
- [43] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47, 4086 (1976).
- [44] C. Noguera, « *Physique et chimie des surfaces d'oxydes* », Edition Eyroles et Commissariat à l'Énergie Atomique, Saint – Germain, Paris,(1995).
- [45] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* 25 (2000) 52.
- [46] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, and S.A. Nasser, *Journal of Materials Science*, 2(1991) 40-45.
- [47] T. Nozawa, *Nikkei Electronics Asia*, 11 (2007).
- [48] InisghtMedia : <http://www.insightmedia.info>.
- [49] Les marchés des métaux en ligne Kitco : <https://www.kitco.com>
- [50] La fiche J.C.P.D.S. de la structure tétragonale de SnO<sub>2</sub>.
- [51] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarch and J. Amouroux, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16 (1998) 2240.
- [52] S. Kar and S. Kundoo, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 4 (2015) 1
- [53] M, Frédérie Parret, Thèse de Doctorat, *Institut National Polytechnique de Toulouse* (2006).
- [54] Robertson, *J. Journal of physics C*, (1979) 4767,
- [55] F. Summitr, J. Marleyj and A. Borrellni, *J.Phys. & Chem. Solids*, 25 (1964) 1465.

- [56] L. D. LOCH, *J. of the Electrochem. Soc.* 110 (1963) 1081.
- [57] J. L. Jacquemin, *Journal de physique, Colloque C3*, 35 (1974) 255.
- [58] T. Arai, *J. Phys. Soc. Japan* 15 (1960) 916.
- [59] C. Nassiri, Thèse de Doctorat, « *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) dopé (Fer, Antimoine, Fluor)* », université Rabat-Maroc (2017).
- [60] D. Poelman and F. P. Smet, *Appl. Phys.* 36 (2003) 1850.
- [61] A. Rahal, S. Benramache, and B. Benhaoua, *Journal of Semiconductors* 34 (2013) 9
- [62] S. Gupta, B.C. Yadav, P. K. Dwivedi, B. Das. *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3315
- [63] L. Zhao, D. Zhang, G. Du, J. Xu and D. Zhou. *High. Key Engineering Materials* 280-283 (2005) 831-834
- [64] Sk. F. Ahmed, S. Khan, P. K. Ghosh, M. K. Mitra and K. K. Chattopadhyay, *J. Sol-Gel. Sci. Techn* 39 (2006) 241–247.
- [65] B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang and W. Cai. *Physica B* 406 (2011) 1822–1826
- [66] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi. *Superlattices and Microstructures* 70 (2014) 61–69
- [67] R. Brahma, M. G. Krishna and A. K. Bhatnagar, *Bull. Mater. Sci.*, 29 (2006) 317.
- [68] Z. Ji, L. Zhao, Z. He, Q. Zhou and C. Chen, *Materials Letters*, 60 (2006) 1387.
- [69] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, X. Xu, Y. Yang, H. Ma and S. Ai. *Appl. Phys.*, 75 (2002) 397
- [70] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman, *Coatings* 4 (2014) 732.
- [71] N. Abdoljavad, S. Parvin and G. Javad, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 25 (2006) 2.
- [72] X.H. Shi, K.J. Xu. *Materials Science in Semiconductor Processing* 58 (2017) 1–7.
- [73] S. Gupta, B.C. Yadav, K. P. Dwivedi, B. Das. *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3315–3322
- [74] E. Elangovan and K. Ramamurthi. *Thin Solid Films* 476 (2005) 231 – 236.
- [75] E. Elangovan and K. Ramamurthi. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5 (2003) 45.
- [76] G. Turgut, E. F. Keskenler and S.A. Erdal Sönmez, *Superlattices and Microstructures*, 56 (2013) 107–116.
- [77] S. S. Lekshmy and K. Joy, *J Mater Sci: Mater Electron* (2014)
- [78] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, Jr, I. Pepe and A. Ferreira da Silva, *Applied Surface Science*, 252 (2006), 5361-5364.
- [79] B.N. Mukashev, S.Zh. Tokmoldin, N.B. Beisenkhanov, S.M. Kikkarin and I.V. Valitova, *Veremenithev, materials science and engennering B*, 118 (2005) 164-169.
- [80] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam and M. Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [81] B.K. Min, S.D. Choi, *Sensors and Actuators B*, 98 (2004) 239–246.
- [82] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnanil, D. Abdi and J.M. Pelletier, *Vacuum* 82 (2008) 782-788
- [83] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, B. Doisneau, E. Blanquet and D. Bellet. *Acta Materialia*, 61 (2013) 22–31.
- [84] S. J. Ikhmayies and R. N. A. Bitar, *American Journal of Applied Sciences* 5 (2008)

- 672-677
- [85] A. Allag, R. Sa<sup>^</sup>ad, A. Ouahab, H. Attouche, and N.Kouidri. *Chin. Phys. B*, 25 (2016) 046801
- [86] S. Etienne, « les verres a couches 1<sup>ere</sup> partie », *Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS, Nancy 7756* (2009)
- [87] C. M.Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonman and M. Lumberras, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 207-213.
- [88] B. K. Min and S. D. Choi, *Sensors and actuators B*, 108 (2005) 125- 129.
- [89] L. M. Lu, W. S. Hwang, G. B. Lee-and Y. M. Lu, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3502-3508.
- [90] J. Liu, X. Huang, G.Ye,W. Liu, W. Chao, Z. Zhou and Z. Yu, *Sensors* 3 (2003)110.
- [91] J. Kaur, C. R. Somnath, M.C. Bhatnagar, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) 1090–1095
- [92] R. S. Niranjana, Y.K. Hwang, D.K. Kim, S.H. Jhung, J.-S.Chang, and I.S. Mulla, *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 384 - 388.
- [93] S. Chakraborty, A. Sen , H.S. Maiti, *Sensors and Actuators B*, 115 (2006) 610–613
- [94] [www.photovoltaique.info/Epia\\_Techno\\_leaflet\\_Final\\_French\\_WEB.pdf](http://www.photovoltaique.info/Epia_Techno_leaflet_Final_French_WEB.pdf).
- [95] O. Maksimov, *Revue of Advanced Materials Science*, 24 (2010) 26-34.
- [96] B. Roy and al, *National Center for photovoltaics and Solar Program Review Meeting*, Colorado, (2003)24-26
- [97] R.Tala-Ighil, M.Boumaour, K.Melhani, F.Ait Amar and A.Iratni, *Revue des énergies renouvelables*, vol11 (2008) 277-280
- [98] E. Bodeico., *Spray-deposited SnO<sub>2</sub>-nSi solar cells*; Article issu d'Internet: [www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm](http://www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm)
- [99] Zerdoum et A. Gueddim, *Rev. Energ. Ren. : Zones Arides* (2002) 87-93..
- [100] K. Ihokura and J. Watson, *Principles and Applications CRC Press*, ISBN 0-84-932604-4 (1994),
- [101] H. Y. Kim and al, *Optical Materials*, 17 (2001) 141-144121.
- [102] A.K Gosh and al, *Journal of Applied Physics*, 49 6 (1978) 3490-3498.
- [103] K.Singh and al, *Solar Energy Material and Solar Cells*, 56 (1996) 343-348.
- [104] H. Cachet and al, *Solar Energy Materials and Solar cells*, 46 (1997) 101-114.
- [105] N. S. Murty and S.R. Jawalekar. *J . Instn. Electronics and Telecom,ENGRS*,30 (1984) 4.



*Chapitre II*  
*Méthodes d'élaboration et Techniques*  
*de caractérisation*



---

## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et Techniques de Caractérisation

---

### Introduction

On essaye dans ce chapitre d'exposer le mode opératoire d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain dopés et non dopés, par la présentation du principe des deux techniques d'élaborations utilisées dans notre laboratoire : Sol-gel et Spray pyrolyse. Puis nous présenterons le design du dispositif réalisés ainsi que les différents paramètres de fabrication. Enfin nous décrirons les principales techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours pour l'analyse structurale, morphologique, optique, électrique et électrochimique de nos échantillons afin de savoir les propriétés de nos couches.

L'expérience a montré que, plusieurs matériaux peuvent être obtenus sous forme de couches minces par différentes techniques. Les avantages et les inconvénients doivent être analysés avant d'adopter une des techniques, de manière à minimiser le nombre de difficultés. Le choix est dicté par les possibilités financières en matière d'acquisition d'équipement et des objectifs fixés.

Les couches minces de dioxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières qui sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés d'élaboration qui affectent leurs propriétés structurales. Celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés optiques et électriques des couches.

Une étude bibliographique a montrée que le  $\text{SnO}_2$  est majoritairement élaboré par deux catégories de méthodes :

↳ **Méthodes de dépôt par voie physique** : sont des méthodes qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt peut être effectué en milieu vide (évaporation) ou en milieu plasma (pulvérisation cathodique).

↳ **Méthode de dépôt par voie chimique** : sont basé sur des réactions chimiques entre les précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important de ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. On distingue deux catégories: les dépôts en phase vapeur (CVD) : LTCVD, PECVD, PACVD, MOCVD, LPCVD et UHV-CVD et en phase solution (CSD) : *électrodéposition, MOD, Spray pyrolyse "pulvérisation hydrolyse" et Sol-Gel.*

Parmi ces différentes méthodes utilisées pour la déposition des couches minces, nous avons adopté la méthode *Sol-gel* et *Spray Pyrolysis*, techniques économiques et très utilisées vue leurs simplicité de mise en œuvre.

### II.1. Le procédé Sol-Gel

Le processus sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution -gélification») est connu

depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen en 1845 qui a été le premier à décrire la

synthèse de d'un verre de silice [1]. Mais elle est restée une idée sans un impact réel. Il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit prise dans l'industrielle verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipient en verre puis de rétroviseurs. Ces rétroviseurs commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits et en particulier des revêtements antireflets, des combustibles nucléaires, des catalyseurs, des verres, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couches minces, des fibres, ...etc. Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1nm et 1 $\mu$ m. Cette caractéristique géométrique est possible grâce à la souplesse du procédé. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications comme la fabrication des couches protectrices (contre la corrosion), conductrices (oxydes transparent conducteur) ou de films antireflets [2].

### II.1.1. Principe de la méthode

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes de grande pureté, en particulier l'oxyde d'étain, sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres), tout en restant dans un domaine de température relativement basse (chimie douce). Le procédé sol-gel tient son nom de la transformation qu'il opère, le passage du sol au gel. La solution du départ est un mélange de précurseurs appelé sol. : C'est une suspension de particules solide dans un liquide. Par polymérisation, on obtient un réseau qui est une phase solide contenue dans une phase fluide. On parle de transition sol-gel lorsque ce réseau atteint des dimensions macroscopiques : On a alors un gel. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau.

### II.1.2. Mécanismes réactionnels

#### II.1.2.1. Les précurseurs

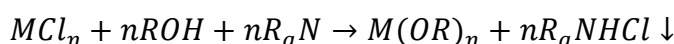
Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : les sels métalliques et les alcoxydes métalliques qui sont la classe de précurseurs la plus utilisée, ils sont de formules générale  $M(OR)_n$  où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alkyl  $C_nH_{2n+1}$ . Leurs principales caractéristiques sont : la solubilité élevée et la grande pureté. L'éventail des précurseurs initiaux utilisables pour l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par procédé sol-gel est relativement large. On cite : le  $Sn(OC_2H_5)_n$ ,  $Sn(OC_3H_7)_4$ ,  $Sn(OiPr)_4$ ,  $Sn(OC_4H_9)_2$  ou encore  $[CH_3(CH_2)_4CO_2C_2H_5]_2Sn$  comme alcoxydes d'étain et le  $(SnCl_2)$ ,  $(SnCl_4)$ ,  $(SnCl_2 \cdot 2H_2O)$  ou  $(SnCl_4 \cdot 5H_2O)$  comme sels métalliques à base d'étain. Selon la nature du précurseur, les synthèses par procédé sol-gel peuvent être réalisées suivant deux voies :

↳ **Voie colloïdale (ou inorganique):** couramment utilisée et obtenue à partir de sels métalliques  $MX_n$  en solution aqueuse. D'un point de vue industriel, cette voie est favorisée en raison du coût beaucoup plus faible des sels métalliques par rapport aux alcoxydes correspondants.

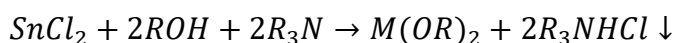


↳ **Voie métallo-organique (ou organique)** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions alcooliques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La préparation de l'oxyde d'étain par la méthode sol-gel en milieu aqueux en utilisant des sels métalliques d'étain et plus spécialement à partir de  $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_4$  est la plus rapportée dans la littérature. La présence des ions de chlorures (difficiles à éliminer) dans le matériau est l'inconvénient majeur de ce type de précurseurs, elles changent la force ionique de la solution ce qui favorisent l'agglomération des particules. Toutefois, en raison du coût élevé des alcoxydes d'étain, l'alcoxyde peut être élaboré en basant sur la méthode reportée par Thomas [3] où il a été obtenu par la réaction entre le métal de chlorure et de l'alcool en présence d'amine:



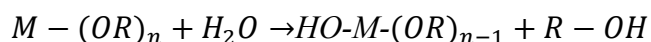
Dans notre travail on a utilisés le dichlorure d'étain dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et le triéthylamine qui joue le rôle de piéger les ions chlorures formés sous forme de sel d'ammonium du type  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ , insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui permet son élimination par simple filtration pour récupérer que l'alcoxyde. La réaction ci dessus devient :



La voie alcoolique est un procédé simple, peu coûteux, permettant, via le contrôle des paramètres de préparation (concentration, température, PH,.....) d'obtenir des matériaux de propriétés contrôlées. Pour cette raison, nous avons choisis pour ce mode de préparation du précurseur d'étain utilisé pour élaborer nos échantillons par cette voie qui se repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

#### II.1.2.2. L'hydrolyse :

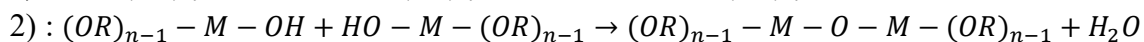
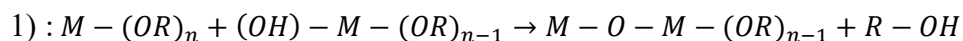
L'hydrolyse est une étape très importante dans la polymérisation. Elle débute dès l'ajout d'eau dans la solution par une substitution nucléophile sur l'atome M d'où le remplacement d'un groupement ( $-\text{OH}$ ) de la molécule d'eau par un groupement ( $-\text{OR}$ ) du groupe alkyle comme une première étape ; elle est suivie par un transfère de proton  $\text{H}^+$  de la molécule d'eau dans le groupe ( $-\text{OR}$ ) du précurseur comme une deuxième étape. Elle se termine par la génération des groupes hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) et une libération d'alcool  $\text{R-OH}$ . Le mécanisme d'hydrolyse est défini par la réaction suivante :



La vitesse d'hydrolyse est très dépendante du type de catalyseur ajouté (acide, basique, neutre), de la quantité d'eau et de la nature du métal central

### II.1.2.3. La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître :



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel, il est constitué d'un réseau plus ou moins dense de liaisons M-O-M et contient les solvants à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Yoldas [4] a établi que la présence d'ions  $H_3O^+$  dans la solution augmente l'hydrolyse, tandis que les ions  $OH^-$  augmentent la condensation.

Lorsque le réseau dans les trois dimensions commence à se former, la viscosité augmente brutalement et nous atteignons la transition sol-gel. Pour certains oxydes, comme la silice par exemple, la phase de condensation peut durer plusieurs jours ; pour l'oxyde d'étain ce phénomène est quasi spontané. Les réactions d'hydrolyse et de condensation tendent à se produire simultanément [4] et de nombreux facteurs (pH, température, nature du solvant, type de l'alcoxyde précurseur, rapport [eau / M-(OR)<sub>n</sub>], ...) influencent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

### II.1.3. Le séchage

L'étape suivante est un traitement thermique à basse température (20 à 200°C) qui a pour but de faire évaporer les solvants piégés dans le gel (alcool, eau) et de poursuivre les condensations entre les groupes présents dans la couche. En fonction du mode de séchage, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces (Figure II.1). Les deux types de séchage utilisés sont :

#### ↳ L'xérogel

C'est le séchage classique (évaporation normale) à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

#### ↳ L'aérogel

C'est le séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée). L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut

être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

#### II.1.4. Principaux états du système lors de la transition sol-gel

Les principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel sont présentés sur la Figure II.2. La solution liquide contenant les réactifs peut, soit être appliquée « comme une peinture », soit être transformée en un gel. Ce gel deviendra un solide poreux, un verre, une céramique ou une poudre selon la méthode de séchage utilisée. Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b).

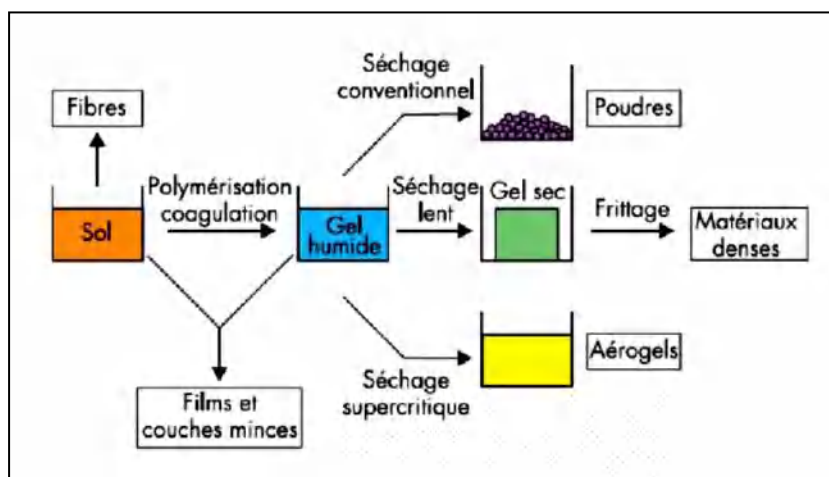


Figure II.1 : Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel. Schéma issu de [5]

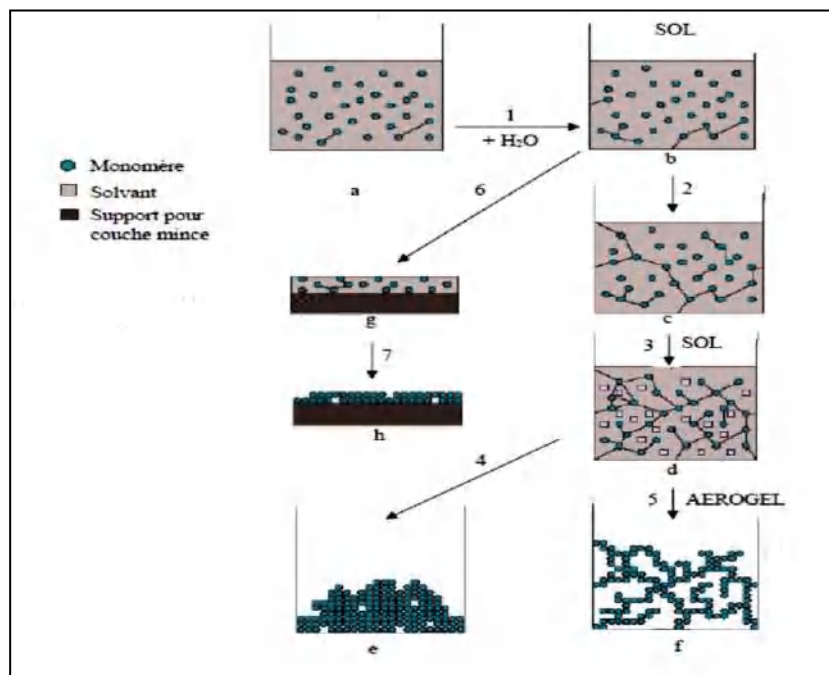


Figure II.2: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

### II.1.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation responsable de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont ainsi imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

#### II.1.5.1. La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement. Evidemment plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

#### II.1.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les une des autres, ce qui retarde les réactions [6].

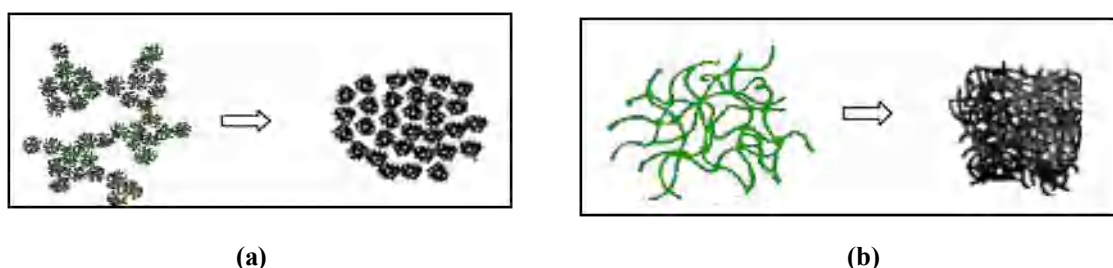
#### II.1.5.3. Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique, d'où le terme alcogel, en opposition à celui d'hydrogel qui s'applique aux gels moins courants, réalisés à partir de sol à base d'eau [7].

#### II.1.5.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Le pH joue un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $OR$  par  $OH$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électro-négatif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [8].



**Figure II.3:** Les amas polymériques formés suivant le type de catalyse : (a) basique «gel colloïdal», (b) acide «gel polymérique» [9]

### II.1.6. Les différentes méthodes de dépôt Sol-Gel en couches minces

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces d'épaisseur contrôlée sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres. Parmi les techniques de dépôt, on va citer les techniques les plus courantes dans le domaine industrie.

#### II.1.6.1. Centrifugation (spin-coating)

Cette méthode (Figure II.4.a) un excès de la solution préparée est placé sur un substrat. Ensuite, le substrat subit une rotation dans le but d'étaler le fluide à la surface par centrifugation, après une rotation est maintenue pendant un certain temps à vitesse constante pour l'éjection de l'excès de liquide et jusqu'à atteindre un épaisseur uniforme désirée de la couche. Simultanément, il se produit une évaporation due à la volatilité des solvants.

Meyerhofer [10] a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt et il donne l'épaisseur par la relation suivante :

$$h = c. \left[ \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right]^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

avec :

- $c$ : une constante qui est égale à 0,8 pour les liquides considérés comme newtoniens .
- $e$ : la vitesse d'évaporation.
- $\eta$ : la viscosité de la solution.
- $\omega$ : la vitesse de rotation (de 20 à 83 mm/min).
- $\rho$ : la densité de la solution.

#### II.1.6.2. Meniscus -coating (roll-coating)

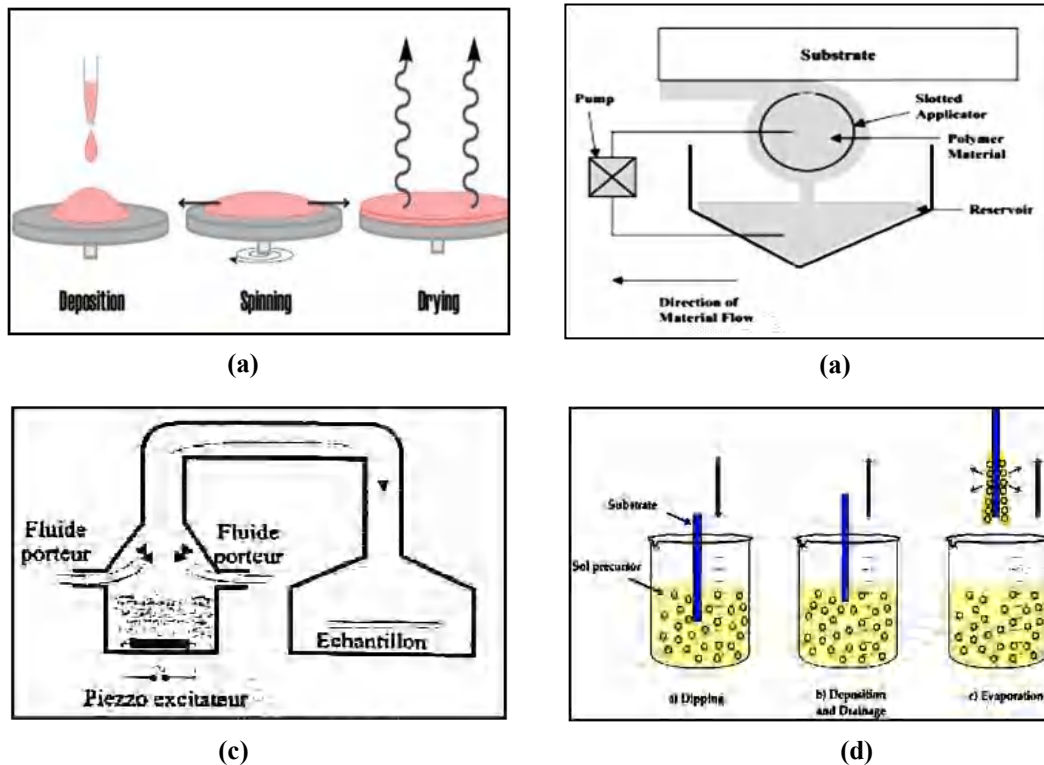
L'enduction laminaire (Figure II.4.b) consiste à déposer un matériau polymérique par l'intermédiaire d'un applicateur poreux sur la surface de l'objet à traiter. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1  $\mu\text{m}$ ) peut être obtenue. Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour le revêtement d'objets tels que les écrans plats, les appareils optiques, les plaquettes de silicium et de germanium et les cartes de circuits hybrides.

#### II.1.6.3. L'aérosol-gel (spray-coating)

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au substrat où il se dépose. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces (Figure II-4.c) [11].

#### II.1.6.4. Le dépôt par tirage (dip-coating)

La technique utilisée dans ce travail est le dip-coating appelée aussi méthode de trempage-retrait, son principe est schématisé sur la Figure II.4.d ci dessus.



**Figure II.4:** Techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel : (a) Spin-coating, (b) Meniscus-coating, (c) Spray-coating et (d) Dip-coating

La réalisation des couches par cette technique s'effectue en trois temps :

### 1. Choix et préparation des substrats :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples (substrat/sol) et (substrat/matériau) à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé, par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits [12]. En plus, leur coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter l'apparition de contraintes lors de la procédure de recuit. Il est également nécessaire que le substrat et le matériau déposé ne forment pas une solution solide ou d'eutectique. La température maximale utilisée dans ce travail est largement inférieure de 1620°C (d'après le diagramme de phase de SnO<sub>2</sub> [13])

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice de réfraction du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau. On peut distinguer 5 types de substrats couramment utilisés :

↳ **Les lames de verre :** leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C [14].

↳ **Les lames de pyrex** : leur indice de réfraction est de 1,457 à une longueur d'onde de 632,8nm et la température de ramollissement du pyrex se situe vers 650°C [14].

↳ **Les lames de silice pure** : l'indice optique de ce type de substrat est de 1,472 à une longueur d'onde de 632,8 nm. Elles sont utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de ramollissement est de 1200°C.

↳ **Le silicium monocristallin (100)** : Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée dans ce domaine de longueur d'onde. Elles présentent un excellent état de surface et de plus ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure [14].

↳ **Les lames de quartz** : l'indice optique de ce type de substrat est de 1,542 à une longueur d'onde de 632,8 nm. Leur température de ramollissement est élevée (1730°C).

## 2. Dépôt des couches minces par "dip-coating":

Les substrats sont trempés dans la solution et retirés à vitesse constante. Le film liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat. Ainsi, le sol préparé dans lequel on trempe le substrat ne contient pas d'eau pour éviter une éventuelle condensation dans le sol. Les principaux aspects physiques du dip-coating sont illustrés sur la Figure II.5.

Les paramètres de dépôt par dip-coating peuvent être séparés en deux familles :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.
- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelette en surface se répercutant sous stries sur le film. D'une manière générale, et en première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [15].

$$e = \left( \frac{v_0 \cdot \eta}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Où  $v_0$  est la vitesse de tirage,  $\rho$  la densité et  $\eta$ : la viscosité de la solution.

Si la viscosité et la densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Une étude plus rigoureuse de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été menée entre autre par Scriven [16] et Brinker et al [17].

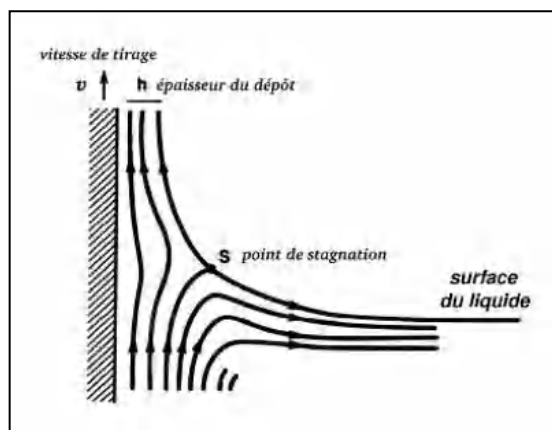


Figure II.5: processus de dépôt par la méthode de trempage [18]

Il est clair, que d'après la relation (II.2), la modification par exemple de la vitesse de tirage fait varier l'épaisseur de la couche déposée. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide.

Il faut noter que nous avons utilisé cette méthode, pour l'élaboration des films  $\text{SnO}_2$  pur et pour ceux dopés par différents atomes.

### 3. Le séchage et le traitement thermique :

L'évaporation du solvant est un aspect important lors du dépôt sur un substrat par dip-coating. En effet, une grande partie du solvant s'est évaporée juste après le dépôt. L'étape de séchage des couches minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Le séchage utilisé pour l'ensemble film/substrat est de 15 min à 100 °C. Le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Ensuite, un traitement thermique permet l'élimination simultanée des composés organiques résiduels lors d'un recuit à haute température ( $> 300 \text{ C}^\circ$ ). Ainsi, engendre l'apparition de contraintes mécaniques dans la couche mince déposée. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais, également, dans son épaisseur [18].

Nous avons vu dans le chapitre l'intérêt de l'utilisation de  $\text{SnO}_2$  dans de nombreux domaines. L'optimisation de la réponse de ce semi-conducteur est directement liée à la taille de particules qui le constituent. Afin d'améliorer, les performances associées à la dimension des particules, le contrôle de la microstructure de matériaux fins est donc une étape primordiale. Le choix de la voie sol-gel est intéressant, du fait que cette technique permet à faible température un contrôle rigoureux de la stoechiométrie dans les sols de départ. Par conséquent, les gels ou les couches minces préparés auront une composition parfaitement connue.

Nous exposerons au cours des chapitres suivants les processus que nous avons suivis depuis la chimie moléculaire jusqu'à la formation du matériau final de  $\text{SnO}_2$  par la voie sol-gel. Cette préparation s'accompagne de caractérisations précises des produits élaborés à chaque étape de synthèse. La description de ces techniques de caractérisation fait l'objet de la deuxième partie dans ce chapitre.



### II.1.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel

L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. Concernant la méthode Sol-Gel, on peut citer quelques inconvénients : le coût élevé de certains précurseurs, les nombreux paramètres chimiques à contrôler qui gouvernent la structure finale du matériau qui laisse apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé et la durée assez longs pour l'obtention de matériau final de haute qualité. Ainsi la complexité des réactions chimiques et des traitements thermiques lorsqu'on élabore des composés ternaires.

Néanmoins, l'intérêt porté à cette technique réside dans ses avantages concernant le dépôt des couches minces (l'intérêt de notre travail) tels que :

- la pureté et l'homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- les températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques
- le choix de l'épaisseur, grâce la facilité d'obtention de dépôts multicouches
- La simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- la possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- le dépôt sur une ou deux faces.
- la quantité de sol nécessaire relativement faible.
- le dopage relativement facile.

Nous pouvons également ajouter aux avantages propres du procédé sol-gel lui-même ceux des techniques de dépôt de couches minces.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes, et compte de nombreuses applications (revêtement antireflet, guide d'onde, matériaux transparents conducteurs,... etc.) notamment en tant que matrice hôte, pour l'optique principalement.

### II.2. Technique de Spray (*pulvérisation chimique réactive*)

La deuxième technique utilisée pour élaborer nos deuxièmes séries de couches mince d'oxyde d'étain est la technique spray pyrolyse qui fait partie des techniques de dépôt chimique. Depuis plusieurs décennies, elle est utilisée dans le monde industriel tel celui des cellules solaires. La technique a été employée pour le dépôt de couches minces ou épaisses, couches denses, poreuses, multicouches et même pour produire une poudre, mais également pour le revêtement des céramiques

De plus, elle est bien maîtrisée dans notre laboratoire. Notre choix a été motivé au regard de nombreux avantages parmi lesquels nous citons:

- la rapidité et la simplicité de mise en œuvre ;
- le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir ;
- la bonne qualité des couches minces préparées par cette technique;
- le faible coût de la technique;
- l'obtention des couches de grande surface ;
- le non utilisation du vide ;
- l'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons ;
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

### II.2.1. Principe et Dispositif du procédé spray Pyrolyse

Son principe général est basé sur la pulvérisation d'un brouillard d'une solution contenant tous les réactifs capables de se combiner pour donner le composé désiré, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous la pression d'un gaz. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés et assure ainsi l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré. L'expérience peut être réalisée à l'air comme elle peut être préparée sous une atmosphère contrôlée. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle.

Le dispositif typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

L'équipement du technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la Figure II.6.

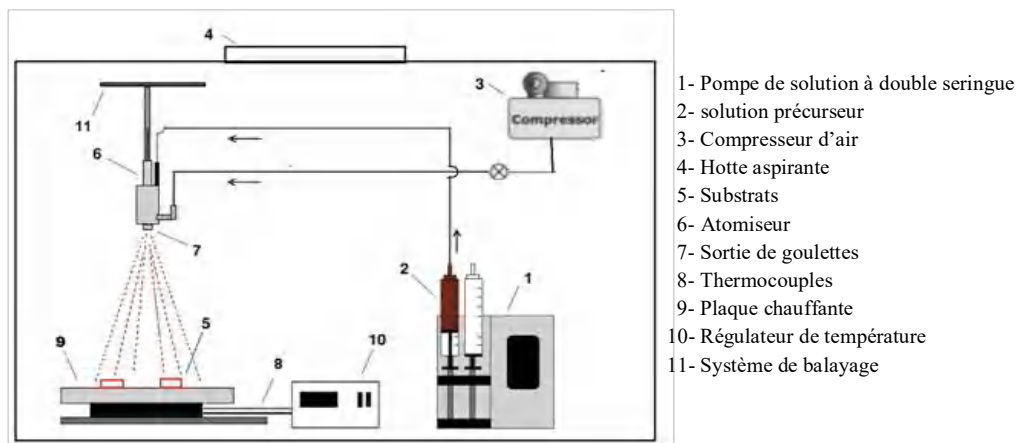


Figure II.6: Schéma d'équipement de la technique spray pyrolyse

### II.2.2. Processus du dépôt

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation du film. Ces processus sont la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition des précurseurs sur le substrat. Alors le dépôt de la couche mince peut être résumé comme suit : la génération d'aérosols, le transport d'aérosols et la décomposition des précurseurs.

La bonne compréhension de ces processus est la clé pour améliorer la qualité des films.

#### 1. Génération de l'aérosol

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure de l'atomiseur lors du contact de flux de la solution avec la pression d'air. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol [19]:

↳ **L'atomiseur ultrasonique** : Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur

ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

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

↳ **L'atomisation électrostatique** : Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un système autre pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

↳ **L'injection pulsée** : Ce système génère le spray par un dispositif électro-mécanique. Le procédé est réalisé sous haute ou très haute pression. Un circuit électronique contrôle l'ouverture d'électrovannes laissant passer le liquide à atomiser. Le liquide est ensuite mélangé à un gaz. Le contrôle des paramètres d'un tel dispositif se fait en contrôlant précisément les débits massiques de liquides et de gaz utilisés. Le diamètre des gouttes est faible, autour de 10  $\mu\text{m}$ . De tels systèmes sont employés dans les injecteurs automobiles.

## 2. *Transport de l'aérosol* :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. Quand les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat [20]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes qui sont vaporisées se transforment en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat. Les gaz porteurs assurent ce rôle. Ils sont utilisés pour assister la génération du spray et le transport de celui-ci dans la zone de réaction. L'argon et l'azote sont les gaz inertes utilisés les plus communs, tandis que de l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. Des gaz réactifs tels que  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  peuvent être introduits lors du dépôt pour favoriser la croissance des couches.

## 3. *Décomposition du précurseur* :

Plusieurs processus se produisent quand une gouttelette frappe la surface du substrat. Viguie et Spitz ont proposé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la

température du substrat [21]. A basse température, le solvant s'évapore et la gouttelette projetée directement sur le substrat chaud s'éclabousse et se décompose pour donner la couche de produit. Quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Pour des températures élevées le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat.

La gouttelette réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Avec l'augmentation de la température, le solvant s'évapore aussi avant que la gouttelette atteigne le substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le matériau en se décomposant et suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion. Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition a lieu en phase vapeur, donnant naissance d'une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

### II.2.3. Mécanisme de croissance des couches minces

Le mécanisme de formation des couches minces est généralement proche de celui de la croissance des matériaux. La décomposition pyrolytique de la solution, au niveau de la surface de substrat chaud, permet la réaction des éléments désirés, pour former la couche, et l'évaporation des gaz volatils. Les espèces (atomes, molécules ou ions) issues de la réaction se déposent sur la surface et perdent leurs capacités de déplacement qui résultent leur adsorption sur la surface du substrat. Au départ, elles ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont être diffusées et piégées sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des amas (clusters). Ces "clusters" appelés également nuclei. Plus tard, ces clusters s'associent entre eux pour créer des îlots qui se condensent les uns aux autres en recouvrant toute la surface, c'est la phase de la croissance du film mince appelée nucléation. Les îlots s'accroissent en taille et non en nombre, ils finissent par se toucher, c'est la coalescence qui continue à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'elle atteigne une densité de nucléation dite saturation.

Après l'étape de coalescence, la croissance représente la dernière étape où les îlots commencent à se regrouper. 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 est formé en remplissant les canaux et les trous [20]. Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant: Croissance bidimensionnelle (2D) (Frank-van der Merwe), Croissance tri-dimensionnelle (3D) (Volmer-Weber) et Croissance de Stranski-Krastanov (voir La [Figure II.7](#))

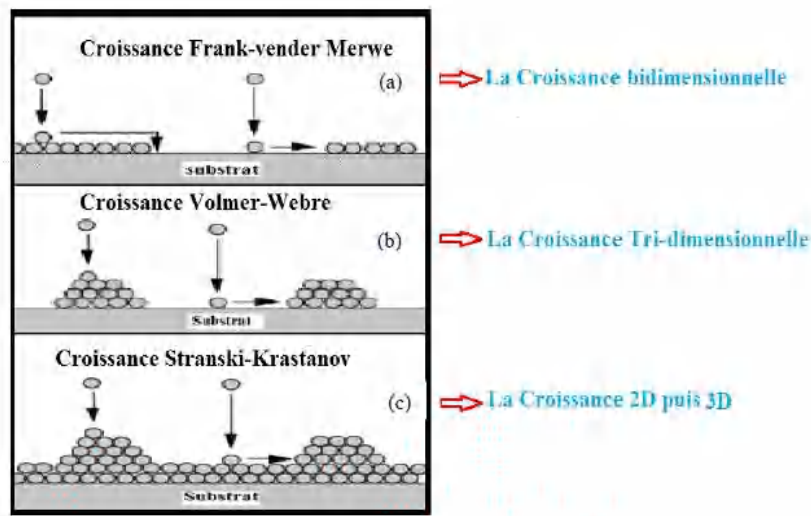


Figure II.7 : Modes de croissance de la couche mince [22].

### II.2.3. Paramètres du dépôt

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray dépendent de plusieurs paramètres tels que, la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance atomiseur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du système d'entraînement, etc.

↳ **Précurseurs** : Le choix des précurseurs doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stables à basse température, ne doivent pas être oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau et doivent être solubles dans l'eau distillée. Ils doivent avoir une température de décomposition  $\leq 500^\circ\text{C}$

↳ **Solvant** : Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

↳ **Température** : La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Son contrôle est donc fondamental.

Dans le troisième chapitre, nous allons décrire en détails les conditions de préparations de nos échantillons préparés par la technique spray.

Le [Tableau II.1](#) regroupe les conditions de dépôt par la technique spray de quelques films minces d'oxyde d'étain.

Films minces	Solution de Précurseurs	Temp de substrat (°C)	Vitesse de spray (ml/min <sup>-1</sup> )	Type de substrat
SnO <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )SnO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (TBTA) ; éthanol	340-480	30	Verre de Corning
SnO <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) Sn (TBT) ; éthanol	340-480	30	Verre de Corning
SnO <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) Sn(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) (DBTDA) ; éthanol	340-480	30	Verre de Corning
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; SnCl <sub>4</sub> ; éthanol	250-400	3.3-80	Verre
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; SnCl <sub>4</sub> ; HCl ; éthanol ; l'eau distillé	250-350	-	Verre
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; SnCl <sub>4</sub> ; l'eau distillé	450	-	SiO <sub>2</sub> GaAs monocristal
SnO <sub>2</sub>	(SnCl <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O) ; éthanol	400	-	Verre
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> F ; éthanol	300	15	Verre
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; HF ; méthanol	350-500	5	Verre
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> F ; méthanol	500	-	Verre de pyrex
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; HCl ; méthanol	300-400	6	Verre, verre de Corning
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> F ; éthanol	300-480	1	Si ; verre de borosilicate
F : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; SnF <sub>2</sub> ; l'eau distillé	300-500	-	Verre
Sb : SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> ; SbCl <sub>3</sub> ; alcool	420	-	Verre

**Tableau II.1** : Condition de dépôt par la technique spray de quelques films minces d'oxyde d'étain [23].

### II.3. Technique de caractérisation

La caractérisation physiques des couches minces SnO<sub>2</sub> est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier le spectrophotomètre, La spectroscopie Raman, UV-visible, mesure Hall et la méthode à deux points. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

### II.3.1. Diffraction de rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique qualitative et quantitative d'échantillons cristallins qui permet de déterminer : l'arrangement atomique, les distances interatomiques, les paramètres de maille, les orientations cristallographiques et la taille moyenne des cristallites des couches minces analysés. Elle est basée sur les interactions élastiques entre les atomes de la structure cristallines et les photons monochromatiques incidents (Figure II.8), lorsque le faisceau des rayons monochromatique frappe l'échantillon, il y aura une diffraction par les atomes du réseau.

La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (II.3) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde  $\lambda$  cette condition répond à :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

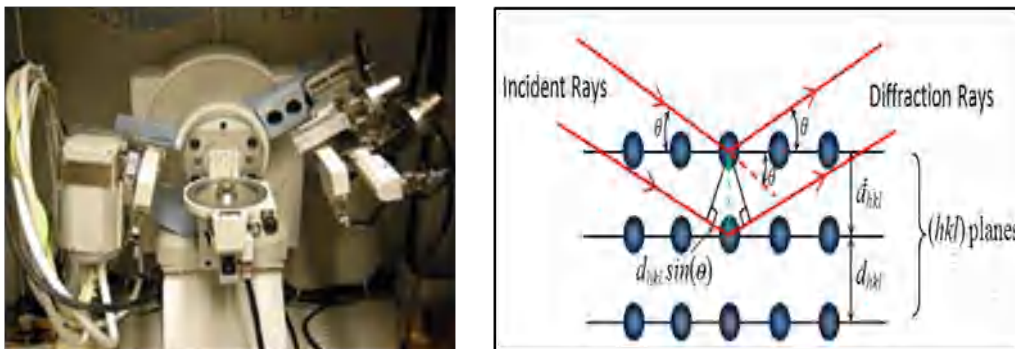
$n$  : un entier qui représente l'ordre de diffraction ;

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire entre deux plans définis par les indices de Miller  $h, k, l$

$\theta$  : l'angle que fait le faisceau incident de rayons X avec les plans  $(hkl)$  (Figure II. 8) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident;

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre (*Philips X'PERT MPD*). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ .



**Figure II.8 :** Schéma d'un diffractomètre de rayons X et de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires

Après les mesures, nous obtenons un diagramme (ou spectre de diffraction) contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant la nature et les propriétés structurales et microstructurales du matériau. Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

#### ↳ **Identification des phases**

L'identification de la nature des composés cristallins déposés en comparant nos spectres de diffraction RX (positions et intensité des raies diffractées ou les distances réticulaires mesurées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans les fiches ASTM ou JCPDS tel la fiche ASTM 41-1445 (Figure II.9) qui représente les résultats du spectre DRX du  $\text{SnO}_2$  (cassitérite). Cette fiche nous sert comme référence de base pour l'identification de nos pics de diffraction (orientations préférentielles) par comparaison des

coefficients de texture  $T_C$  (hkl) des différents pics du spectre, les quels nous permettent d'acquérir les paramètres du réseau cristallin.

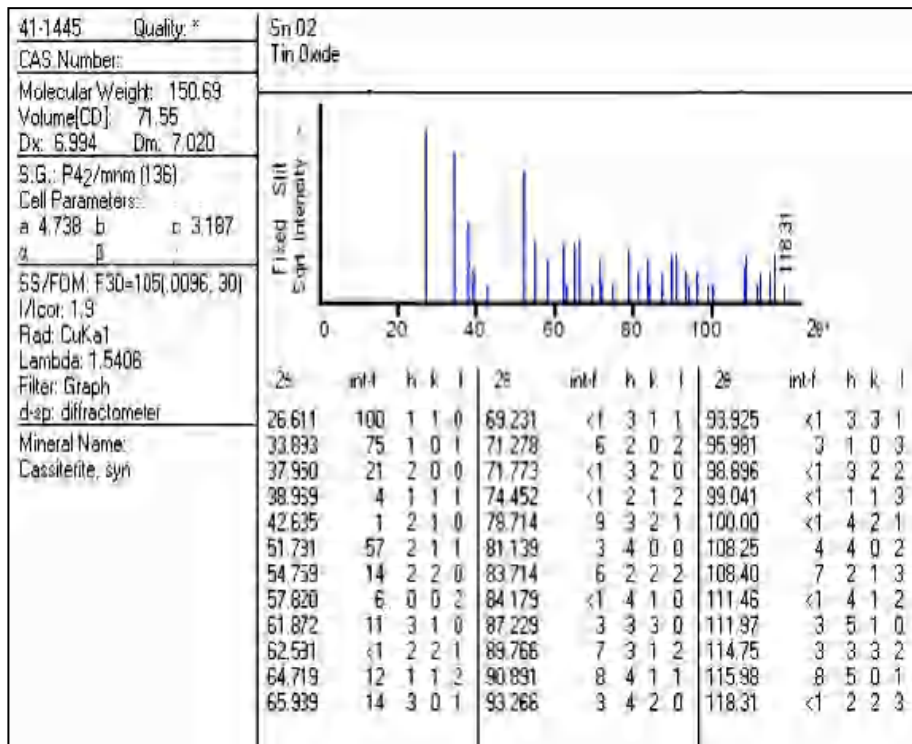


Figure II.9 : Fiche ASTM du dioxyde d'étain.

### ↳ Orientations préférentielles

Le spectre de diffraction permet de déterminer s'il existe une ou plusieurs orientation(s) de croissance privilégiée(s) mais ne fournit pas d'informations sur l'orientation des grains dans la couche. L'étude est faite par comparaison des coefficients de texture  $T_C$  (hkl) des différents pics du spectre. Le  $T_C$  est calculé par la relation suivante [24]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_0(hkl)}{(1/N) \sum I_{hkl}/I_0(hkl)} \quad (\text{II.4})$$

Où (hkl) sont les indices de Miller des plans de diffraction,  $I_0$  correspond à l'intensité standard du plan (hkl) pris à partir de la base des données de la fiche JCPDS correspondant au système étudié,  $I$  est l'intensité des pics mesurée à partir du spectre de diffraction X et N est le nombre de plans ayant diffractés.

Selon les valeurs de TC, on peut déterminer l'orientation préférentielle de la couche [20]:

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



suivant le plan (hkl).

### ↳ Paramètre de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. On peut les déterminer à partir des indices de Miller (hkl). Le calcul des paramètres de maille (a et c) du SnO<sub>2</sub> tétragonale se fait en utilisant la relation suivante:

$$\frac{1}{d(hkl)^2} = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{et} \quad 2d(hkl)\sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.5})$$

### ↳ Taille des cristallites et micro contraintes résiduelles

La taille des grains peut être déterminée par la formule de Scherrer (II.6) ou celui de Hall-Williamson (II.7) [25] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta(\cos\theta)} \quad (\text{II.6})$$

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) (voire Figure II.10),  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $D$  est la taille de cristallites.

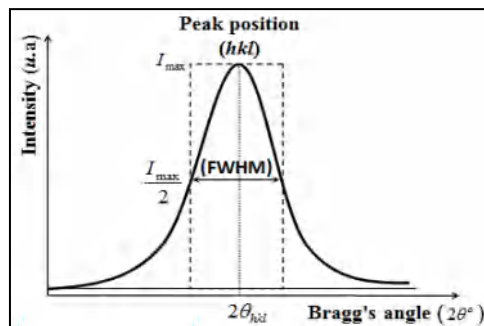


Figure II.10 : La largeur à mi-hauteur d'un pic choisit arbitrairement

D'après la relation (II.7), la taille des cristallites  $D$  est estimée par l'ajustement des moindres carrées de  $\beta \frac{\cos\theta}{\lambda}$  vs  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  des différents pics et la pente de la courbe affine est égale au taux de distorsion  $\varepsilon$ .

Il peut prendre trois types de valeurs : positif, nul et négatif.

- $\varepsilon > 0$  : le film soumis à des contraintes de dilatation.
- $\varepsilon = 0$  : absence complète de contrainte.
- $\varepsilon < 0$  : le film est soumis à des contraintes de compression.

La contrainte  $\varepsilon$  peut se définir aussi à partir de la différence entre la valeur du paramètre de maille naturel (massif) et la valeur mesurée par la diffraction des rayons X nous donne la contrainte  $\varepsilon$  [26] :

$$\varepsilon(a) = \frac{a_{\text{mesuré}} - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} \quad (\text{II.8})$$

### ↳ *La densité de dislocation*

La densité de dislocation est donnée par la relation (II.9). [25] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.9})$$

Pour calculer le nombre de grains par unité de surface on utilise la relation suivante [25] :

$$N = d/D^3 \quad (\text{II.10})$$

Avec  $d$  est l'épaisseur du film et  $D$  la taille des cristallites.

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

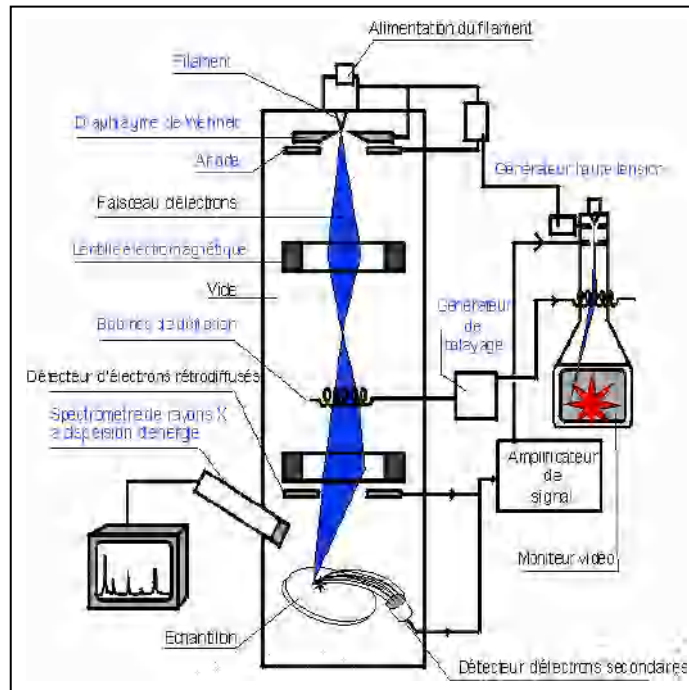
L'observation de la surface des films se fait par le microscope électronique à balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* en déplaçant ou en balayant cette surface avec un faisceau électronique.

Un canon à électrons constitue d'un filament produit ce faisceau d'électrons ; Des que les électrons sont arrachés au filament, une tension suffisante augmente leur vitesse. Grâce à un système de lentilles, le faisceau sera focalisé sur l'échantillon qui doit réémettre divers rayonnements. Les électrons secondaires seront récupérés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur qui nous renseigne sur la topologie de l'échantillon (Figure II.11).

L'ensemble des données collectées est exploité par un logiciel de visualisation d'image. Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains ainsi qu'à déterminer la composition des phases.

Comme l'indique la Figure II.11, le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à dispersion en énergie (E.D.S) où on peut tirer une analyse qualitative et quantitative en obtenant la concentration des éléments présents dans le dépôt et déterminer la composition chimique des échantillons.

Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrés. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leurs bombardements par un faisceau d'électron.



**Figure II.11** : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.

Les valeurs de la taille des cristallites obtenue par la diffraction RX peut être différentes de celles obtenues à partir des images au MEB. Ceci peut être expliqué par le regroupement de cristallites pour former des particules. En effet, à partir de la mesure de DRX, la taille des cristallites est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente. A l'inverse, les images obtenues par MEB, permettent de visualiser plutôt les regroupements de cristallites et seule la distance entre les joints des particules peut être obtenue [27]. Une autre explication possible est que la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure perpendiculaire alors que la taille des particules obtenue par MEB ou AFM reflète une mesure longitudinale [28].

### II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Perkin –Elmer 2000. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

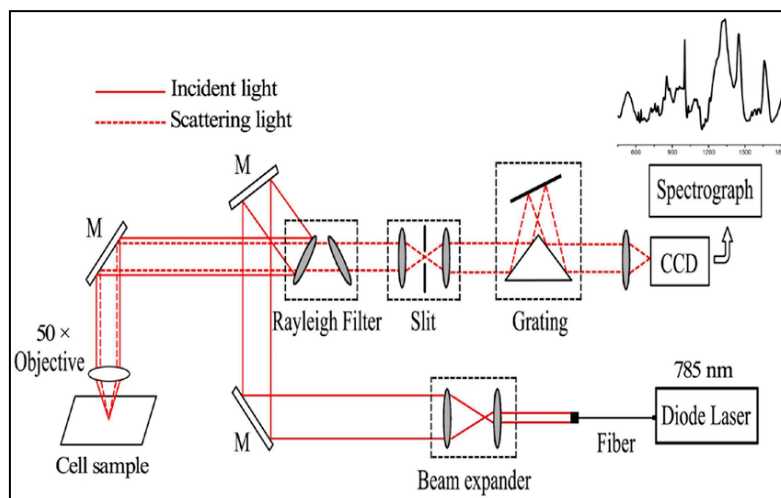
Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

### II.3.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Son principe est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu, est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que : une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh et une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle dernière est déterminée comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents (en ordre de grandeur).

Ici, l'appareillage présenté pour les mesures Raman est le spectromètre Renishaw à température ambiante équipé d'une source laser des ions Ar<sup>+</sup> fournissant la radiation 514.5 nm, qui fut utilisé dans le cadre de ce travail. Les éléments de base formant ce système sont représentés sur la [Figure II.12](#) et expliqués par la suite.



**Figure II.12 :** Représentation schématique d'un spectromètre Renishaw

### II.3.5. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des couches minces de dioxyde d'étain sont importantes du fait de l'intégration du SnO<sub>2</sub> dans les cellules solaires surtout comme électrode transparente. La transmission de nos couches minces a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible-Shimadzu UV-3101PC spectrophotomètre à double faisceau pouvant travailler selon deux types de configuration : en mode transmission ou réflexion. Il est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur ([Figure II.13](#)).

Le principe de mesure dans le spectrophotomètre UV-visible double faisceaux consiste en deux étapes principales:

- placer un substrat de référence sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- placer l'échantillon sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces.

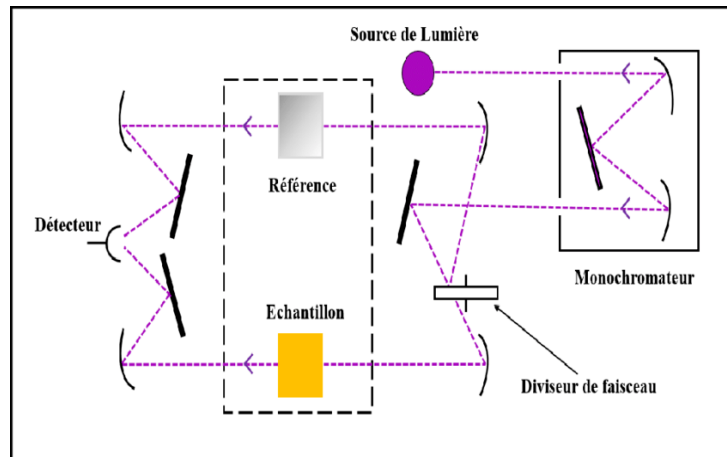


Figure II.13 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre à

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm), à partir de ces spectres de transmittance on peut déterminer :

Épaisseur de la couche (d)	Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	Indice de réfraction (n)	Énergie d'Urbach ( $E_{00}$ )	Largeur de band interdite ( $E_g$ )
-------------------------------	--	-----------------------------	----------------------------------	--

L'épaisseur de la couche mince (d) est calculé à partir du logiciel optique « Hebal optics ». Le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau est calculé à partir du spectre de transmission d'une couche en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer souvent appelée tout simplement la loi de Beer-Lambert [20]:

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

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.12})$$

Pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ),  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation de Tauc [29]:

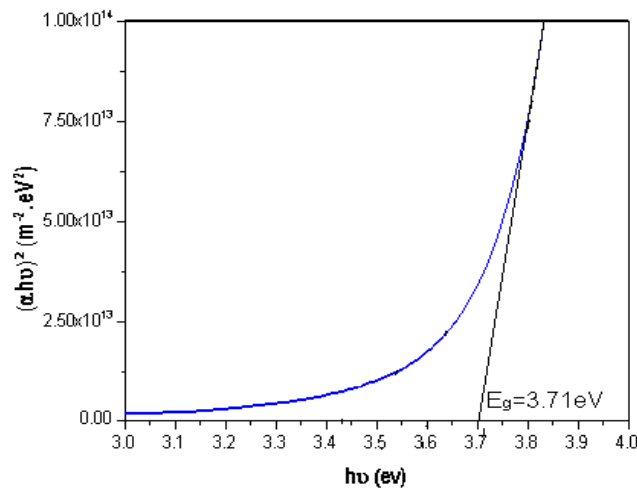
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.13})$$

A : paramètre dépendant de la nature du matériau.

$E_g$  : gap optique en eV

$h\nu$  : l'énergie d'un photon en eV égale à  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient alors la valeur de  $E_g$  (Figure II.14)

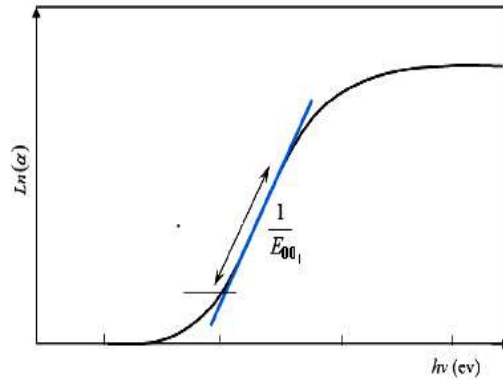


**Figure II.14 :** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2 : \text{Gd}$  élaboré par spray pyrolyse à  $480^\circ$  :

Lors du dopage du  $\text{SnO}_2$ , le gap optique est directement affecté, induisant la possibilité de disparition des frontières de la bande de valence ( $E_v$ ) et de conduction ( $E_c$ ). Ceci engendre la formation d'états localisés en queue de bande aux frontières de la bande interdite limitée par la bande de valence et la bande de conduction. Cet écart exprime le désordre dans un matériau connu sous le nom d'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ), elle est calculée d'après la loi d'Urbach [30] :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (h\nu/E_{00}) \quad (\text{II.14})$$

$E_{00}$  présente l'inverse de la pente de la courbe linéaire ( $\ln \alpha$ ) en fonction de ( $h\nu$ )

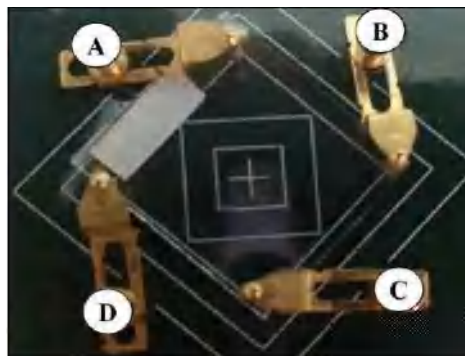


**Figure II.15 :** Détermination de l'énergie d'Urbach en traçant  $(\ln\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$

### II.3.6. Mesures d'effet Hall

Pour déterminer les propriétés électriques des couches minces déposées telles que la résistivité  $\rho$ , la mobilité  $\mu$ , la conductivité ( $\sigma$ ) et la concentration volumique des porteurs de charges  $n_V$ , un bâti de mesure effet Hall ECOPIA HMS-3000 basé sur la méthode de Van Der Pauw [31,32] a été utilisé. Le principe physique sur lequel repose cette méthode est de faire passer un courant entre 2 contacts et de mesurer la tension entre les 2 autres contacts. Les échantillons élaborés lors de ce travail ont été placés sur des portes échantillons munis de 4 contacts d'or sous forme de pointe, qui sont posés d'une façon symétrique dans les coins de la surface de l'échantillon de forme carré (Figure II.16).

Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique  $\vec{B}$  appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et  $\vec{B}$ . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité  $n_V$ . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall ( $V_H$ ) qu'on mesure entre deux contacts. Pour des contacts difficiles entre l'échantillon et les pointes métalliques une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le conta



**Figure II.16 :** Configuration d'une mesure Van der Pauw et Effet Hall

### II.3.7. Technique de deux points

La technique de deux points a été utilisée pour la caractérisation électrique des couches minces déposées par voie sol-gel. Elle nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

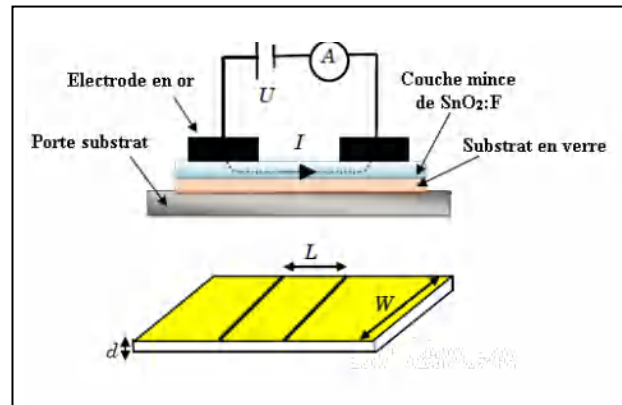


Figure II.17 : Principe de mesure électrique par la technique des deux points.

Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes (Figure II.17).

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est:

$$V = R \cdot I \quad (\text{II.15})$$

Où :

$I$  : est le courant qui passe entre les points.

$R$  : est la résistance de la couche.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension  $I(V)$ . En variant la tension de polarisation de 0-40 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. La pente de la courbe linéaire  $I(V)$  présente la résistance  $R$  ( $\Omega$ ) de la couche. La résistivité électrique  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\rho = R * \left( \frac{d * W}{L} \right) \quad (\text{II.16})$$

Où :

$R$  est la résistance électrique de la couche,  $L=0.2$  cm est la distance inter-électrodes,  $d$  est l'épaisseur, et  $W=1$  cm la section de la couche conductrice.

La résistance carré  $R_{\square}$  ( $\Omega / \square$ ) appelée aussi  $R_{sh}$  est donnée par la relation suivante :



$$R_{sh} = \left(\frac{\rho}{d}\right) \quad (\text{II.17})$$

La conductivité électrique  $\sigma$  est l'inverse de la résistivité électrique elle est donnée par la relation:

$$\sigma = \left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (\text{II.18})$$

## Conclusion

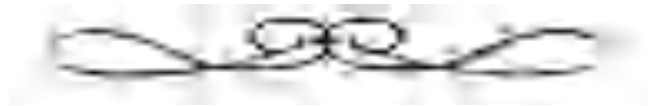
Dans ce deuxième chapitre, nous avons décrit les méthodes utilisées pour la synthèse de nos films. Nous avons ensuite présenté une description des diverses techniques utilisées pour la caractérisation cristallographique, morphologique, optique et électrique des différentes couches minces réalisées.

Les techniques détaillées dans ce chapitre seront nécessaires pour élaborer et caractériser nos couches minces. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude et l'interprétation des résultats obtenus.

## Références du chapitre II

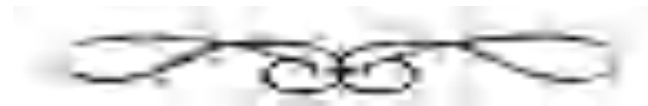
- [1] J. J. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci.* 19 (1844) 398
- [2] L.C. Klein, *Noyes Publication*, New Jersey.
- [3] M. Lahcini, « *Nouvelles voies d'accès aux trialoxyorganoétains fonctionels* », Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1. (2003).
- [4] B. E. Yoldas and J. Non, *Cryst. Solids* 63 (1984) 145.
- [5] M. Carpineti and M. Giglio, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3828.
- [6] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *J. of Non- Crystalline Solids* 100 (1988) 65.
- [7] D.Gallagher and T.A. Ring, *chimia*, 43 (1989) 298.
- [8] E. J. A. Pope and J. D. Machenzie, *J. of Non- Crystalline Solids* 87 (1986) 185.
- [9] M. Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard. (2003).
- [10] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys* 49 (1978) 3993
- [11] M. Langlet, D.Walz, P. Marage and J.C. Joubert, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 218,.
- [12] A.C. Pierre, *Editions Septima*, Paris (1992).
- [13] V. J. Barczak and R. H. Insley, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45 (1962) 144
- [14] L.C. Klein, *Noyes Publication*, New Jersey.
- [15] I. M. Thomas, « Optical coating fabrication, In L. C. Klein, editor. Sol-gel optic: Processing and applications ». *Kluwer Academic Publishers*, New York, 141(1994)
- [16] L. E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121 (1988) 717
- [17] C. J. Brinker and A. J. Hurdet, *J. Non-Cryst. Solids*, 424 (1992)147-148.
- [18] J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science Academic Press*, (1990).
- [19] J. Garnier. Thèse de doctorat. « *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray pyrolyse CVD assisté par radiation infrarouge pour application photovoltaïques* ». Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France (2009)
- [20] C. Nassiri, Thèse de Doctorat, « *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) dopé (Fe, Antimoine, Fluor)* », université Rabat-Maroc (2017).
- [21] W. Siefert, *Thin Solid Films*, 267 (1984) 120.
- [22] K. H. Hidalgo, « *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde* » Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [23] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39 (2001) 235.
- [24] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V.Moholkar, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, *Solid State Sci.*, 10 (2008) 585.
- [25] G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Mater.* 1 (1953) 22.
- [26] C. Nacereddine, A. Layadi, A. Guittoum, S.-M. Chérif, T. Chauveau, D. Billet, J. Ben Youssef, A. Bourzami, M. -H. Bourahli, *Mater. Sci. Eng. B* (2006), doi: 10.1016/j.mseb.2006.09.021.
- [27] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, R. Roy, S. K. Sen and S. Sen, *Materials Chemistry and Physics*, 74 (2002) 83.
- [28] B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao, F. H. Su, G. H. Li; X. G. Wu, J. Wu, R. Wu and J. Liu. *Vacuum*, 82 (2008) 495.

- [29] J. Tauc, « The optical properties of solids », *New York: Academic Press* (1966).
- [30] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 1324.
- [31] J. D. Ingle and S. E. Crouch, « Spectrochemical Analysis, Prentice Hall », *New Jersey*, (1988).
- [32] P. Mille, *Optical Engineering*, 15 (1976) 451.



## *Chapitre III*

*Elaboration et caractérisations des couches minces  
( $\text{SnO}_2$ ) et ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) par voie Sol-Gel*



---

## Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces ( $\text{SnO}_2$ ) et ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) par voie Sol-Gel

---

### Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos couches minces de ( $\text{SnO}_2$ ) et ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) par voie sol-gel, commençant par la préparation des solutions précurseurs, le nettoyage des substrats en verre, le dépôt des films par la méthode dip-coating ensuite la densification du matériau par traitements thermiques. La caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique des structures élaborées, afin de discuter les résultats obtenus de l'effet de différents paramètres tel : le nombre de dip, la température de recuit et plus particulièrement l'effet de dopant choisi « Fluor ».

### III.1. Procédure d'élaboration

La [Figure III.1](#) ce dessous représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde d'étain non dopé et dopé fluor par le procédé sol-gel tel que développé pour ce travail. Cette méthode comprend trois étapes:

- Préparation de substrats,
- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide : le Sol,
- Tirage sur le substrat, puis recuits pour aboutir au matériau densifié.

#### III.1.1. Préparation de substrats.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans une salle propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre, ils sont découpés par un stylo à pointe en diamant et sont nettoyés en suivant les consignes qui se déclinent comme suit :

1. Vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni défaut de planéité ;
2. Laver ces substrats avec de l'eau distillée pendant cinq minutes ;
3. Passage au bac à ultrasons pendant 5 minutes à  $70^\circ\text{C}$  dans un bêcher rempli de l'acétone puis les rincer une seconde fois avec de l'eau distillée ;
4. Plonger les substrats dans l'éthanol durant cinq minutes ;
5. Rincer avec de l'eau distillée et les séchés à l'aide d'un séchoir pendant un bon moment ;
6. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

### III.1.2. Préparation des solutions

#### III.1.2.1. préparation de la solution SnO<sub>2</sub> non dopé.

Pour préparer la solution SnO<sub>2</sub> non dopée, 0.903g du chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (M=225.7g/mol) sous forme de poudre a été dissous en premier temps dans 15ml de l'acide acétique (HCl) « catalyseur », ce mélange a été remué et chauffé à 60°C pendant 10mn en vas clos. Ensuite, 35ml de l'éthanol absolu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) « solvant » a été ajoutée avec trois gouttes de triéthylamine (TEA). Le mélange réactionnel a été chauffé à 60°C et remué pendant 2h.

#### III.1.2.2. préparation de la solution SnO<sub>2</sub> dopé Fluor.

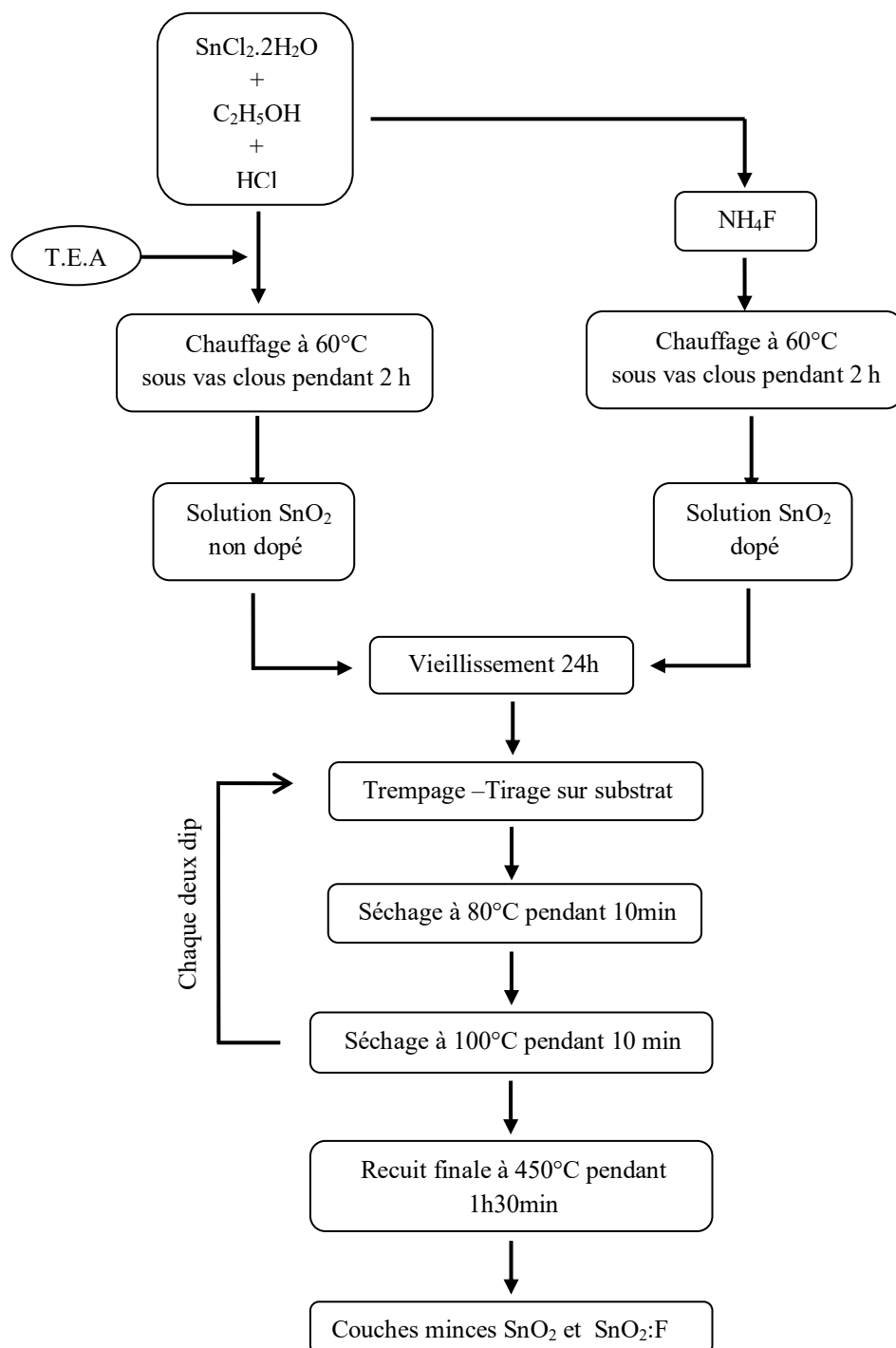
On mélange avec un agitateur pendant 2h une solution SnO<sub>2</sub> préparée comme il est expliqué ci-dessus avec une masse « m » de fluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>F) en chauffant à 60°C, cette masse est calculée de façon à obtenir le taux de dopage voulu comme il est présenté ci-dessous :

Le [Tableau III.1](#) suivant présente les quantités de chlorure d'étain et du fluorure d'ammonium pour différent dopages

Dopage (%)	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	NH <sub>4</sub> F (g)
non dopé	0.903	00
10	0.903	0.1
40	0.903	0.617
50	0.903	0.925

**Tableau III.1** : Quantités de chlorure d'étain et du fluorure d'ammonium pour différent dopages

Les principales étapes d'élaboration sont illustrées sur la [Figure III.1](#) suivante

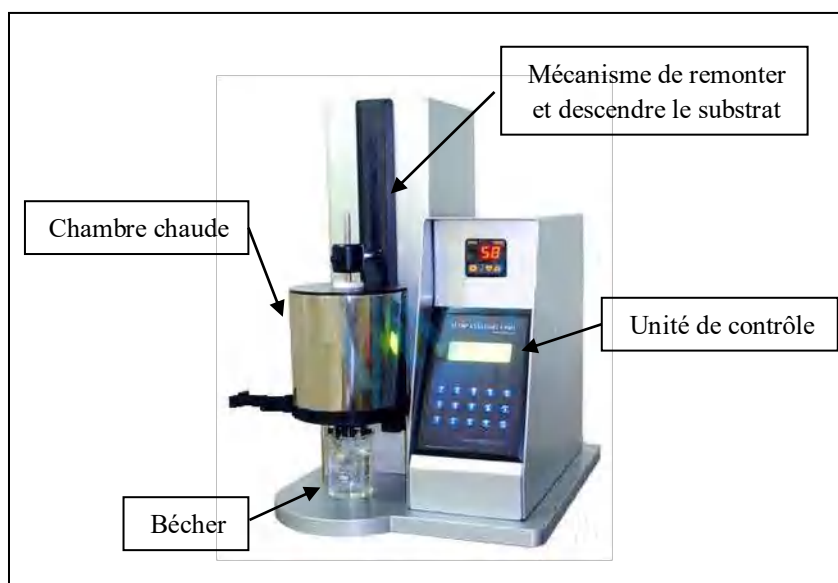


**Figure III.1** : Protocole d'élaboration des couches minces  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{F}$

Au cours de la préparation des solutions, différents processus qui peuvent avoir lieu comme l'évaporation, la formation d'autres composants et la précipitation du dopant ; le degré et le timing d'incorporation de ce dernier dans la matrice d'oxyde restent indéterminés. Dans ce procédé, le contrôle de certains paramètres est imprécis et on doit les garder constant aussi loin que possible tels le pH des solutions, le contact du substrat avec l'air, le temps et la température de recuit, les pressions et le séchage.

### III.1.3. Procédé de tirage

Le dépôt de nos couches minces a été effectué à l'aide du dispositif trempage – tirage représenté sur la Figure III.2. L'échantillon est maintenu par une pince et est soigneusement disposé au dessus de la solution contenue dans un bécher. On descend l'échantillon, à une vitesse constante (80mm/min) et bien choisie grâce à un réglage approprié; une fois le substrat immergé, on le laisse dans la solution quelques secondes (15s) pour se stabiliser avec la surface du liquide et on le retire avec la même vitesse. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. Le substrat est maintenu immobile hors de la solution et dans la chambre chauffante (80°C) pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.



**Figure III.2 :** Représentation du dispositif de trempage-tirage avec chambre chaude

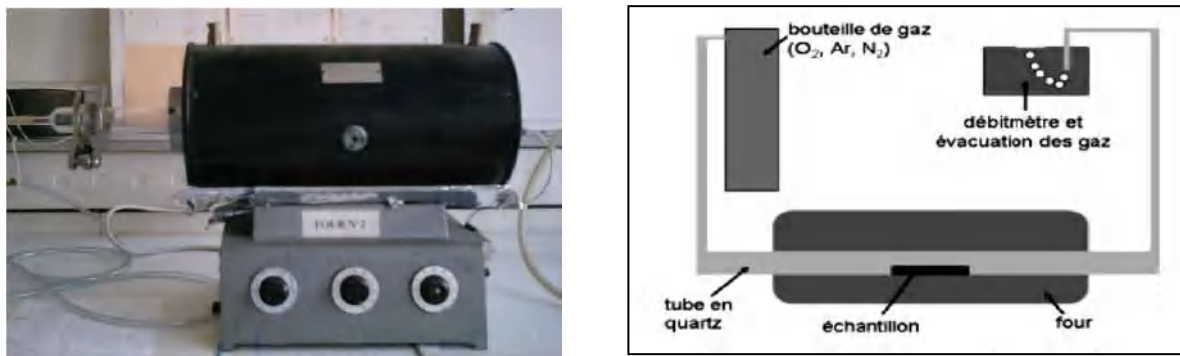
Le processus de tirage est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant l'influence de l'atmosphère sur la phase liquide par la température et le taux d'humidité. Pour limiter cet effet, la distance substrat –solution doit être le moins possible et le travail se réalise dans une salle propre et l'humidité relative optimale se situe entre 30 % et 50 %.



### III.1.4. Le séchage et le recuit.

Chaque deux dip et pour éviter la création de craquelures dans la couche, les échantillons sont préalablement séchés à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes en utilisant la chambre chaude du dispositif. Ensuite soumis à un autre séchage à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10min après deux tirage et la densification finale des films est obtenue après un recuit à trois températures différentes  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  pendant 1h30 min pour étudier son effet, le recuit est fait dans un four tubulaire à résistances dans lequel on peut injecter un flux constant d'oxygène sec. Ce type de four est constitué d'un cylindre comprenant la partie chauffante, à l'intérieur duquel passe un tube en quartz contenant l'échantillon. Ils sont très bien adaptés pour les recuits sous oxygène ou sous un autre gaz, comme le montre la [Figure III-3](#).

Dans cette étude nous nous sommes limités à un nombre de : 3, 5, 10 et 15 couches pour déduire l'effet du nombre de couches sur les propriétés cristallographiques, optiques et électriques des films minces élaborés qui est présenté dans la partie suivante du chapitre.



**Figure III.3** : Schéma de l'installation utilisée pour le recuit des échantillons au four tubulaire

## III.2. Résultats obtenus et discussion

Après l'élaboration des couches minces ( $\text{SnO}_2$ ) par voie sol-gel, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur les propriétés physiques et structurale de ces couches minces tels : nombre de couches déposées, le taux de dopage du Fluor et la température de recuit.

### III.2.1. Effet du nombre de couches:

#### III.2.1.1. Observations macroscopiques.

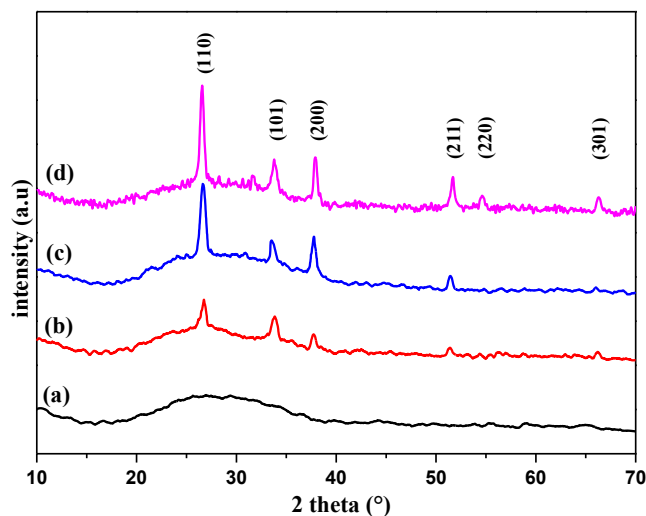
L'observation macroscopique nous a permis de voir qualitativement certaines propriétés optiques des couches minces obtenues à savoir : la transmission dans le visible et les épaisseurs des couches. On note qu'à l'œil nu on peut voir clairement que la couleur des films minces obtenus change en relation du nombre de couches : au début elle est transparente lorsque le nombre de couche est 3, cette transparence diminue légèrement et devient bleuâtre avec l'augmentation du nombre de couche laissant place à une réflexion plus importante.

Des nuances de bleu varient à l'extrémité inférieure de la couche, il s'agit d'une non uniformité de l'épaisseur sur le bas du substrat. Si la couche réfléchit une certaine proportion de la couleur, c'est qu'elle transmet en totalité la couleur rouge et verte.

### III.2.1.2. Analyse par diffraction des Rayons X (DRX).

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (*Philips X'PERT MPD*). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ . L'appareil à rayons X fonctionne à 25 kV tandis que l'intervalle de balayage ( $2\theta$ ) était entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  pour les spectres présentés dans ce chapitre.

Sur la [Figure III.4](#), nous avons présenté les spectres DRX des couches minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé ayant 3, 5, 10 et 15 couches avec un séchage à  $80^\circ\text{C}$  (10min) après à  $100^\circ\text{C}$  (10min) entre chaque deux trempages- tirages et un recuit finale à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1h30min.



**Figure III.4** : Spectres de diffraction de rayons X des films de  $\text{SnO}_2$  obtenus par superposition d'un nombre de couches : (a) 3, (b) 5, (c) 10, (d) 15 couches

D'après une confrontation des données au références du fichier (ASTM 41-1445) (voire [Figure II.8](#)), toutes les couches minces présentent généralement une structure tétragonal de type rutile. La [Figure III.4.a](#) représente une structure amorphe après 3 tirages. Ceci est assez raisonnable, en raison de l'apparition des pores dans les couches pendant les premières étapes du procédé qui est issu à l'évaporation du solvant et la faible dissolution des précurseurs [1-2]. L'augmentation du nombre de tirage à 5 et 10 conduit à l'apparition de quelques pics caractérisant la structure rutile de  $\text{SnO}_2$  mais en faible intensité. Par contre, pour un nombre de tirage égale à 15 ([Figure III.4.d](#)), plusieurs pics de diffraction sont enregistrés: (110) «  $2\theta = 26.65^\circ$  », (101) «  $2\theta = 33.78^\circ$  », (200) «  $2\theta = 37.91^\circ$  », (211) «  $2\theta = 51.66^\circ$  », (220) «  $2\theta = 54.63^\circ$  » et (301) «  $2\theta = 66.3^\circ$  », ça veut dire que la structure est polycristallines. On peut conclure alors que l'augmentation du nombre de tirage (tirage successif) remplis les pores et améliore la nucléation cristalline des grains. Dans la littérature, le même effet du nombre de tirage sur les propriétés cristallographique a été trouvé par Abdoljavad et al. [3]. On peut observer aussi la présence d'une bosse située entre  $2\theta = [17^\circ - 37^\circ]$  caractérisant la structure amorphe du verre.

D'après les diffractogrammes obtenue, il est clair que les couches minces  $\text{SnO}_2$  élaborés présentent une croissance préférentielle suivant les plans cristallographiques (110), cette orientation signifie que la croissance du  $\text{SnO}_2$  correspond en fait principalement à un empilement des mailles dans la direction [110]. L'intensité de cette orientation augmente avec le nombre de tirage, ce qui confirme l'amélioration de la qualité cristalline des couches  $\text{SnO}_2$ .

D'autre part, les paramètres structuraux tels que : la taille des grains ( $D$ ), le taux de distorsion (contraintes) ( $\epsilon$ ), les paramètres de maille ( $a=b, c$ ) et les coefficients de textures  $TC(hkl)$  peuvent être estimés en utilisant les équations données dans le chapitre II. Le procédé explicatif pour le calcul de ces paramètres structuraux pour un échantillon ayant 15 couches est présenté dans l'annexe A.

- La taille des grains ( $D$ ) et le taux de distorsion ( $\epsilon$ ) :

Pour déduire la taille des grains ( $D$ ) nous traçons la courbe W-H ( $\beta \frac{\cos\theta}{\lambda}$ ) en fonction de ( $\frac{4 \cdot \sin\theta}{\lambda}$ ), ou l'intercepte de la ligne droite obtenue présente ( $D$ ). La Figure III.5 présente les courbes W-H pour les différents nombres de tirage.

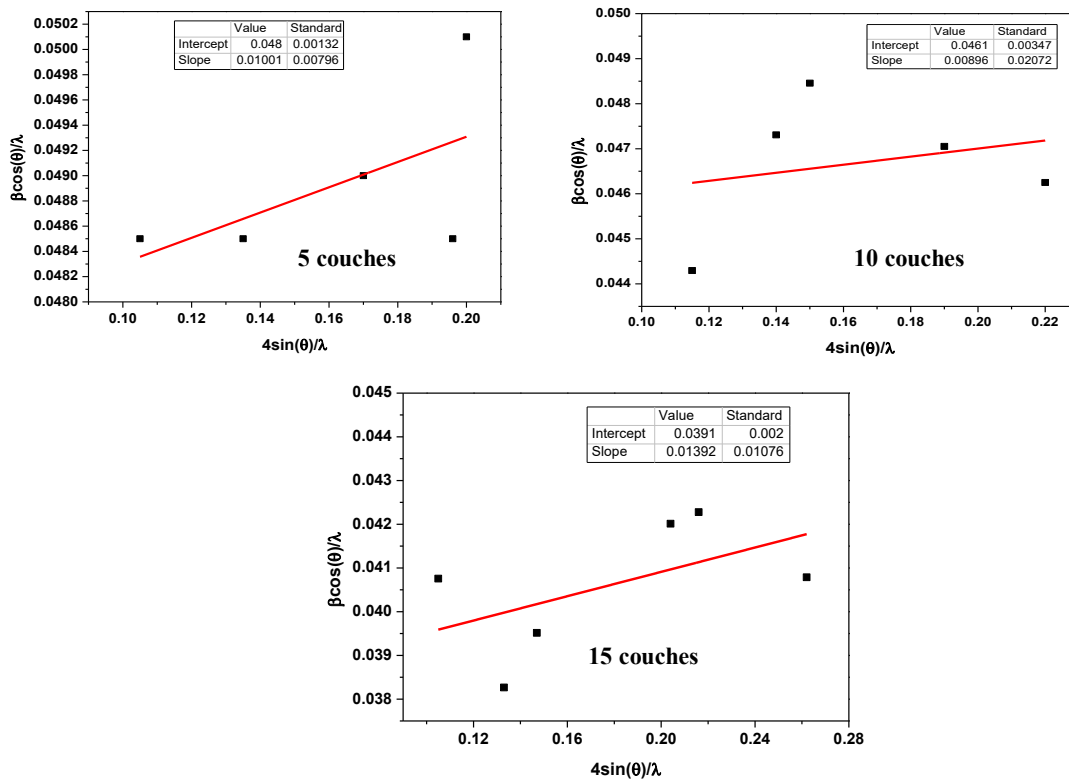


Figure III.5 : Les courbes W-H pour différents nombre de couches

- Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  :

Les valeurs des paramètres de maille ( $a$ ) et ( $c$ ) sont calculés d'après la relation (II.5). Les contraintes  $\epsilon(a)$  et  $\epsilon(c)$  sont définis comme suivants :

$$\epsilon(a) = \frac{a_{\text{mesuré}} - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} \quad , \quad \epsilon(c) = \frac{c_{\text{mesuré}} - c_{\text{massif}}}{c_{\text{massif}}}$$

- Les coefficients de textures  $TC(hkl)$ :

Pour connaître l'orientation favorisée on détermine le coefficient de textures  $TC(hkl)$ , ce coefficient a été calculé à partir des données de rayons X selon la formule (II.4).

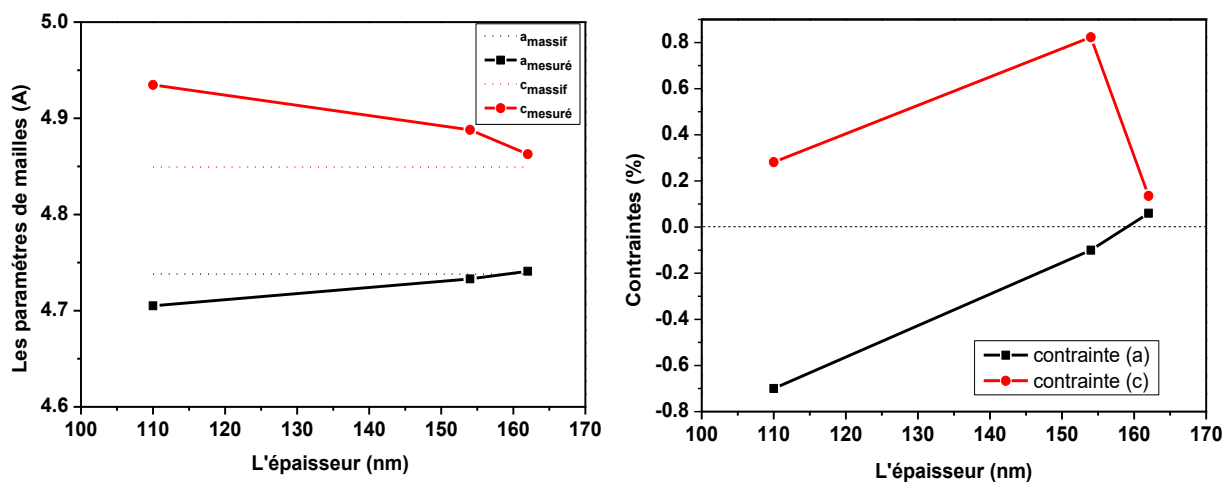
L'ensemble des paramètres structuraux calculés en fonction des différents nombres de couches son récapitulés dans le [Tableau III.2](#).

Nombre de couches	L'épaisseur d (nm)	La taille des grains D (nm)	Paramètres de maille				TC(hkl)		
			a(Å)	$\epsilon(a)$ (%)	c(Å)	$\epsilon(c)$ (%)	(110)	(101)	(200)
3	100	amorphe							
5	110	20.8	4.705	-0.7	3.251	0.2	0.23	0.28	0.74
10	154	21.7	4.733	-0.1	3.216	0.9	1.12	0.43	2.64
15	162	25.6	4.741	0.06	3.197	0.01	1.14	0.44	2.36

**Tableau III.2 :** Les paramètres structuraux des couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction du nombre de couches.

D'après le [Tableau III.3](#), les valeurs de la taille des grains des couches minces SnO<sub>2</sub> varient entre 20 et 26 nm et augmente avec l'épaisseur, on déduit qu'il y a une coalescence des grains qui augmente avec l'épaisseur.

Une déviation sur les paramètres de maille est bien remarquée ([Figure III.6](#)), qui nous laisse conclure que nos échantillons ont subits des contraintes extensives (dilatation) et compressives.



**Figure III.6 :** Variation de paramètres de mailles (a) et (c) et les contraintes en fonction de l'épaisseur

Le paramètre de maille (a) augmenté avec l'épaisseur, on constate que les valeurs de (a) sont inférieures à la valeur a<sub>massif</sub> ( $\epsilon(a) < 0$ ), excepté celle de l'échantillon dont l'épaisseur est maximale. Donc dans ce cas, il y a une relaxation des contraintes de compression avec

l'augmentation de l'épaisseur. La contrainte  $\varepsilon$  (a) augmente avec l'épaisseur. L'augmentation de la contrainte en fonction de l'épaisseur indique un accroissement du champ des contraintes de dilatation avec l'épaisseur. Par ailleurs, les valeurs obtenues du paramètre (c) sont supérieures au paramètre de maille  $c_{\text{massif}}$  ( $\varepsilon$  (c)>0). L'augmentation de la contrainte en fonction de l'épaisseur indique qu'il y a un accroissement du champ des  $\varepsilon$ (c), d'où des contraintes de dilatation.

### III.2.1.3. Propriétés optique.

Afin de comprendre l'effet du nombre de couches sur les propriétés optiques des films  $\text{SnO}_2$ , des études sont réalisées à l'aide de la mesure de la transmittance optique et l'ellipsométrie spectroscopique dans la région UV-visible. La Figure III.7 montre les spectres de transmission typiques enregistrés avec différents nombres de couches. Nous pouvons remarquer une bonne gamme de transmittance qui est entre 60-80% des films  $\text{SnO}_2$  déposés, aussi la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches (nombre de couche). Ce comportement est bien défini par l'équation de Beer-Lambert. La baisse de la transmission est probablement due à l'absorption des lacunes d'oxygène dont les niveaux de défauts sont situés légèrement en dessous de la bande de conduction.

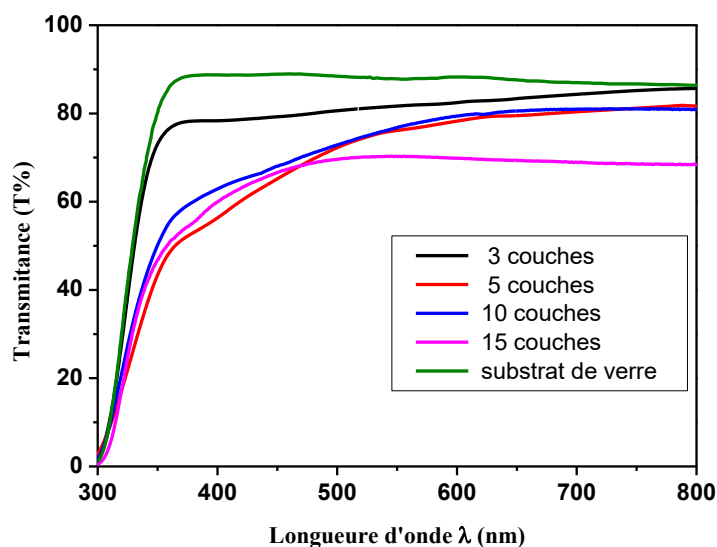


Figure III.7 : Spectres de transmission des couches minces  $\text{SnO}_2$  pour différentes nombre de couches

La Figure III.8 montre la variation de l'épaisseur (d) et l'indice de réfraction (N) calculés à partir des spectres de transmission, en fonction du nombre de couches.

Le gap optique  $E_g$  correspond au seuil d'absorption fondamentale au cours de l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et il est déterminé à partir des spectres de transmission [4]

En utilisant l'équation (II.13), en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et l'on prolonge sa partie linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses nous donne la valeur de  $E_g$  (Figure III.9).

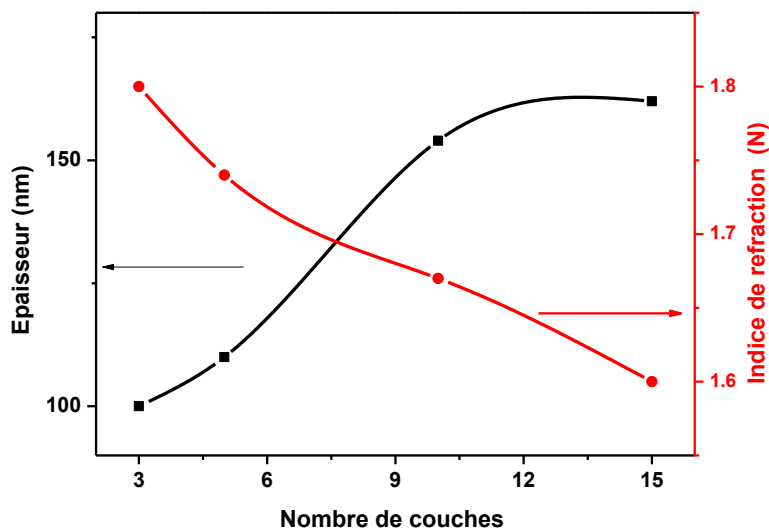


Figure III.8 : La variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de nombre de couches

Les valeurs obtenues sont récapitulés sur le Tableau III.3, elles sont comprises dans l'intervalle donné dans la littérature (3.37 et 3.74 eV),

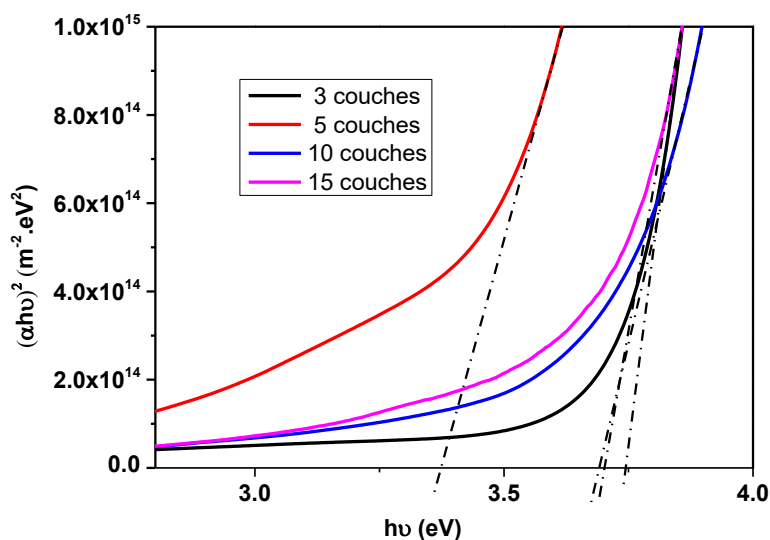
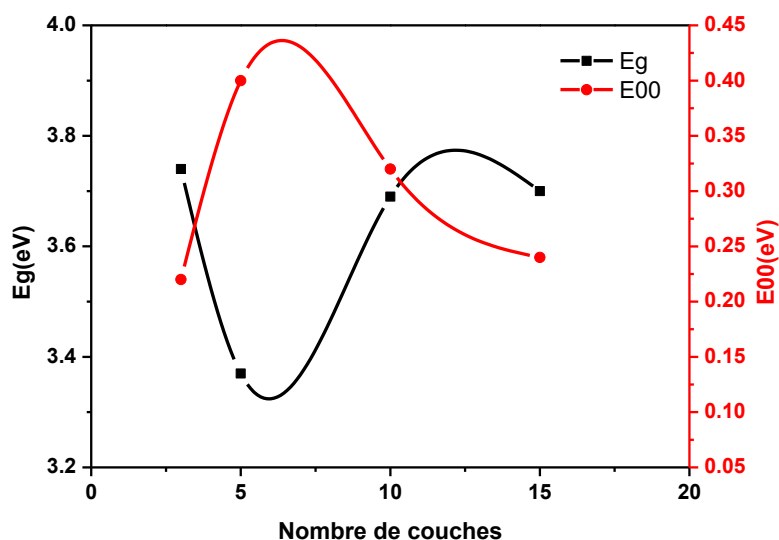


Figure III.9 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces  $\text{SnO}_2$

Nombre de couches	Gap optique $E_g$ (eV)	Energie d'urbach $E_{00}$ (eV)	Epaisseur d (nm)	Indice de réfraction N
3	3.74	0.22	100	1.8
5	3.37	0.4	110	1.74
10	3.69	0.32	154	1.67
15	3.70	0.24	162	1.6

**Tableau III.3** : Les propriétés optiques des couches minces  $\text{SnO}_2$  déposés par la voie sol-gel en fonction du nombre de couches

La Figure III.10 montre les variations de  $E_g$  et la largeur de queue de bande  $E_{00}$  avec différents nombre de couches. Il est bien clair que l'énergie d'Urbach augmente en premier temps, en augmentant le nombre de couches de 3 à 5 ce qui confirme le désordre dû aux défauts dans le réseau qui est la cause de la diminution du gap optique de 3.74 eV à 3.37eV. Pour les dépôts de 10 et 15 couches, on remarque que les valeurs de  $E_{00}$  sont réduites cela est due à la cristallisation et l'organisation du réseau cristallin par contre  $E_g$  a augmenté. Finalement, on peut conclure que l'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films. Donc le gap optique est contrôlé par la variation du désordre en fonction de nombre de couches.



**Figure III. 10** : La variation du gap optique et la largeur de queue de bande  $E_{00}$  en fonction du nombre de couches.

#### III.2.1.4. Propriétés électriques.

La technique utilisée pour évaluer la résistivité électrique ( $\rho$ ) de nos couches minces déposées par voie sol-gel est la technique de deux électrodes. Les valeurs de la résistivité sont calculées en utilisant l'équation (II.16).

### La caractéristique (I-V) :

En variant la tension de polarisation de 0-40 V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. La pente de la courbe linéaire I (V) présente la résistance R ( $\Omega$ ) de la couche.

La Figure III.11 montre la caractéristique (I-V) d'une couche mince  $\text{SnO}_2$  non dopée déposée pour 15 couches (tirages). La résistivité électrique  $\rho$  calculée est  $1 \Omega \cdot \text{cm}$

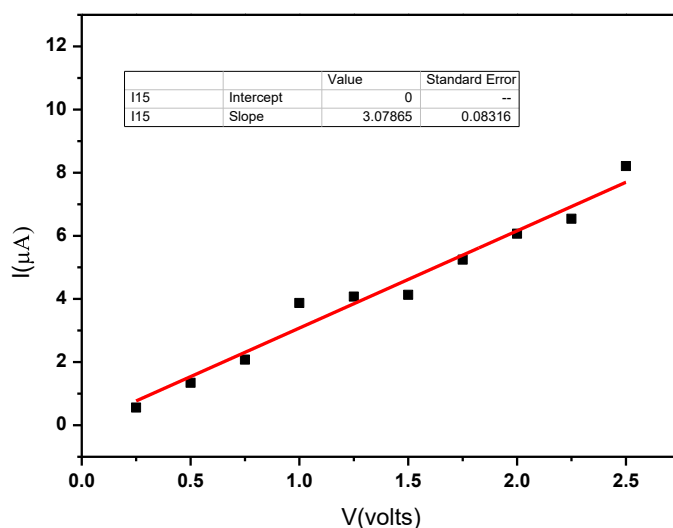


Figure III. 11 : La caractéristique (I-V) d'une couche mince  $\text{SnO}_2$  non dopée déposée pour 15 trempages - tirages

Les résistivités électriques des couches minces  $\text{SnO}_2$  en fonction du nombre de couches sont récapitulés dans le Tableau III.4. Les mesures sont difficiles à effectuer pour ces échantillons (instabilités et fluctuations des mesures). Nous constatons que les valeurs de  $R_{sh}$  du  $\text{SnO}_2$  pur sont très élevées. Pour les films réalisés avec 3 et 5 couches, les valeurs de  $R_{sh}$  sont de l'ordre de  $10^5$  ( $\Omega/\square$ ) qui diminue légèrement jusqu'à  $10^4$  ( $\Omega/\square$ ) pour 10 et 15 couches. Ces grandes valeurs de la résistivité sont dues, essentiellement, à l'existence des lacunes d'oxygène comme il a été mentionné dans les travaux de Jarzebski et coll [5].

Nombre de couches	Epaisseur d (nm)	La résistivité $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega/\square$ )	Gap optique $E_g$ (ev)
3	100	1.4	$1.4 \times 10^5$	3.74
5	110	1.28	$1.16 \times 10^5$	3.37
10	154	0.97	$6.3 \times 10^4$	3.69
15	162	1.00	$6.17 \times 10^4$	3.70

Tableau III.4 : Les propriétés électriques des couches minces  $\text{SnO}_2$  déposées par la voie sol-gel en fonction du nombre de couches



La résistivité carrée électriques des couches de  $\text{SnO}_2$  sont aussi influencées par leurs épaisseurs comme montré sur le [Tableau III.4](#). On note que les films épais sont moins résistifs. Une étude similaire effectuée par Diaz-flores et coll [6] a montré que la diminution de la résistivité des films épais peut expliquée par une meilleure cristallisation et une forte densification produites par l'effet des recuits successifs que se soit à  $450^\circ\text{C}$  ou à  $550^\circ\text{C}$  (paragraphe [III.A.2.3.](#)).

### III.2.2. Effet de dopage en Fluor ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) :

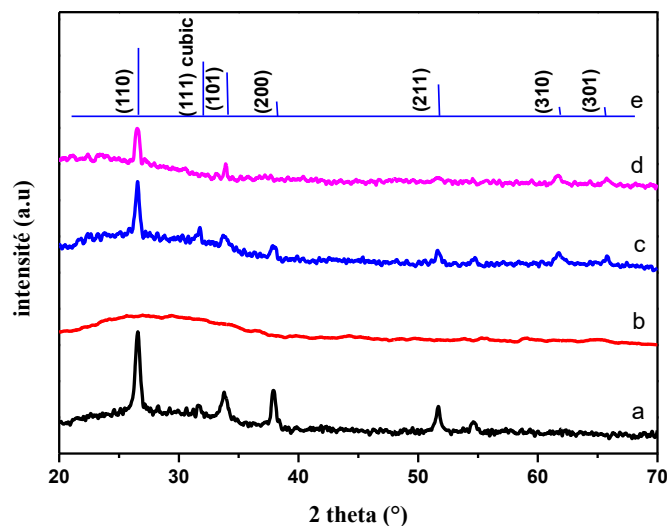
#### III.2.2.1. Etude cristallographique et structurale.

##### III.2.2.1.1. Analyse par diffraction des Rayons X (DRX).

La [Figure III. 12](#) montre une série de diffractogrammes des rayons X des couches minces de ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) a divers concentrations de dopage du F : 10, 40 et 50 % en masse de Fe/Sn. Tous les films obtenus sont poly-cristallins avec une orientation préférentielle (110), sauf celle déposée avec 10% en poids de Fluor qui présente un état amorphe. La présence d'autres pics tels que (101), (200), (220) et (211) avec des intensités sensiblement plus faibles confirme la structure tétragonal-cassitérite (rutile) et convient bien avec le fichier international d'identification de  $\text{SnO}_2$  (JCPDS N° 41-1445) voire ([Figure II.8](#)).

Une focalisation sur le pic (110), montre que l'introduction du Fluor dans le réseau  $\text{SnO}_2$  n'affecte pas sa structure mais réduit les intensités, cela est probablement dû à la réduction de l'épaisseur du film (comme il est indiqué dans le [Tableau III. 5](#)). Nous observons aussi que ce pic préférentielle, situé à l'angle  $2\theta = 26.57^\circ$ , présente un faible décalage vers les faibles valeurs de  $\theta$  avec le dopage, comme présenté sur la [Figure III. 13](#).

Ces décalages donnent une indication directe sur l'incorporation de l'atome de F rn substitution de Sn dans les matrices de  $\text{SnO}_2$ . Ce décalage indique une augmentation de la distance réticulaire  $d_{hkl}$  ce qui entraine une petite augmentation des paramètres de maille (a) et (c), ce qui provoque aussi un accroissement des contraintes.



**Figure III. 12** : Spectres de diffraction de rayons X des films de  $\text{SnO}_2$  dopés : 0% (a) , 10% (b), 40% (c), 50% (d) et JCPDS  $\text{SnO}_2$  (41-144) (e).

Selon les données de l'JCPDS standard les paramètres de maille de  $\text{SnO}_2$  sont  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  et  $c = 3,187 \text{ \AA}$  (Figure II.8); Aucune modification notable n'a été observée dans les paramètres de maille avec l'augmentation de concentration de dopage en Fluor comme le montre Tableau III. 5. Cela peut être dû au rayon ionique du Fluor  $\text{F}^-$  ( $R_{\text{F}^-} = 1.017 \text{ \AA}$ ) qui est comparable à celle du rayon ionique de  $\text{O}^{2-}$  ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1.22 \text{ \AA}$ ).

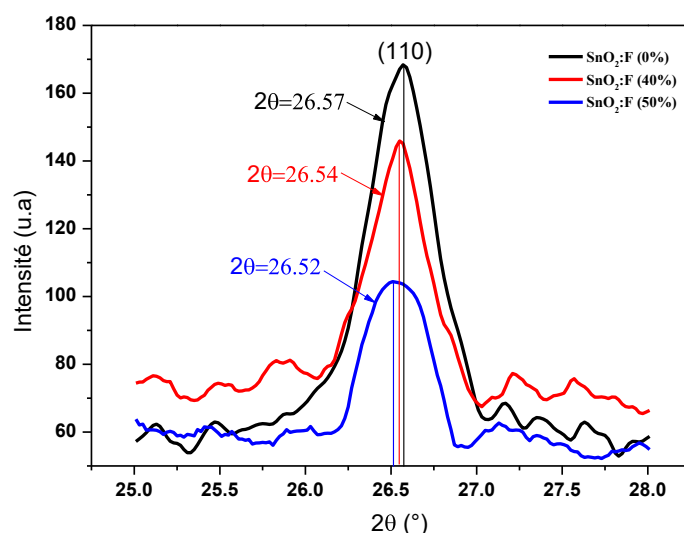


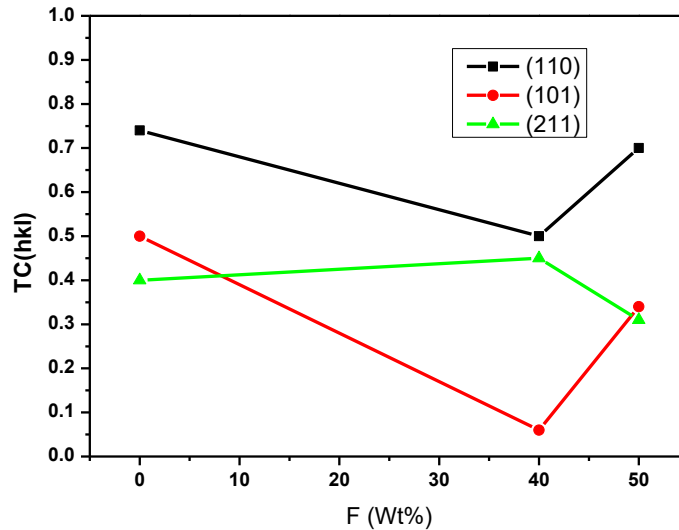
Figure III. 13 : Décalage du pic (110) vers les faibles valeurs de  $2\theta$ , avec le dopage en F: 0,40 et 50%

SnO <sub>2</sub> : F (%)	L'épaisseur d (nm)	La taille des cristallites D (nm)	Le taux de distorsion (ε%)	Paramètres de maille (Å)			
				a	Δa=a-a <sub>0</sub>	c	Δc=c-c <sub>0</sub>
0	137	25.3	0.11	4.695	-0.043	3.162	-0.025
10	150	/	/	/	/	/	/
40	110	20	0.153	4.709	-0.029	3.189	0.002
50	100	12.5	0.4	4.736	-0.002	3.181	-0.006

Tableau III. 5 : Les paramètres structuraux des couches minces  $\text{SnO}_2$  dopé Fluor

Pour mieux comprendre les orientations préférées dans lesquelles se fait la croissance, nous avons estimé le taux de textures  $\text{TC}(\text{hkl})$  suivant les plans (hkl) : (110), (101) et (211) en utilisant l'équation (II.4). Toutes les valeurs de  $\text{TC}(\text{hkl})$  des couches minces en fonction de l'augmentation de la concentration du dopage en Fluor sont présentées sur la Figure III.14. On voit que l'intensité de chaque pic reste inférieure à l'unité, ce qui confirme la nature de poly-cristallinité des couches minces ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Il est clair que, quel que soit le pourcentage

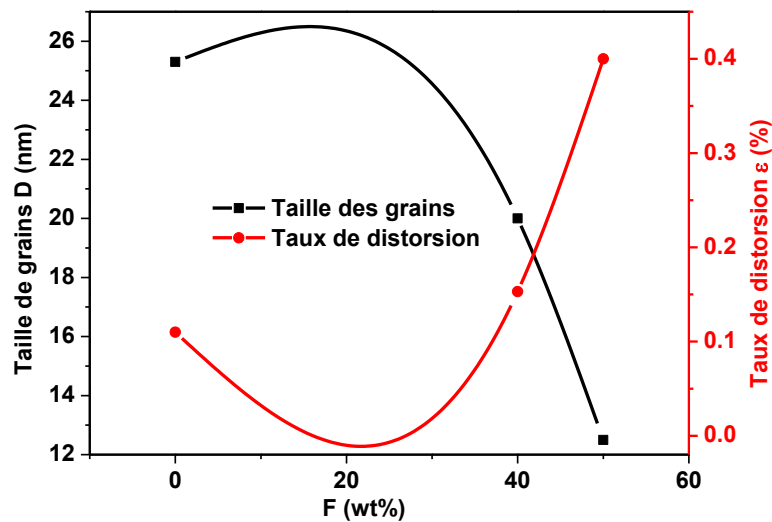
de dopage des couches minces en Fluor (F), ces dernières ont une orientation préférentielle suivant le plan (110). Plusieurs auteurs [7,8,9] ont rapportés la même conclusion dans leurs investigations de ce matériau.



**Figure III. 14 :** Variation de  $TC(hkl)$  avec la concentration en F des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

Les valeurs de la taille des cristallites ainsi que le taux de distorsion sont rapportées sur la Figure III. 15. La taille des cristallites est influencée aussi par l'ajout du Fluor comme le montre les valeurs récapitulées dans le Tableau III. 5 qui varient de 25.3 nm à 20 nm et à 12,5 nm si la concentration du F en solution passe de 0%, à 40% puis à 50%. L'augmentation de la teneur en Fluor réduit la taille des cristallites de 25 à 12,5 nm et améliore la contrainte interne dans le réseau des films. La même tendance a été rapportée par [10].

En général, il est rapporté que l'introduction d'atomes dopants réduit la taille des cristallites indépendamment du réseau hôte tel que:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  [11,12,13]. Cela peut provenir du début de stade de nucléation pendant la croissance du film, en fait tout atome étranger agit comme un centre de nucléation, donc les centres de nucléation sont augmentés dans les films dopés provoquant la réduction de la taille des cristallites.



**Figure III. 15 :** Variation de la taille des cristallites et le taux de distorsion en fonction de dopage en F

#### III.2.2.1.2. Analyse par Infrarouge à Transformation Fourier (FTIR).

Les spectres FTIR de films SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés F sont illustrés sur la Figure III. 16. Le spectre se forme avec plusieurs pics d'absorption attribués aux modes vibrationnels de SnO<sub>2</sub> qui confirme sa formation. Les spectres obtenus sont comparables à ceux rapportés dans la littérature [14,15]. Les pics à faibles nombres d'ondes (500-1000 cm<sup>-1</sup>) peuvent être attribués à SnO<sub>2</sub>. Pour les films non dopés, les pics situés à 675 et 780 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux liaisons O-Sn-O et Sn-O [16]. Un pic additionnel situé à 804 cm<sup>-1</sup>, qui devient discret à mesurer quand la concentration du Fluor augmente, cela peut être attribué à la présence de lacunes d'oxygène (V<sup>2+</sup>) dans le groupe O-Sn-O. Les lacunes d'oxygène modifient le groupe symétrique O-Sn-O en O-Sn- entraînant un affaiblissement de la vibration O-Sn-O en raison des différentes longueurs de liaison (O-Sn-O: 2,597 Å, Sn-O: 2,053 Å) [17]. De plus, il est intéressant de noter qu'un faible pic près de 408-410 cm<sup>-1</sup> est observé dans les films fortement dopés au fluor. Ce pic est affecté à la fréquence de vibration Sn-F [17,18]. Cela indique qu'une faible quantité du Fluor est introduite dans le film SnO<sub>2</sub> malgré le taux élevé du Fluor dans la solution de départ. L'absence de ce pic dans un film non dopé et celui de SnO<sub>2</sub> dopés F (10% en poids) suggère que l'atome F n'est pas incorporé dans le réseau SnO<sub>2</sub> à un faible niveau de dopage, ce qui est confirmé par l'analyse EDS.

Les fréquences de vibration de O-Sn-O affichent un décalage de 780 à 760 cm<sup>-1</sup> avec une augmentation de la concentration de F dans la solution comme le montre la Figure III. 17.

Ce décalage peut être attribué à l'augmentation de la déformation du réseau due aux ions F<sup>-</sup> interstitiels dans le réseau.

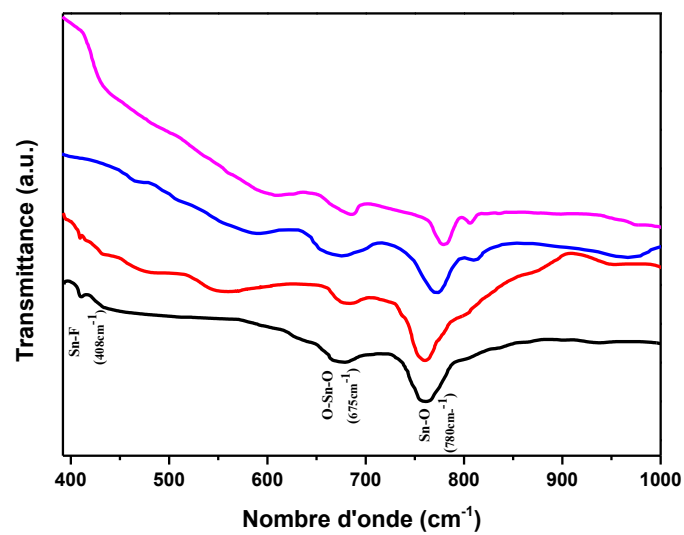
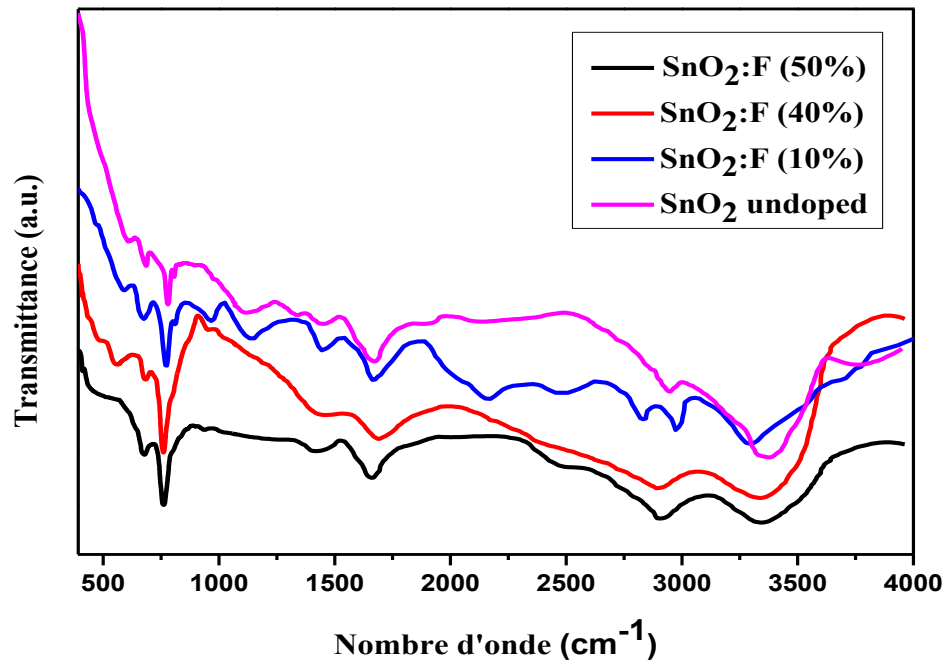


Figure III. 16 : Les spectres FTIR de films  $\text{SnO}_2$  non dopés et dopés F

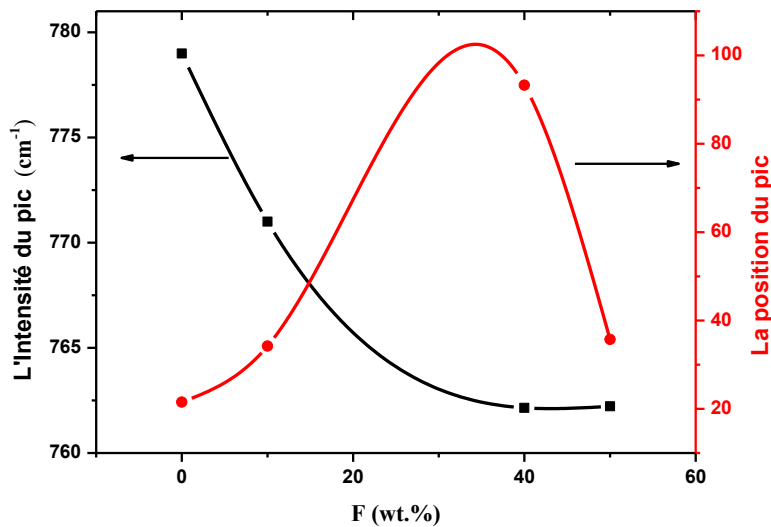
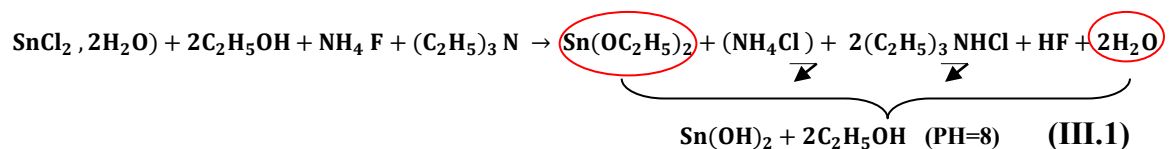


Figure III. 17 : Variation de l'intensité et du pic Sn-O

Le dopage pourrait permettre aux ions F<sup>-</sup> d'occuper à côté des sites d'oxygène, les positions interstitielles, provoquant un désordre dans le réseau ceci est confirmé par les mesures optiques obtenues dans les paragraphes ci-dessous (Tableau III. 7).

La formation des films de SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés F peut être obtenue par les réactions suivantes [19,20] :

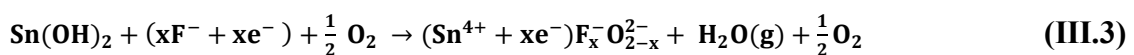
- Dans la solution:



- Le dépôt de SnO<sub>2</sub> non dopé :



- Le dépôt de SnO<sub>2</sub> dopé F :



Le précipité formé dans la solution pendant la formation du film contenait 40% en poids du Fluor, a été analysé par une spectroscopie FTIR, afin d'étudier la présence d'atomes du Fluor dans la solution et dans le réseau SnO<sub>2</sub> et d'avoir un aperçu de la liaison fluorée favorable dans la solution ou dans le film.

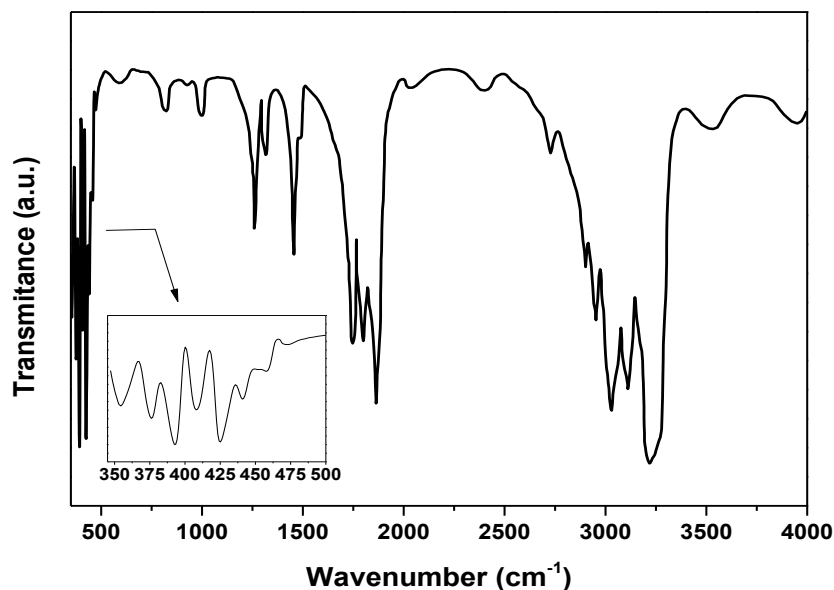


Figure III. 18 : Le spectre FTIR de la poudre précipité

Le spectre FTIR de cette poudre est reporté sur la Figure III. 18. De forts pics situés à 1250, 1745 et 3540  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux modes de vibration des liaisons HF [21] sont présents dans le spectre indiquant qu'une grande quantité de Fluor reste dans la solution et ne pas s'incorporer dans le film.

Selon l'enthalpie de formation des liaisons H-F et Sn-F, qui sont respectivement  $\Delta H_f^\circ = -569,7$  et  $-476,7 \text{Kj / mol}$ , la liaison H-F se forme plus facile que la liaison Sn-F. Par conséquent, l'affinité du Fluor pour former une liaison avec l'hydrogène dans la solution est plus grande que pour une liaison avec l'étain (Sn) dans les films. Donc, une faible quantité d'ions du Fluor est incorporée dans les films pendant le dépôt. De plus, la réaction (III.7) conduisant à la formation de FTO dépend également de la mobilité des ions du Fluor dans la solution et de sa disponibilité sur la surface du substrat réactif. Par la suite, cela explique, l'absence du Fluor dans les films à faible niveau de dopage et l'infériorité de la conductivité électrique dans les films FTO préparés par sol gel par rapport aux autres techniques mentionnées ci-dessous (Tableau III. 9).

Le pic à 354  $\text{cm}^{-1}$  a été attribué à la vibration de liaison Sn-Cl [39]. Cela indique qu'une quantité de précurseur de SnCl<sub>2</sub> est restée dans la solution. Selon NIST Chemistry WebBook, les liaisons formées à 1327, 2750, 3027 et 3108  $\text{cm}^{-1}$  sont presque les mêmes fréquences de liaison du chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl). Les autres liaisons sont attribuées aux produits organiques utilisés dans les synthèses.

#### III.2.2.1.3. Analyse par spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Cette spectroscopie est généralement utilisée pour étudier la cristallinité, les défauts structuraux et l'effet de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique. La Figure III. 19 présente le spectre Raman à température ambiante des films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Fluor. On peut observer trois pics fondamentaux situés à 634, 475  $\text{cm}^{-1}$  correspondent

respectivement aux modes  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  qui sont liés à l'allongement symétrique et asymétrique des liaisons Sn-O et le pic à  $475\text{ cm}^{-1}$  qui représente le mode  $E_{1g}$  qui est due au désordre des lacunes d'oxygène [22]. Ces pics sont largement rapportés dans la littérature [9,23]. L'apparition de ces «modes classiques» confirme la structure tétragonale de cassitérite de  $\text{SnO}_2$  telle que déduite de l'analyse XRD [24].

Un décalage du mode  $A_{1g}$  vers les faibles valeurs du nombre d'onde, accompagné d'un élargissement des pics pour les films ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) due aux contraintes et au désordre dans le réseau du film [25]. Cela suggère que l'incorporation du Fluor s'accompagne de la formation de désordre dans la structure du film comme confirmé également par le décalage de la fréquence de vibration O-Sn-O dans le spectre FTIR.

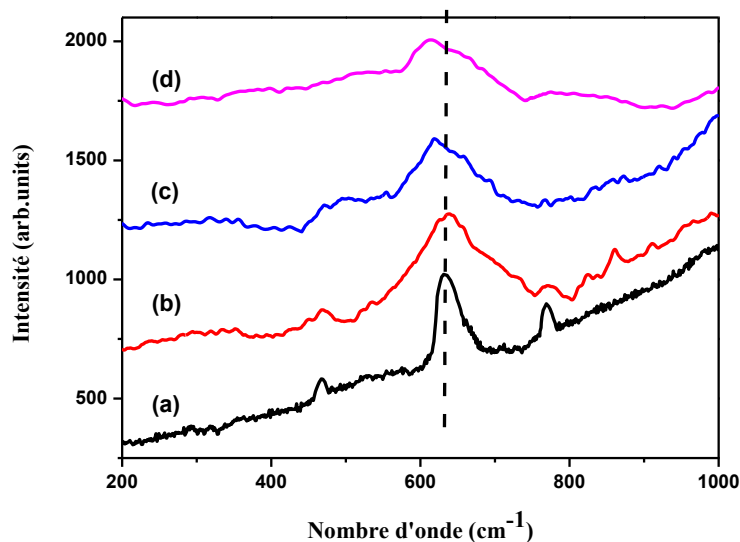


Figure III. 19 : Le spectre Raman des films déposés pour différentes teneurs de F: (a) 0, 10, 40 et 50wt%

#### III.2.2.1.4. Analyse par EDX

L'analyse de la composition des éléments présents dans les films déposés a été réalisée sur différents échantillons, les spectres EDX enregistrés sont représentés sur la Figure III. 20. Dans le Tableau III.6, nous avons rapporté la composition élémentaire de différents films.

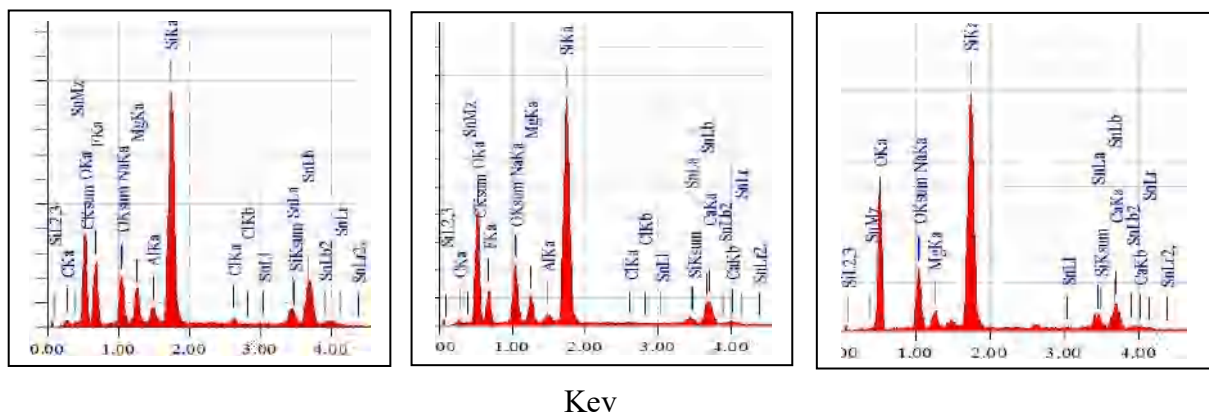


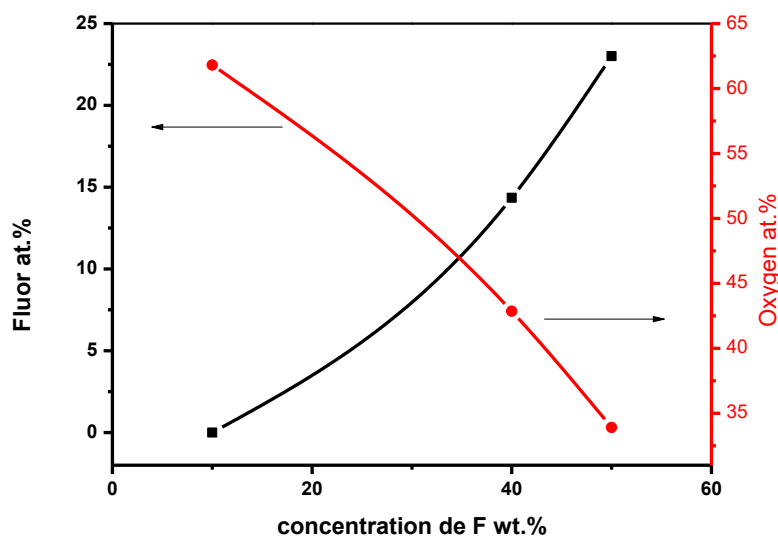
Figure III. 20 : Les spectres EDX des films  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé avec différents teneurs de F : (a) (50 wt%), (b) (40 wt%) et (c) (10 wt%)



L'échantillon	Les éléments en at.%		
	O	Sn	F
$\text{SnO}_2:\text{F}$ (10wt%)	61.81	13.37	0
$\text{SnO}_2:\text{F}$ (40wt%)	42.86	10.88	14.35
$\text{SnO}_2:\text{F}$ (50wt%)	33.91	31.85	23.01

**Tableau III. 6 :** L'analyse de la composition des éléments dans les films  $\text{SnO}_2:\text{F}$

La caractéristique la plus importante est l'absence du Fluor dans le  $\text{SnO}_2$  supposé dopé à 10wt% en masse de F. Alors qu'à un niveau de dopage plus élevé, 40wt% en masse, une petite quantité du Fluor est incorporée dans le réseau du film  $\text{SnO}_2$ . Cela indique que le Fluor a été incorporé avec succès dans le réseau d'oxyde d'étain mais avec une petite quantité et la [Figure III. 21](#) le confirme où le pourcentage de l'Oxygène augmente avec la diminution du Fluor. Il est à noter que la teneur en Fluor dans les films était très faible par rapport au pourcentage initial dans la solution de départ. Cela est dû, comme le suggère l'analyse FTIR, à la ségrégation du Fluor et sa préférence de rester dans la solution plutôt que d'être introduit dans le réseau. La quantité d'oxygène est surestimée grâce à l'oxygène provenant du substrat en verre. Cependant, l'incorporation non intentionnelle d'éléments indésirables tels que Ca, Si, K, Mg et Na proviennent du substrat de verre utilisé.



**Figure III. 21 :** La variation du pourcentage atomique du O et F dans les films  $\text{SnO}_2:\text{F}$  en fonction de dopage en F

### III.2.2.2. Propriétés optique.

#### III.2.2.2.1. Etude des spectres de transmittance dans le visible.

Les caractérisations optiques sont basées sur des mesures qui ont été effectuées par la spectroscopie de transmission dans l'UV- visible. La [Figure III.22](#) représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé F en

fonction de la longueur d'onde. La transmission moyenne dans le domaine visible diminue de 65% à 60% avec l'augmentation du niveau de dopage. Les faibles valeurs de la transmittance moyenne des films peuvent être dues à l'augmentation des défauts intrinsèques tels que l'occupation du Fluor et de l'oxygène des sites interstitiels du réseau [26]. L'absence des franges d'interférence est due à la diffusion de la lumière. Un shift du seuil d'absorption vers les grandes longueurs a été observée avec un dopage au Fluor à 40% en masse, ceci peut être attribué à l'effet de Burstein – Moss dû à l'augmentation de la concentration d'électrons libres [27,28]. Le retour à la valeur initiale (comme illustré dans l'insert de la Figure III.23 se produit à un niveau de dopage élevé de 50% en masse, ce rétrécissement de la bande interdite peut être provoqué par l'augmentation du désordre des films ou par la répulsion électron-électron connue sous le nom d'effet Roth [29] due au dopage.

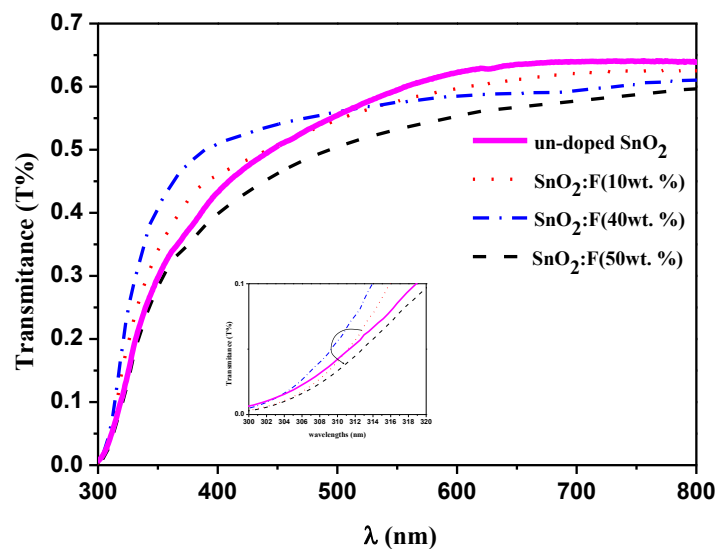


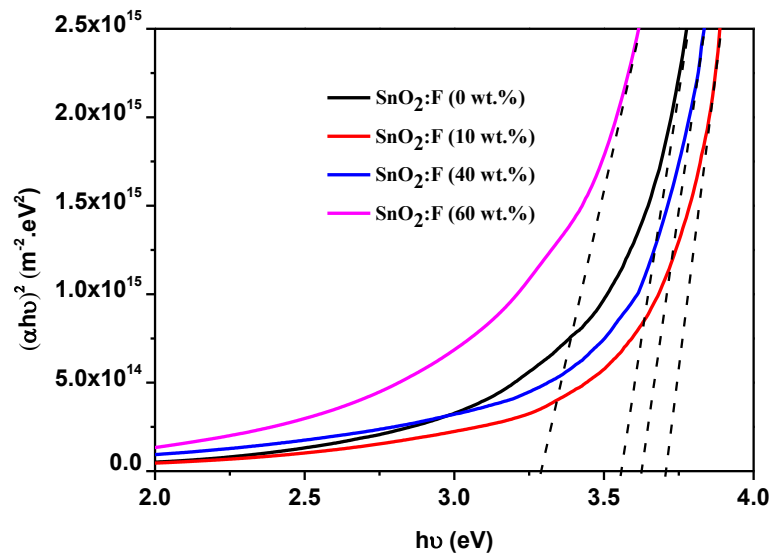
Figure III.22 : Spectres de transmission des couches minces  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  préparées Sol-Gel.

La Figure insérée montre le décalage du bord d'absorption

#### III.2.2.2.2. Détermination du gap optique des couches minces ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ).

La largeur de la bande interdite  $E_g$  du  $\text{SnO}_2$  en couches minces non dopées et dopées F a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en utilisant la relation (II.13). Le graphique de la Figure III.23 représente l'extrapolation linéaire  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  de l'absorption bande à bande de nos couches.

Les valeurs de bande interdite directe  $E_g$  obtenues dans ce travail sont comprises entre 3,3 et 3,7 eV (Tableau III.7), ce qui correspond approximativement aux mêmes valeurs rapportées dans [30,9].



**Figure III.23:** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches minces ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )

D'après la [Figure III.23](#), le gap optique  $E_g$  a augmenté de 3.56 eV pour les couches minces  $\text{SnO}_2$  non dopé à 3.71 eV pour celles dopés 10% en masse du Fluor, après une diminution avec le taux de dopage est bien remarquée. Cette diminution est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction de l'impureté (dopant) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films  $\text{SnO}_2$  [31,32].

#### III.2.2.2.3. Calcule des épaisseurs des couches minces ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )

L'épaisseur des couches minces ( $d$ ) est estimé à partir du logiciel optique « Hebal optics ». La [Figure III.24](#) montre la variation de l'épaisseur et le gap optique en fonction du dopage en Fluor. Il est clair que l'épaisseur diminue avec la concentration du Fluor.

#### III.2.2.2.4. Calcule de l'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ).

La [Figure III.24](#) montre les variations de  $E_g$  et la largeur de queue de bande  $E_{00}$  avec différents niveaux de dopage au Fluor. On peut voir que l'énergie d'Urbach augmente avec le dopage au Fluor indiquant que les atomes dopants induisent un désordre dans le réseau des films [33]. Ceci est en accord avec l'élargissement du pic observé dans les spectres Raman ([Figure III.19](#)). Une augmentation de  $E_{00}$  est suivie de la réduction de la bande interdite optique comme illustré sur la [Figure III.25](#). Cela suggère que la variation du gap optique est également gouvernée par le désordre dans le réseau du film plutôt que par les électrons libres dus à l'effet de dopage

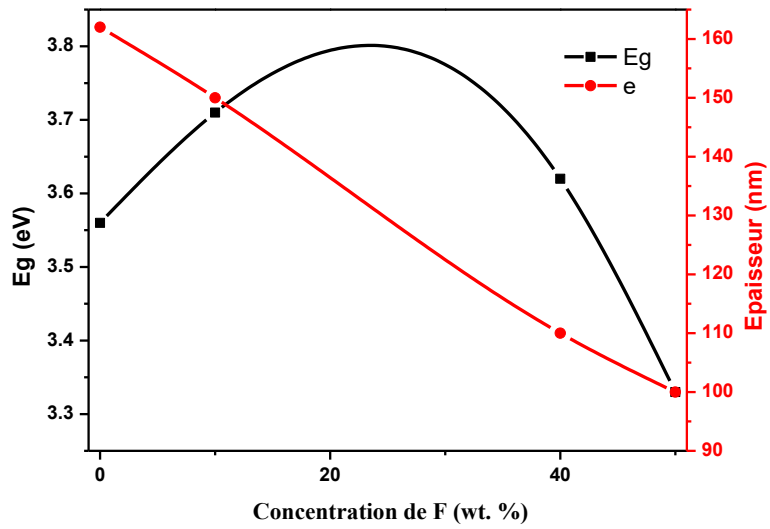


Figure III.24 : La variation de l'épaisseur et le gap optique en fonction du dopage en Fluor (0,10 ,40 ,50 wt%)

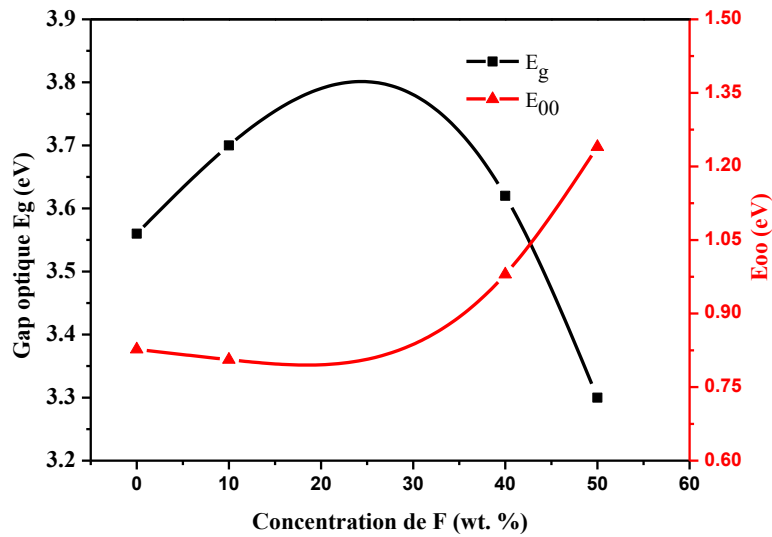


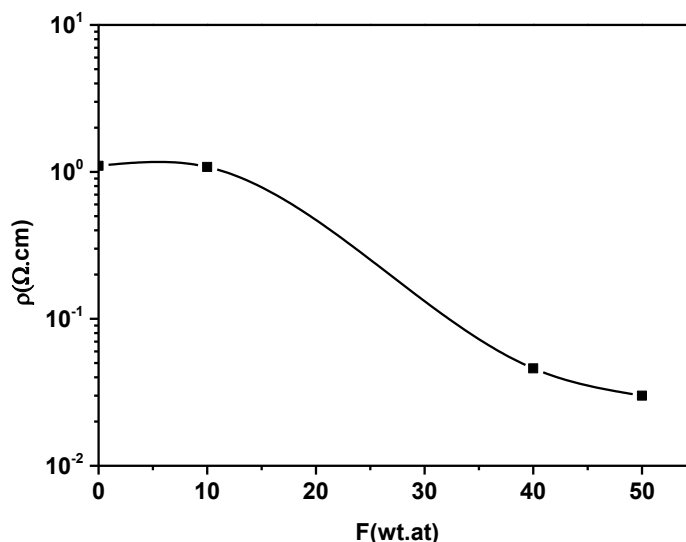
Figure III.25 : La variation du gap optique et la largeur de queue de bande  $E_{00}$  en fonction de dopage au Fluor.

### III.2.2.3. Propriétés électriques.

La technique utilisée pour évaluer la résistivité électrique ( $\rho$ ) de nos couches minces SnO<sub>2</sub> déposées par voie sol-gel est celle de deux électrodes. Les valeurs de la résistivité sont calculées en utilisant l'équation (II.16).

La résistivité électrique des couches minces (SnO<sub>2</sub> : F) sont récapitulés dans le [Tableau III.7](#). Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour les films préparés par la technique sol-gel dans les travaux [8,9]. Il est clair que la résistivité diminue avec l'augmentation des niveaux de dopage en Fluor comme indique la [Figure III.26](#). Cette réduction confirme l'incorporation du Fluor dans les films SnO<sub>2</sub> préparés ; chaque anion F<sup>-</sup> remplace un anion O<sup>2-</sup> dans le réseau cristallin. Par contre, comme il est rapporté sur le [Tableau III.8](#), la résistivité électrique des films FTO préparés par la voie Sol-Gel est relativement élevée en comparaison avec celle préparés avec d'autres techniques.

Cette différence est principalement due à la faible quantité du Fluor dopant trouvée dans le réseau SnO<sub>2</sub>, comme la spectroscopie infrarouge et l'analyse de la composition des films ont indiqués précédemment.



**Figure III.26** : Evolution de la résistivité en fonction du dopage en Fluor

F (wt. %)	Epaisseur (nm)	$\rho$ (Ω.cm)	R <sub>sh</sub> (Ω/□)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>00</sub> (eV)
0	162	1	6.17x10 <sup>4</sup>	3.56	0.827
10	150	1.08	7.2x10 <sup>4</sup>	3.71	0.806
40	110	4.6x10 <sup>-2</sup>	4x10 <sup>3</sup>	3.62	0.98
50	100	3x10 <sup>-2</sup>	3x10 <sup>3</sup>	3.33	1.24

**Tableau III.7** : Les propriétés électrique et optique des couches minces FTO déposés par la voie sol-gel en fonction de la concentration de F

Technique	$\rho(\Omega.cm)$		Ref.
	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :F	
Spray	11.1x10 <sup>-3</sup>	7.01x10 <sup>-3</sup>	[34]
Spray	46.25x10 <sup>-3</sup>	1.75x10 <sup>-3</sup>	[35]
MagnetronSputtering	3.71x10 <sup>-1</sup>	6,7x10 <sup>-3</sup>	[36]
Sol gel	1.1	3x10 <sup>-2</sup>	Ce travail
Sol gel	/	6x10 <sup>-2</sup>	[9]
Sol gel	1.2	6.41x10 <sup>-1</sup>	[37]
APCVD	6x10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-4</sup>	[38]

**Tableau III.8 :** Comparaison entre les valeurs de la résistivité électrique des films SnO<sub>2</sub> et (SnO<sub>2</sub> : F) déposés par des différentes techniques

#### III.2.2.4. Calcul de la figure du mérite.

La synthèse d'un TCO se résume en généra l à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche de TCO. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "figures de mérite  $\phi_{TC}$ " proposée par Haacke et al. [39] sous l'équation (III-4). Ainsi, si l'absorption ( $\alpha$ ) du TCO est trop élevée, ou si sa conductivité ( $\sigma$ ) est trop faible (résistivité élevée), cette figure de mérite va avoir une faible valeur.

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} \quad (III.4)$$

Les valeurs de la figure de mérite pour différentes longueurs d'ondes (600-700 et 800 nm) obtenus dans cette étude sont récapitulées sur le Tableau III.9. Il est clair que ces valeurs sont faibles en comparant avec celle rapportés dans la littérature [40]

Concentration de F(wt.%)	$\lambda$ (nm)	T <sub>m</sub>	R <sub>sh</sub> (k $\Omega$ / $\square$ )	Figure de merit $\phi$ ( $\Omega$ /sq) <sup>-1</sup>
0	600	0.75	61.7	9.1x10 <sup>-7</sup>
	700	0.7	61.7	4.6x10 <sup>-7</sup>
	800	0.64	61.7	1.86x10 <sup>-7</sup>
10	600	0.65	72.1	1.86x10 <sup>-7</sup>
	700	0.61	72.1	1x10 <sup>-7</sup>
	800	0.67	72.1	2.5x10 <sup>-7</sup>
40	600	0.7	4.2	5x10 <sup>-6</sup>
	700	0.62	4.2	2x10 <sup>-6</sup>
	800	0.62	4.2	2x10 <sup>-6</sup>
50	600	0.6	3	1.7x10 <sup>-7</sup>
	700	0.7	3	1x10 <sup>-5</sup>
	800	0.75	3	1.910 <sup>-5</sup>

**Tableau III.9:** Variation de la figure de mérite de couches minces déposées par la voie sol-gel en fonction de la concentration du dopant F.

### III.2.3. Effet de la température de recuit.

#### III.2.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Selon les spectres DRX représentés sur la Figure III.27 des échantillons de SnO<sub>2</sub> non dopés (Figure III.27.a) et dopé 40 wt.% (Figure III.27.b) ayant 15 couches déposées sur des lames de verre, non recuits et recuits à 350, 450 et 550°C pendant 1h30 minutes. L'effet du recuit est très remarquable, on constate que les échantillons (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>:40%F) séchés à 100°C pendant 10 mn et sans recuits ont une structure amorphe et un large pic situé entre 17° et 37° caractérisant la structure amorphe du verre. Après le traitement thermique à différentes températures (350°C, 450°C et 550°C), on constate l'apparition des pics caractéristiques de l'oxyde d'étain où l'intensité de ces pics augmente avec la température du recuit. A 450°C la diffraction des pics est plus intense ainsi que l'orientation préférentielle est suivant les plans (110) qui résulte que la cristallisation s'effectue à cette température. Par ailleurs, au dessus de 450°C l'intensité du pic (110) diminue.

Les paramètres structuraux calculés sont regroupés dans le Tableau III.10. La taille moyenne des cristallites et les micro-contraintes (taux de distorsion) ont été estimées d'après la formule (II.8).

Comme on peut le voir, l'augmentation de la température de recuit thermique est accompagnée par l'élargissement de la taille des cristallites (voire Figure III.27.c). Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des cristallites quelque soit la technique d'élaboration utilisée. Ceci peut être expliqué par le fait que les petites cristallites possèdent des surfaces avec d'étroites convexités ce qui conduit à une plus large surface de contact entre les cristallites adjacentes facilitant ainsi le processus de coalescence favorisant la formation de plus larges cristallites [41,42]

Il est intéressant de noter que la taille des cristallites augmente et les défauts (densité de dislocations) et la micro-contrainte diminuent. Nous remarquons que la variation des micro-contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations ' $\rho$ '. Lorsque ces dernières augmentent, nous constatons la diminution de la taille des cristallites. L'élévation de la température de recuits provoque la cristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de coalescence et de croissance deviennent stables, ce qui cause la réduction de la micro-contrainte dans le réseau du film formé. Cette réduction est due à la relaxation du réseau à température relativement élevée. La même conclusion a été rapportée par d'autres auteurs [43]. On comparant les valeurs théoriques des paramètres de mailles a, b et c avec celles obtenus, aucune modification notable n'a été observée

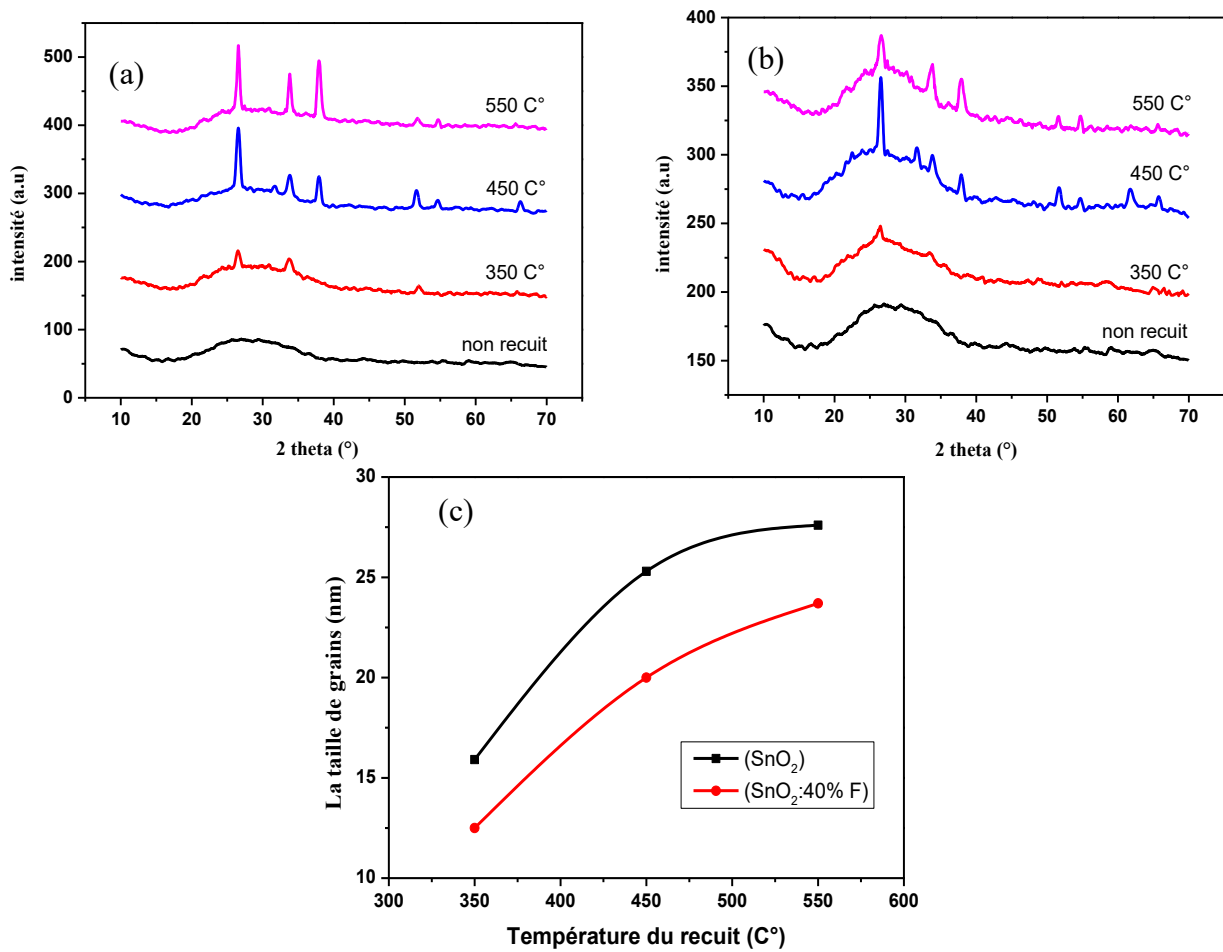


Figure III. 27 : Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO<sub>2</sub> non dopés (a) et dopés 40 wt.% en Fluor, la taille des cristallites (c) pour différentes température de recuit: (350C°, 450C°, 550C°).

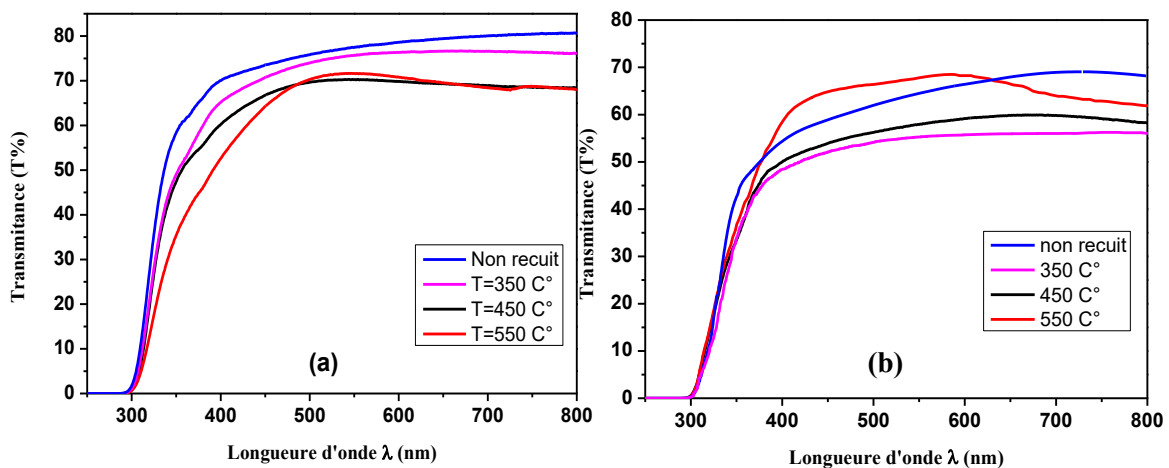
		D (nm)	ε (%)	δ x10 <sup>15</sup> (traits/m <sup>2</sup> )	a(Å)	Δa=a-a <sub>0</sub>	c(Å)	Δc=c-c <sub>0</sub>	
Température du recuit (C°)	Non recuit	Amorphe							
	350	0%	15.91	0.27	3.95	4.757	+0.02	3.276	+0.061
		40%	12.5	0.35	6.4	4.709	-0.028	3.196	+0.011
	450	0%	25.3	0.11	3.2	4.695	-0.001	3.162	+0.035
		40%	20	0.153	2.5	4.709	-0.029	3.189	+0.002
	550	0%	27.6	0.03	2.7	4.736	-0.001	3.179	-0.006
40%		23.7	0.08	1.8	4.780	+0.044	3.175	-0.01	

Tableau III.10 : Les propriétés structurales des couches minces (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub> :40%F) déposées par voie sol-gel en fonction de la température de recuit



### III.2.3.2. Caractéristiques optiques

Afin de mieux voir l'effet de la température de recuit sur la transmission de nos films nous avons tracé la [Figure III.28](#) qui regroupe les spectres de transmission dans la gamme spectrale de 300 à 800 nm obtenus pour des films ayant subi différentes températures de recuits (350 - 450 et 550°C). On peut voir clairement que l'effet diffère pour les couches minces  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  dopés 40 wt.% Fluor. D'une manière générale, les spectres se composent essentiellement de deux régions : une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm. Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine ultra violet. Elle est due essentiellement à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie largement son utilisation dans la détermination du gap optique des films. Une région d'une forte transmittance. Elle englobe le domaine du visible sur une large gamme de longueur d'onde allant de 380 à 800 nm est d'environ 55 à 80 % pour l'ensemble des films. Cette transparence élevée est l'une des caractéristiques essentielles qui justifie pleinement l'intérêt porté aux couches minces de  $\text{SnO}_2$ .



**Figure III.28 :** Spectres de transmission des couches minces  $\text{SnO}_2$  non dopés (a) et dopés (40%wt F) (b) pour différentes température de recuit.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la température de recuit conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde pour les films  $\text{SnO}_2$  non dopés ([Figure III.28.a](#)). Ceci est attribué par certains auteurs à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de son indice de réfraction et la diminution de son épaisseur [44,45]. Cette augmentation de l'indice de réfraction ainsi que la diminution des épaisseurs des couches recuites sont liées à l'évaporation des solvants, à la décomposition des résidus organiques et à la compaction de la microstructure de la couche. Ce qui provoquera une diminution de la porosité comme le montre la [Figure III.29](#). Avec cette diminution de la porosité, il faut s'attendre à une décroissance de la résistivité électrique due à la forte liaison des cristallites.

La porosité des couches est un paramètre important pour caractériser la morphologie des couches. Afin de parvenir à cette information, on mesure l'indice de réfraction des couches. La porosité de nos couches a été déterminée à partir de l'indice de réfraction  $n_f$  en utilisant l'expression (III.5) de *Lorentz-Lorenz* suivante [46]:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \times \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1}\right) \times 100\% \quad (\text{III.5})$$

Où : N est l'indice de réfraction de l'oxyde d'étain massif, compris entre 1.997 et 2.093 [47]. Pour les films minces dopés le recuit améliore la transmission dans le domaine étudié (Figure.III.29.b). À-propos la variation de l'épaisseur, l'indice de réfraction et la porosité, nous remarquons les mêmes variations remarqués pour les films non dopés (Figure III.29.b)

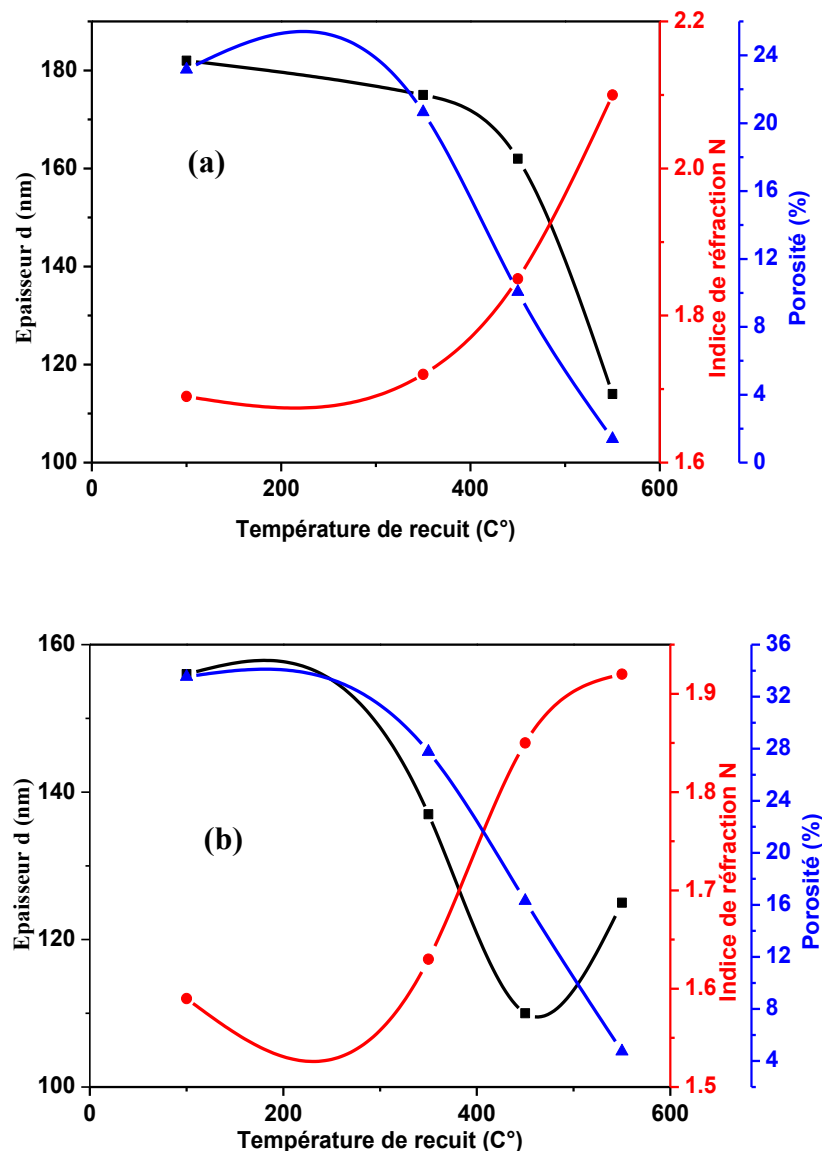


Figure III.29 : Variation de l'indice de réfraction  $n$  et l'épaisseur  $d$  des films SnO<sub>2</sub> dopés (a) et SnO<sub>2</sub> non dopés (b) en fonction de la température de recuit.

La Figure III.30 montre les évolutions du gap optique des films dopés et non dopés avec les différentes températures de recuit effectuées entre 350 et 550°C. Nous observons une

réduction du gap avec l'élévation de la température pour les films  $\text{SnO}_2$  dopés et non dopés. Cette réduction est due à l'augmentation de la taille des cristallites.

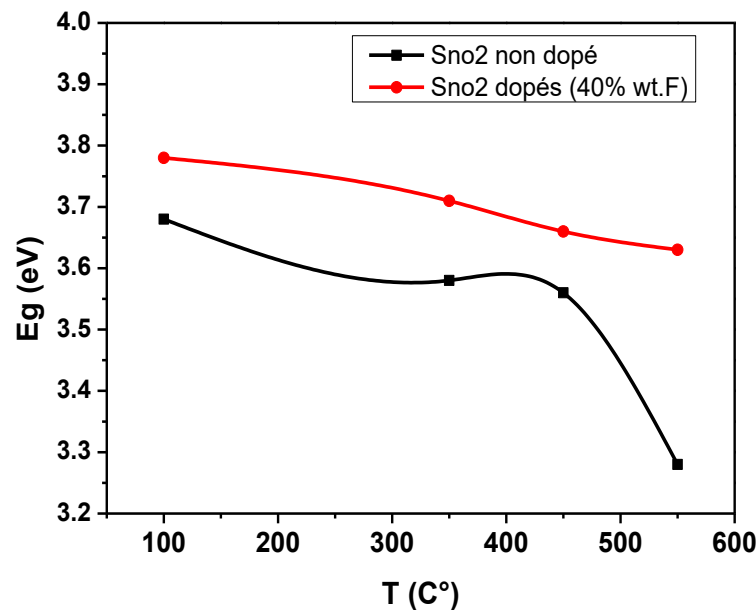


Figure III.30 : Variation du gap optique en fonction de la température de recuit

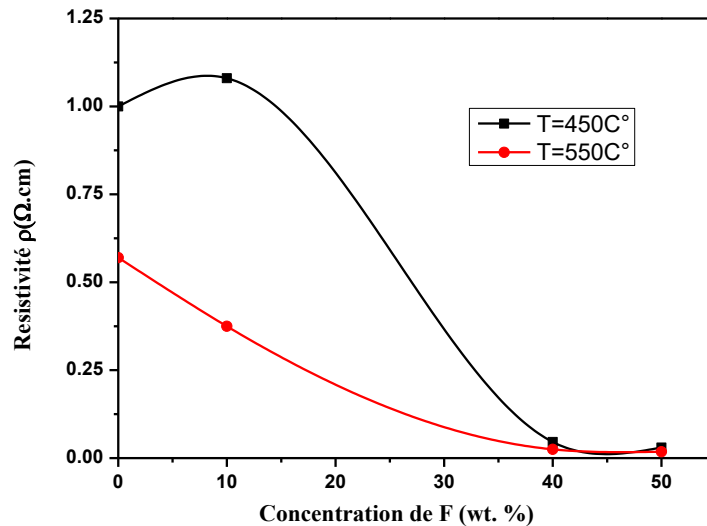
### III.2.3.3. Caractéristiques électriques

Pour améliorer les propriétés électriques de nos films ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), un traitement de recuit à 550 $^{\circ}\text{C}$  pendant 1h30 a été réalisé, il faut rappeler que la DRX a montré que les films non recuits et recuits à 350  $^{\circ}\text{C}$  sont amorphes alors que ceux recuits à partir de 400 $^{\circ}\text{C}$  sont polycristallins (apparition de la phase  $\text{SnO}_2$ ). La Figure III.31 montre que les films ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) recuits à 550 $^{\circ}\text{C}$  sont moins résistifs que ceux recuits à 450  $^{\circ}\text{C}$ . Cette diminution de la résistivité électronique est donc liée à l'apparition de la phase  $\text{SnO}_2$  ou généralement au changement structural (taille des cristallites, volume et nombre de pores, morphologie...etc).

Nous avons constaté d'après le calcul des tailles des cristallites à partir des spectres DRX que les films du  $\text{SnO}_2$  dopés ou non dopés recuits à 550  $^{\circ}\text{C}$  sont plus compacts et plus denses que ceux des films recuits à 450  $^{\circ}\text{C}$ . En effet les hautes températures de recuit permettent d'avoir des structures à gros grains avec moins de trous (vide) ce qui fait diminuer la résistivité des films.

Dans le cas du dopage au Fluor, cet effet est expliqué par la coexistence de l'effet donneurs (défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène et l'étain interstitiel) et l'effet accepteurs (substitution de l'étain par le Fluor). En effet à des basses températures les atomes du Fluor ne sont pas actifs pour jouer le rôle des accepteurs, le semi-conducteur est caractérisé par des valeurs  $R_{\square}$  élevées. Par contre à des températures élevées l'effet accepteur est activé par la substitution des atomes de Sn par F et comme conséquences les films recuits à 550  $^{\circ}\text{C}$  sont moins résistifs ou plus conducteurs. On peut signaler aussi que l'effet de la température de recuit ne concerne pas seulement les films dopés mais il concerne aussi les films  $\text{SnO}_2$  non dopés ceci peut être expliqué par l'existence des pores et des impuretés dans la microstructure,

ces deux facteurs sont responsables de la mauvaise conduction. Les hautes températures de recuit font diminuer le nombre et la taille des pores dans la structure ainsi elles facilitent l'évaporation des impuretés ce qui améliore les propriétés électriques.



**Figure III. 31** : Variation de la résistivité des couches minces ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) en fonction du dopage en F pour deux températures de recuit: 450 et 550°C°

### Conclusion

Ce chapitre porte sur l'étude de l'effet de différents paramètres tels : le nombre de couches (ou dip), la température de recuit et plus particulièrement l'effet de différents taux de dopage avec le « Fluor » sur les propriétés structurales, optique et électrique des films de dioxyde d'étain. Afin d'aboutir aux conditions les plus adéquates pour obtenir des films transparents conducteurs qui leur permettrait d'être un matériau de base utilisé dans les applications photovoltaïques. Plusieurs séries de dépôt ont été élaborés avec succès sur des substrats en verre par le procédé Sol-gel « la méthode dip-coating ».

Nous avons ensuite conclu à partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes que :

- ↳ La caractérisation par DRX a montré que l'ensemble des spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons présente une structure tétragonal de type cassitérite d'aspect polycristallin : Les films minces  $\text{SnO}_2$  élaborés avec différents nombres de couches présentent une croissance préférentielle suivant les plans cristallographiques (110), cette orientation est plus intense pour un nombre de 15 couches, ce qui confirme l'amélioration de la qualité cristalline des couches  $\text{SnO}_2$ . Cette orientation reste toujours préférentielle avec les films dopés avec du Fluor et avec le même nombre de couches (15). Le recuit à 550°C a bien amélioré la cristallinité des films non dopés et dopés 40 wt% Fluor suivant la même orientation par l'augmentation de son intensité.

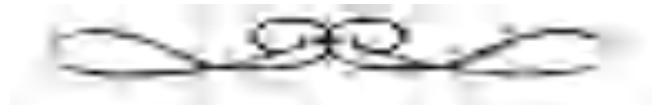
- ↪ Une transmission moyenne des films SnO<sub>2</sub> a été trouvée autour de 60-80% dans le domaine du visible, elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches (nombre de couches) et avec le taux de dopage.
  
- ↪ Le calcul de la résistivité  $\rho$  des films SnO<sub>2</sub> non dopés déposés avec le procédé Sol-gel en utilisant la technique de deux électrodes donne des valeurs très élevées, qui peut être expliqué par l'existence des pores et des impuretés dans la microstructure qui sont responsables de la mauvaise conduction. Nous avons remarqués que la variation de : nombre de couches, le dopage et le recuit ont un effet positif sur la résistivité où cette dernière diminue de 1.4 à 0.97  $\Omega$ .cm en augmentant le nombre de couches de 3 à 10. Pour un ajout de 50wt.% du Fluor au réseau de SnO<sub>2</sub>, la résistivité prend la plus faible valeur qui est  $3 \times 10^{-2}$   $\Omega$ .cm. L'étude de l'effet du recuit sur nos films dopés et non dopés a montré que ce paramètre améliore leurs conductivités par diminuer le nombre et la taille des pores dans la structure, ainsi il facilite l'évaporation des impuretés ce qui améliore les propriétés électriques.

Cette étude nous permet de conclure que les films SnO<sub>2</sub> élaborés par cette technique ne présentent pas la bonne conduction et la bonne transparence qui leur permettrait d'être un matériau de base utilisé dans les applications photovoltaïques. Nous avons pensé à la technique spray pyrolyse pour améliorer ses deux caractéristiques (la bonne conduction et la bonne transparence). Pour cela, le chapitre suivant est consacré à cette technique.

### Références du chapitre III

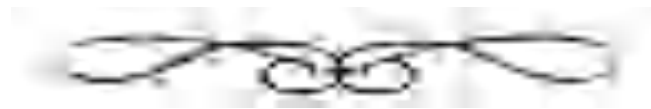
- [1] T.M. Racheva, and G.W. Critchlow, , *Thin Solid Films*, 292-299 (1997).
- [2] V. Casey and M.J. Stephenson, *J. Phy.D*, 23 (1990) 1212
- [3] N. Abdoljavad; S. Parvin; G. Javad. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, (2006) 25.
- [4] J.Tauc, *The optical properties of solids*, New York: Academic Press (1966).
- [5] Z.M. Zarzebski et J.P. Marton. *J. Electrochem Soc*, 299 (1973) 123.
- [6] L. L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov et J.Gonzalez-Hernandez, *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 1037-1042 (2003) 64.
- [7] S. Kar, S. Kundoo. *Intern.J. of Sci. and Res.* 1 (2015) 39.
- [8] S. A. Yousaf, S. Ali. *JNSMAC*. 48 (2008) 43.
- [9] Y. Ian, Y.Bu. *Ceramics International*. 40 (2014) 417.
- [10] Q. P. Tran, J. ShiungFang and T. ShuneChin. *Mater. Sci. in Semicond. Proces.* 40 (2015) 664.
- [11] R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova and M. Amlouk. *J. Alloys and Compounds*. 645 (2015) 100.
- [12] B. Thomas and B. Skariah. *J. Alloys and Compounds* 625 (2014) 231.
- [13] L. Gan, C. Wu, Y. Tan, B. Chi, J. Pu and L. Jian. *J. Alloys and Compounds*. 585 (2014) 729.
- [14] Ü. Kersen, M.R. Sundberg. *J. Electrochem. Soci.* 150 (2003) 129.
- [15] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz. *Catal. Today*. 70 (2001) 139.
- [16] T. Van Tran, S. Turrell, M. Eddafi, B. Capoen, M. Bouazaoui, P. Roussel, S.Berneschi, G. Righini, M. Ferrari, S.N.B. Bhaktha, O. Cristini and C. Kinowski. *J. Mol. Struct.* 976 (2010), 314.
- [17] B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang and W. Cai. *Phys B Condens. Matter*. 406 (2011) 1822.
- [18] F. Arefi-Khonsari, N. Bauduin, F. Donsanti and J. Amouroux. *Thin Solid Films*. 427 (2003) 208.
- [19] D. Z. Xiang, W. Cheng and L. Dong. *J. A m. Ceram. Soc.* 85 (2002), 2837.
- [20] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua and M.S. Aida. *Superlattices and Microstructures* 83 (2015) 78.
- [21] D. Buslov and N. Sushko and G. Yuhnevich. *Opticheski. Zhurnal*. 70 (2003) 35
- [22] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* 90, (2001) 1550.
- [23] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D.Wexler, S.-X. Dou, H.-K. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 750.
- [24] J.F. Scott, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 852.
- [25] I. H. Campbell, P. M. Fauchet. *Solid State Commun.* 58 (1986) 739.
- [26] Muruganatham G, Ravichandran K, Saravanakumar K, et al. *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011) 722.
- [27] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.

- [28] T.S. Moss. *Section B*. 57 (1954) 775.
- [29] A.P. Roth, D.F. Williams. *J. Appl. Phys.* 52-11 (1981) 6685.
- [30] S. Chaisitsak. *Sensors*. 11 (2011) 7127.
- [31] S. Mahanty, S. Roy, Suchitra SEN, *Journal of Crystal Growth*. 77–81 (2004) 261.
- [32] L. S. Yoong, F. K. Cong, Binay, K. Dutta, *Energy* 1652–1661 (2009) 34.
- [33] I. Singh, R.K. Bedi. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), 7592.
- [34] A. Benhaoua ; A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi. *Superlattices and Microstructures* 61–69 (2014) 70
- [35] Elangovan, E.; Ramamurthi, K. *Appl. Surf. Sci.* 183–196 (2005) 249.
- [36] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman. *Coating*, 732-746 (2014) 4,
- [37] S. A. Yousaf ; S. Ali. *THIN FILMS* 43-50 (2008) 48, No.1 & 2.
- [38] H.M. Yatesa, P. Evansa, D.W. Sheela, *Physics Procedia*, 159 – 166 (2013) 46
- [39] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* 4086-4089 (1976) 47.
- [40] Elangovan, E.; Ramamurthi, K. *Appl. Surf. Sci.* 183–196 (2005) 249.
- [41] P.S. Patill, R.K. Kavar, T. Seth, D.P. Amalnerkar et P.S. Chigare, *Ceramics International*, 725–734 (2003) 24
- [42] L. H. Vlack, *Elements of Materials Science*, Adison-Wesley Publication, 98 (1959).
- [43] A. Turković, M. Ivanda, J. Tudorić-Ghemo, N. Godinović and I. Sorić. Hwang and C. Schwab, *Editors, Elsevier Sc*, 307 (1992).
- [44] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett*, 57 (2002) 355.
- [45] G. Kenanakisa, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, *Catalysis Today*, 146–152 (2015) 240
- [46] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optic*, Pergamon, New Work (85).
- [47] J P Chatelon, C Terrier and J A Roger, *Semicond. Sci. Technol.* 642–647 (1999)



## *Chapitre IV*

*Elaboration de (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>: X(F ; Gd)) par la Technique  
Spray Pyrolyse et Réalisation des Hétérojonctions*





---

## **Chapitre IV : Elaboration de (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub> :X(F ;Gd)) par la technique Spray Pyrolyse et Réalisation des hétérojonctions**

---

### **Introduction**

On note que la méthode de dépôt (dip -coating) exploitée dans le chapitre précédent pour la réalisation des couches minces (SnO<sub>2</sub>:F) n'est pas adéquate pour la quantification du taux de dopage car seule une faible quantité de Fluor s'incorpore dans la couche tandis que la grande partie restera dans la solution. Pour résoudre ce problème, nous étions contraints de changer la méthode de dip- coating par celle de spray pyrolyse.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain dopées : Fluor (FTO), Gadolinum (SnO<sub>2</sub> : Gd) par spray pyrolyse. Nous présentons en premier lieu le processus d'élaboration des films. En second lieu, les caractéristiques de ces films obtenues par les différentes techniques de caractérisation présentées précédemment. En dernier lieu, nous présentons les caractéristiques I(V) des structures (hétérojonctions) de base pour la réalisation des cellules solaires, en l'occurrence, Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si qui ont été déposées sur des substrats de silicium de type p.

### **IV.1. Procédure d'élaboration des couches minces par la technique spray pyrolyse**

Cette partie porte sur un travail d'optimisation pour définir les meilleures conditions de préparation, par la technique spray pyrolyse, des films minces SnO<sub>2</sub> dopés avec différents éléments : le Fluor (FTO) ; le Gadolinum (SnO<sub>2</sub> : Gd), ce qui requiert une analyse méthodique des propriétés du matériau élaboré, aussi bien sur le plan structural, optique qu'électrique. De ce fait, l'objectif est de présenter d'une part, la procédure de préparation des substrats et d'autre part, la composition chimique utilisée pour l'élaboration des couches minces envisagées afin d'obtenir un film mince, homogène et adhérent avec le substrat sur lequel il est déposé.

#### **IV.1.1. préparation des substrats.**

La qualité du dépôt, et par conséquent, celle de l'échantillon, dépendent de la propreté et de l'état de surface du substrat. Les surfaces non traitées entraînent la formation des défauts dans les couches sachant que la moindre impureté peut les contaminer. Aussi, le nettoyage des substrats est une étape primordiale pour l'obtention de couches minces homogènes et de bonnes qualités.

Les substrats choisis pour cette étude sont des lames en verre comme en suivant les mêmes étapes de nettoyage que ceux du chapitre III. Il est important de savoir qu'après nettoyage, la surface du substrat ne doit pas être touchée afin d'éviter toute contamination. Ce traitement sert à purifier le substrat de toute trace de graisse et de poussière.

## IV.1.2. Préparation de la solution :

➤ Cas de (SnO<sub>2</sub>: F) :

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> ont été préparées à partir d'un sel de Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl<sub>2</sub>: 2H<sub>2</sub>O) dissout dans 40 ml l'eau distillé selon une concentration molaire de la solution égale à 0,1M pour le chlorure d'étain. Un ajout de quel que goutte d'acide chlorhydrique est nécessaires pour assurer le maximum de dissolution de SnCl<sub>2</sub>.

Pour le dopage des couches en fait dissoudre des quantités de (NH<sub>4</sub>F, H<sub>2</sub>O), suivant la condition voulue de dopage en Fluore, dans le précurseur de départ. Le pourcentage de rapport massique du Fluor par rapport à l'étain F/Sn prend les valeurs suivantes : 5, 10, 12 et 15.% et les masses sont calculées suivant la procédure expliquée dans l'annexe A. Les différentes masses de F (x %) sont calculées et résumées dans le [Tableau IV.1](#).

SnO <sub>2</sub> : x % F	10	12	15
m (NH <sub>4</sub> F) (g)	0.1	0.126	0.163

**Tableau IV.1** : Masses de (NH<sub>4</sub>F) pour les différentes concentrations de F.

➤ Cas de (SnO<sub>2</sub>: Gd) :

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Gd sont préparées à partir de deux solutions (précurseurs) homogènes : la première en dissolvant le Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O) dans 50 ml de Méthanol pour obtenir une molarité de 0.05M et la deuxième, le Chlorure de Gadolinum III (GdCl<sub>3</sub>) est dissout dans un volume de 50 ml de Méthanol selon une concentration molaire de la solution égale à 0,01M. Le rapport molaire du dopant dans la solution [Gd/Sn] est varié de 1 à 5 %. L'acide acétique est ajouté en très petite quantité, soit, quelques gouttes, afin d'augmenter la solubilité des réactifs dans la solution et d'éliminer les précipités, étant donné que la solution doit être transparente. Les différentes masses de Sn et Gd (x %) sont calculées et résumées dans le [Tableau IV.2](#).

Gd (%)	0	1	3	5
m(Gd) mg	0	8.9	26.02	55.7
m(Sn) mg	564	537	507	473

**Tableau IV.2** : Masses de (Sn) et (Gd) pour les différentes concentrations de Gd.

## IV.1.3. Dépôt des couches

Une fois la préparation des substrats et de la solution est terminée, la procédure de dépôt est enclenchée à l'aide du dispositif (HOLMARC) représenté sur la [Figure IV.1](#). Cette procédure se déroule en plusieurs étapes, comme suit :

Dans un premier temps, nous plaçons les substrats nettoyés sur une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Afin d'éviter le choc thermique, les substrats sont chauffés progressivement, allant de la température ambiante à la température de dépôt souhaitée.

Une fois cette température est atteinte, nous mettons en action le système de pompage qui permet de faire remonter la solution préparée jusqu'au cône du gicleur où Les gouttelettes de la solution, qui arrivent sur le substrat, ont un diamètre de 40 µm (donné par le fournisseur). Le processus se déroulera par la suite comme nous l'avons détaillé auparavant (cf: principe du procédé spray pyrolyse). Finalement, après que le dépôt soit réalisé durant le temps estimé, nous arrêtons le chauffage des substrats qui vont être progressivement refroidis jusqu'à atteindre la température ambiante. L'ensemble des paramètres peut être résumé dans le tableau ci-dessous :

:



**Figure IV.1:** Dispositif de dépôt par spray pyrolyse utilisé pour le dépôt des couches minces

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt des films (SnO <sub>2</sub> : F)	Conditions de dépôt des films (SnO <sub>2</sub> : Gd)
Substrat	Verre ordinaire	Verre ordinaire
Précurseur(s)	(SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O), (NH <sub>4</sub> F)	(SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O), (GdCl <sub>3</sub> )
Température	450 °C	470°C
Débit de la solution	10 ml/h	1 ml/min
Distance substrat-bec	40 mm	40 mm
Temps de dépôt	10 min	20 min

**Tableau IV.3:** Conditions optimales de dépôt pour la méthode spray pyrolyse

## IV.2. Résultats et Discussions :

Nous présentons dans ce qui suit les résultats et leurs analyses, notamment les caractérisations structurales, électrique et optique ainsi que la vitesse de croissance du dépôt de différentes couches minces SnO<sub>2</sub> dopées avec divers éléments (F, Gd). Pour cela les caractérisations de ces dernières à travers des diagrammes de diffractions X, des spectres de transmissions UV-visible et par Effet Hall ont été réalisées.

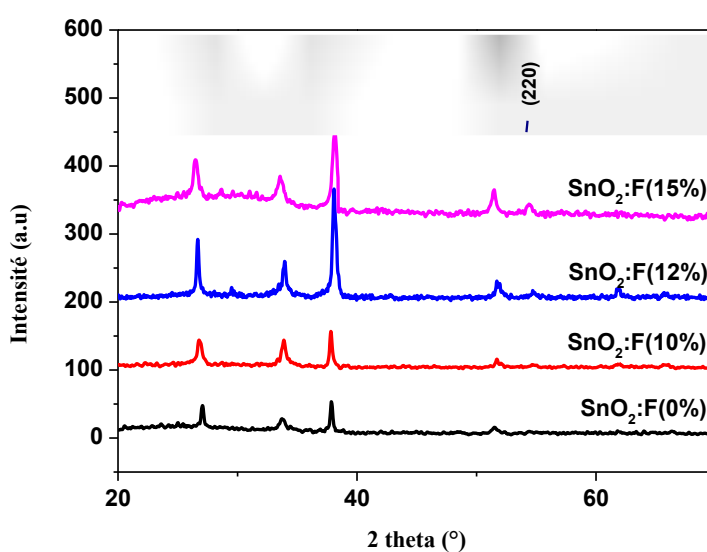
### IV.2.1. Couches minces (SnO<sub>2</sub>:F)

#### IV.2.1.1. L'effet de dopage au Fluore

Dans le but d'étudier l'effet de l'addition de différents éléments sur les propriétés du dioxyde d'étain, nous avons été amenés à réaliser une série d'échantillons de SnO<sub>2</sub> déposées par spray ultrasonique dopés au Fluor (F) avec des teneurs nominales égales à 10-12-et 15 wt %.

##### IV.2.1.1.1. Caractérisation structurale

La Figure IV.2 montre une série de diffractogrammes des rayons X des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Fluore (FTO) à des concentrations de dopage en F allant de 0 à 15% en masse de F/Sn et associées avec celles non dopées et leur fichier référence JCPDS (Jointe Commety Powder Diffraction System) (Figure II.9). Tous les films obtenus sont poly-cristallins avec une structure tétragonal-cassitérite (rutile) et convient bien avec le fichier international d'identification de SnO<sub>2</sub> (JCPDS N° 41-1445). Comme le montre la Figure IV.2; les pics de diffraction ont été observés à  $2\theta = 26,51^\circ, 33,58^\circ, 38,16^\circ, 51,47^\circ, 54,38^\circ, 61,87^\circ$  et  $65,89^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (301). De ces diagrammes nous déduisons que tous les films les SnO<sub>2</sub> dopés et non dopés présentent une orientation préférentielle selon (200) et les autres pics sont nettement minoritaires avec faible intensités qui varie avec le dopage au Fluore. L'intensité de (200) et (110) deviens plus intense en augmentant le niveau de dopage jusqu'à 12% at. cela est attribué probablement au changement de la vitesse de croissance qui résulte une augmentation de l'épaisseur des films. Par contre les deux pics (310) et (301) restent faibles pour toutes les concentrations utilisées dans ce travail. La présence d'autres phases comme (SnO, Sn et SnF<sub>2</sub>) n'est pas détectée, ce qui indique que les atomes d'oxygène ont été remplacés par les atomes du Fluore dans le réseau FTO. Des résultats similaires ont aussi été trouvés pour du SnO<sub>2</sub>:F déposé par Spray [1,2,3,4]



**Tableau IV.2:** Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO<sub>2</sub> dopés : 0, 10, 12 et 15% avec JCPDS SnO<sub>2</sub> (41-144)

Dans certains matériaux polycristallins, l'orientation des cristaux n'est pas statistiquement désordonnée : certaines orientations prédominent. Ils ont des orientations préférentielles qui forment ce qu'on appelle une texture cristallographique qui est définie par le coefficient de texture TC(hkl) où sa déviation de l'unité implique la croissance préférée. La connaissance de cette texture est importante, car elle influe sur les propriétés et la performance des couches minces réalisées. Les différents coefficients de texture TC(hkl) ont été calculés et à partir des données de rayons X en utilisant la formule (II.4). Les valeurs pour les plans (110), (200) et (101) en fonction de l'augmentation de la concentration du Fluor sont présentées dans la Figure IV.3 et récapitulées dans le Tableau IV. 4. Il est clair que la texture de plans (200) est supérieure de celle de (101) et (110) donc on confirme que l'orientation (200) est préférentielle pour tous les films.

Pour déduire la taille des cristallites (D) et la contrainte ( $\epsilon$ ), on utilise les courbes Hall-Williamson :  $(\beta \frac{\cos\theta}{\lambda})$  en fonction de  $(\frac{4 \cdot \sin\theta}{\lambda})$  (Figure IV.4). Les valeurs de la taille des cristallites et les paramètres de maille en fonction de la concentration de dopage de Fluor sont récapitulées dans le Tableau IV.4.

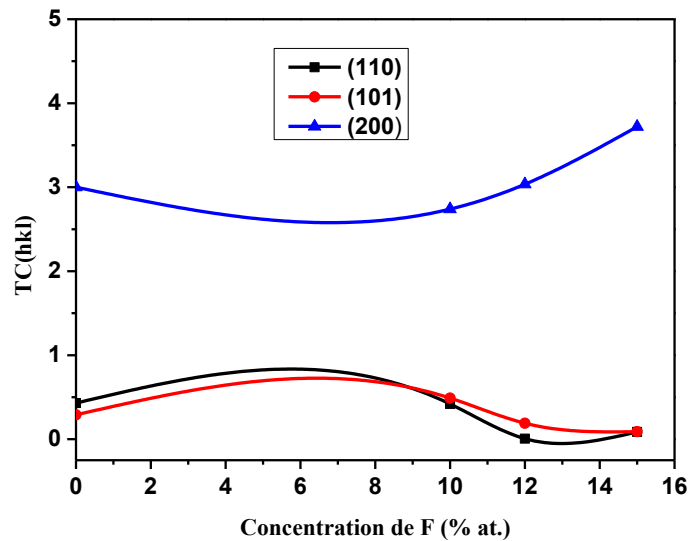


Figure IV.3 : Coefficient de texturisation en fonction de la concentration de F

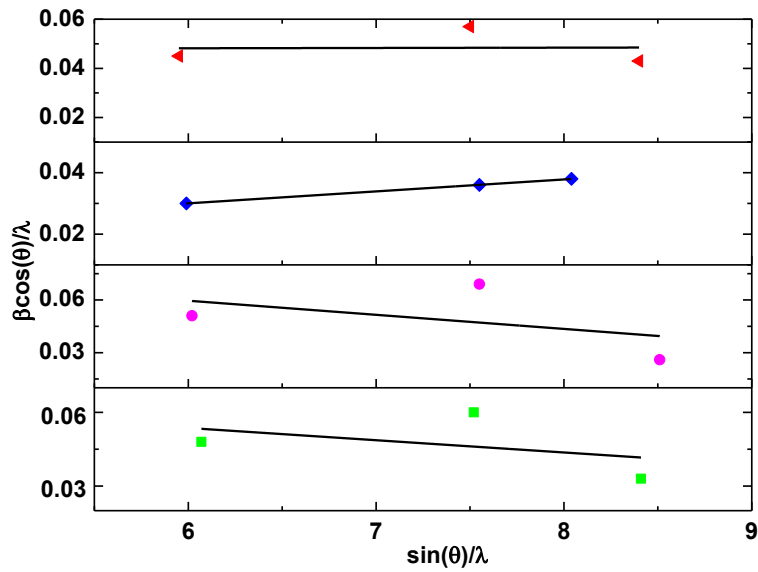


Figure IV.4 : Les courbes W-H pour différents nombre de couches

Nous remarquons que les valeurs de la taille des cristallites décroissent à partir de 17.85 nm dans le cas du non dopé pour atteindre 15.62 nm à une concentration de 10% du dopant; puis augmente avec le taux de dopage jusqu'à 35.71 nm pour 12% F et diminue une autre fois pour 15% F (20.83 nm).

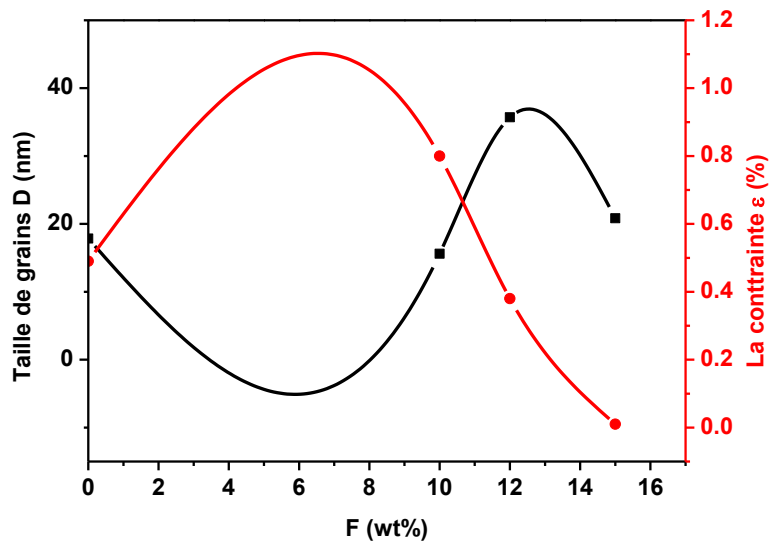


Figure IV.5 : variation de la taille de grains D et la contrainte  $\epsilon$  en fonction de taux de dopage au Fluor

Taux du F (%)	L'épaisseur d (nm)	La taille des cristallites D (nm)	Paramètres de maille (Å)				TC(hkl)		
			a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta c = c - c_0$	(110)	(101)	(200)
0	250	17.85	4.665	-0.072	3.237	0.052	0.43	0.29	3
10	350	15.62	4.736	-0.001	3.112	-0.073	0.42	0.49	2.74
12	390	35.71	4.733	-0.004	3.114	-0.071	0.01	0.19	3.03
15	410	20.83	4.750	0.013	3.226	0.041	0.1	0.1	3.72

Tableau IV.4: Les paramètres de maille et la taille de cristallites de (SnO<sub>2</sub> : F).

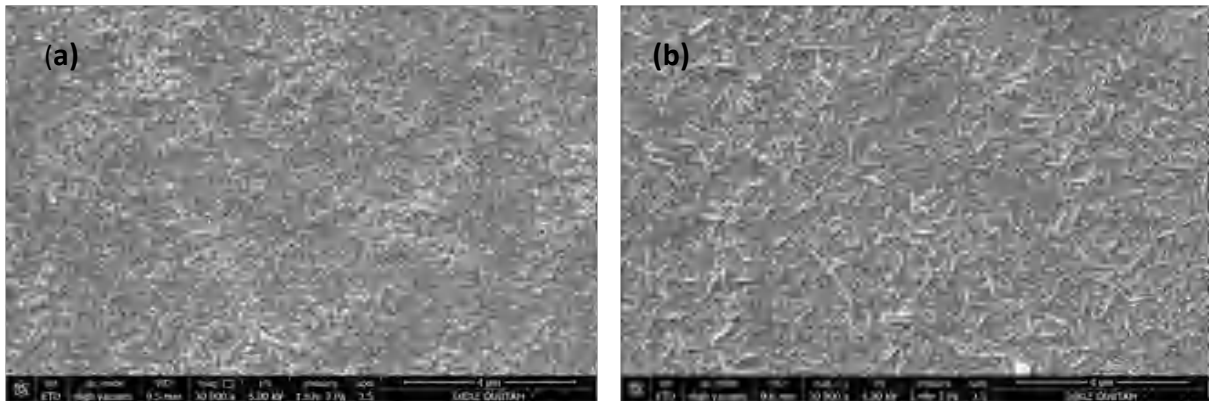
Le Tableau IV.4 montre qu'aucune modification notable n'a été observée dans les paramètres de maille avec l'augmentation de concentration de dopage en Fluor, qu'un faible rétrécissement de paramètres de maille est clair. Cela est dû au rayon ionique du Fluor F<sup>-1</sup> (R<sub>F<sup>-1</sup></sub>=1,33 Å) qui est un peu plus petit de celui d'O<sup>-2</sup> (R<sub>O<sup>-2</sup></sub>= 1,40 Å).

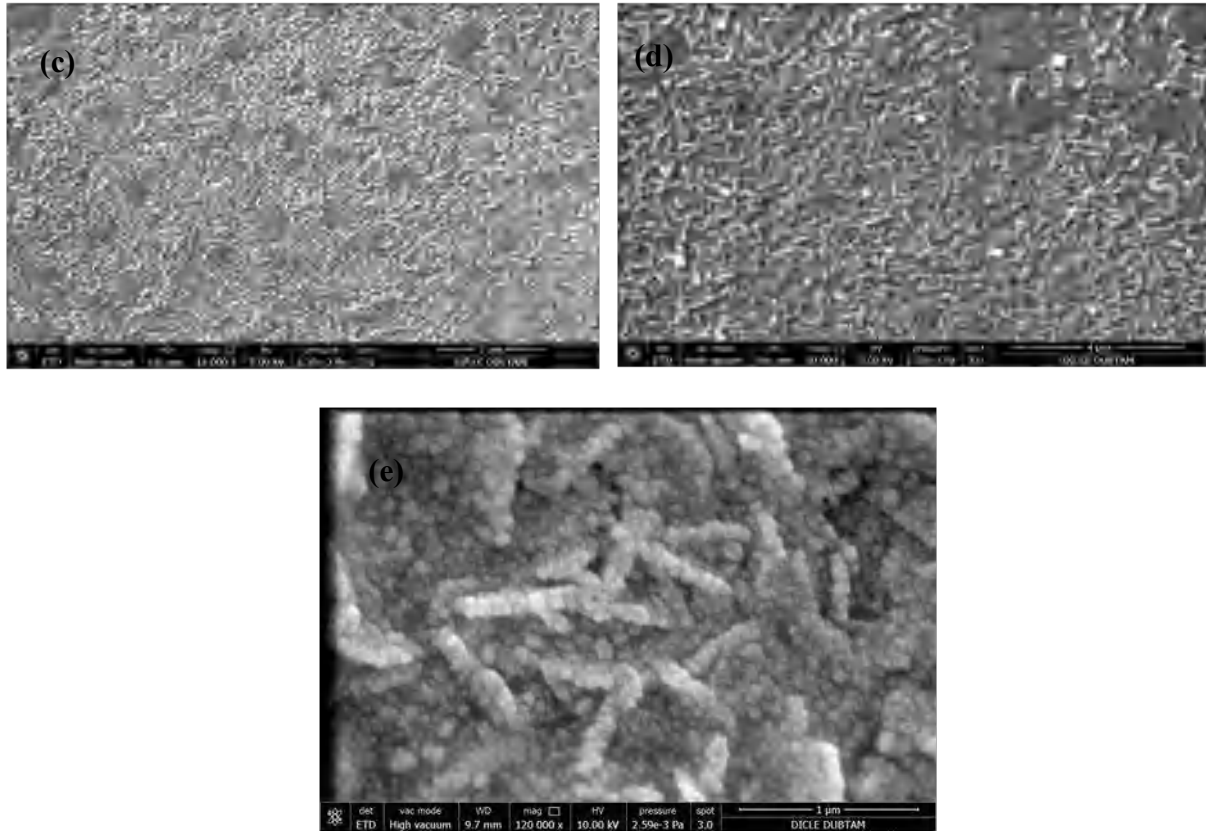
#### IV.2.1.1.2. Microscopie environnementale à balayage électronique

La microscopie environnementale à balayage électronique nous renseigne sur la structure des couches obtenues ainsi que sur leur topographie et l'existence des défauts structuraux possibles. La Micrographie MEB a été prise au sein du Centre de Recherche Scientifique DICLE DUPTAM (Diyarbakir, Turkey).

D'après la morphologie des films présentée sur les images de la Figure IV.6, il est évident que les cristallites sont bien formées et compactées dans les films dopés et non dopés.

La Figure IV.6 (a) montre que les films non dopés ont une structure granuleuse compacte composée d'agglomérats de grains. Quand le taux du Fluor augmente, les grains de la structure possèdent une symétrie en forme d'aiguille. Chaque aiguille a été formée à la suite de l'incorporation et de l'agglomération de cristallites fusionnées les unes avec les autres formant ainsi un réseau 3D interconnecté avec des connexions électroniques comme le montre la Figure IV.6 (e) avec un échelle de 1µm [5].





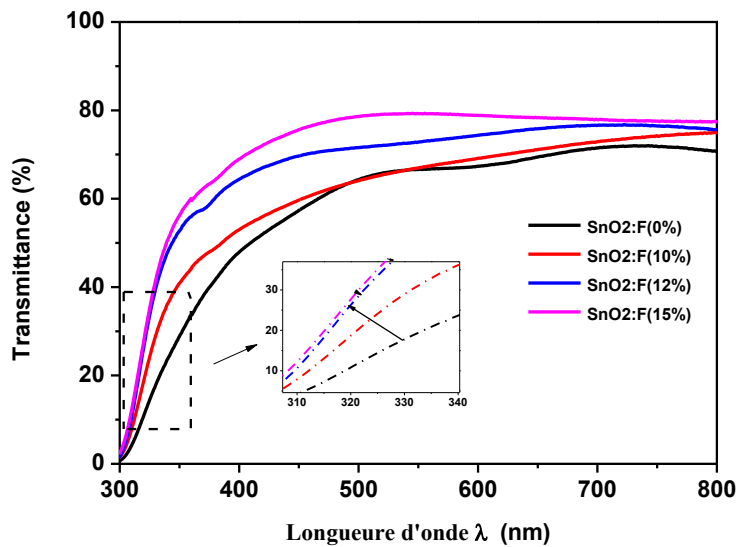
**Figure IV.6 :** Micrographie MEB des couches minces  $\text{SnO}_2$  : non dopée (a), dopée 10wt.% F (b), 12wt.% F (c) et 15wt.% F (d) sur le substrat en verre. (e) 10wt % avec échelle 1 $\mu\text{m}$

#### IV.2.1.1.3. Propriétés optiques.

Les caractéristiques optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission. En effet, comme il été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation de spectre nous permet de calculer le gap optique. La [Figure. IV.7](#) présente les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches  $\text{SnO}_2$  dopées par quatre différents taux (0, 10, 12 et 15 wt.%). On voit que la transmittance dans la gamme 450 à 800 nm dépasse 70% pour tous les taux de dopage alors que pour les longueurs d'onde inférieures à 450 nm les allures de transmittance évoquent bien la chute due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé et qui suit le taux de dopage jusqu'à la concentration de 12% en masse, ce shift se traduit l'effet Burstein-moss (B-M) [6,7] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV puis il rétrograde pour redevenir à sa position de départ dans les cas des concentrations 15% exprimant l'effet Roth où la structure des bandes se change due à la présence de dopant. Pour mieux voir ce comportement nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV comme le montre l'insert de la [Figure. IV.7](#). Ce shift du bord d'absorption des films a été expliqué en termes d'effet B-M, selon laquelle l'augmentation de concentration de porteurs due aux résultats du dopage fait un déplacement du niveau de Fermi, en abordant la bande de conduction, et de bloquer certaines états de faibles énergie en queue de la bande de conduction provoquant ainsi l'élargissement



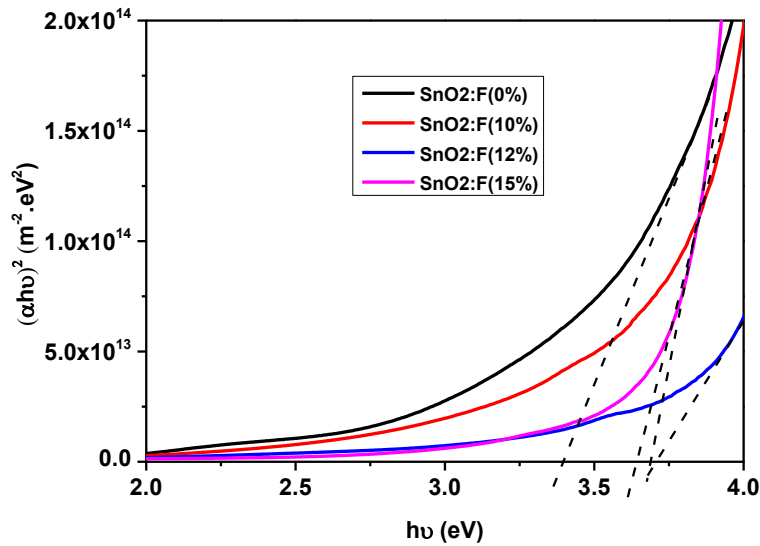
de la bande interdite d'une grandeur  $\Delta E_g$ ; cet élargissement exprime le décalage de la queue d'absorption vers les faibles longueur d'ondes (forte énergie). Cet élargissement de la bande interdite est également responsable de l'amélioration de la transmission dans la région UV. Il est clair de dire qu'un tel effet se compte positivement dans le cas des cellules solaires utilisant le SnO<sub>2</sub> comme collecteur car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.



**Figure IV.7 :** Spectres de transmission des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage en Fluor.

L'effet inverse, qui provoque le rétrécissement du gap qui est observé pour les semiconducteurs fortement dopés. Dans notre travail cet effet est observé pour des concentrations supérieures à 15wt. %, il est lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction) et exprime la dégénérescence de ce matériau SnO<sub>2</sub> dopé fluor. L'effet inverse, appelé effet Roth [8], qui provoque le rétrécissement du gap suite à la fusion des bandes des donneurs et de conduction. La Figure IV.8 montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E = h\nu$  pour des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées et non dopées. L'estimation de la bande interdite  $E_g$  se fait par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'intersection avec l'axe d'énergie.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 15% en masse sont récapitulées dans le Tableau IV.5. On peut remarquer que l'ajout du dopant a tendance d'augmenter le gap dans l'intervalle 0-12wt. %. Cette augmentation du gap traduit l'effet B-M. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, des couches de SnO<sub>2</sub>, situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau, après le taux de dopage 12% le gap se réduit suivant l'effet Roth.



**Figure IV.8 :** Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  pour les couches minces (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>:F)

F (wt.%)	Gap optique E <sub>g</sub> (ev)	Energie d'urbach E <sub>00</sub> (ev)	Epaisseur d (nm)	Indice de réfraction N
0	3.40	0.39	250	1.8
10	3.64	0.32	350	1.74
12	3.70	0.24	390	1.67
15	3.6	0.43	410	1.6

**Tableau IV.5:** Les propriétés optiques des films (SnO<sub>2</sub> : F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage.

La Figure IV.9 montre les variations de E<sub>g</sub>, l'épaisseur et la largeur de queue de bande E<sub>00</sub> avec différents taux de dopage. Il est bien clair que l'énergie d'Urbach diminue en premier temps, en augmentant le taux de dopage jusqu'à 12%, ce qui confirme la diminution du désordre des défauts dans le réseau qui est la cause de l'augmentation du gap optique de 3.4 eV à 3.7eV. Pour les films dopés 15 wt.% au Fluor, on remarque que la valeur de E<sub>00</sub> a augmenté, par contre E<sub>g</sub> a diminué. Finalement, on peut conclure que l'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films. Donc le gap optique est contrôlé par la variation du désordre en fonction du taux de dopage.

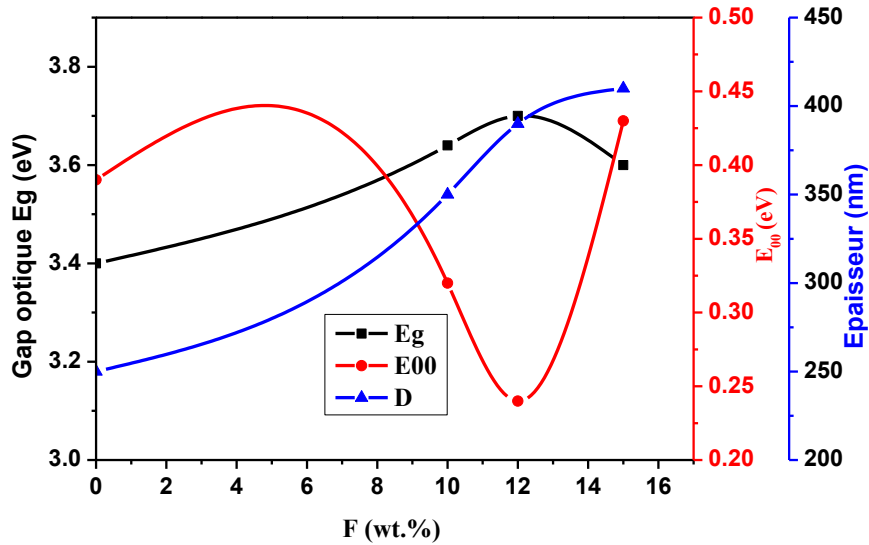


Figure IV.9 : La variation du gap  $E_g$ , l'épaisseur et l'énergie d'urbach en fonction du taux du Fluor

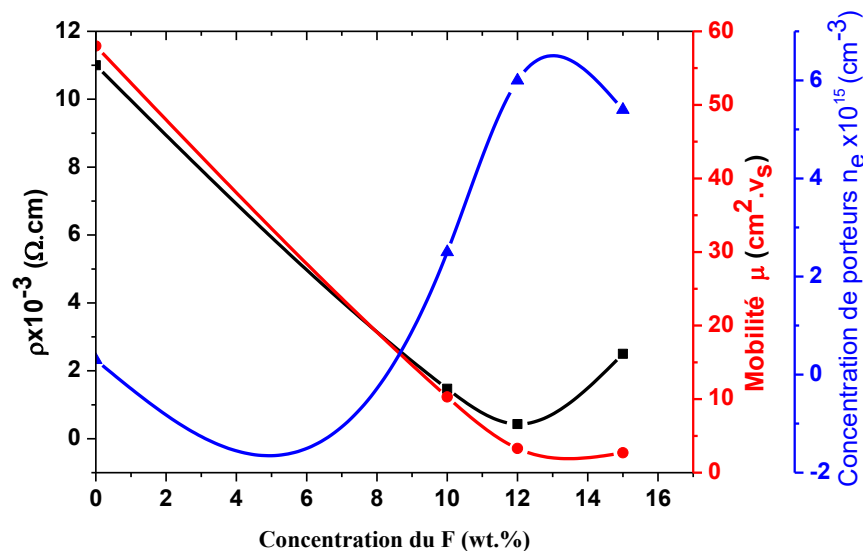
#### IV.2.1.1.4. Propriétés électriques.

Les propriétés électriques telles que la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs libres de nos échantillons sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à effet Hall. Les mesures d'Effet Hall qui ont été récapitulés dans le [Tableau IV-6](#) ont montré que la conduction de tous les films est de type n, signifiant que les porteurs de charges responsables de la conduction sont majoritairement des électrons libres. La variation de la résistivité des échantillons, la mobilité et la concentration des porteurs en fonction du rapport de dopage F/Sn sont présentées sur la [Figure IV.10](#). D'après cette figure la résistivité et la concentration des porteurs varient en sens inverse comme il est montré. Dans un premier temps la résistivité diminue et la densité des porteurs de charges augmente pour un taux de dopage allant jusqu'à 12wt.% de Fluor et qui donne la plus faible valeur de résistivité égale à  $4.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Pour un taux dopage de 15 wt% la résistivité a augmenté pour atteindre la valeur  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ceci peut être expliqué par l'incorporation du Fluor dans les couches d'oxyde d'étain où chaque anion  $F^-$  substitue un anion  $O^{2-}$  dans le réseau et l'anion  $F^-$  substitué présente plus d'électrons libres car il peut jouer le rôle de l'anion  $O^{2-}$  avec un électron excédentaire facilement éjecté dans la bande de conduction ; Il en résulte une augmentation des électrons libres responsable à la diminution de la valeur de la résistivité  $\rho$ . Il est intéressant à dire que la valeur de  $\rho$  augmente au-delà de 15wt. %. Cela peut être expliqué par l'effet que l'augmentation de dopage de Fluor à une certaine limite en substitution de l'oxygène.

Après l'étude du dopage au Fluor de nos couches, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes dans les cellules solaires.

La concentration du F (wt.%)	La résistivité $\rho$ $\times 10^{-3}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	La mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	La Concentration de porteurs $n_e$ $\times 10^{15}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
0	11	8.2	0.3
10	1.47	5.3	2.5
12	0.43	3.3	6
15	2.5	2.7	5.4

**Tableau IV.6:** Les propriétés optiques des films (SnO<sub>2</sub>:F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage.



**Figure IV. 10 :** La variation de la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs des films minces SnO<sub>2</sub> en fonction de dopage en F

#### IV.2.1.1.5. Figure de mérite

D'après le [Tableau IV.7](#) qui récapitule les valeurs de la figure de mérite pour différentes longueurs d'onde (600-700 et 800 nm) et en fonction de dopage au Fluor, l'échantillon dopé avec 12wt.% s'avérait être le meilleur candidat obtenu. Il possédait une  $R_{sh}=11 \Omega/\square$  avec une transparence de 77 % dans le domaine de visible (400-800 nm) donnant une figure de mérite égale à  $6.6 \times 10^{-3}(\Omega/\text{sq})^{-1}$ . Le [Tableau IV.8](#) compare la valeur de la figure de mérites de nos films obtenue dans ce travail avec d'autres travaux qui sont utilisés avec la même technique spray pyrolyse et avec le même précurseur (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). Cependant, notre technique de dépôt de Spray ultrasonique permet de réaliser des dépôts de couches de (SnO<sub>2</sub>:F) compétitives

Concentration de F(wt.%)	$\lambda$ (nm)	$T_m$	$R_{sh}$ ( $\Omega/\square$ )	Figure de mérite $\phi$ ( $\Omega/\text{sq}$ ) <sup>-1</sup>
0	600	0.67	440	$2.6 \times 10^{-5}$
	700	0.72	440	$7.4 \times 10^{-5}$
	800	0.71	440	$7.39 \times 10^{-5}$
10	600	0.69	42	$5.8 \times 10^{-3}$
	700	0.73	42	$1 \times 10^{-3}$
	800	0.75	42	$1.3 \times 10^{-3}$
12	600	0.74	11	$2.9 \times 10^{-3}$
	700	0.77	11	<b><math>6.6 \times 10^{-3}</math></b>
	800	0.76	11	$5.8 \times 10^{-3}$
15	600	0.79	61	$4.9 \times 10^{-4}$
	800	0.78	61	$1.7 \times 10^{-3}$
	700	0.77	61	$1.2 \times 10^{-3}$

Tableau IV.7: Les figures de mérite pour les différentes concentrations en Fluor

$T_{\text{moy}}(\%)$	Résistivité ( $\Omega.\text{cm}$ )	Figure de mérite $\phi$ ( $\Omega^{-1}$ )	Référence
84	$2.2 \times 10^{-4}$	$38.8 \times 10^{-3}$	O. Malik et al [9]
74.5	$1 \times 10^{-3}$	$4.55 \times 10^{-3}$	N. Memarian [8]
83	$3.2 \times 10^{-3}$	$13.1 \times 10^{-3}$	Z.Mahmoudiamirabad [11]
79	$4.3 \times 10^{-3}$	$6.6 \times 10^{-3}$	Ce travail

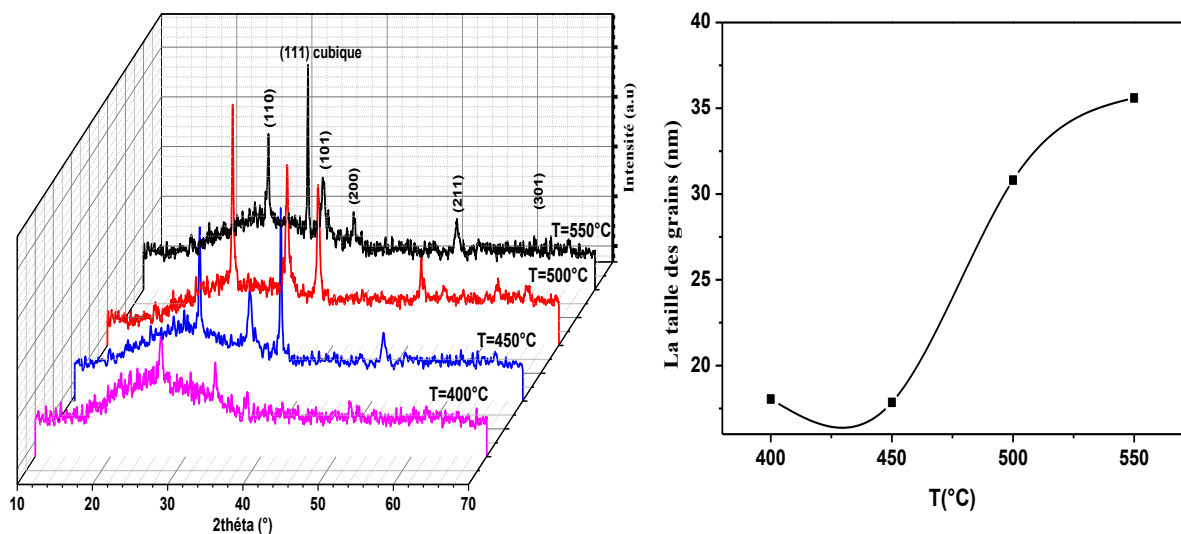
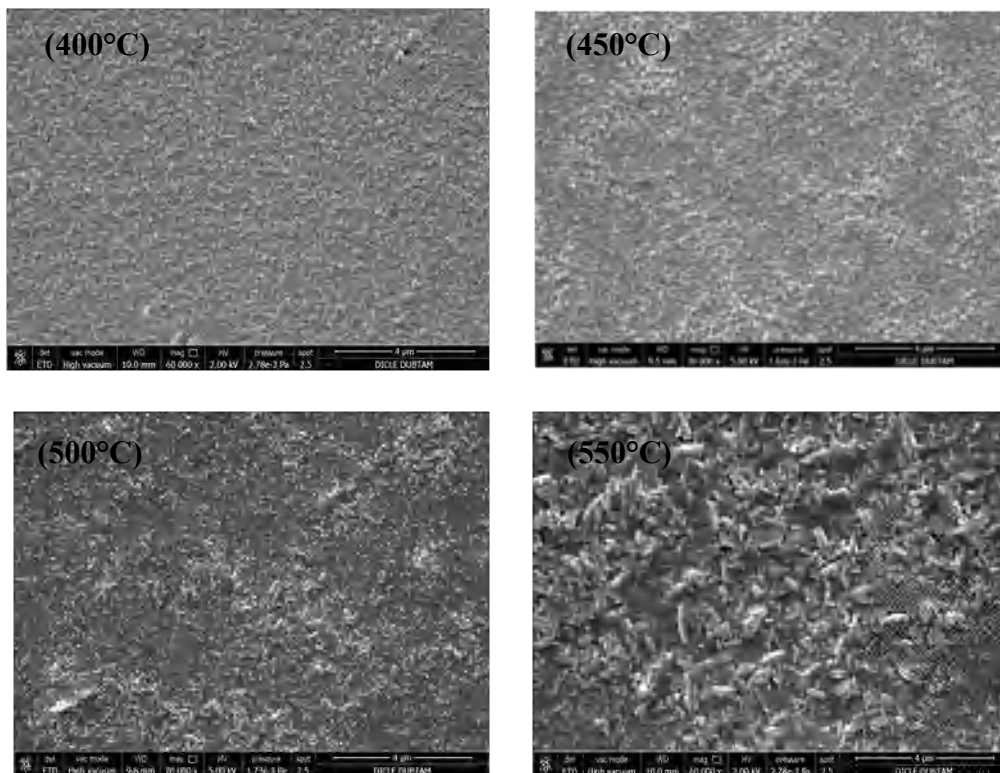
Tableau IV.8: Comparaison des valeurs de figure de mérite  $\phi$  de dépôts de (SnO<sub>2</sub>:F)

#### IV.2.1.2 L'effet de la température du substrat

##### IV.2.1.2.1. Analyse structurale et morphologique

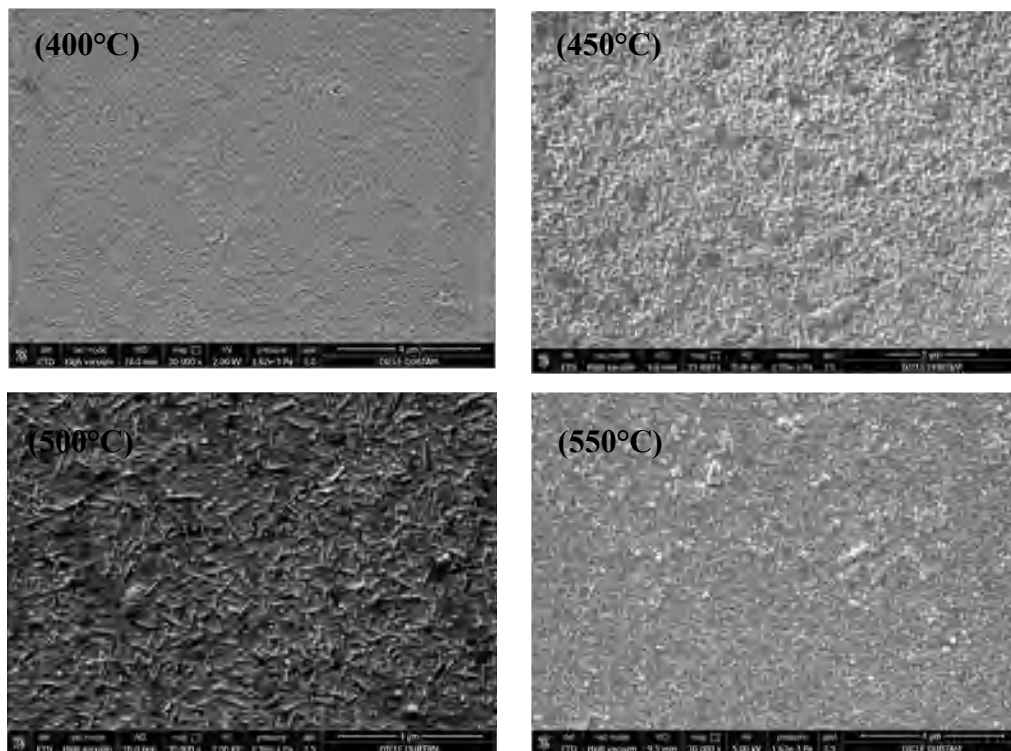
Les (Figures IV-11) et (Figures IV-12) présentent la micrographie MEB, les spectres DRX correspondant et la variation de la taille des cristallites des films minces SnO<sub>2</sub> dopés (12wt.% F) et non dopés déposés par spray pyrolyse sur des substrats à différentes températures : 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Généralement, tous les films minces sont poly-cristallins avec une structure tétragonal de type rutile. Il est clair, d'après ces spectres, que la température du substrat influe sur la structure des films et convient bien avec le fichier international d'identification de SnO<sub>2</sub> (JCPDS N° 41-1445). Les pics de diffraction observés correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (301). Comme on peut le voir, l'augmentation de la température du substrat influence l'intensité des pics et l'orientation préférentielle. Pour les films non dopés l'intensité du pic (110) est préférentielle pour 400°C et 500°C et elle augmente avec la température jusqu'à 550°C où la taille des cristallites augmente (de 17.85 nm à 34.6 nm) et la cristallinité des films s'améliore. Après 500°C l'intensité du pic (110) diminue ainsi que les autres pics. A 450°C l'orientation

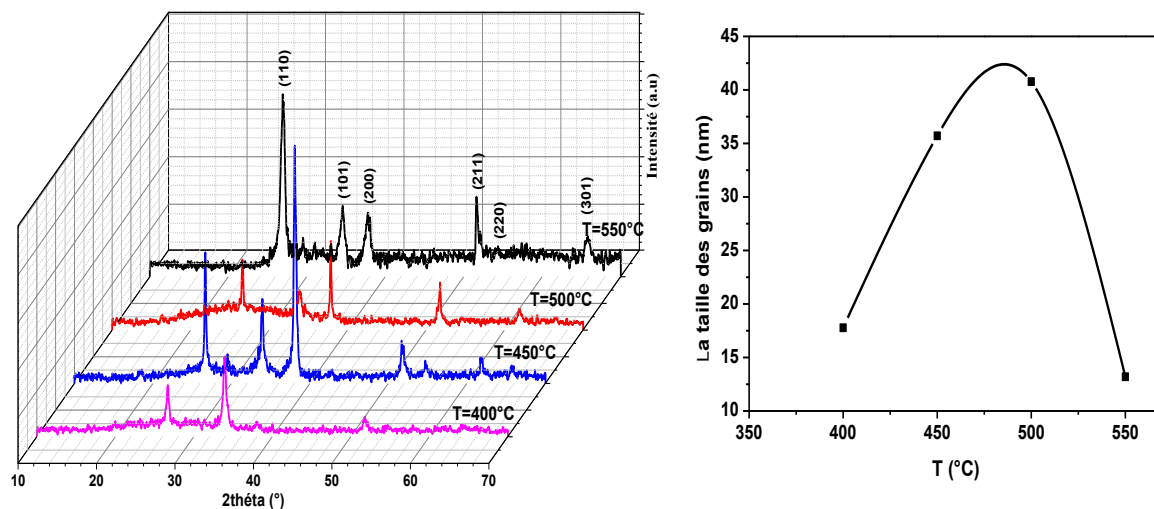
(200) est préférentielle, son intensité diminue avec l'augmentation de la température. Il faut noter aussi que certains pics comme (220), (310) et (301) ne sont apparus qu'à 500°C. A propos des films dopés, l'intensité de l'orientation préférée suivant (200) augmente avec la température de 400 à 450°C, après elle diminue et s'élargit à 550°C (la largeur à mi hauteur a augmentée) qui signifie que la taille des cristallites a diminuée (fines cristallites), cela est confirmée par la variation de la taille avec la température présentée sur la (Figures IV-12). On remarque pour l'intensité du pic (110) une variation aléatoire avec l'augmentation de la température.



**Figure IV.11** : Micrographie MEB des couches minces SnO<sub>2</sub> non dopés: 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des cristallites avec la température du substrat.

La micrographie MEB des films SnO<sub>2</sub> et (SnO<sub>2</sub> : F) déposés sous différentes températures du substrat (400, 450, 500 et 550°C) est portée sur les Figure IV.11. Figure IV.12. Nous voyons d'après cette micrographie que la température du substrat influence considérablement les dimensions des particules. Les films SnO<sub>2</sub> déposés à 400°C ont une structure compacte avec une distribution homogène des petits grains. En augmentant la température, les grains sont devenus plus larges, irréguliers et la structure est désordonnée. Ce qui est cohérent avec les données XRD, indiquant que la structure est déformée. Pour les films SnO<sub>2</sub> dopés avec 12 wt.% du Fluor et déposés à 400°C, la structure est plus dense et formée de petits grains qui s'accroît (de 17 à 40 nm) formant une structure aiguille avec une distribution non homogène en augmentant la température à 550°C. Ce résultat est en accord avec le travail présenté par Tatar et al [12] où un phénomène similaire a été observé avec l'agrandissement de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température. Ultérieurement, l'échauffement du substrat au dessus de 500°C résulte une diminution de la taille des cristallites de 40 nm à 13 nm. Cela peut être expliqué qu'à cette température, il y a une excessive évaporation thermique des gouttelettes pulvérisées qui arrivent au substrat chaud qui est due à l'énergie thermique élevée qui ne convient pas avec celle nécessaire pour une décomposition parfaite et ensuite une recristallisation [1]. Donc, toutes les fines structures formées par ce mécanisme ne pouvaient pas se coller complètement sur le substrat. Dans ce contexte, que les particules fines qui peuvent continuellement formées le film mince désiré et elles croient suivant des directions préférentiels comme les spectres de DRX indique. Ce résultat est en accord avec le mécanisme proposé par Filipovic et al. [14] qui a simulé l'effet de la température du substrat sur les caractéristiques des grains durant le processus du spray pyrolyse.





**Figure IV.12 :** Micrographie MEB des couches minces SnO<sub>2</sub> dopés 12 wt.% F : 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Spectre DRX correspondant et la variation de la taille des cristallites avec la température du substrat.

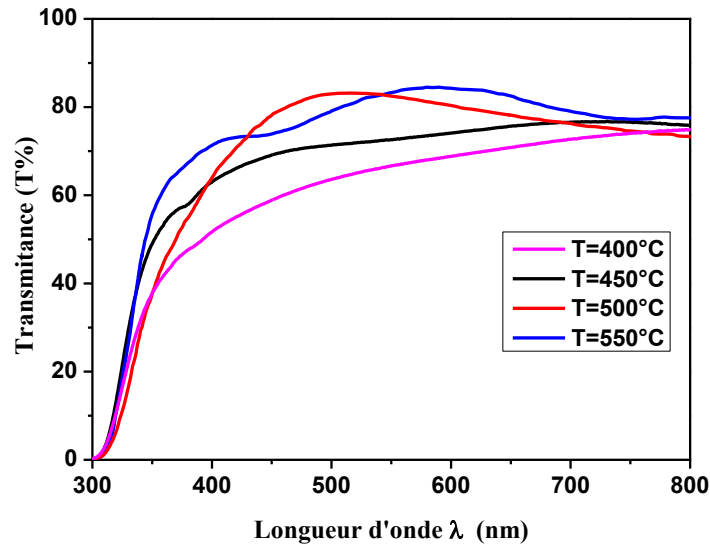
#### IV.2.1.2.2. Propriétés optiques.

Le taux de transmission est l'un des paramètres qui détermine la qualité du matériau semiconducteur transparent, il caractérise le taux de passage d'un faisceau lumineux à travers un milieu homogène d'épaisseur définie. Les mesures du taux de transmission ont été effectuées dans la gamme 200 nm à 900 nm et les spectres de transmission optique des films minces de SnO<sub>2</sub> déposés sur des substrats en verre avec différentes températures sont présentés sur les [Figure IV-13](#). La première remarque qu'on peut en déduire, est que tous les films du (SnO<sub>2</sub>:12%F) sont transparents dans la gamme du visible dépassant les 80% de transmission.

D'après la [Figure IV-13](#) la transmission optique augmente avec l'augmentation de la température, elle a pris une valeur maximum de 85% à 550°C avec une apparition de franges d'interférences dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces des films minces FTO. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont d'une part suffisamment épais et, d'autre part, ils présentent un aspect homogène et plus lisse à la surface libre.

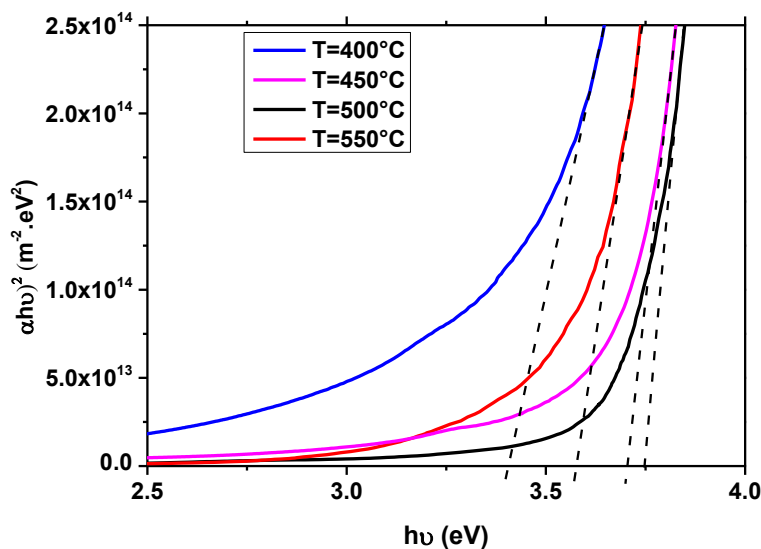
L'augmentation de la transmittance de 80% et 85% pour les températures 500 et 550°C respectivement peut être expliquée en relation avec la taille des particules où la taille des cristallites est de l'ordre de 40.8 nm (500°C) et 13.2 nm (550°C). Donc pour les particules les plus petites, le taux de transmission augmente, tandis que pour les plus gros grains elle diminue car l'onde est atténuée lors de sa propagation dans un film qui est alors, plus opaque.



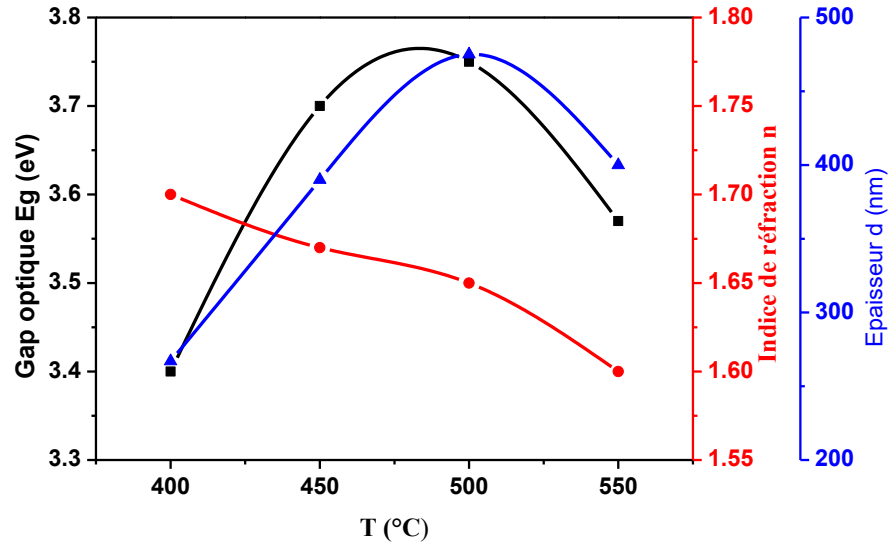


**Figure IV.13 :** Spectres de transmission des couches minces de (SnO<sub>2</sub> : 12%F) élaborées par spray ultrasonique à différentes températures du substrat.

La Figure IV.14 représente le comportement de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ). On remarque, en général, que lorsque la température du substrat augmente de 400 à 500°C, le gap augmente de 3.4 à 3.75 eV. Cette augmentation du gap est provoquée par l'effet de Burstein-Moss. Le décalage vers les grandes longueurs d'onde au début d'absorption de couche est lié à l'augmentation de la concentration de porteurs de charges bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet de Burstein-Moss). A 550°C, le gap se réduit suivant l'effet Roth (3.57 eV).



**Figure IV.15 :** Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces (SnO<sub>2</sub> : 12wt%F) pour différentes températures du substrat



**Figure IV.15** : La variation du gap optique  $E_g$ , L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces (SnO<sub>2</sub> : 12wt%F) en fonction de la température du substrat

La Figure IV.15 montre que l'indice de réfraction  $n$  prend des valeurs comprises entre 1.7 et 1.78. En augmentant la température de dépôt de 400 à 500°C,  $n$  diminue de 1.68 à 1.65 par contre l'épaisseur des films augmente 267 à 475 nm. Puisque  $n$  est fortement liée au gap optique, on peut conclure que la plus faible valeur du gap coïncide la plus grande valeur de l'indice de réfraction.

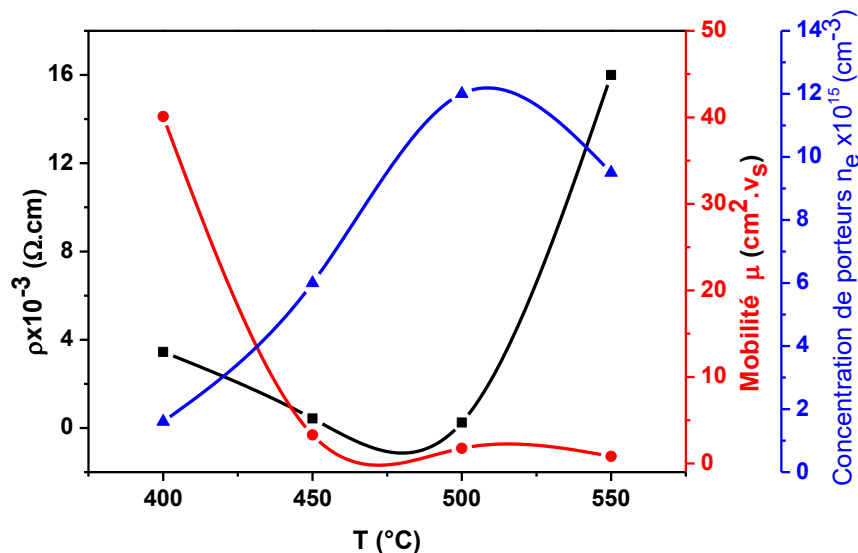
#### IV.2.1.2.3. Propriétés électriques

La morphologie des couches : taille des cristallites, rapport surface-volume, porosité, épaisseur etc... joue un rôle très important dans les propriétés électriques d'un semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et de ses conditions opératoires. Les mesures électriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil à effet Hall. Le signe négatif de la tension Hall a confirmé que les films sont conducteurs de type n. Les valeurs de la résistivité  $\rho$ , la mobilité  $\mu$  et la concentration de porteurs de charge des films de (SnO<sub>2</sub> : 12%F) en fonction de la température de dépôt sont données dans le Tableau IV.9. La résistivité  $\rho$  et la résistance carrée  $R_{sh}$  ont nettement diminuées de  $1.44 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $54 \Omega / \square$  à  $0.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $11 (\Omega / \square)$  respectivement avec l'augmentation de la température du substrat de 400 à 500°C. En augmentant la température à 550°C,  $\rho$  augmente à  $16 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $R_{sh}$  à  $330 \Omega / \square$ . D'après la Figure IV.16 qui présente la variation de la résistivité, l'épaisseur, la mobilité et la concentration des porteurs en fonction de la température du substrat, on remarque que l'épaisseur augmente avec la température ce qui montre que le processus de pyrolyse a eu lieu efficacement. En élevant la température à 550°C, l'épaisseur a été réduite, car la température était trop élevée et les gouttelettes pulvérisées se sont vaporisées et/ou

repoussées par convection d'air avant d'atteindre le substrat. La concentration des porteurs  $n_e$  a été augmentée en augmentant la température car durant le processus de croissance du film, divers défauts tels que les lacunes d'oxygène peuvent se produire comme une source de donneurs qui résulte une réduction de la résistivité électrique.

T (°C)	d (nm)	$\rho \times 10^{-3}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega / \square$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$n_e \times 10^{15}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
400	267	1.44	54	4.45	1.6
450	390	0.43	11	3.3	6
500	475	0.25	5.26	1.4	12
550	400	16	330	10.83	9.5

**Tableau IV.9:** Les propriétés optiques des films (SnO<sub>2</sub> : F) déposés par spray pyrolyse en fonction de différents taux de dopage.



**Figure IV. 16 :** La variation de la résistivité, la mobilité et la concentration de porteurs des films minces (SnO<sub>2</sub> :12%F) en fonction de la température de dépôt.

Pour comparer les performances des films conducteurs transparents (FTO) préparés par la technique spray pyrolyse sous diverses conditions de dépôt, la figure de mérite a été calculée en utilisant l'équation (III.8) de Haacke [14]. Le Tableau IV.10 récapitule les valeurs de figure de mérite  $\phi$  pour différentes longueurs d'onde (600-700 et 800 nm) en fonction de la température du substrat. L'échantillon dopé avec 12wt.% F et déposé à 500°C s'avère être le meilleur candidat obtenu dans ce travail. Il possédait une  $R_{sh} = 5.3 \Omega/\square$  avec une transparence de 80 % dans le domaine de visible (400-800 nm) donnant une figure de mérite égale à  $2 \times 10^{-2} (\Omega/\text{sq})^{-1}$ . Cependant, 500°C est la température du substrat la plus adéquate pour obtenir des films transparents et conducteurs (SnO<sub>2</sub>:F) compétitifs avec la technique de dépôt de Spray ultrasonique.

Température T (°C)	$\lambda$ (nm)	$T_m$	$R_{sh}$ ( $\Omega/\square$ )	Figure de mérite $\phi$ ( $\Omega/sq$ ) <sup>-1</sup>
400	600	0.67	54	$3.4 \times 10^{-4}$
	700	0.72	54	$6.9 \times 10^{-4}$
	800	0.74	54	$9.11 \times 10^{-4}$
450	600	0.74	11	$4.5 \times 10^{-3}$
	700	0.77	11	$6.7 \times 10^{-3}$
	800	0.76	11	$5.5 \times 10^{-3}$
500	600	0.8	5.3	$2 \times 10^{-2}$
	700	0.77	5.3	$1.4 \times 10^{-2}$
	800	0.76	5.3	$1.2 \times 10^{-2}$
550	600	0.85	330	$5.9 \times 10^{-4}$
	700	0.79	330	$2.9 \times 10^{-4}$
	800	0.79	330	$2.9 \times 10^{-4}$

**Tableau IV.10:** Les figures de mérite pour les différentes concentrations en Fluor

#### IV.2.2. Couches minces (SnO<sub>2</sub> : Gd)

La procédure de préparation des solutions ainsi que des dépôts des couches minces (SnO<sub>2</sub> : Gd) et leur caractérisation structurale, optique et électrique ont été réalisées au sein de l'unité de recherches N<sup>0</sup>21280 (Université DICLE, Diyarbakir Turquie).

##### IV.2.2.1. Propriétés structurales.

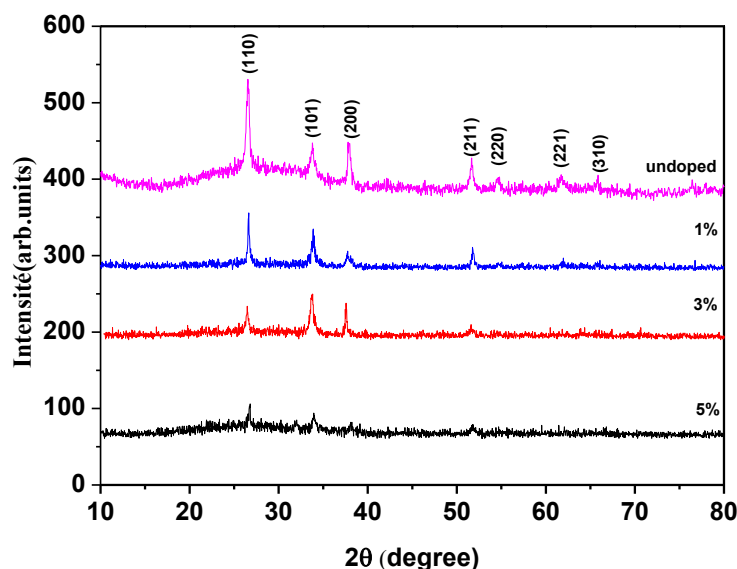
Les couches minces d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) non dopés et dopés Gadolinum (Gd) sont déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse ultrasonique. Une solution de 0.05M de Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) dissout dans 50ml du méthanol sont utilisés comme une solution précurseur. Le sel de chlorure de Gadolinum (III) (GdCl<sub>3</sub>) est ajouté à la solution de départ avec un rapport Gd/Sn qui varie de 0 -1-3 et 5%. Les substrats sont chauffés à une température fixe de 470°C et un débit de 1ml/min.

Les structures cristallines de nos couches sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (PANalytical X'Pert ProMPD) où la radiation X utilisée est celle de la raie Cu K<sub>α</sub> ayant une longueur d'onde ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) pour  $2\theta$  variant entre 20° et 80°.

Les spectres DRX des couches minces (films) SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées avec différents taux de Gd sont présentés sur la [Figure IV.17](#). Comme on peut le voir, tous les films sont polycristallins, leurs structures sont composées des pics de diffraction (110), (101), (200), (211), (220), (221) et (310) affectés à la structure tétragonal-cassitérite (rutile) de SnO<sub>2</sub> (JCPDS-#41-1445).

Pour les taux de dopage 1 et 3%, aucune phase liée à l'oxyde de Gadolinum ou d'autres alliages de Gadolinum d'étain n'est détectée, cela suggère que les atomes de Gd sont

incorporés dans les sites du réseau cristallin de SnO<sub>2</sub> et agissent comme des atomes dopants. Cependant, à un niveau de dopage de 5%, un petit pic apparaît à  $2\theta = 33^\circ$ , il est affecté au plan (400) de la phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (carte JCPDN ° 43-1014).



**Figure IV.17** : Spectres de diffraction de rayons X des films de SnO<sub>2</sub> dopés : 0, 1, 3 et 5 % Gd avec JCPDS SnO<sub>2</sub> (41-144) .

La [Figure IV.18](#) montre la variation de la position du pic qui correspond à l'orientation préférentielle (110) des films en fonction de la concentration de Gd. Il est clair que l'intensité du pic diminue en augmentant le taux de dopage. La même tendance a été observée dans les nanopoudres de SnO<sub>2</sub> dopés Gd [15] et les nanoparticules de SnO<sub>2</sub> dopés par les éléments de terre rare Ce, Nd, La et Gd [16]. Cette réduction de l'intensité du pic peut suggérer que les atomes dopants (Gd) réduisent les centres de nucléation de SnO<sub>2</sub>. De plus, on peut déduire à partir de la même figure que la position du pic a été décalée vers les faibles angles pour le taux de 1 et 3% de dopage et s'inverse vers les forts angles pour 5% Gd. Cela montre que l'incorporation d'atomes Gd dans le réseau SnO<sub>2</sub> provoque des contraintes de compression dans le réseau à un faible taux de dopage qui deviennent extensives lorsque les films sont dopés à 5%.

Les valeurs de la taille des cristallites  $D$  et la contrainte  $\varepsilon$  en fonction du taux de dopage de Gd sont aussi calculées en utilisant l'équation de Hall-Williamson et les courbes de  $(\beta \frac{\cos\theta}{\lambda})$  en fonction de  $(\frac{4 \sin\theta}{\lambda})$  des différents pics sont présentés sur la [Figure IV.19](#). Les valeurs de la taille des cristallites, les contraintes et les paramètres de maille des films dopés et non dopés sont récapitulés sur le [Tableau IV.11](#). La variation de la taille des cristallites et les contraintes effectives sont reportées sur la [Figure IV.21](#).

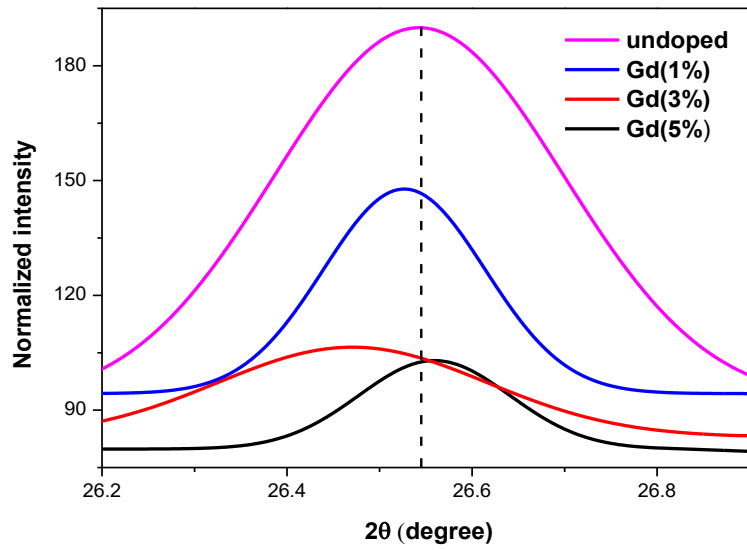


Figure IV.18: La variation du pic (110) en en fonction du taux de dopage

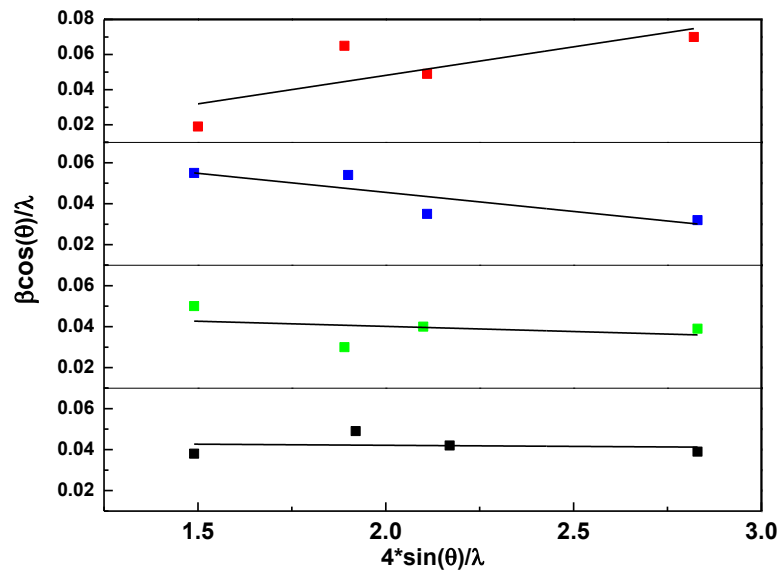


Figure IV.19 Les courbes W-H pour différents nombre de couches

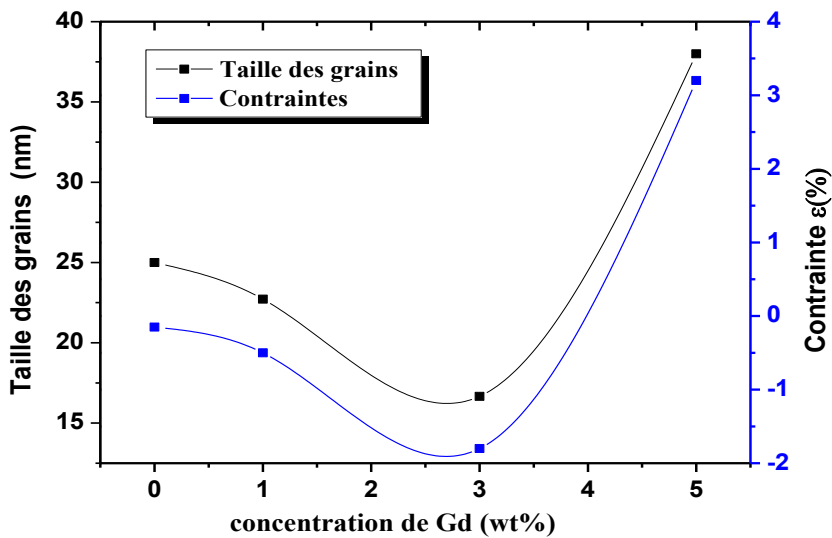


Figure IV.20: La variation de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de

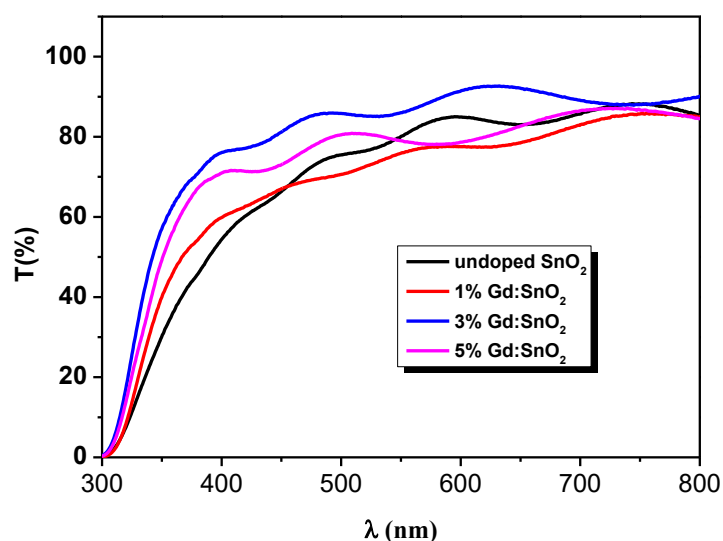
Gd (wt.%)	La taille des cristallites D (nm)	La contrainte ε (%)	Paramètre de maille		
			a(Å)	c(Å)	a/c
0	25	-0.1	4.823	3.121	1.54
1	22.72	-0.5	4.823	3.095	1.56
3	16.66	-1.8	4.721	3.088	1.52
5	38	3.2	4.823	3.095	1.56

Tableau IV.11: Les paramètres structurels des films (SnO<sub>2</sub> : Gd).

On peut remarquer que la taille des cristallites diminue avec l'incorporation de Gd avec 1 et 3% dans le réseau de SnO<sub>2</sub>. Cela est cohérent avec la réduction de l'intensité de l'orientation préférée observée sur la Figure IV.19. D'autre part la valeur négative des contraintes indique c'est des contraintes de compression dans le réseau. Ces résultats sont comparables avec reportés dans la littérature [17,15]. Pour un taux de 5%, la taille des cristallites et la contrainte sont inversées c-à-d la taille des cristallites augmente et la contrainte devient extensive, cela est en bon accord avec l'analyse DRX (Figure IV.18)

#### IV.2.2.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmissions des films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Gd avec différentes concentrations de dopage, à température ambiante et à une incidence normale, sont enregistrés dans la gamme de longueur d'onde (300-800nm). Selon les spectres montrés sur la Figure IV.21, l'addition de 1% Gd réduit la transmittance moyenne dans le visible de 79 à 75.9%. La variation de la transmission peut être attribuée à la variation de l'épaisseur comme indiqué sur la Figure IV.22.

Figure IV.21 : Spectres de transmission des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage en Gadolinium.

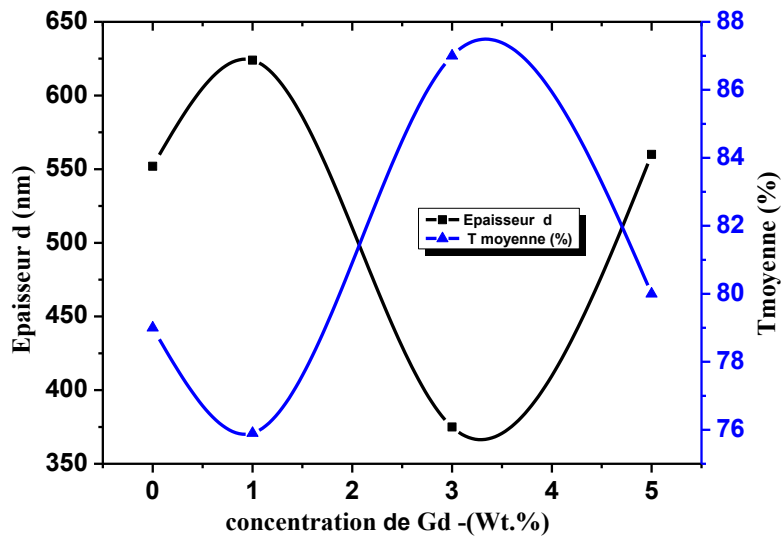


Figure IV.22 : La variation de l'épaisseur et la transmission moyenne en fonction de la concentration de Gd

La Figure IV.23 montre la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) pour les couches minces (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>: Gd). L'estimation de la bande interdite  $E_g$  se fait par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  sur l'axe d'énergie.

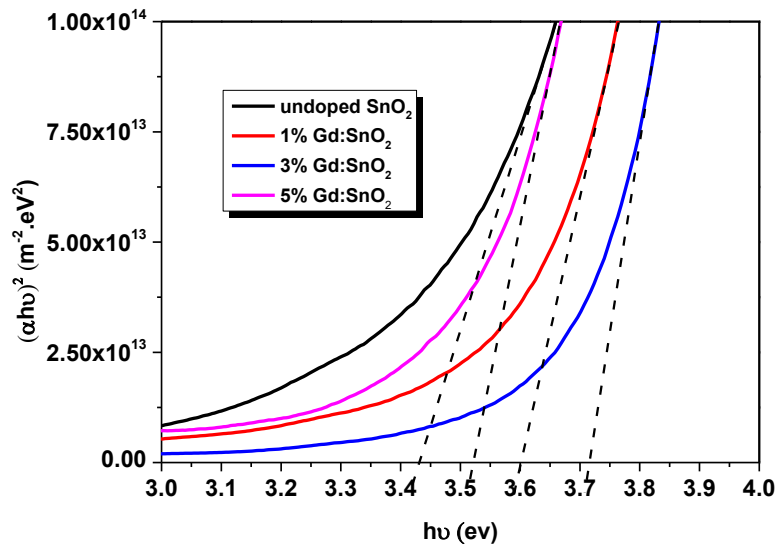


Figure IV.23 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces (SnO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>:Gd)

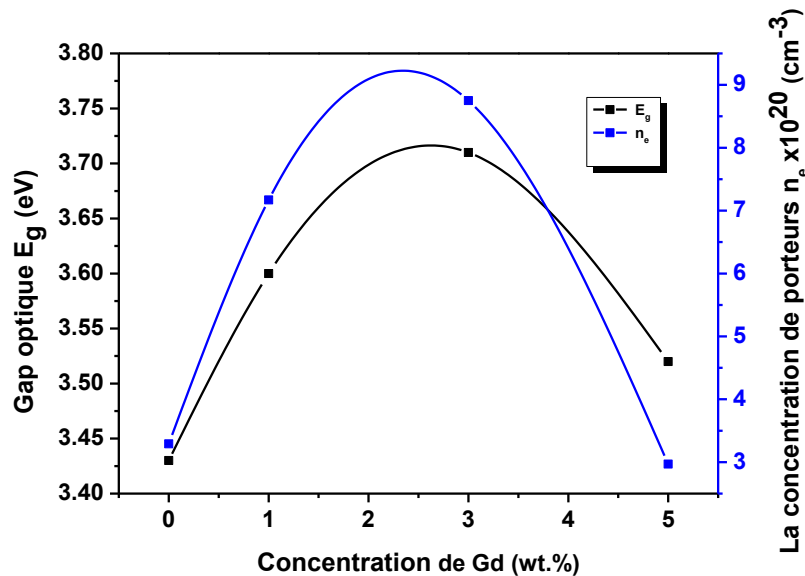
Comme le Tableau IV.12 montre, la bande interdite (gap optique) des films élaborés a augmenté de 3.45 à 3.63 eV avec l'augmentation de la concentration de Gd de 1 à 3%, puis diminue pour atteindre une valeur de 3.58eV pour 5wt% de Gadolinium. Les valeurs du gap optique  $E_g$  des films non dopés sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature. Il



est bien connu que la bande interdite du film SnO<sub>2</sub> varie entre 3.4 et 4.6 eV [19,20]. L'élargissement de cette bande est dû à l'effet Burstein – Moss [6,7] généré par l'augmentation de la concentration de porteurs libres. Ceci est cohérent avec le résultat de la Figure IV.24 qui représente la variation du gap optique  $E_g$  et la concentration de porteurs libres en fonction du taux de dopage Gd. Cela confirme l'efficacité de dopage avec le Gadolinium jusqu'au taux de 3% qui peut être considéré comme le plus optimal.

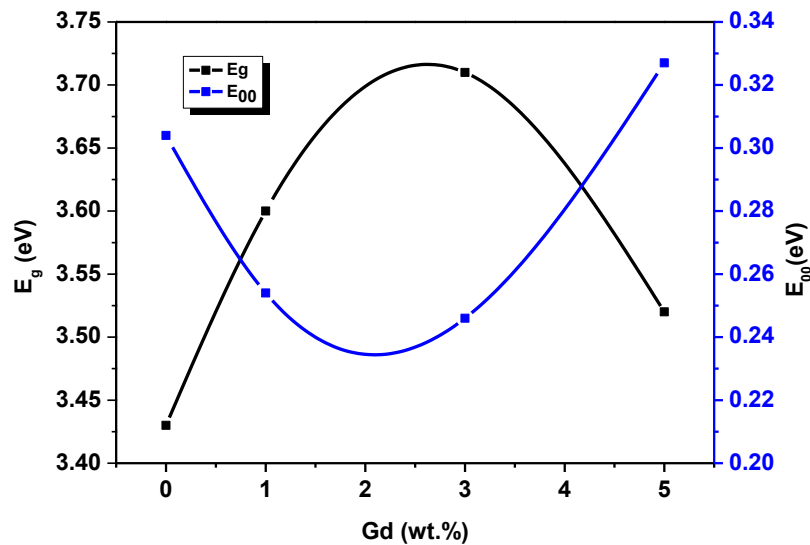
Gd (wt.%)	L'épaisseur d (nm)	Gap optique $E_g$ (eV)	Energie $E_{00}$ (eV)	$T_m$ (%)
0	552(±20)	3.43(±0.1)	0.304(±0.05)	79
1	624(±20)	3.60(±0.1)	0.254(±0.05)	75.9
3	375(±20)	3.70(±0.1)	0.240(±0.05)	87
5	560(±20)	3.52(±0.1)	0.320(±0.05)	80

**Tableau IV.12:** Les paramètres optiques des films (SnO<sub>2</sub>) non dopés et dopés avec différentes taux de dopage en Gd



**Figure IV.24:** la variation du gap optique  $E_g$  et la concentration  $n$  des porteurs en fonction du taux de dopage en Gd

Les états d'énergie de désordre (appelée énergie d'Urbach) sont causés par le désordre dans le réseau du film et sont responsables de l'absorption du photon dans la gamme des basses énergies. La variation du gap optique ainsi bien que celle l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  avec les taux de dopage en Gd sont tracées dans le même graphe (Figure IV.25) et leurs valeurs sont reportées dans le Tableau IV.12. Le comportement opposé de la variation du gap optique  $E_g$  et  $E_{00}$  est bien clair, cela confirme que le gap est aussi contrôlé par le désordre dans le réseau du film.



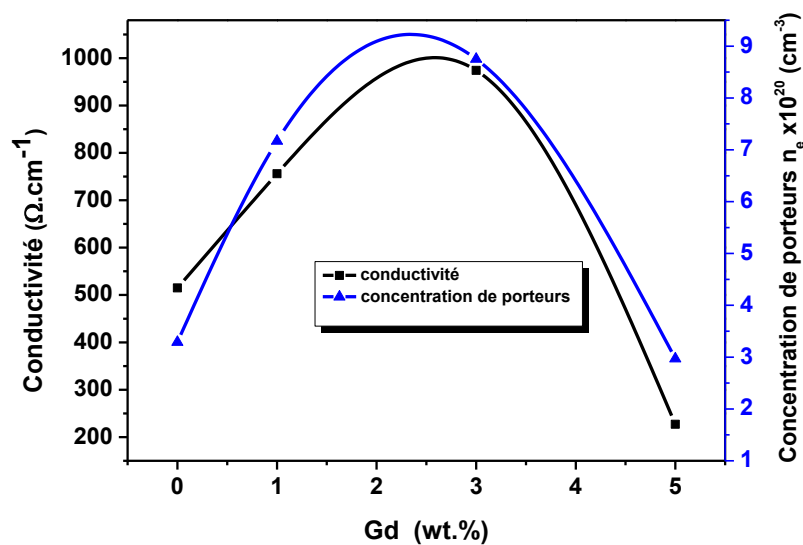
**Figure IV.25:** la variation du gap optique  $E_g$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  en fonction du taux de dopage en Gd

#### IV.2.2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Gd déposés par spray pyrolyse ultrasonique sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à effet Hall. La conductivité électrique ( $\sigma$ ), la mobilité de Hall ( $\mu$ ) et la concentration de porteurs libres ( $n_e$ ) dans nos échantillons sont récapitulés dans le **Tableau IV-13**. Sur la **Figure IV.26** on a reportés la variation de la conductivité électrique avec la concentration de porteurs et la mobilité en fonction du taux de dopage. La valeur de  $\sigma$  la plus grande est 974  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  correspond au taux de dopage 3% Gd. La conductivité dans les semi-conducteurs est proportionnelle au produit de la concentration de porteurs et leurs mobilités «  $\sigma = q \cdot \mu \cdot n_e$  ». D'après la **Figure IV.26** on peut conclure que la conductivité est d'autant contrôlée par la concentration de porteurs que par leur mobilité. La réduction de la conductivité pour le taux de 5% Gd de 974 à 227  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  est en conformité avec l'apparition de la phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme l'analyse DRX indique. La présence de cette phase peut entraver le mouvement des électrons due à la formation de nouveaux joints de grains Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> entre les deux phases.

Gd (wt.%)	Conductivité $\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Résistivité $\rho \times 10^{-3}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Résistance carrée $R_{sh}$ ( $\Omega$ )	Concentration $n_e \times 10^{+20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Type
0	515	1.94	35.14	3.29	9.775	n
1	756	1.32	21	7.17	6.59	n
3	974	1.02	27	8.75	6.94	n
5	227	4.4	79	2.97	4.77	n

**Tableau IV.13:** Les paramètres électriques des films (SnO<sub>2</sub>) non dopés et dopés avec différentes taux de dopage en Gd



**Figure IV.26:** La variation de la conductivité et la concentration de porteurs en fonction du taux de dopage en Gd

#### IV.2.2.4. La figure de mérite

Le Tableau IV.14 récapitule les valeurs de la figure de mérite  $\phi$  pour la longueur d'onde (550 nm) en fonction de la température du substrat. La figure de mérite est utilisée pour déterminer le taux de dopage en Gd le plus idéal auquel les films présentent les meilleures conditions pour leur utilisation dans les cellules solaires en tant que fenêtre optique et collecteur. Les résultats du film mince dopé avec 3wt.% de Gadolinium a donné la plus grande valeur de la figure de mérite ( $\phi=8.2 \times 10^{-3} (\Omega/\text{sq})^{-1}$ ), ce qui pourrait être dû à sa transmittance élevée. Les valeurs de  $\phi$  observées sont en bon accord avec celles rapportées pour les films minces SnO<sub>2</sub> dopé Fluor [21], Antimoine [22] et Niobium [23].

Les films minces (Gd:SnO<sub>2</sub>) obtenues par spray pyrolyse avec une conductivité et transparence élevées sont utiles dans diverses applications optoélectroniques, en particulier, comme couche de fenêtre dans les cellules solaires et les écrans plats.

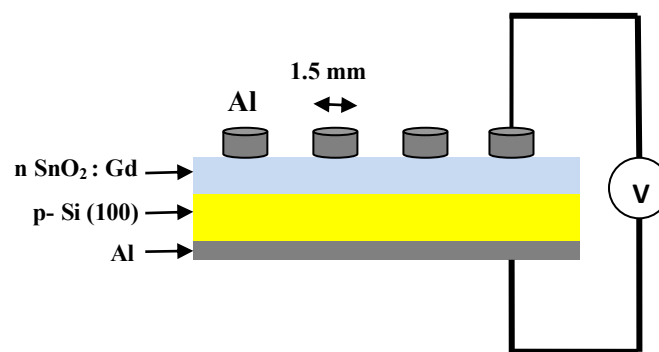
Gd (wt.%)	d (nm)	T (%)	R <sub>Sh</sub> (Ω/sq)	$\phi(\Omega/\text{sq})^{-1}$	Type
0	552	80	35.14	$3.1 \times 10^{-3}$	n
1	624	76	21	$3.1 \times 10^{-3}$	n
3	375	86	27	<b><math>8.2 \times 10^{-3}</math></b>	n
5	560	79	79	$1.2 \times 10^{-3}$	n

**Tableau IV.14:** Les valeurs de la figure de mérite des films (SnO<sub>2</sub>) non dopés et dopés avec différentes taux de dopage en Gd

#### IV.2.4. Réalisation des hétérojonctions Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si

##### IV.2.4.1. Procédure de réalisation :

Dans cette partie, les films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés en Gd, en respectant les mêmes taux de dopages qu'avant (1-3 et 5%), préparés par la technique spray pyrolyse qui sont déposés sur des pastilles de Silicium (100) de type p (p-Si) qui ont une résistivité de 1-10 Ω.cm. Les pastilles de p- Silicium (100) ont été bouillies dans du trichloréthylène pendant 5mn et nettoyées dans un bain à ultrason contenant de l'acétone et de méthanol pour éviter les contaminations organiques. Après, elles ont été plongées dans une solution de HF : H<sub>2</sub>O (1:10) pendant 30s pour éliminer l'oxyde natif, et lavées à l'eau dé ionisée pour l'élimination des résidus chimiques puis séchées dans N<sub>2</sub> avant de les mettre dans la chambre à vide. Les contacts arrières (back contacts) ont été réalisées avec une couche de 200 nm d'Aluminium (Al), déposés par pulvérisation cathodique sur la face non polis des pastilles. Ce dernier dépôt est obtenu en utilisant un réacteur DC (Edward sputter coter S 150B). Enfin, le processus est suivi par un recuit thermique rapide à 570°C pendant 3mn sous une atmosphère de Diazote (N<sub>2</sub>). Une solution de départ de 0.05M est obtenue par dissolution de Chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O) dans le méthanol. La solution formée de Chlorure de Gadolinium III (GdCl<sub>3</sub>) dans le méthanol est utilisée comme solution de dopage ou le rapport molaire du dopant dans la solution [Gd/Sn] a été varié de 1 à 5 %. Dans chaque cas, l'acide acétique est ajouté en très petite quantité. Une fois la préparation des substrats et de la solution est achevée, la procédure de dépôt est enclenchée à l'aide du dispositif (HOLMARC). Enfin, les contacts avant (front contacts) sont réalisées par pulvérisation cathodique de l'Aluminium sur les faces des films SnO<sub>2</sub> non dopées en utilisant un masque à trous (0.16cm<sup>2</sup>). La [Figure IV.27](#) représente le schéma d'une section transversale d'une hétérojonction (SnO<sub>2</sub>: Gd/p-Si)



**Figure IV.27:** schéma d'une section transversal de l'hétérojonction (Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si) pour la caractérisation électrique I-V.

##### IV.2.4.2. La caractéristique Courant-Voltage (I-V)

Nous nous sommes intéressés dans cette partie qu'à la caractéristique Courant-Voltage (I-V) des hétérojonctions réalisées. La variation du courant « I » en fonction de la tension « V » à l'obscurité et en particulier sous éclairage, permet de déterminer les différents paramètres électriques des hétérojonctions réalisées tels que: Le courant de saturation I<sub>s</sub>, le facteur d'idéalité n, tension en circuit ouvert V<sub>co</sub>, courant de court circuit I<sub>cc</sub>, facteur de forme FF et le

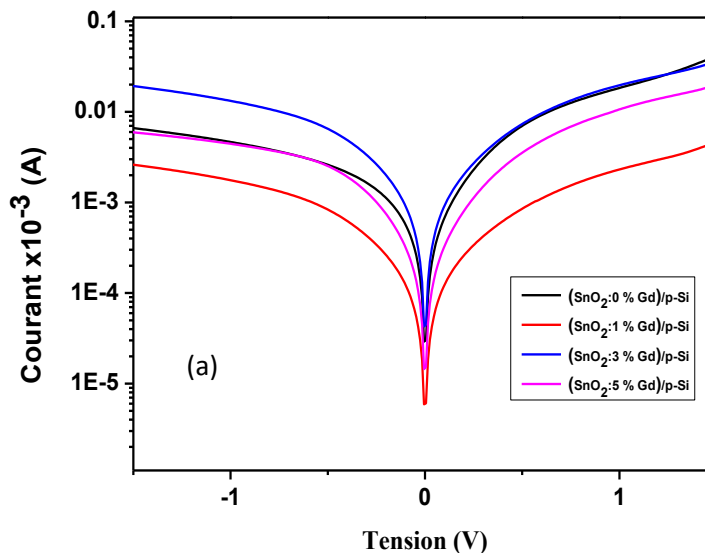
rendement  $\eta$ . Cette variation a été examinée par un compteur source Keithley model 2400 (Cleveland, OH, USA) dans l'obscurité et sous éclairage par un simulateur solaire d'intensité de 100mW/cm<sup>2</sup>. La [Figure IV.28](#) montre les dispositifs utilisés pour les mesures



**Figure IV. 28:** Les dispositifs utilisés pour les mesures (I-V) d'hétérojonctions

#### IV.2.4.2.1. Caractérisation à l'obscurité (sans éclairage)

La [Figure IV.29](#) présente l'évolution semi-logarithmique de la caractéristique (I-V) des hétérojonction (SnO<sub>2</sub> : Gd) / p-Si avec différents taux de Gd (0-1-3- et 5wt.%) obtenue, à température ambiante, à l'obscurité et sous éclairage. D'après la figure, aucune différence notable entre les quatre caractéristiques n'est remarquée. Toutes les hétérojonctions présentent une rectification et les rapports de rectification ont été calculés à partir du rapport du courant polarisé en direct à (+1.5V) au courant polarisé en inverse à (-1.5V). Le rapport de rectification est plus grand pour les échantillons dopés au Gd. Le plus élevé entre eux est celui de la structure Gd:SnO<sub>2</sub>/p-Si dopé à 1 %. On observe que les caractéristiques (I-V) de ces hétérojonctions sous illumination de 100 mW/cm<sup>2</sup>, sont fortement modifiées par rapport aux caractéristiques I-V mesurées dans l'obscurité, ceci est attribuable à la formation des paires électrons-trous suivant l'absorption optique [25]. Cette modification apparaît dans l'évolution du photo courant. De ce fait, les structures présentent un caractère photovoltaïque comme le montre la [Figure IV.30](#)



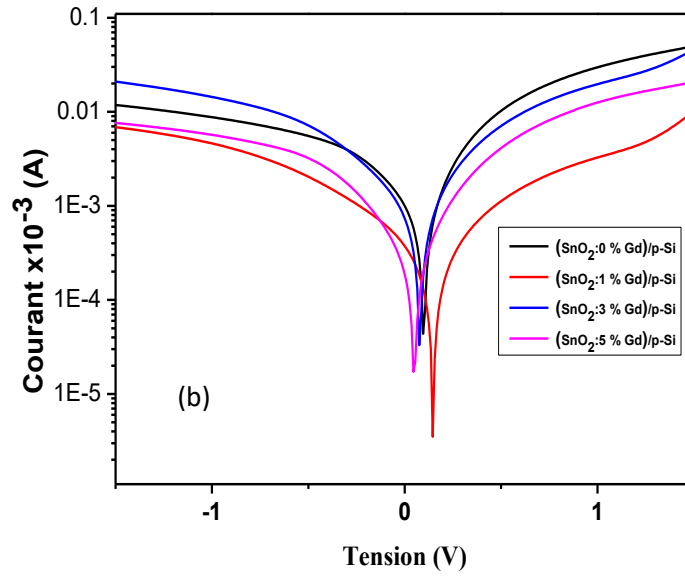


Figure IV. 29: La caractéristique (I-V) semi logarithmique des hétérojonctions (SnO<sub>2</sub> : Gd) / p-Si réalisées avec différents taux de Gd (0-1-3- et 5wt.%) à l'obscurité (a) et sous éclairement (b).

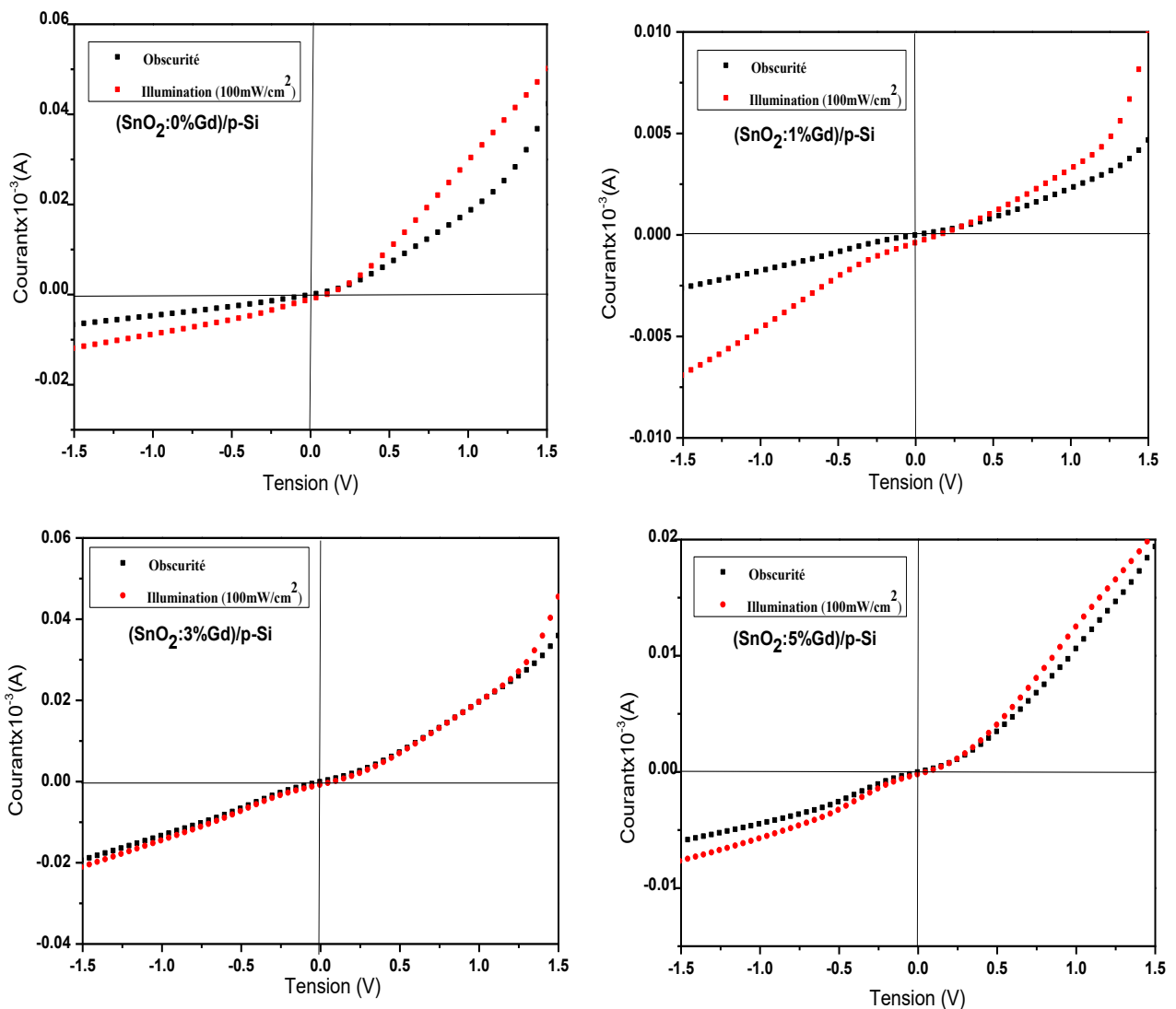


Figure IV. 30: La caractéristique (I-V) des hétérojonction (SnO<sub>2</sub> : Gd) / p-Si réalisées avec différents taux de Gd (0-1-3- et 5wt.%) à l'obscurité et sous illumination (100mw/cm<sup>2</sup>).

Le courant à travers l'hétérojonction varie exponentiellement avec la tension appliquée et leur variation peut être représentée par l'équation (I.20) d'une diode Schottky [24]. Le facteur d'idéalité ( $n$ ) et le courant de saturation ( $I_s$ ) sont déterminés à partir de la caractéristique (I-V) comme suivant :

↳ Le courant de saturation ( $I_s$ ):

Sur la Figure IV.31. Nous avons tracés la courbe semi-logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée ( $\ln(I)$ -V) pour l'hétérojonction (SnO<sub>2</sub>:1%Gd)/p-Si. L'intersection de l'axe des ordonnées avec la partie linéaire de la courbe semi logarithmique donne la valeur de  $I_s$  qui est égale à  $1.1 \times 10^{-1} \mu\text{A}$ .

↳ Le facteur d'idéalité  $n$  :

Le facteur d'idéalité ( $n$ ) est calculé à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe  $\ln(I)$  -V en utilisant la formule :

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{dV}{d(\ln I)} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.61400 \times 10^{-5} \text{ eV/K.} \\ T = 298 \text{ Kelvin (K).} \\ q = 1.60281 \times 10^{-19} \text{ C.} \\ \frac{dV}{d(\ln I)} = 0.036 \end{array} \right\} n = \frac{1.610^{-19}}{1.38066^{-23} \times 298} \times 0.036 = 1.4$$

↳ Resistance série  $R_s$  :

$R_s$  est équivalente à l'inverse de la pente de la partie linéaire à coté de  $V_{oc}$  (où la pente de la tangente à  $V_{oc}$ ).

Le calcul des valeurs de  $I_s$ ,  $n$  et  $R_s$  des autres hétérojonctions sont obtenues avec la même procédure et qui sont récapitulées sur le Tableau IV.15.

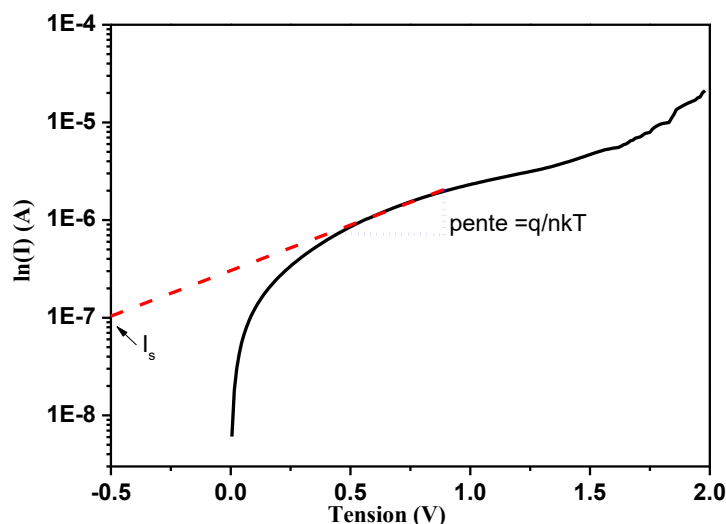


Figure IV. 31: La variation de  $\ln(I)$  en fonction de  $V$

## IV.2.4.2.2. Caractérisation sous éclaircissement

Les différents paramètres des hétérojonctions qui sont extraits tels : La tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court circuit ( $I_{sc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement ( $\eta$ ) des cellules sont présentés sur le [Tableau IV.15](#).

Le facteur de forme et le rendement sont calculés par les équations (I-24) et (I-25) comme suivant:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{2 \times 10^{-7} \cdot 0.064}{4 \times 10^{-7} \cdot 0.12} \times 100 = 26\%$$

Si S est la surface de la cellule (en m<sup>2</sup>) et E est l'éclaircissement-irradiance-(en W/m<sup>2</sup>) le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{FF \times I_{sc} \cdot V_{oc}}{p_{in}} = \frac{0.26 \times 4 \times 10^{-7} \times 0.12}{0.016} \times 100 = 7.8 \times 10^{-4}\%$$

S=0.16cm<sup>2</sup>, E=100mW/cm<sup>2</sup>,

$p_{in} = E \cdot S = 100 \times 10^{-3} \text{ (W/cm}^2\text{)} \times 0.16 \text{ (cm}^2\text{)} = 0.016 \text{ W}$

Gd (wt%)	I <sub>s</sub> (μA)	n	R <sub>s</sub> (kΩ)	I <sub>sc</sub> (μA)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η x10 <sup>-4</sup> (%)
0	2.01	1.4	46	1.2	87	0.22	1.4
1	0.11	2.1	29	0.4	120	0.27	7.8
3	0.2	2.01	64	0.7	79	0.26	1.0
5	0.68	6	260	0.2	51	0.19	0.1

**Tableau IV.15:** Les différents paramètres électriques des hétérojonctions (Gd:SnO<sub>2</sub>)/p-Si avec différentes taux de dopage en Gd

D'après les valeurs obtenues des différents paramètres photovoltaïques, on observe une variation du courant de saturation en fonction du taux de Gd. Les valeurs du courant I<sub>s</sub> ont tendance à baisser et V<sub>oc</sub> à augmenter lorsque la concentration du Gd croit de 0 à 1%, par contre I<sub>s</sub> augmente légèrement en passant de 3 à 5%.

Concernant le facteur d'idéalité  $n$ , généralement pour une jonction (ou hétérojonction), sa valeur est comprise entre 1 et 2 suivant le mode de transport dominant dans la jonction. Pour un transport régit par la diffusion dans les zones quasi-neutres,  $n$  vaut 1 et pour un transport de charges dominé par les recombinaisons (courant de recombinaison),  $n$  vaut 2. D'après les valeurs obtenues du facteur d'idéalité  $n$  qui sont supérieures à 1 (voir [Tableau IV.16](#)), cela indique que d'autres mécanismes de transport des charges interviennent, ou que les résistances parasites (série ou parallèle) sont très importantes. Donc ces structures présentent un comportement non idéal.



La résistance série  $R_s$  permet de tenir en compte des pertes liées aux défauts de fabrication et  $R_s$  représente les diverses résistances de contact et de connexion et celles des différentes couches formant l'hétérojonction. La diminution de  $R_s$  avec l'incorporation de 1% de Gd est clairement visible, cela est dû à l'augmentation du nombre d'électrons libres dans la région quasi-neutre de la couche mince SnO<sub>2</sub> :1%Gd, ce qui est bien montré par l'accroissement de la conductivité. Pour les taux de 3 et 5% de Gd la résistance série augmente pour atteindre (260 k $\Omega$ ). La grande valeur de  $R_s$  peut être due à l'apparition de la phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme l'analyse DRX indique précédemment où la présence de cette phase entrave le mouvement des électrons due à la formation de nouveaux joints de grains Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> entre les deux phases. Ces joints de grains agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires et comme une barrière de potentiel pour les majoritaires, ce qui diminue le photocourant, en augmentent le courant à l'obscurité ainsi que la résistance série.

Comme le montre le [Tableau IV.15](#), l'hétérojonction (SnO<sub>2</sub>:1%Gd)/p-Si a le plus petit courant de saturation et la plus petite résistance série. Sous éclairage, la meilleure valeur de rendement obtenue pour les hétérojonctions est celle réalisée avec 1% de Gadolinium où il est égal à  $7.8 \times 10^{-4}\%$  avec un  $V_{oc} = 120$  mV et FF=0.27. Cette valeur reste faible et nécessite une amélioration pour augmenter l'efficacité des cellules solaires réalisées.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié dans un premier temps l'effet des différents dopants tels : le Fluor et le Gadolinium sur les propriétés des films de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Plusieurs séries de dépôt ont été élaborées avec succès sur des substrats en verre par la technique "spray ultrasonique" aux températures de substrat de 450 °C pour le FTO (SnO<sub>2</sub> :F) et 470°C pour (SnO<sub>2</sub> :Gd). Après leur élaboration, nous avons conclu à partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes que :

- ↳ La caractérisation par DRX a montré que l'ensemble des spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons présente une structure tétragonale de type cassitérite d'aspect polycristallin avec une orientation préférentielle dans la direction (110). La taille des cristallites est comprise dans l'échelle 13-34 nm pour les différents dopants.
- ↳ Une bonne transmission optique moyenne autour de 80% a été trouvée dans le domaine du visible.
- ↳ Les mesures électriques par effet Hall ont montré que les films présentent une conductivité de type  $n$ , avec une résistivité minimale de  $0.43 \times 10^{-3}$   $\Omega$ .cm et  $0.25 \times 10^{-3}$   $\Omega$ .cm pour les films SnO<sub>2</sub> dopés 12wt% F déposés sur des substrats portés à 450°C et 500°C respectivement. Pour les films SnO<sub>2</sub> dopés Gd, la plus faible valeur de la résistivité est égale à  $1.02 \times 10^{-3}$   $\Omega$ .cm obtenue avec 3wt% de dopage.
- ↳ Les valeurs de la figure de mérite obtenues sont :  $6.6 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$  et  $8.2 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}$  pour les films : (SnO<sub>2</sub> :12%F) à 450°C, (SnO<sub>2</sub> :12%F) à 500°C et (SnO<sub>2</sub> :3%Gd) respectivement.

Les propriétés électriques et optiques des couches sont suffisantes pour leurs utilisations dans des applications optoélectroniques et, en particulier, comme des fenêtres optiques et conductrices dans les cellules solaires.

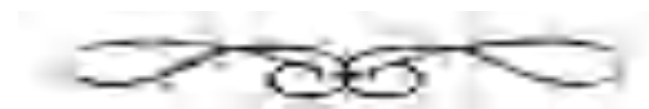
La deuxième partie présente les résultats des hétérojonctions réalisées à base des couches (SnO<sub>2</sub> : Gd). L'effet photoélectrique a été observé dans toutes les structures (SnO<sub>2</sub> : Gd) à travers le tracé des caractéristiques I(V) à l'obscurité et sous éclairement. Les paramètres des structures réalisées tels : le courant de court-circuit (I<sub>sc</sub>); la tension de circuit ouvert (V<sub>oc</sub>), le rendement ( $\eta$ ) sont médiocres. Ainsi, la performance de conversion, avec un rendement de l'ordre de  $7.8 \times 10^{-3}$  obtenu avec un taux de dopage égal à 1%, reste très faible. Ce résultat de faible rendement de conversion est confirmé par l'ensemble des auteurs ayant étudiés les cellules à base de dioxyde d'étain.

Références du chapitre IV

- [1] Yadav, A.A., Masumdar, E.U., Moholkar, A.V., Neumann-Spallart, M., Rajpure, K.Y., Bhosale C.H., *J. Alloy. Compd.*, 488 (2009) 350–355 .
- [2] Oboudi , S. F., Nadir F. Habubi, Ghuson H. Mohamed, Sami S. Chiad. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 8(1) (2013) pp.78-86.
- [3] I. Priyadharsini, C. Prakasam, A. Anbarasan, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 12 (2013) pp. 82-93.
- [4] C. Agashe, J. Hapkes, G. Schape, and M. Berginabi, *solar Energy Materials and solar cells*, ,93(8), (2009) p.1256-1262.
- [5] S. M. Ali, J. Muhammad, *J Mater Sci: Mater Electron* 24 (2013) 2432–2437
- [6] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632-633.
- [7] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc.* B67 (1954) 775-782.
- [8] A. P. Roth et D. F. Williams; *Journal of Applied Physics* 52/11 (1981) 6685-6692
- [9] O. M., F. J. De la Hidalga-Wade and R. R. Amador , *Journal of Materials Research* , 30 (2015) 2040 – 2045
- [10] N. Memarian, S. Mohammad Rozati, E. Elamurugu, and E. Fortunato, *Phys. Status Solidi C* 7,9, (2010) 2277–2281
- [11] Z. Mahmoudiamirabad, H. Eshgh, *Superlattices and Microstructures* 152, (2021), 106855
- [12] D. Tatar, G. Turgut, and B. Duzgun, *Journal of Physics*, vol.58 (2013) 143–158.
- [13] S. Karlsson, B. Jonson, and L. Wondraczek, *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 53 (2012) 1–7.
- [14] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* 4086-4089 (1976) 47.
- [15] R. Adhikari, AK. Das, D. Karmakar and Ghatak. *Magnetism and Magnetic Mater.* 322 (2010) 3631–7
- [16] M. Al-HamdiA, M. D. Sillanpaa, *J of Rare Earth.* 33 (2015) 1275
- [17] A. Salehi and M. Gholizade. *Actuators B Chem.* 89 (2003) 173–9
- [19] X. Feng Ma, F. Yang, F. Ji, LuanCandMaH, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 295
- [20] A. E. Rakshani and Y. Ramazanyan, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1049
- [21] B. Benhaoua, S. Abbas, R. Achour and MS. Aida, *Superlattices Microstruct.* 83 (2015) 78–88
- [22] A. R. Babar and K. Y. Rajpure, *J. Anal. Appl. Pyro.* 112 (2015) 214–20.
- [23] G. Turgut, E. Keskenler, S. Aydın, E. Sonmez, S. Doğan, B. Duzgun and M. Ertuğrul, *Superlattices Microstruct.* 56 (2013) 107–16
- [24] K. Ihokura and J. Watson, *Principles and Applications CRC Press*, ISBN 0-84 (1994) 932604
- [25] T. Kılıcog˘lu, Y.S. Ocak, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 150–154.



## *CONCLUSION GENERALE*



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif de l'étude était dans un premier temps d'élaborer des couches minces d'oxyde transparentes et conductrices (OTC) par deux techniques différentes, à savoir la méthode sol-gel et la technique spray pyrolyse, puis de procéder à leurs caractérisations. Le contexte visé est celui de la conversion photovoltaïque par des cellules solaires. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui présente une large bande interdite (3.6 eV) comme matrice hôte. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc un pas important pour la conception et la réalisation des cellules solaires.

Par le procédé sol-gel « dip-coating » nous avons essayé de déposer des films  $\text{SnO}_2$  pur et dopés avec le Fluor sur des substrats en verre. Nous mentionnons que la valeur de la vitesse de trempage-tirage (80mm/min), la durée de séchage (10mn) et de recuit (1h30mn), ainsi que les valeurs des températures correspondantes respectivement à (100°C) et (450°C) sont des paramètres critiques que nous avons fixés à la base d'une étude bibliographique approfondie.

La bonne compréhension de l'impact des différents paramètres opératoires sur les propriétés électriques et optiques des films minces  $\text{SnO}_2$  tels: l'épaisseur des films, le taux de dopage et la température de recuit a nécessité l'utilisation d'un ensemble de techniques de caractérisation.

Les résultats de la diffraction (DRX) montrent que les films  $\text{SnO}_2$  non dopés et dopés Fluor sont polycristallins et tétragonaux de type cassitérite avec une orientation préférentielle suivant la direction (110). La cristallinité se trouve modifiée avec l'épaisseur des films, la taille des cristallites varient entre 20 et 26 nm et augmente avec l'épaisseur. L'ajout du Fluor réduit la taille des cristallites de 25 à 12,5 nm. Les films ( $\text{SnO}_2$ :40%F) recuits à 350°C, 450°C et 550°C ont une taille des cristallites moyennes de : 12.5, 20, et 23.7 nm.

Les résultats des analyses optiques montrent que les couches dopées Fluor ont des valeurs de transmission relativement faibles, situées entre 60 et 65%, dans le visible qui diminuent même avec un traitement de recuit. L'effet de ce dernier a provoqué une diminution de la porosité. Les énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.3 à 3.8 eV.

Quant aux résultats électriques, les valeurs de la résistivité sont peu élevées de l'ordre de ( $10^{-1}$  - $10^{-2}$   $\Omega$ .cm) pour les films ( $\text{SnO}_2$  : F). Les résultats de la spectroscopie I-R (FTIR) et de l'(EDS) nous ont confirmé l'absence du Fluor (atome donneur) dans le réseau  $\text{SnO}_2$  dopés et avec de faibles quantités lorsque les taux du Fluor mis dans la solution précurseur sont élevés, ce qui suggère que les ions du Fluor restent principalement dans la solution et s'incorporent dans le film en très petites quantités.

La faible transparence couplée à conduction médiocre des films  $\text{SnO}_2$  élaborés par le procédé sol-gel répondent mal à notre objectif visé qui était fixé sur la réalisation des films transparents dans le visible et bon conducteurs (OTC), ce qui nous a contraint de recourir à l'utilisation de la technique spray pyrolyse pour déposer différents OTC tel : ( $\text{SnO}_2$  : F) et ( $\text{SnO}_2$  : Gd) sur des substrats en verre afin de les caractériser structuralement et opto-électriquement.

Les résultats obtenus de cette partie sont comme suit :

- **Le dopage en Fluor a conduit à :**

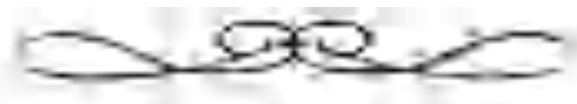
- La substitution de l'atome d'oxygène (O) par celui du Fluor (F) a causé un rétrécissement des paramètres de maille. Cela est dû au rayon ionique de fluor  $\text{F}^{-1}$  qui est inférieur à celui de  $\text{O}^{-2}$ .

- La taille des cristallites est de l'ordre de 15-35 nm.
  - La caractérisation optique a montré que les couches dopées en fluore ont une forte transmittance de 80% et une énergie de gap de l'ordre de 3.4 à 3.7 eV avec un shift qui traduit l'effet B-M.
  - Le dopage en Fluore engendre une diminution de la résistivité  $\rho$  qui prend une valeur de  $4.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  pour un taux de dopage de 12wt%. Pour le même taux de dopage,  $\rho$  a diminuée à  $2.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  en augmentant la température de dépôt à 500°C.
  - La technique de dépôt par Spray ultrasonique nous a permis de réaliser des dépôts de couches de (SnO<sub>2</sub>:F) compétitives avec une figure de mérite d'une valeur égale à  $6.6 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , cette valeur a diminuée avec la température de dépôt à 500°C pour atteindre  $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ .
- **Le dopage en Gadolinium a conduit à :**
    - L'effet du dopage en Gadolinium de SnO<sub>2</sub> où une substitution de (Sn) par (Gd) a donné une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 38 nm.
    - La transmittance moyenne mesurée est autour de 85%. Le gap optique  $E_g$  s'est élargi de 3,43 eV pour la couche de SnO<sub>2</sub> non dopée jusqu'à 3,70 eV pour le dopage de 3%Gd.
    - L'étude électrique des couches élaborées a montré que les atomes de Gd provoque une faible diminution de la résistivité  $\rho$  de  $1.94 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour 0%Gd à  $1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour un taux de 3%, suivi ensuite d'une augmentation jusqu'à  $4.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour un taux de 5%.
    - La valeur de la figure de mérite obtenu est :  $8.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  pour les films (SnO<sub>2</sub> :3%Gd).

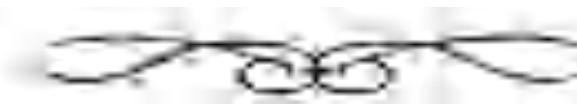
L'étude de ces propriétés obtenues est suffisante pour les utiliser dans des applications optoélectroniques et, en particulier, comme des fenêtres optiques dans les cellules solaires.

Les couches minces (SnO<sub>2</sub> : Gd) ont été utilisées pour réaliser des hétérojonctions de type (SnO<sub>2</sub> : Gd)/p-Si. L'effet photoélectrique a été observé dans toutes les structures (SnO<sub>2</sub> : Gd) à travers le tracé des caractéristiques I(V) à l'obscurité et sous éclairage. Les valeurs du rendement ( $\eta$ ) obtenues pour un taux de dopage qui égale à 1% sont médiocres ( $\sim 7.8 \times 10^{-3}$ ). Ce faible rendement de conversion dans les cellules à base de dioxyde d'étain est aussi noté par un ensemble d'auteurs.

Par ailleurs, l'amélioration du rendement nécessite plus d'effort et restera comme perspective dans les prochains travaux.



## *ANNEXES*



## ANNEXE A :

### 1-Le calcul des masses de (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) et de (NH<sub>4</sub>F) :

✓ Pour préparer une solution de (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de molarité C=0.1 mol/l (où 0.1M) la masse de (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) nécessaire est :

$$m(\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}) = C.V.M = (0.1 \text{ mol/l}) \times (40.10^{-3} \text{ l}) \times (225.63 \text{ g/mol}) = 0.903 \text{ g}$$

✓ La masse de Sn correspondant est :

$$\begin{cases} 225.63 \text{ g}(\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 118.7 \text{ g}(\text{Sn}) \\ 0.903 \text{ g}(\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow m(\text{Sn}) \end{cases} \Rightarrow m(\text{Sn}) = \frac{0.903 \times 118.7}{225.63}$$

$$\text{Donc : } m(\text{Sn}) = 0.475 \text{ g}$$

✓ Pour le dopage en F (10%) :

$$\text{Dopage (\%)} = \frac{F}{\text{Sn} + F}$$

$$0.1 = \frac{F}{0.475 + F}; \text{ on pose } F = y$$

$$0.1 = \frac{y}{0.475 + y} \Rightarrow y = 0.053 \text{ g (F)}$$

$$\begin{cases} 37 \text{ g}(\text{NH}_4\text{F}) \rightarrow 18.99 \text{ g (F)} \\ m(\text{NH}_4\text{F}) \rightarrow 0.053 \text{ g (F)} \end{cases} \Rightarrow m(\text{NH}_4\text{F}) = 0.1 \text{ g}$$

### 2- Le calcul des paramètres structuraux pour un échantillon ayant 15 couches :

✓ La taille des cristallites (D) et le taux de distorsion (ε) :

Pour déduire la taille des cristallites (D) et le taux de distorsion (ε), nous traçons la courbe W-H ( $\beta \frac{\cos\theta}{\lambda}$ ) en fonction de ( $\frac{4 \sin\theta}{\lambda}$ ), ou la pente et l'intercepte de la ligne droite obtenue présentent (ε) et (D) respectivement. Comparant l'équation de Hall-Williamson ([relation II-7](#)):

$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$  qui représente une équation linéaire (ligne droite) avec l'équation standard:  $y = ax + b$ , on trouve que :

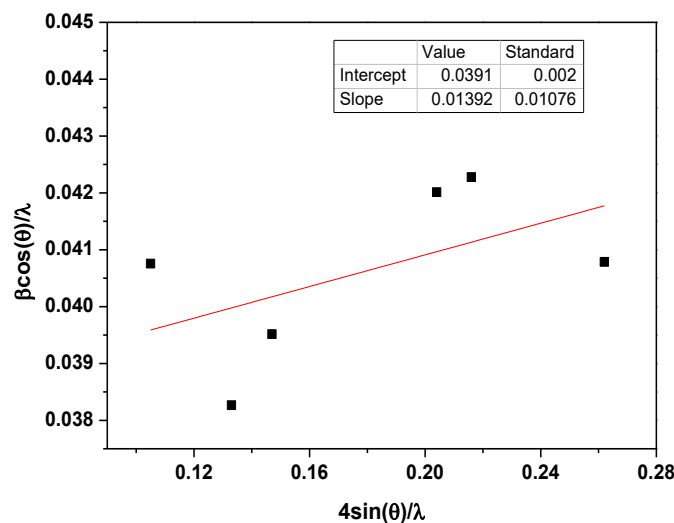
$$y = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda}, \quad x = 4 \frac{\sin\theta}{\lambda}, \quad a = \varepsilon \text{ (la pente)}, \quad b = \frac{1}{D} \text{ (l'intercepte)}.$$

Les données du tableau suivant sont nécessaire pour tracer la courbe W-H ( $\beta \frac{\cos\theta}{\lambda}$ ) en fonction de ( $\frac{4 \sin\theta}{\lambda}$ ) et déduire la taille des cristallites D et le taux de distorsion ε.

Le tableau suivant présente les positions 2θ et leurs FWHM (largeur à mi-hauteur)



Type de pic	2θ (°)	θ (radians)	FWHM (β) (radians)	$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda(nm)}$	$4 \frac{\sin\theta}{\lambda(nm)}$
(110)	26.65	0.2325	0.00625	0.0407	0.105
(101)	33.78	0.2947	0.00584	0.0382	0.133
(200)	37.91	0.3245	0.00642	0.0395	0.147
(211)	51.66	0.4508	0.00719	0.0420	0.204
(220)	54.63	0.4767	0.00733	0.0422	0.216
(301)	66.3	0.5785	0.00750	0.0407	0.262



La courbe W-H pour 15 tirages

Après le traçage de la courbe *W-H*, en effectues un ajustement linéaire (linear fitting) où :

$$\Rightarrow \text{L'intercepte } b = 0.0391 \quad \Rightarrow D = \frac{1}{b} = 25.6 \text{ nm}$$

✓ Les paramètres de maille a et c :

D'après la relation II.5, les valeurs *a* et *c* sont calculés de la manière suivante :

$$- \text{ hkl}=110 \Rightarrow d_{110} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} = \frac{1.54056\text{\AA}}{2\sin(13.28)} = 3.353\text{\AA} \text{ et } a = b = \sqrt{2}d_{110} = 4.7418\text{\AA}$$

$$- \text{ hkl}=101 \Rightarrow d_{101} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} = \frac{1.54056\text{\AA}}{2\sin(16.89)} = 2.651\text{\AA} \text{ et } c = \frac{d_{101} \cdot a}{\sqrt{(a^2 - d^2)}} = 3.1974\text{\AA}$$

- La contrainte  $\epsilon$  (a) et  $\epsilon$  (c) peuvent se définir aussi à partir de la relation suivante :

$$\epsilon(a) = \frac{a_{\text{mesuré}} - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} = \frac{4.705 - 4.738}{4.738} = -0.7, \quad \epsilon(c) = \frac{c_{\text{mesuré}} - c_{\text{massif}}}{c_{\text{massif}}} = \frac{3.251 - 3.178}{3.178} = 0.2$$

✓ Les coefficients de textures TC(hkl):

Pour mieux comprendre la croissance favorisée suivant une orientation spécifique on utilise le coefficient de textures TC(hkl), ce coefficient a été calculé à partir des données de rayons X selon la formule II.4 :

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_{0(hkl)}}{(1/N) \sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}}$$

Pour (110) :

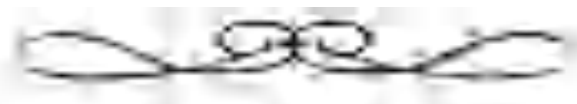
$$TC_{(110)} = \frac{I_{110}/I_{0(110)}}{(1/N) \sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}} = 6 * \frac{115.04}{100} \left( \frac{115.04}{100} + \frac{33.6}{75} + \frac{50.1}{21} + \frac{36.7}{57} + \frac{14}{14} + \frac{15.3}{14} \right)^{-1} = 1.14 > 1$$

Pour (101) :

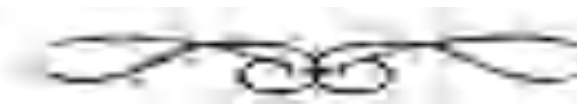
$$TC_{(101)} = \frac{I_{101}/I_{0(101)}}{(1/N) \sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}} = 6 * \frac{33.6}{75} \left( \frac{115.04}{100} + \frac{33.6}{75} + \frac{50.1}{21} + \frac{36.7}{57} + \frac{14}{14} + \frac{15.3}{14} \right)^{-1} = 0.44 < 1$$

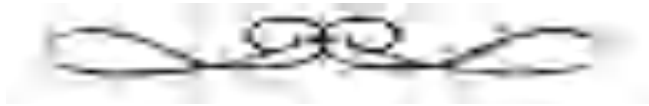
Pour (200) :

$$TC_{(200)} = \frac{I_{200}/I_{0(200)}}{(1/N) \sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}} = 6 * \frac{50.1}{21} \left( \frac{115.04}{100} + \frac{33.6}{75} + \frac{50.1}{21} + \frac{36.7}{57} + \frac{14}{14} + \frac{15.3}{14} \right)^{-1} = 2.36 > 1$$

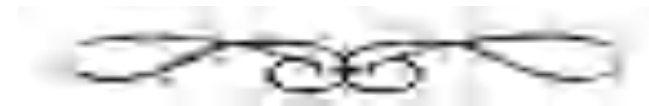


*PUBLICATIONS*





*RESUMES*



## Résumé

L'objectif principal de cette thèse consiste à réaliser des couches minces de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées par le Fluor et le Gadolinium par deux méthodes de synthèse, *Sol-Gel* et *Spray pyrolyse*, et d'optimiser leurs propriétés optoélectroniques. L'amélioration de leurs propriétés peut aboutir à des couches minces (FTO) alternatives aux (TCOs) qui contiennent de l'Indium (par exemple ITO), ce qui leur confère la possibilité d'être utilisées comme fenêtres optique dans les cellules solaires.

En premier lieu, des films minces SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés au Fluor ont été préparés par la méthode Sol-Gel, selon le procédé dip-coating, sur des substrats en verre. Après déposition, les propriétés structurales, optiques et électriques des films ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, FTIR, UV-visible et effet Hall.

Les résultats des mesures montrent que les films se cristallisent en structure cassitérite avec une orientation préférentielle suivant (110) qui se trouve modifiée sous l'effet de l'épaisseur des films, du taux de dopage et de la température de recuit. La taille des grains des films obtenus est nanométrique. Les films dopés et non dopés au Fluor ont une faible transparence dans le visible (entre 60 et 65 %). L'effet de recuit sur la diminution de la porosité est clairement prononcé. Les énergies du gap optique s'étalent dans la gamme de 3.3 à 3.8 eV. Le dopage au Fluor a fait diminuer la résistivité qui est de l'ordre de (10<sup>-1</sup> -10<sup>-2</sup> Ω.cm), ainsi que le recuit à 550°C.

En second lieu, les films (SnO<sub>2</sub> : F) et (SnO<sub>2</sub>:Gd) ont été déposés par spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à 450°C. Le dopage a donné des films de bonne transmission avec une diminution de la résistivité ρ qui de l'ordre de 10<sup>-4</sup>Ω.cm et 10<sup>-3</sup>Ω.cm pour les films (SnO<sub>2</sub> : 12%F) et (SnO<sub>2</sub>:3%Gd) respectivement. La valeur de la figure de mérite obtenue, qui est de l'ordre de 10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>, est compétitive.

Les couches minces (SnO<sub>2</sub> : Gd) ont été exploitées pour réaliser des hétérojonctions de type (SnO<sub>2</sub> : Gd)/p-Si. L'effet photoélectrique a été observé dans toutes les structures à base de (SnO<sub>2</sub> : Gd). Les performances maximales, avec un rendement de l'ordre de 7.8x10<sup>-3</sup> ont été obtenues pour un taux de dopage égal à 1%. Cette faible valeur du rendement (η) de conversion est prévisible comme il a été mentionné par plusieurs auteurs comme étant une conséquence des cellules à base de dioxyde d'étain.

**Mots clés** : Films minces ; SnO<sub>2</sub>:(F ou Gd) ; Sol-gel; Spray pyrolyse, DRX ; Hétérojonction.

# Elaboration of Transparent and Conductive Oxide by Sol-Gel method

## Abstract

The main objective of the study undertaken in this thesis is to elaborate undoped tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) thin films and doped by Fluorine and Gadolinium from two methods synthetic sol-gel and pyrolysis spray, and to optimize their optoelectronic properties. The improvement of these properties can lead to FTO thin films alternative to (TCOs) which contain Indium element (for example ITO) which confer it the possibility to be used as optical windows in solar cells.

In the first time, Un-doped and Fluorine doped  $\text{SnO}_2$  thin films were prepared by Sol-Gel method and deposited by dip-coating process on glass substrates. After deposition, thin films were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman and FTIR spectroscopy, UV-Visible and Hall effect. The measure results show that the films have polycrystalline tetragonal crystalline structure with mainly (110) preferential growth plane which modified with the variation of the film thickness, doping levels and annealing temperature. The grain size of the films obtained is nanometric. Un-doped and Fluorine doped  $\text{SnO}_2$  thin films have a low transmittance in the visible (range between 60 and 65%). The annealing effect was clear for decreasing porosity in the structure. The optical gap of films is in the range of 3.3 to 3.8 eV. Fluorine incorporation reduced the resistivity which is in order of ( $10^{-1}$ - $10^{-2}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) as well as the annealing at 550 °C. In the second time, ( $\text{SnO}_2$ : F) and ( $\text{SnO}_2$ : Gd) were deposited by spray pyrolysis technique on heated glass substrates at 450 °C and 470°C. Doping generates good transmission and a decreasing in resistivity  $\rho$  which is in the order of  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  and  $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$  for ( $\text{SnO}_2$ : 12% F) and ( $\text{SnO}_2$ : 3% Gd) films respectively. The figure of merit value obtained is competitive which is in the order of  $10^{-3}\Omega^{-1}$ .

( $\text{SnO}_2$ : Gd) thin films were exploited to realize ( $\text{SnO}_2$ : Gd) / p-Si heterojunction. The photoelectric effect was observed in all structures ( $\text{SnO}_2$ :Gd). The maximum performances, with an efficiency of the order of  $7.8 \times 10^{-3}$  were obtained for a doping levels which is equal to 1%. This efficiency value ( $\eta$ ) obtained is mediocre but many authors noted this low conversion efficiency in tin dioxide-based cells.

Key Words: Thin films;  $\text{SnO}_2$ : (F ou Gd); Spray pyrolysis; Sol-Gel; XRD and heterojunction.

## تحضير الشرائح الرقيقة للاكاسيد الشفافة الموصلة بواسطة طريقة هلام-جامد

### ملخص

الهدف الرئيسي من الدراسة التي أجريت في هذه الأطروحة هو تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الغير مطعم والمطعم بالفليور (F) و القادوليوم (Gd) باستعمال طريقتي الهلام-جامد و طريقة الرش بالأموح الفوق صوتية، وايضا تحسين الخواص الكهروضوئية لهذه الافلام الرقيقة مما يجعلها يجاري الاكاسيد الشفافة المطعمة بالانديوم (ITO) وتكون بديلا عنها لاستعمالها في الخلايا الشمسية كمواد ضوئية.

في البداية، تم تحضير الافلام الرقيقة لثاني أكسيد القصدير المطعمة بالفليور والغير مطعمة بواسطة طريقة السائل-جامد على صفائح زجاجية. بعدها تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لهذه الافلام الرقيقة، وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، مطياف الأشعة الحمراء باستعمال تحليل فورييه ، مطياف ريمان ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وفعل هول .

نتائج القياسات بينت أن العينات لها بنية رباعية أوجه متعددة البلورات ذات المتجه الأفضل (110) والذي تتغير شدته عند تغيير سمك الشرائح، نسبة التطعيم و درجة حرارة التلدين. حجم حبيبات الافلام المحضرة كانت من بعد النانومتر. أظهرت نتائج النفاذية لأفلام أكسيد القصدير المحضرة سواء كانت مطعمة أو غير مطعمة أن نفاذها في المجال المرئي ضعيف (بين 60 و 65%). ان تأثير درجة حرارة التلدين كان واضحا على انخفاض المسامية في الشبكة البلورية. قيمة الفجوة البصرية للشرائح الرقيقة كانت في المجال من 3.3 eV إلى 3.8 eV . أن التطعيم بالفليور أدى إلى انخفاض المقاومة الى  $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  وكذلك الزيادة في درجة حرارة التلدين الى 550 درجة مئوية أدت إلى انخفاضها بشكل ملحوظ.

ثانيا، الافلام الرقيقة لأكسيد القصدير المطعمة بالفليور و القادوليوم تم تحضيرها بطريقة الرش بالأموح الفوق صوتية على صفائح زجاجية و المسخنة عند درجة حرارة  $450^\circ\text{C}$  و  $470^\circ\text{C}$ . أدى التطعيم إلى الحصول على افلام ذات نفاذية جيدة (اكبر او يساوي 80%) و ناقلية منخفضة من رتبة ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) و ( $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) للافلام ( $\text{SnO}_2:12\%\text{F}$ ) و ( $\text{SnO}_2: 3\%\text{Gd}$ ) على الترتيب. ان قيمة معامل الاستحقاق تنافسية وهي من رتبة  $10^{-3} \Omega^{-1}$ .

الافلام الرقيقة ( $\text{SnO}_2: \text{Gd}$ ) المحضرة سابقا ذات النفاذية والناقلية الجيدتين ، استعملت في تحضير متعددة الوصلات من نوع p-Si / ( $\text{SnO}_2: \text{Gd}$ ). الفعل الكهروضوئي كان واضحا في جميع الخلايا و التطعيم ب 1% قادوليوم أعطى اعلى قيمة لكفاءة تحويل الطاقة الشمسية ( المردود) والتي كانت  $7.8 \times 10^{-3} \%$  والتي تعتبر ضعيفة بالرغم من ان بحوث كثيرة تحصلت على نفس المردود بالنسبة للخلايا الشمسية المحضرة باكسيد القصدير.

**الكلمات المفتاحية :** الأفلام الرقيقة، ( $\text{SnO}_2: (\text{F ou Gd})$ ) ، الرش بالأموح الفوق الصوتية ، جامد-هلام، محرف الأشعة السينية و متعددة الوصلات