



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de physique

## **Mémoire**

Présenté par

**HADJADJ Naima**

Pour obtenir le diplôme de

***Master***

Spécialité : Physique des Matériaux

Sujet :

**Etude microstructurale et optique des films minces  
nanostructurés du SnO<sub>2</sub> dopé azote par spray pyrolyse  
ultrasonique**

Soutenu le : 10 Juin 2018

Devant le jury :

Mr K.Yannallah  
Mr A.Kharroubi  
Mr R. Baghdad

Professeur  
M. C.B  
Professeur

Président  
Examineur  
Directeur de mémoire

U. Tiaret  
U. Tiaret  
U. Tiaret

Année universitaire : 2017/2018

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe C2MO : Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique au laboratoire de Génie Physique.*

*El Hamdou li **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années d'études.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Monsieur **Rachid BAGHDAD** professeur à l'université d'Ibn Khaldoun Tiaret, qui a accepté de diriger mon projet de fin d'étude de master, qui a accepté de m'accueillir au sein de son équipe, pour sa grande disponibilité, ses encouragements tout au long de l'élaboration de ce travail et surtout ses conseils laborieux.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à monsieur le professeur **K. Yannallah** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également au docteur **A. Kharroubi** qui a accepté d'examiner mon travail.*

*Enfin je remercie particulièrement toute ma famille, tous mes amis et collègues pour leurs encouragements et pour l'ambiance agréable tout au long de ce travail.*

# Sommaire

---

## Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### ***Chapitre I : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain***

I.1. Introduction.....	3
I.2. Propriétés générales du SnO <sub>2</sub> .....	3
I.3. Structure cristallographique .....	3
I.4. Structure électronique de bandes .....	4
I.5. Propriétés optiques.....	6
I.6. Propriétés électriques .....	6
I.7. Role du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain .....	6
I.7.1. Le dopage par voie direct.....	7
I.7.2. Autres voies de dopage .....	7
I.8. Applications de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	8
I.8.1. Vitrage à isolation thermique.....	8
I.8.2. Capteurs à gaz.....	8
I.8.3. Piles au lithium .....	9
I.8.4. Applications photovoltaïques.....	10
I.9. Références.....	11

### ***Chapitre II : Elaboration des couches minces de l'oxyde d'étain***

II.1. Introduction .....	13
II.2. Les couches minces .....	13
II.2.1. Définition d'une couche mince .....	13
II.2.2 Les étapes de formation d'une couche mince.....	13
II.2.3 Classification des modes de croissance .....	15
I.2.3.a. Croissance 2D couche par couche (mode de Frank-van der Merwe) .....	15
I.2.3.b. Croissance 3D par formation d'ilots (Volmer-Weber) .....	15
I.2.3.c. La croissance mixte (mode stranski-Krastanov) .....	16
II.3. Méthodes d'élaboration du SnO <sub>2</sub> .....	16
II.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	17
II. 3.1.1. L'évaporation sous vide .....	17
II.3.1.2. Pulvérisation cathodique .....	18

# Sommaire

---

II.5.1.3. Ablation laser .....	19
II.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur(CVD).....	20
II.3.2.1.Méthode de Sol-gel .....	20
II.4. Spray pyrolyse .....	22
II.4.1. Principe de la technique.....	22
II.4.2. Processus de dépôt par spray .....	23
II.4.2.a.Génération de l'aérosol .....	23
II.4.2.b.Transport de l'aérosol .....	24
II.4.2.c.Décomposition chimique.....	25
II.4.3. Choix de la technique de dépôt.....	26
II.4.3.1. Montage expérimental utilisé .....	26
II.4.3.2. Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition .....	27
II.5. Préparation de nos échantillons .....	28
II.5.1. Préparation des substrats .....	28
II.5.1.1. Choix du substrat de dépôt.....	28
II.5.1.2. Nettoyage des substrats .....	28
II.5.2. Préparation des solutions .....	28
II.5.3. Paramètres modulables de déposition.....	29
II.6. Références .....	31

## **Chapitre III : Techniques de caractérisation**

III.1. Introduction .....	33
III.2. Profilométrie.....	33
III.3. Spectroscopie de diffusion Raman .....	33
II.3.1. Principe de la spectropie raman.....	34
II.3.2. Le spectre Raman .....	36
III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	37
II.4.1. Principe de la spectropie IR.....	37
III.5. Spectroscopie UV-Visible.....	38
III.5.1. Mesures des propriétés optiques .....	39
III.6. Mesures électriques .....	42
III.7. Références .....	44

# Sommaire

---

## ***Chapitre IV : Résultats et discussions***

IV.1. Introduction .....	45
IV.2. Optimisation de la concentration de la solution de $SnO_2$ pure.....	45
IV.2.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i> .....	46
IV.2.2. Mesures optiques.....	48
IV.2.3. Mesures électriques.....	51
IV.3. Dopage au Nitrogène.....	53
IV.3.1. Préparation des solutions de $SnO_2$ dopées .....	53
IV.3.2. Dépôt des couches minces par “spray pyrolyse ultrasonique” .....	55
IV.3.2.1. Mise au point du protocole .....	55
IV.3.2.2. Paramètres de dépôt.....	55
IV.4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i> .....	56
IV.5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman.....	57
IV.6. Mesures optiques.....	62
III.7. Références .....	68
Conclusion générale .....	70

# ***INTRODUCTION***

*« Il t'a donné d'abord la grâce de l'existence, puis celle de Son assistance ininterrompue. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

### **Introduction générale**

Beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et semi-conducteurs conducteurs (TSO ou TCO) 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 oxydes transparents ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectronique [1].

Parmi ces TCOs l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). En effet ce type de matériau permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge. Le contrôle de ses propriétés physique est très important afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans plusieurs applications, notamment dans les capteurs de gaz ou encore dans les cellules photovoltaïques [2].

Les couches minces de dioxyde d'étain peuvent être réalisées par différentes techniques telles que : La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, spray, Sol-Gel ...etc. Parmi ces différentes méthodes d'élaboration de couches minces notre choix s'est porté sur la technique de dépôt dite : spray pyrolyse ultrasonique, qui est largement utilisé pour ces nombreux avantages ; tels que sa mise œuvre facile, la maîtrise des paramètres de dépôt, son faible coût ...etc

L'objectif principal de ce travail consiste à l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces de dioxydes d'étain élaborées par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. La spectroscopie RAMAN et la spectroscopie l'UV-Visible-NIR sont les principales techniques utilisées, afin de comprendre l'évolution de la microstructure et les propriétés optiques de nos films.

Le manuscrit est reparti suivant quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons un aperçu général relatif aux propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du dioxyde d'étain ainsi que les différents domaines d'utilisation.

Les différentes techniques d'élaborations des couches minces du  $\text{SnO}_2$  sont abordées dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de caractérisation.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus tels que l'évolution de la structure et les propriétés optiques tout en les discutons.

### **Références**

[1] H. SEFARDJELLA, « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », thèse Doctorat en Sciences, Université 20 aout 1955- Skikda.

[2] T. KACEL, « Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », thèse de MAGISTER, Université Ferhat Abbas–SETIF.

# CHAPITRE I

## *Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain*

*« Ne demande pas de récompense pour ton acte, car tu n'en es pas  
l'auteur; il doit te suffire comme récompense : qu'Il l'agrée. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكيم ابن عطاء الله السكندري

## I.1.Introduction

Le dioxyde d'étain de formule chimique  $\text{SnO}_2$ , est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n. qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres, et à l'adsorption de surface tout à fait remarquables.

Il a été parmi les premiers TCO à être commercialisé, il est de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxique.

## I.2.Propriétés générales du $\text{SnO}_2$

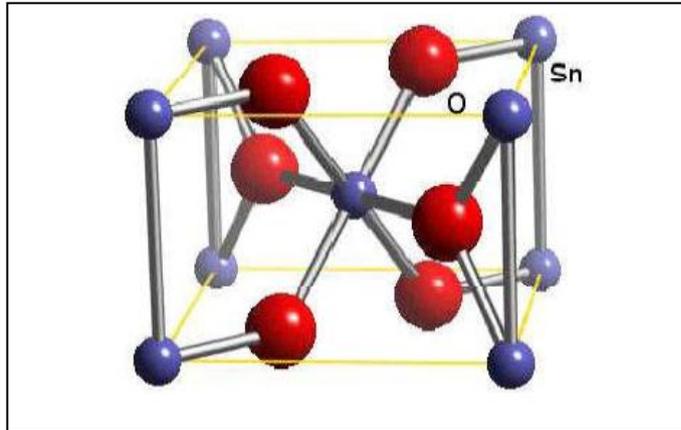
L'oxyde stannique sous forme de cassitérite (du grec kassiteros, "étain" 1832) est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire [1] :

Propriété	Valeur
Masse molaire (g/v)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point de d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

Tableau I-1 : Propriété physique de  $\text{SnO}_2$  [1].

## I.3. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le principal minerai d'étain. Ce dernier à l'état naturel (sous forme de cassitérite) cristallisé avec une structure tétragonal, comme le montre la figure I.1, de type rutile avec un groupe d'espace  $P4_2/mnm$  [2]. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivant  $a = 4,74 \text{ \AA}$  et  $c = 3,19 \text{ \AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ( $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier [3].

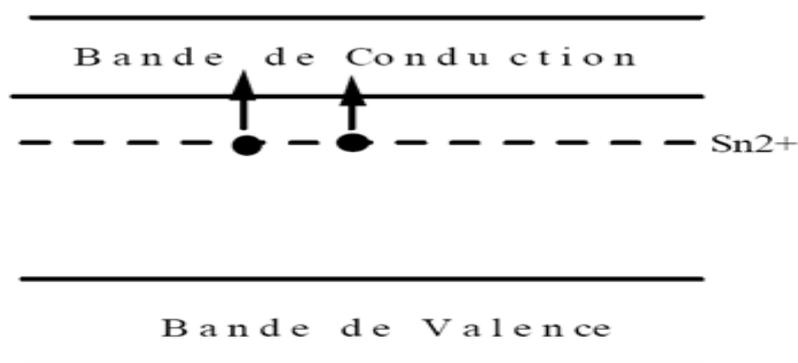


**Figure I.1 :** Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain et par convention des auteurs, l'orientation préférentielle en (101) ou (110) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration, les méthodes d'élaboration et le taux de dopage [4,5].

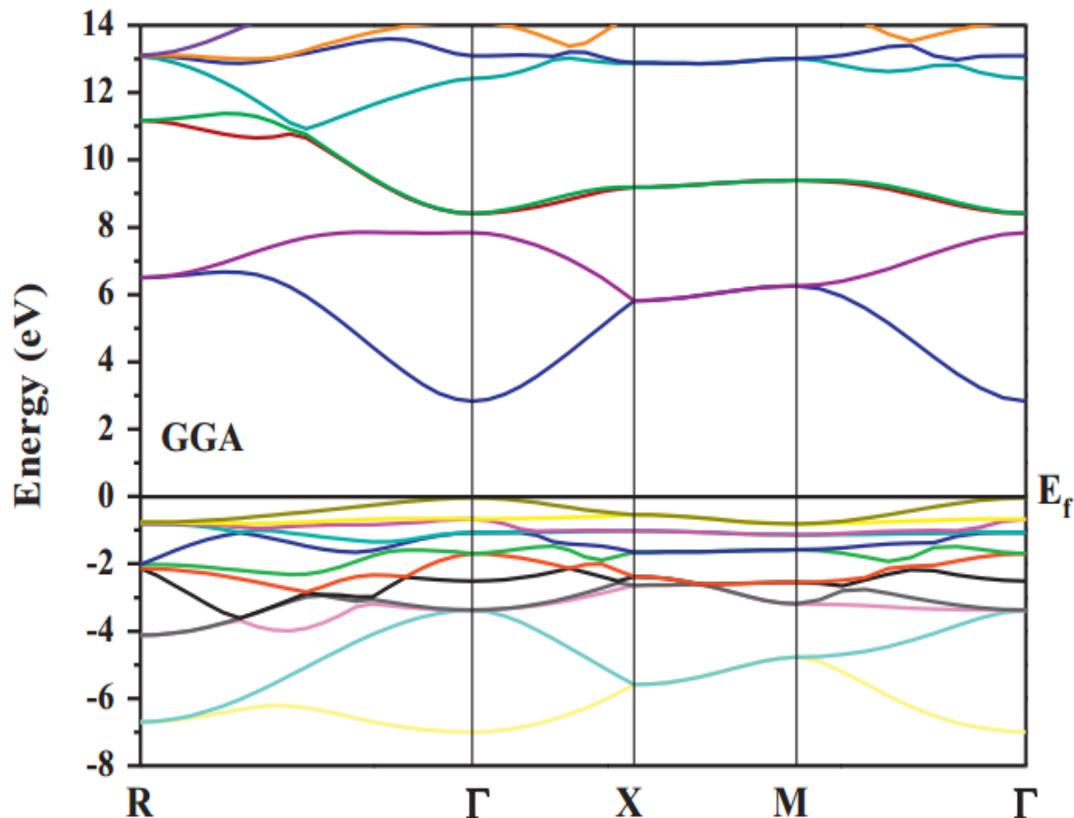
#### I.4. Structure électronique de bandes

La structure électronique de bandes dépend de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), qu'est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction. Dans le cas où ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, la transition est dite directe. En revanche, lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.



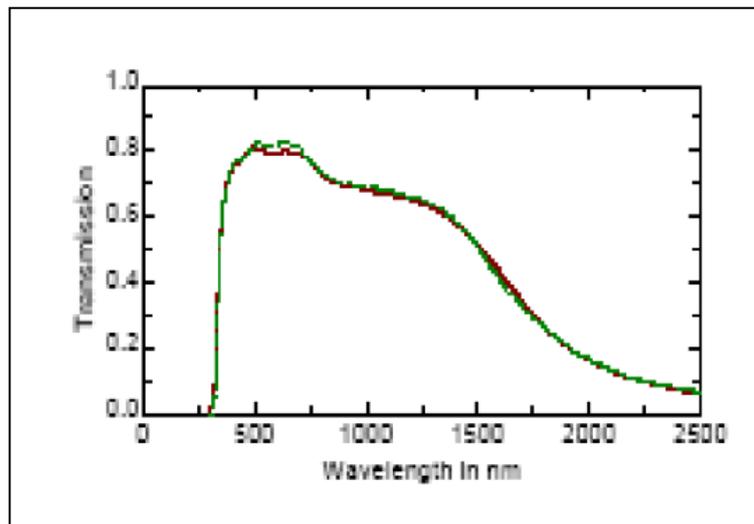
**Figure I.2 :** Diagramme énergétique de SnO<sub>2</sub>.

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV à 300K [6]. La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels [7].

**Figure I.3:** Structure de bandes de SnO<sub>2</sub> [8].

### I.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de chaque semi-conducteur dépendent de l'interaction d'une onde électromagnétique avec leurs électrons. Le SnO<sub>2</sub> présente une forte absorption dans le domaine ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible cette transmission diminue au-delà de 1200 nm figure I.4. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres [8].



**Figure I.4** : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

## I.6 Propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO<sub>2</sub> stœchiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin, les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO<sub>2</sub> déposées ont, généralement, une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [9].

## I.7. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain

Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> sont modifiées par des additifs métalliques ou d'oxydes métalliques. Une distinction entre les additifs, qui sont présents à la surface de SnO<sub>2</sub> sous forme de grappes et d'additifs qui sont dispersés dans une matrice hôte SnO<sub>2</sub>, peut être faite. Néanmoins une séparation dans les additifs de surface et des dopants en vrac est sensible dans la plupart des cas [10].

Une grande variété de dopants a été étudiée afin d'améliorer les propriétés de SnO<sub>2</sub> pour certaines applications. Nous pouvons distinguer deux types de dopage. Le dopage non intentionnel lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures. Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors

d'introduire, au sein de la matrice, un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion « entrant » soit plus faible que l'ion « hôte » afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain soit par substitution de l'oxygène. Dans les deux cas, les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain vont subir quelques modifications [11].

#### **I.7.1. Le dopage par voie direct :**

Cette méthode est généralement la plus utilisée. Elle consiste à mettre en présence deux précurseurs contenant respectivement l'étain et l'élément dopant. En effet, dans tous les procédés de synthèse de couches d'oxyde d'étain faisant appel à différentes solutions : Spray pyrolyse, Dip-coating ..., l'élément de dopage est introduit dans la solution avant le dopage [12].

#### **I.7.2. Autres voies de dopage :**

Le dopage de la couche se fera après le dépôt de l'oxyde. Certains procédés effectuent des dépôts de monocouche de l'élément dopant en surface du SnO<sub>2</sub> par pulvérisation par exemple et l'échantillon est ensuite soumis à un recuit pour favoriser la diffusion de l'élément dopant dans le matériau [13].

Une autre voie consiste à effectuer des immersions dans des solutions aqueuses, telles que des sels de l'élément désiré, suivies par une étape de séchage ou de recuit afin de faire migrer les espèces au sein de la matrice. Ce procédé, utilisant des solutions très peu concentrées en élément dopant (argent, ruthénium ou palladium), permet la création de couches d'oxydes d'étain dont la teneur en dopant est de 0.2 à 0.5 % (pourcentage massique du métal) [14].

## **I.8. Les applications de SnO<sub>2</sub>**

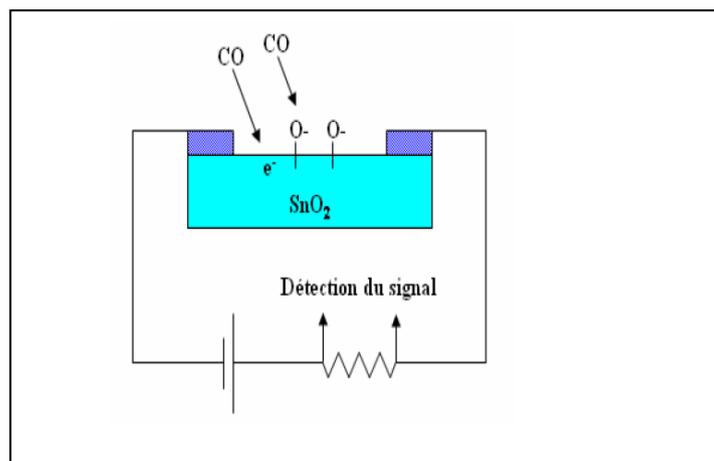
Les propriétés de dioxyde d'étain démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. En effet, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

### **I.8.2. Vitrage à isolation thermique**

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [15].

### I.8.2. Capteurs à gaz

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

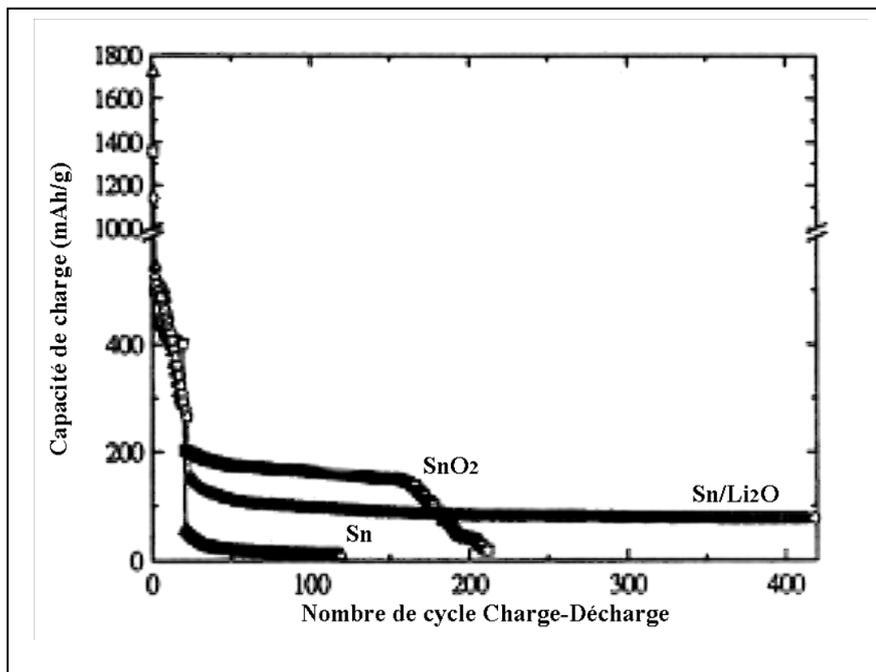


**Figure I.5:** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO<sub>2</sub> est présenté à la figure I.5 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [8].

### I.8.3. Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou bien sous forme de multicouches  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$  [16]. Dans ce dernier cas, la figure I.6 nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.



**Figure I.6 :** Evolution de la charge électrique de différentes couches :  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$ , Sn ou  $\text{SnO}_2$ .

#### I.8.4. Applications photovoltaïques

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

formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente [17]. En fait, comme on peut le voir dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes : forte conductivité électrique, transmission optique élevée et bonne résistance chimique.

### I.9. Références

- [1] Wael Hamd, « Elaboration par voie Sol-gel et étude microstructural de gels, de couches minces de SnO<sub>2</sub> », 2009.
- [2] R Schief, high pressure phases in SnO<sub>2</sub> to 117 Gpa, Phys Rev. B73,14,105,2006

- [3] Q. BENHAOUA, « Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires », Thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [4] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques" Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [5] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura «Preparation of SnO<sub>2</sub> thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition " Japanese Journal of Applied Physics, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996.
- [6] Yongsheng Zhang, Ke Yu, Guodong Li, Deyan Peng, Qiuxiang Zhang, Hongmei Hu, Feng Xu, Wei Bai, Shixi Ouyang and Ziqiang Zhu, Applied Surface Science, 792-796
- [7] J.P. Chatelon, C. Terrier and J.A. Roger, Journal of Sol-Gel Science and Technology **10**, (1997)55–66
- [8] M.A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhaf b. / Superlattices and Microstructures 84 (2015) 80–90.
- [9] S. GATTAL, « synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> », mémoire de master, Université Larbi Tébessi – Tébessa.
- [10] E. Dupuy. Energétique physique : Rapport de stage. Inp Grenoble et Enspg, (2003).
- [11] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, The Surface and materials science of Tin oxide, 2005.
- [12] A. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan « Electronic and optical properties of Fluorine-doped Tin oxide films » Journal of Applied Physics, 83(2), P.1049, 1998
- [13] K. Guelilia, « Contribution à l'étude de l'effet du taux de dopage du nickel sur les propriétés physiques du SnO<sub>2</sub> déposés en couches minces par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de master, université de Tiaret, (2016).
- [14] Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Ecole nationale Supérieure d'Arts et Métier, (2009)
- [15] C.F. Wan, R. D. Mograph and al, LPCVD of Tin oxide from Tetra-methyl-tin and oxygen, J. Electrochemical Society, Vol 136, N°5, (1989)

[16] Joret, Prost " Vitrages à isolation thermique renforcée " Techniques de l'ingénieur, BE 9080, nov 1999.

[17] Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes, Journal of the Electrochemical Society, p.1, (1998).

[18] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO<sub>2</sub>/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction" Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, p.77, 1993.

## CHAPITRE II

### *Elaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub>*

*« Les gens te loueront des qualités qu'ils supposent en toi ; mais toi,  
blâme-toi des défauts que tu sais posséder. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## II.1. Introduction

Les couches minces sont importantes dans le développement technologique actuel tel que les nanotechnologies. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du dioxyde d'étain sous forme de couches minces. Ainsi, les techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de SnO<sub>2</sub>, telles que l'ablation laser, sputtering, sol-gel.

Et plus particulièrement la méthode spray pyrolyse ultrasonique, technique qui a été choisie pour l'élaboration des échantillons étudiés dans ce travail.

## II.2. Les couches minces

### II.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche.

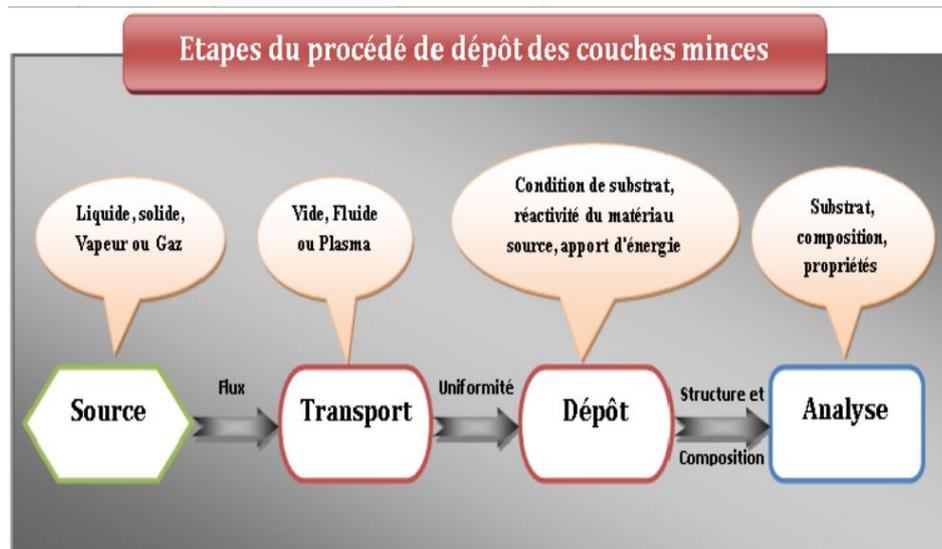
Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince est influencée parfaitement par le substrat sur lequel elle est déposée, le milieu environnant (gaz, liquide...) et les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...). Ces derniers ont un grand effet sur les propriétés de la couche [1].

### II.2.2. Les étapes de formation d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.
- 4) analyse des films obtenus

Ces étapes peuvent être complètement séparées.



*Figure I.1. Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces.*

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

#### **a- La condensation :**

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente (avant le choc) et (après le choc). Le choc peut être élastique ou inélastique ( $E_{ac} < E_i$ ). Si après le choc, l'énergie est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

#### **b- La nucléation :**

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

**c- La coalescence :**

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly-cristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [02].

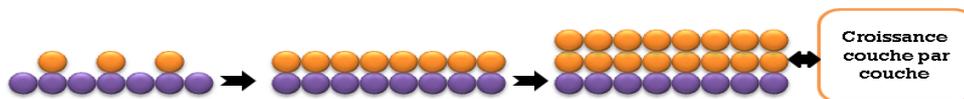
**d- La croissance :**

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnel suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

**II.2.3 Classification des modes de croissance :**

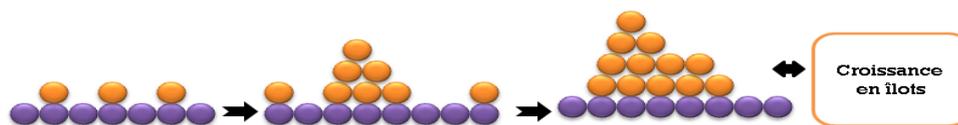
Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [3].

**II.2.3.a. Croissance 2D couche par couche (mode de Frank-van der Merwe) :** ce mode est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film et ceux du substrat est très forte. Dans ce cas la croissance d'une couche totalement remplie est énergétiquement favorable par rapport à la formation d'amas d'atomes.



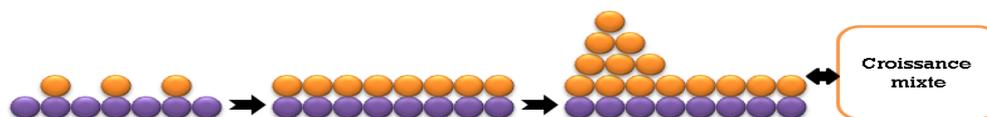
**Figure II.2:** Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van der Merwe.

**II.2.3.b. Croissance 3D par formation d'îlots (Volmer-Weber) :** ce mode de croissance est favorisé lorsque la liaison entre les atomes du film est plus forte que celle entre le film et le substrat. Dans ce cas, de petits amas se forment sur la surface du substrat. Ces îlots vont coalescer ensuite pour former un film plus ou moins continu.



**Figure II.3:** Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber.

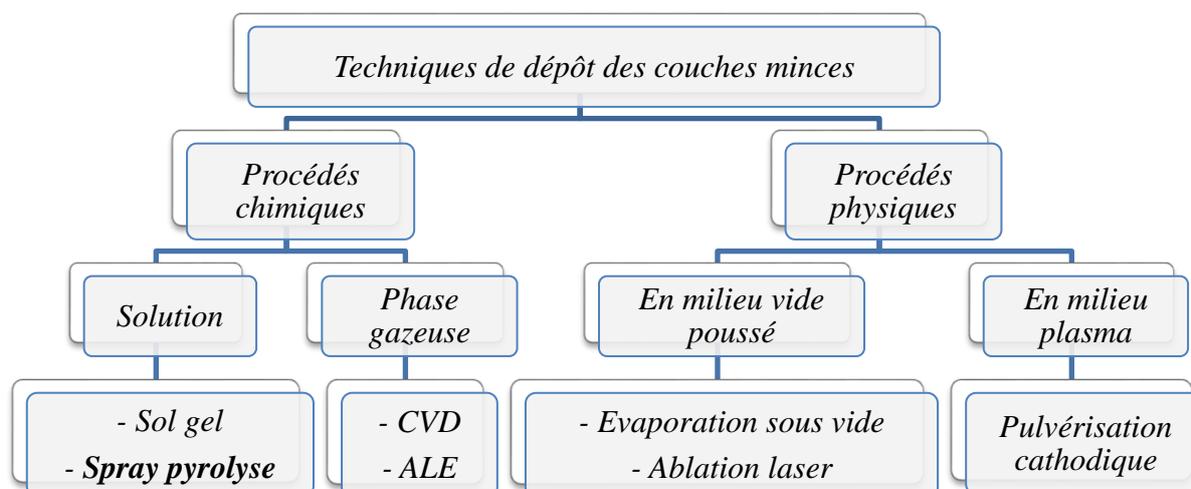
**II.2.3.c. Croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov) :** Ce mode de croissance est mixte, combinant les deux modes de croissance définis précédemment. Dans un premier temps, la croissance se fait en 2D et devient 3D au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. L'origine de cette transition d'un mode de croissance à l'autre n'est pas totalement identifiée jusqu'à présent, mais l'épaisseur critique dépend des contraintes ainsi que des propriétés chimiques du matériau [4].



**Figure II.4:** Mode de croissance Stranski-Krastanov .

### II.3. Méthodes d'élaborations du SnO<sub>2</sub>

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme figure II.4 suivant :



**Figure II.5:** Techniques de dépôt des matériaux en couches minces.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du  $\text{SnO}_2$  parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures [5]. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel et le procédé de spray pyrolyse [6]. Nous allons expliciter ci-dessous quelques méthodes d'élaboration :

### **II.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) « Physical Vapor Deposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

#### **II.3.1.1. L'évaporation sous vide**

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

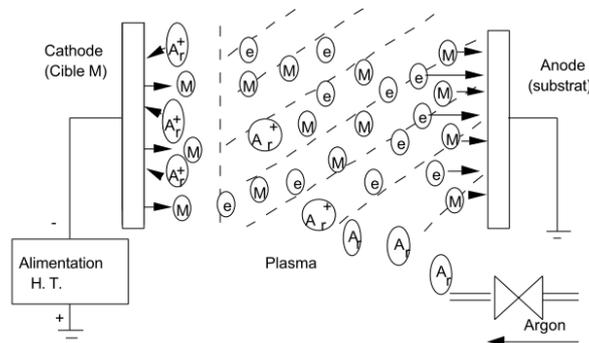
- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le

procédé d'épithaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique [7].

### II.3.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C). La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide produit à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.6.



**Figure II.6:** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible et le substrat [8], sous une pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  torr selon les cas [9]. La cible est sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidit (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques millimètres dont l'une forme le porte cible et l'autre forme le porte substrat qui est généralement maintenue à la masse. L'application d'une tension électrique variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar). Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions dû à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode.

Lorsque l'ion attiré par ce champ vient alors bombarder la cathode soit :

- Il peut être réfléchi (probablement il repart neutre)
- Il rencontre un électron et il devient neutre)
- Il peut causer l'éjection d'un électron. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électrons secondaires.
- Arracher un atome de la cible
- Implantation ionique dans le réseau si l'ion est suffisamment énergétique.

Ces électrons qui sont les plus énergétiques dans le plasma sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont par conséquent vitaux pour le maintien du plasma

Dans la pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive et il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma où la nature de la cible [10] (conductrice ou isolante) : (Le procédé triode, Le procédé magnétron, La radio fréquence).

### II.3.1.3. Ablation laser :

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure II.7 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [11].

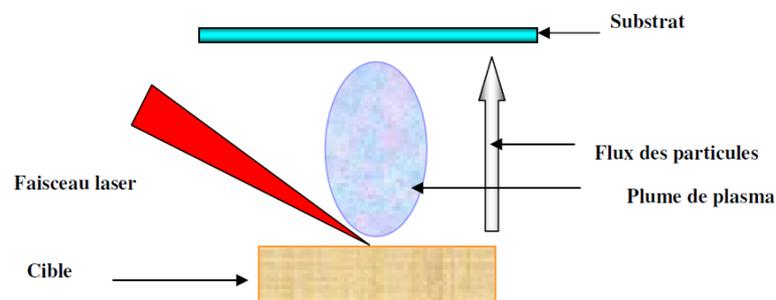


Figure II.7 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

### II.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite.

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses.

Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré [12].

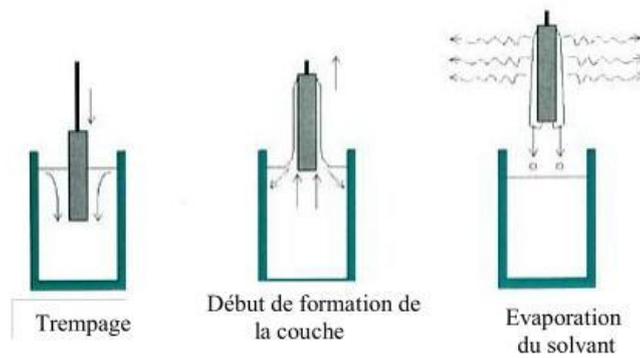
#### II. 3.2.1. Méthode de sol gel

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- ✓ Préparation de la solution de déposition.
- ✓ Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- ✓ Traitement thermique.

##### a) La méthode de trempage ou "Dip coating"

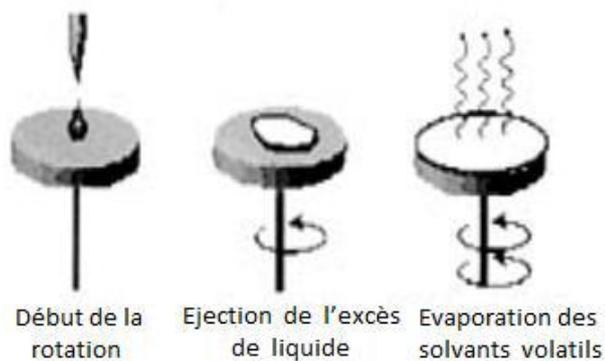
Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [13].



**Figure II.8:** le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage.

### b) La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à goutte sur un substrat en rotation sur un support [14].



**Figure II.9:** le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette.

## II.4. Spray pyrolyse

Le spray ou la pulvérisation chimique réactive est une technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de réaction chimique entre les différents composés, dits précurseurs [15], L'expérience peut être réalisée à l'air [16], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [17].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

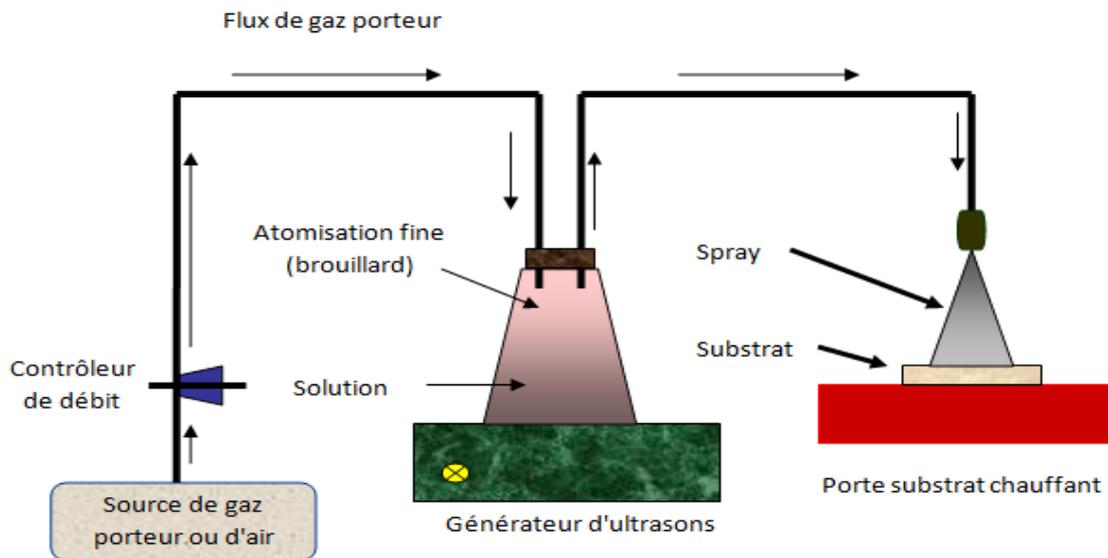
- ✓ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir de la solution homogène, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [18]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

### II.4. 1. Principe de la technique

Cette technique basée sur le principe de la décomposition thermique d'un aérosol. Elle consiste à pulvériser une solution atomisée, sûr un substrat préalablement chauffé à une température donnée.

Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de microns de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante permettant la décomposition des produits dissouts dans la solution et activant les réactions susceptibles de produire le TCO. Aces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils); il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure II.10).



**Figure II.10 :** La technique de pulvérisation spray pyrolyse.

Tout le système de pulvérisation est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts [19]. Le montage de l'appareil est composé :

- ✚ Système de chauffage
- ✚ Un système de pulvérisation (ou Gicleur)
- ✚ Une seringue ou une alimentation en solution
- ✚ Un générateur de gaz

## II.4. 2. Processus du dépôt par spray

Plusieurs processus se produisent simultanément durant l'élaboration d'une couche mince par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition de précurseur sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décompositions des précurseurs.

### II.4. 2. a. Génération de l'aérosol

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur (bec) lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Il est important de connaître quel type d'atomiseur est le

plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires.

#### II.4. 2. b. Transport de l'aérosol

Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Le transport de l'aérosol est une étape qui peut être sujette à de nombreux phénomènes et à de nombreuses grandeurs d'influence, parmi ceux-ci : les forces qui s'exercent sur les particules solides ou liquides d'un aérosol tel que, les forces gravitationnelles, électrostatique ou encore thermo-phorétique [20]. Ces forces ont tendance à influencer la trajectoire des particules, mais aussi leurs sites d'évaporation.

Au cours du dépôt, les espèces pulvérisées peuvent être transportées sous la pression d'un gaz jusqu'au substrat, ce mode de conduction a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité, et d'autre part, les gaz peuvent également être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, généralement l'argon et l'azote sont les gaz inertes les plus utilisés, tandis que l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. En effet, durant le transport de l'aérosol, des gouttelettes restent dans l'air et les autres s'évaporent en se transformant en poudre formant la couche mince à déposer (figure II.11).

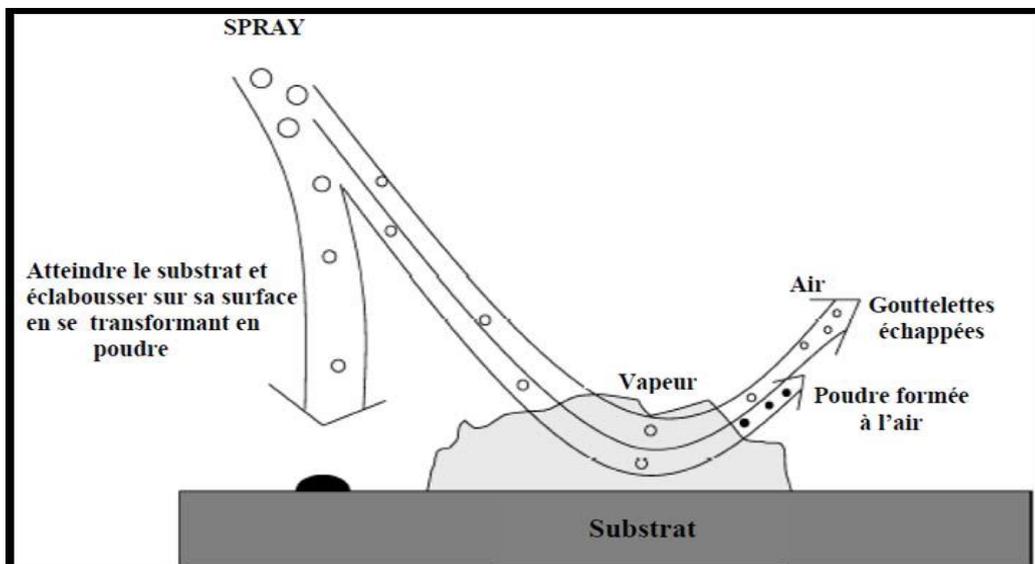


Figure II.11 : Transport de l'aérosol.

### II.4. 2. c. Décomposition chimique

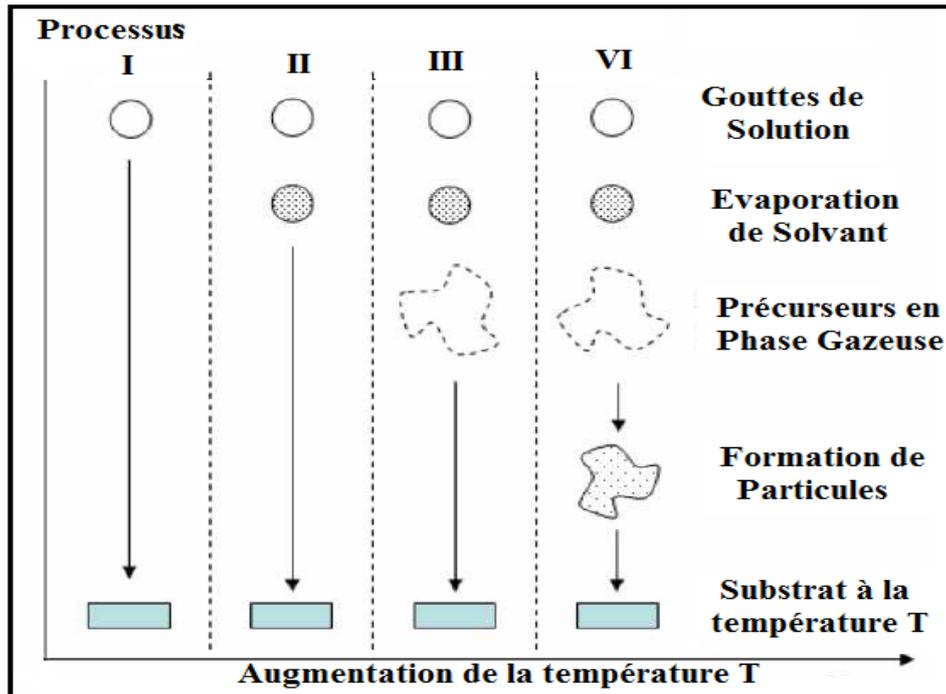
Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chauffé à des températures appropriées, plusieurs procédés ont lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition de sel. En effet, la température du substrat est le paramètre le plus influent sur le processus d'élaboration. Tandis que la concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film [3]. Les auteurs, Viguié et Spitz ont proposé les processus décrits dans la figure (II.12), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [21].

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

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

**Processus III :** Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et /ou suivant les réactions chimiques. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

**Processus IV :** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. 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 [22].



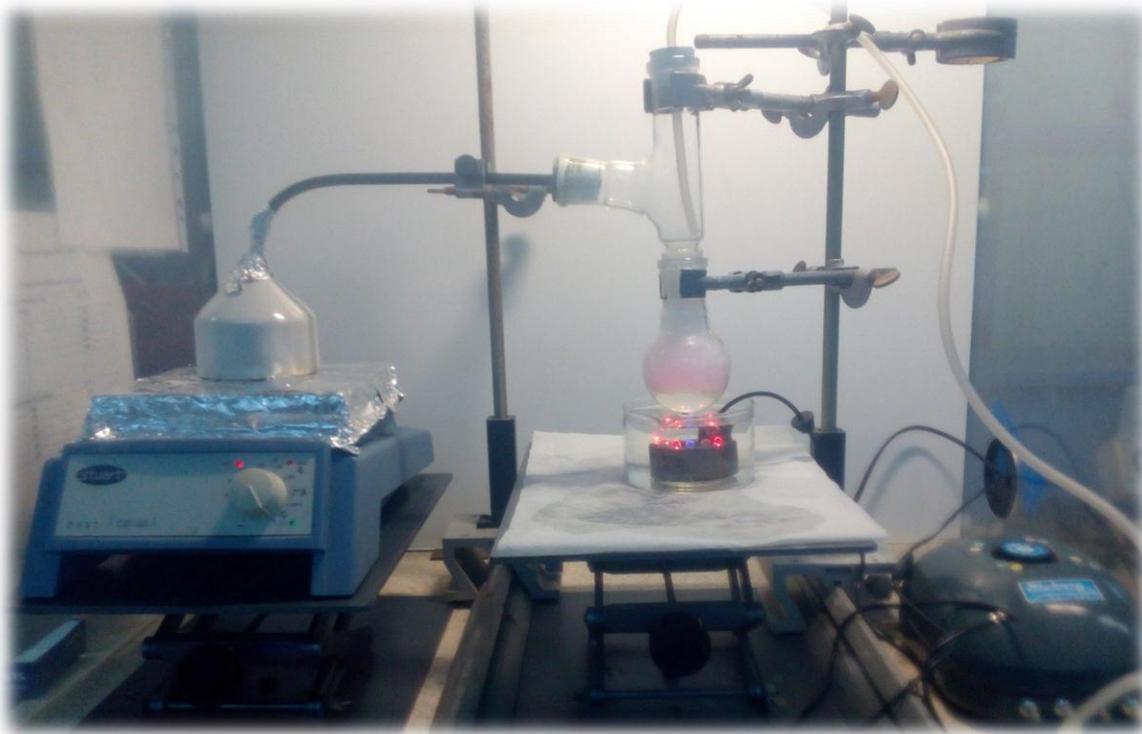
**Figure II.12 :** Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

### II.4.3- Choix de la technique de dépôt :

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) [23].

#### II.4.3.1- Montage expérimental utilisé :

Le bâti du spray pyrolyse ultrasonique a été réalisé par l'équipe Conception et Modélisation des matériaux pour l'optoélectronique du laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn khaldoun, Tiaret. Le dispositif de la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique est représenté ci- dessous :



**Figure II.13:** *Dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.*

Le dispositif se compose d'un bain ultrason, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 450°C.

#### **II.4.3.2- Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition :**

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

**-Un porte substrat :** c'est un plateau en métallique de diamètre 15,5 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de surface.

**-Un générateur à ultrason d'une fréquence de 2 MHz :** il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

## II.5. Préparation de nos échantillons :

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons d'oxyde d'étain dopé au à l'azote.

### II.5.1. Préparation des substrats :

#### II.5.1.1. Choix du substrat de dépôt :

La diverse couche de  $SnO_2$  étudiée est déposée sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés optiques et électriques, tandis que celles en silicium pour l'étude des propriétés structurales.

#### II.5.1.2. Nettoyage des substrats :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bain d'ultrason, selon les étapes suivantes :

- 1) Nettoyage et rinçage à l'eau distillé dans un bain ultrason pendant 15 minutes.
- 2) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène.
- 3) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone.
- 4) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol.
- 5) Séchage à l'aide d'un séchoir.

### II.5.2. Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  dans d'éthanol de formule chimique  $C_2H_6O$ , avec une concentration de (0, 3M/L) et l'ajout de quelques gouttelettes de  $HCl$  pour augmenter la solubilité de la solution. En plus de la couche mince  $SnO_2$  non dopée, nous avons préparé une série de couches dont l'une est dopée au nitrogène. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique.

Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

- **Chlorure d'étain (II) hydraté :**

La masse molaire  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow M=225.63\text{g/mol}$ .

- **Dopant :** nous avons utilisé l'acétate d'ammonium.

La masse molaire  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow M=77,08\text{g/mol}$ .

### II.5.3. Paramètres modulables de déposition :

La méthode spray pyrolyse ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [24]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [25], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

#### ▪ Les avantages de technique de Spray pyrolytique par ultrasons :

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

▪ **Les inconvénients de technique de Spray pyrolytique par ultrason :**

Parmi les problèmes de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu [26].

## I.6.Références

- [1] A. Douayar, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [2] W.A. Bryant, *J. Mater. Sci.*, 12, 1285, (1977).
- [3] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, *Thin film materials Technology-Sputtering of Materials*, William Andrew publishing, (2004).
- [4] Rafika. Zaabi, « Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium », Université de Limoges, 2015.
- [5] K. Jeyadheepan, M. Thamilselvan, K. Kim, J. Yi, C. Sanjeeviraja, *Journal of Alloys and Compounds*, (2015), 620, 185–191.
- [6] I. Stambolova, V. Blaskov, S. Vassile, M. Shipochka, C. Dushkin, *Journal of Alloys and Compounds*, (2010), 489, 257–261.
- [7] A.Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2004.
- [8] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [9] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [10] A. Marty et S. Andrieu Colloque C7, supplément au *Journal de Physique III*, Volume 6, 1996
- [11] M.Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique », Thèse de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra.
- [12] M. Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [13] H. Barkahoum, « Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub> », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2006.
- [14] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6049-6055.
- [19] F. BEDIA, Caractérisation et optimisation des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'application dans les énergies renouvelables, Thèse de Doctorat, université ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
- [15] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [16] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.

[17] G. K. Wehner, Phys.Rev. (1971) pp.690.

[18] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.

[20] C. M. Ghimbeu, « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques », Thèses Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2007).

[21] J. C. Viguié, and J. Spitz, « Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures », Journal of The Electrochemical Society, vol. 122, pp. 585-588, (1975).

[22] Y. Larbah, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS », Mémoire de magister, USTO.

[23] W. Siefert, Thin Solid Films, 120(4),267(1984)

[24] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films 1*, 102 (1986).

[25] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si:H, thèse de doctorat d'état, université Constantine, (2003).

[26] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métier, (2009).

# CHAPITRE III

## *Méthodes de caractérisation*

*« Certains devoirs prescrits à temps fixe peuvent être remplis plus tard ; les devoirs de chaque moment (du moment lui-même), cependant, ne peuvent être différés. Chaque moment qui survient comporte pour toi un nouveau devoir envers Dieu et une occupation urgente ; or, comment pourrais-tu, à tel moment, remplir le devoir d'un autre moment, alors que tu ne satisfais même pas au droit divin à l'heure ? »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt aux les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les matériaux en couches élaborées.

### III.2. Mesure de l'épaisseur par profilométrie :

Dans cette technique l'épaisseur des couches est déterminée grâce à la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt.

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (Fig III.1). Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [1].

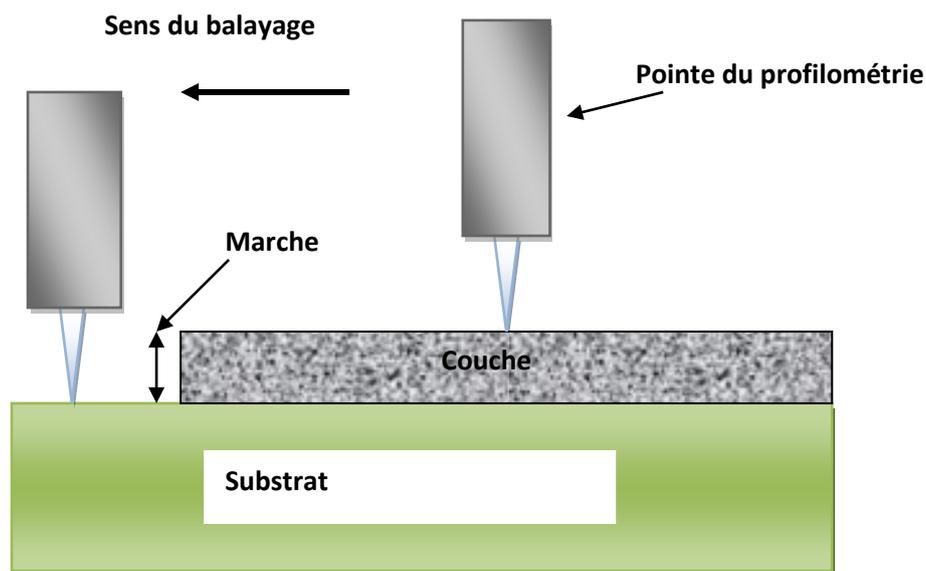


Figure III.1 : Mesure de l'épaisseur par le profilométrie.

### III.3. Spectroscopie de diffusion Raman :

La diffusion de la lumière est un outil très puissant pour sonder les propriétés de la matière. Lorsque la longueur d'onde de la lumière diffusée est la même que celle de la lumière incidente, le processus est élastique et est appelé diffusion Rayleigh. Mais si après diffusion la

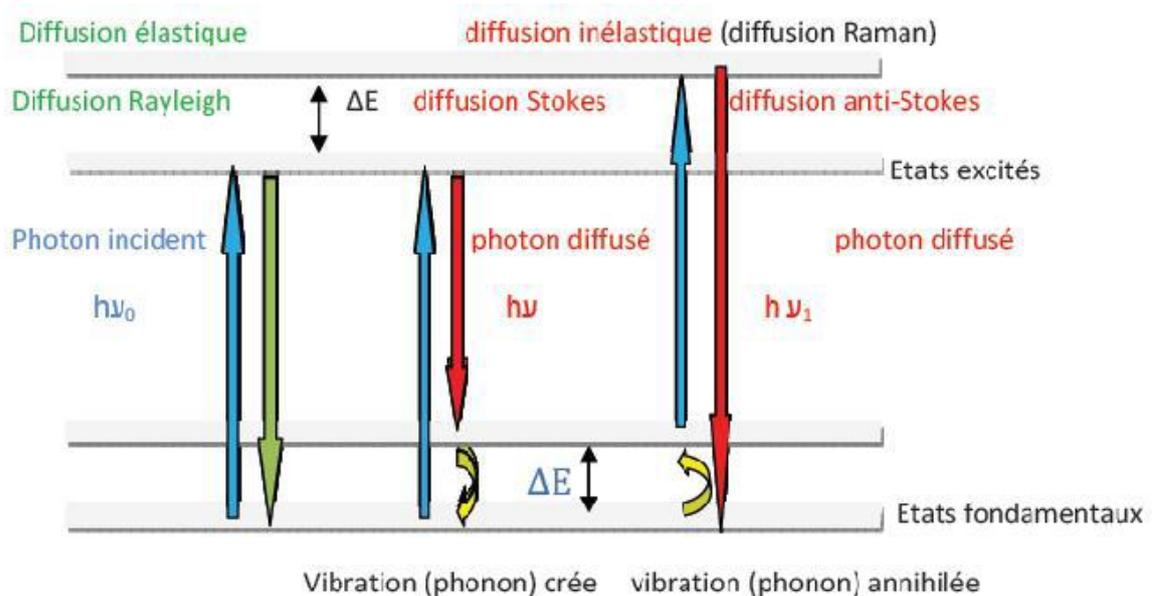
longueur d'onde est différente, le processus est inélastique : une ou plusieurs excitations élémentaires ont été créés ou annihilés dans le matériau.

Dans le cas où cette excitation correspond à un phonon optique, on parle de diffusion Raman du nom de son découvreur le physicien C.V. Raman (prix Nobel de physique en 1930) [2]. L'étude spectrale de cette diffusion constitue la spectroscopie Raman, qu'est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR). Elle est aujourd'hui un outil très utilisé, pour caractériser la matière.

### III.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence  $\nu$  différente c'est la diffusion Raman. Si  $\nu$  (diffusée) <  $\nu_0$  (incidente) on a une diffusion Raman Stokes, si  $\nu$  (diffusée) >  $\nu_0$  (incidente) on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [3].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (Fig.III.2).



**Figure III.2:** Processus de diffusion Raman.

Le principe de fonctionnement (Fig. III.3) consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Un spectromètre Raman est typiquement constitué par :

- ✓ D'une source de lumière monochromatique intense (un Laser).
- ✓ D'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- ✓ D'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- ✓ D'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- ✓ D'un ordinateur de pilotage.

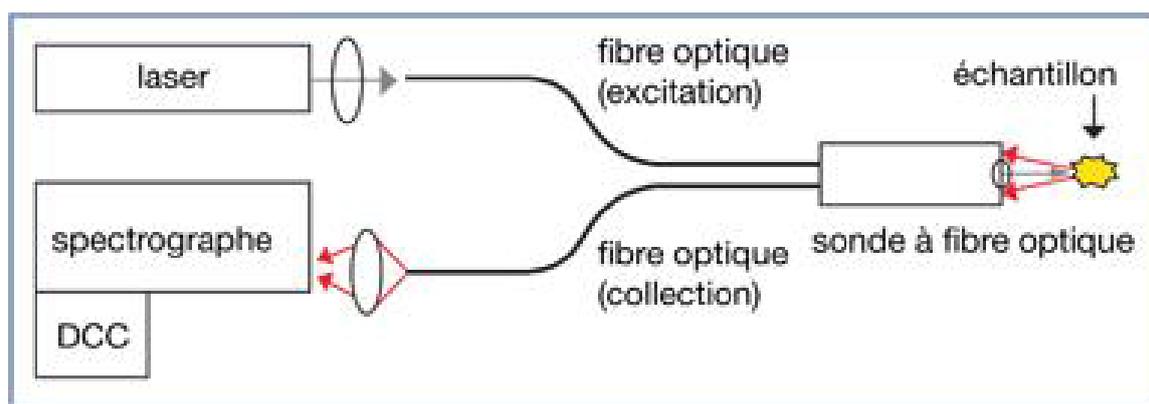


Figure III.3: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

### III.3.2. Le spectre Raman

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde ( $\lambda$ ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de  $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [4]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ) exprimée en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de  $\text{cm}^{-1}$ ), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ( $\Delta\bar{\nu}$ ) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{\text{laser}} - \bar{\nu}_{\text{Raman}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Raman}}(\text{nm})}$$

Où  $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$ , correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et  $\bar{\nu}_{\text{laser}}$  est une constante connue et fixée ( $\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 514 nm du laser Ar et  $\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est  $\Delta\bar{\nu}$  et non pas  $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$ ) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

### III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts, elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration.

Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  [5].

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

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [6].

#### III.4.1. Principe de la spectroscopie IR

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre 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 vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption [7].

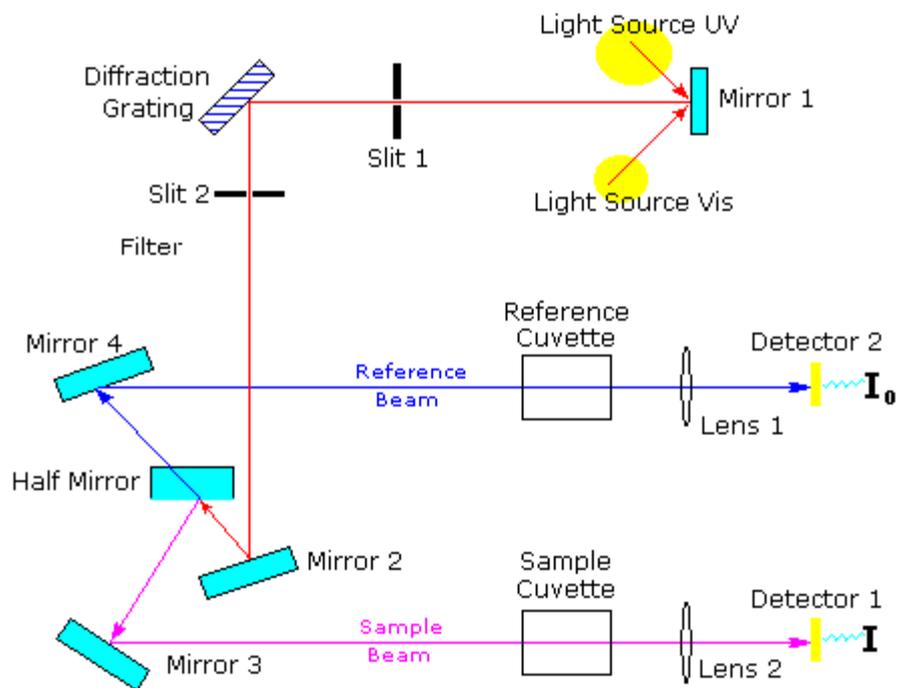
Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. La transformation de l'interférogramme en spectre est effectuée automatiquement par le logiciel de pilotage de la mesure.

Il est donc nécessaire d'effectuer un Background avant chaque mesure (spectre pris avant chaque mesure), et contenant les absorbances non liées à l'échantillon proprement dit (air, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc....). Cette constante est éliminée du spectre de mesure par l'ordinateur qui effectue une simple soustraction.

### **III.5. La spectroscopie UV-Vis-NIR**

La spectroscopie UV-Vis-NIR (Ultraviolets -visible-Proche infrarouge : Near Infrared) est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission [8].

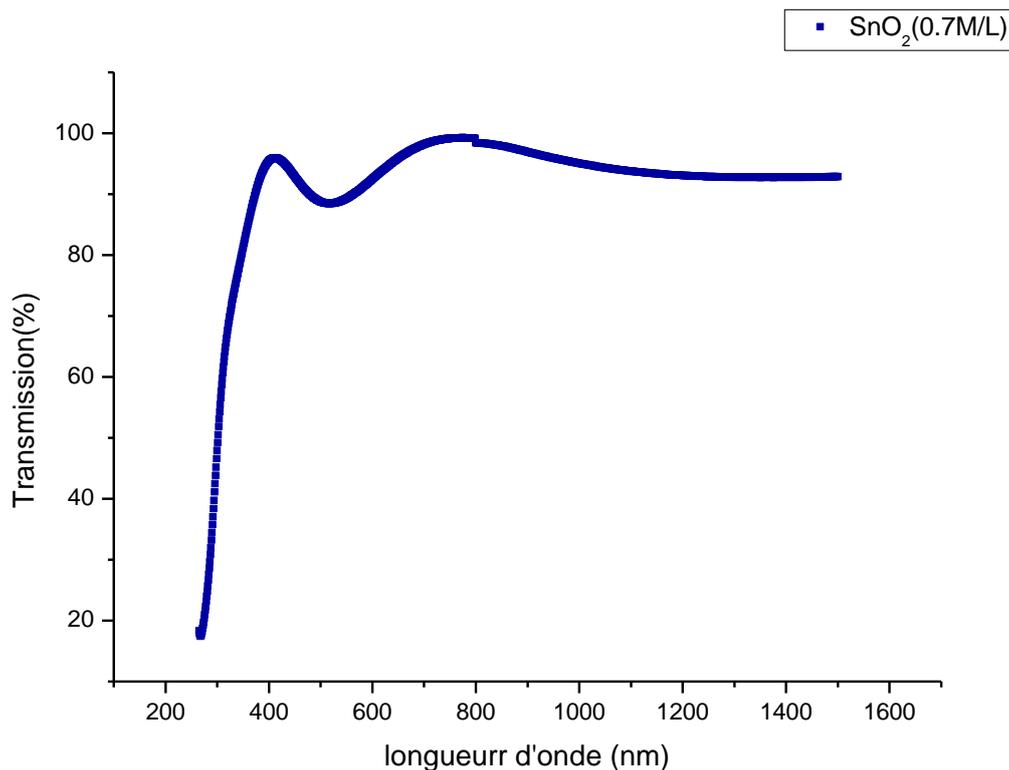
Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-VIS-NIR. En exploitant ces courbes. Il est possible de déterminer des caractéristiques optiques telles que : le gap optique, le coefficient d'absorption  $\alpha$  [9].



*Figure III.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis- NIR.*

### III.5.1 Mesures des propriétés optiques

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [10]. Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon SnO<sub>2</sub> est rapportée sur la figure III.6.



**Figure III.6 :** Spectre de transmission de couche mince de  $\text{SnO}_2$  (0.7M /L).

**a) Détermination du coefficient d'absorption :**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [08] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $\alpha$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $d$  : désigne l'épaisseur de film.

Dans le cas où la transmittance  $T$  est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné

$$\text{par la formule : } \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III.2})$$

**b) Détermination de la largeur de la bande interdite :**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

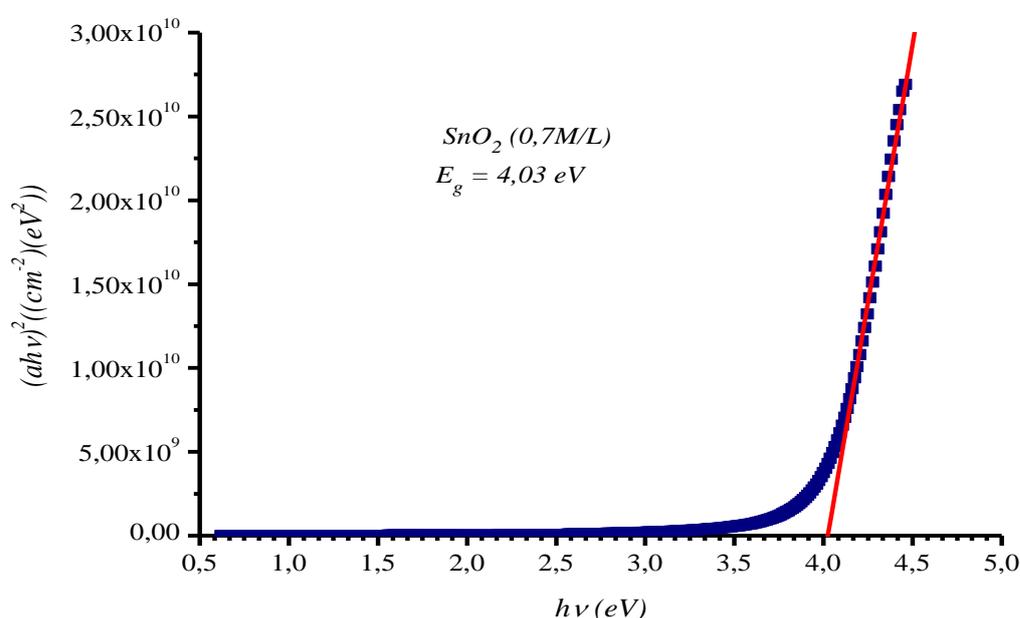
$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

$A$  : est une constante.

$E_g$  : est le gap optique [eV].

$h\nu$  : est l'énergie d'un photon [eV].

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du Photon  $E = h\nu$  sachant que :  $h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$  et en prolongent la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$ . Un exemple d'une telle extrapolation est représenté sur la figure III.7 pour l'échantillon avec une molarité de 0,7 mol /L :

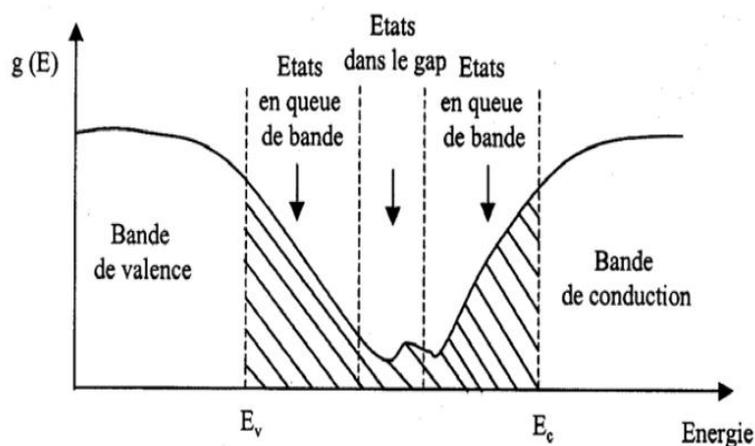


**Figure III.7 :** Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de SnO<sub>2</sub> (0,7M/L).

### C) L'énergie d'Urbach :

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure III.8). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec

l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêcher. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_u$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.



**Figure III.8:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [11].

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [12]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{III.4})$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{III.5})$$

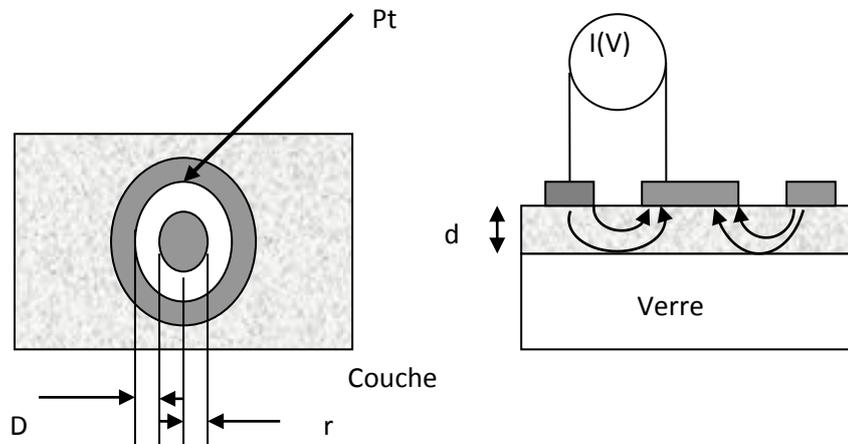
En traçant «  $\ln \alpha$  » en fonction de  $h\nu$ , puis en calculant la pente logarithmique,  $1/E_u$ , dans cette région, nous avons pu donner une estimation le désordre du film,  $E_u$ , en prenant l'inverse de cette pente.

### III.6. Mesures électriques :

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu, on parle alors de conductivité ( $\sigma$ ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue  $V$  (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant  $I$  résultant.

La valeur de la résistance  $R$  mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$R = \frac{\rho L}{S}$  avec  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) et L, S (en cm et  $\text{cm}^2$ ) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d \cdot R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d \cdot r \cdot R}{D} = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

**III.7. Références :**

- [1] K. T. Ramakrishna Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat.Techn.151-152 (2002)110 113.
- [2] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nature Nanotechnology, 8(4) :235–246, Apr 2013.
- [3] h. M. Manasevit, W. I. Simpson , J. Electrochem. Soc. 118(4): 644-651 (1971).
- [4] S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2<sup>nd</sup>ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [5] M. COTTE, J.SUSINI, P.DUMAS « les nouveaux développements en microspectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007-Grenoble.11
- [6] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment » J. Contr. Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).
- [7] B. FOUZI, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression », thèse de Magister en Electronique, Université Mentouri Constantine, 2008.
- [8] F. Hanini, « Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [9] O. Daranfad, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007
- [10] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit.Prentice Hall, U.S.A, (1997)
- [11] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [12] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

*« Si tu vois quelqu'un répondre à toutes les questions qu'on lui pose, exprimant toutes ses expériences, mentionnant tout ce qu'il a appris, conclus de là qu'il existe chez lui une certaine dose d'ignorance. »*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

**IV.1. Introduction :**

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

**1<sup>ère</sup> partie :** Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), Spectroscopie de diffusion Raman, optique (UV-Vis-NIR) et électriques ; des dépôts des films minces de l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) pures avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

**2<sup>ème</sup> partie :** Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de  $\text{SnO}_2$  et nous avons procédé au dopage par l'azote (N) à différents taux de dopage variant de 0 à 0.7 at%.

**IV.2. Optimisation de la concentration de la solution de  $\text{SnO}_2$  pure**

Avant de procéder au dopage par l'azote de nos films de  $\text{SnO}_2$  ; nous avons préparé une série d'échantillons de  $\text{SnO}_2$  avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d'optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à  $450^\circ\text{C}$ . Cette température a été choisie d'après d'autres études [1].

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude.

Molarité M/L	Ts (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0.1	450	60	7042	5261
0.3			7723	5989
0.5			5919	3169
0.7			8456	7414

*Tableau IV.1 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de  $\text{SnO}_2$  pures.*

### IV.2.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la figure IV.1, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO<sub>2</sub> à différentes molarités.

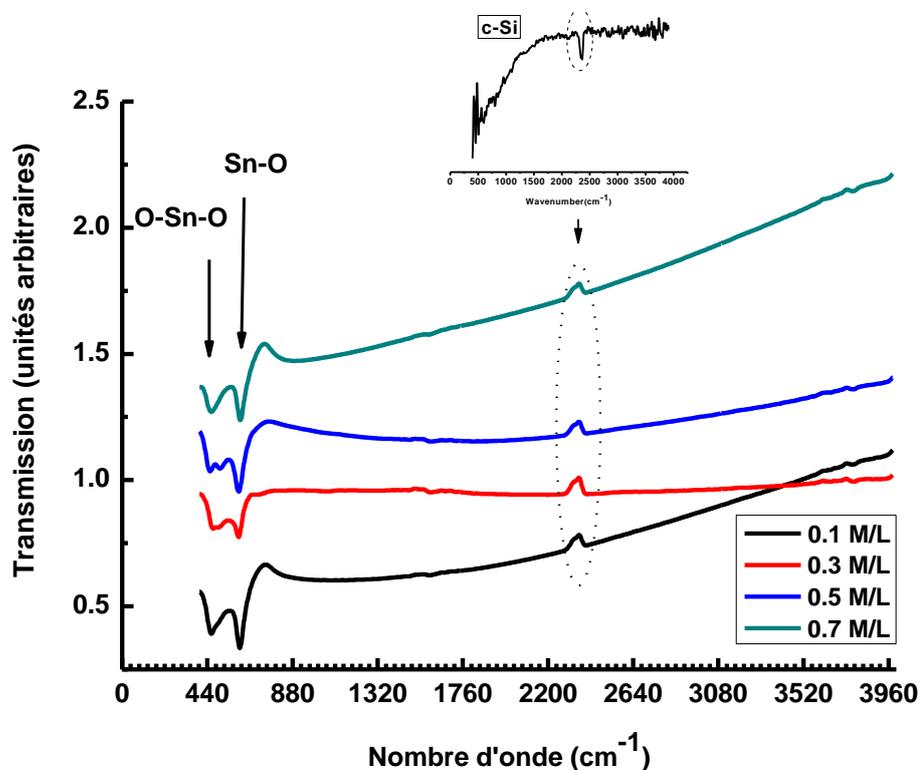


Figure III.1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

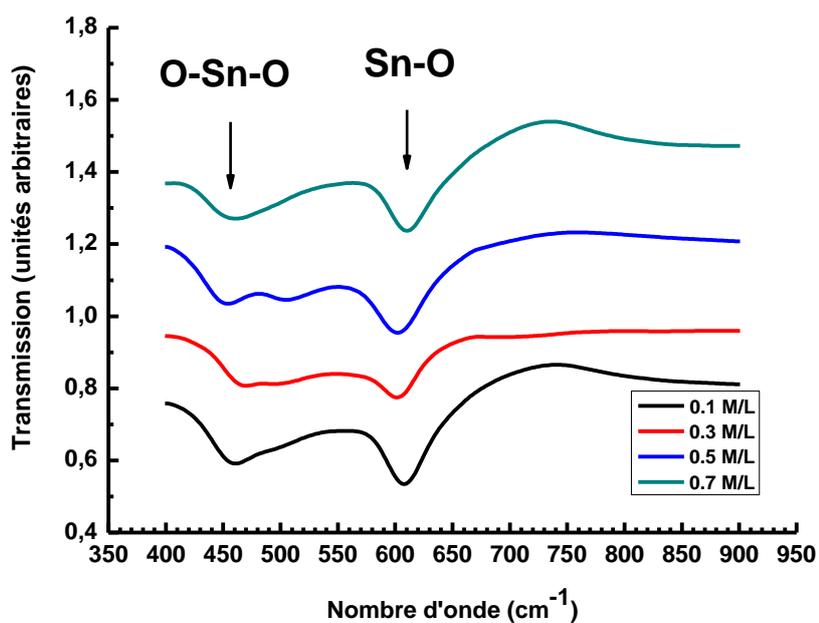


Figure IV.2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous remarquons aucune contribution des liaisons O-H autour de  $2325\text{ cm}^{-1}$  et de  $1990\text{ cm}^{-1}$ , suggérant ainsi le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, aucune contamination n'est remarquable après dépôt de nos films. Le tableau IV.2, résume quelques modes de vibrations liées à notre dépôt de films de  $\text{SnO}_2$ .

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	$\text{SnO}_2$	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	[4]
460-540, 535-600	Si-Cl <sub>2</sub>	
535-450, 620-570	Si-Cl <sub>3</sub>	
619, 665	Si-H	
625	Si-Si	[5]
737, 3200-3700	Sn-OH	[2]
1345-1450	Sn-O-Sn	
2350	Sn-C	

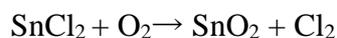
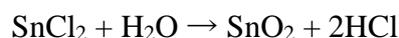
*Tableau IV.2 : Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.*

La bande autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Ethanol). Par ailleurs, la bande entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  indique l'existence de molécules  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Le pic d'absorption autour de  $610\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de  $450-460\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux modes de vibrations de Sn=O, qui sont aussi les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [6, 7]. Cela nous suggère que les atomes de Sn et les atomes d'oxygène s'intègrent bien en formant la matrice cristalline  $\text{SnO}_2$ .

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre

part [8], indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur  $\text{SnCl}_2$  et du dioxygène est lente. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux réactions possibles dans notre réacteur sont donc :



Ces réactions ne sont donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé  $\text{SnCl}_2$  comme unique réactif.

Cependant, cette double possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs. Mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stœchiométrique ainsi formé sera un isolant. Les films déposés sont des films conducteurs grâce aux vacances d'oxygène qui sont créées selon la réaction décrite suivante :



Où :  $\text{Vo}^\cdot$ : Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Les bandes autour de 500 et 620  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et Sn-O. En effet la figure III-2, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutilé sans aucune autre formation.

#### IV.2.2. Mesures optiques :

La figure III.3, représente les spectres de transmissions de nos films de  $\text{SnO}_2$  déposés à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M/L). Nous remarquons que la transmission moyenne dans le visible dépasse 85%, indiquant bien le caractère transparent de nos couches.

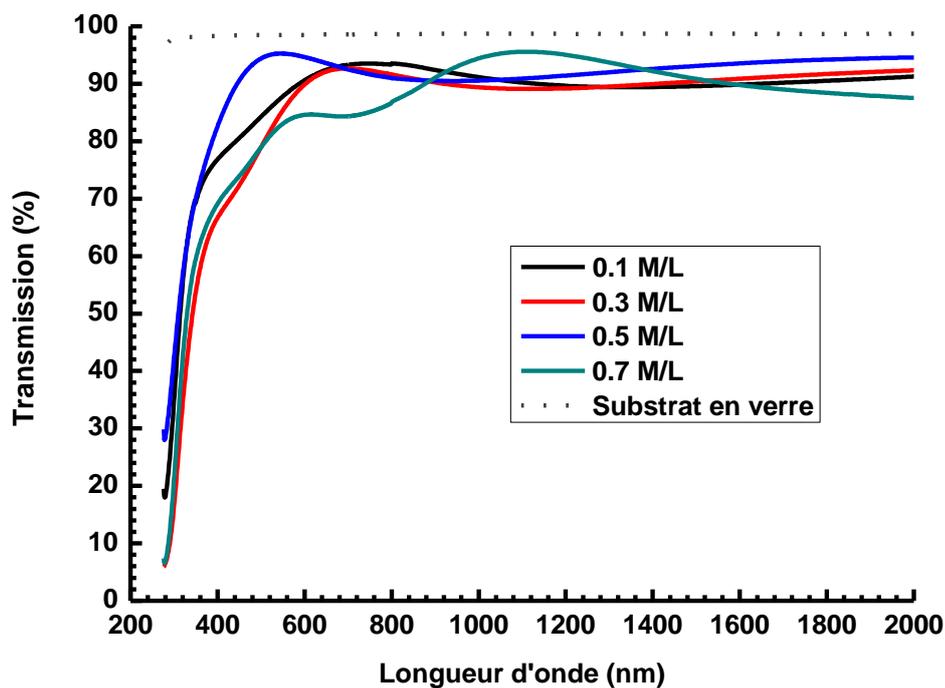


Figure IV.3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO<sub>2</sub> à différentes molarités.

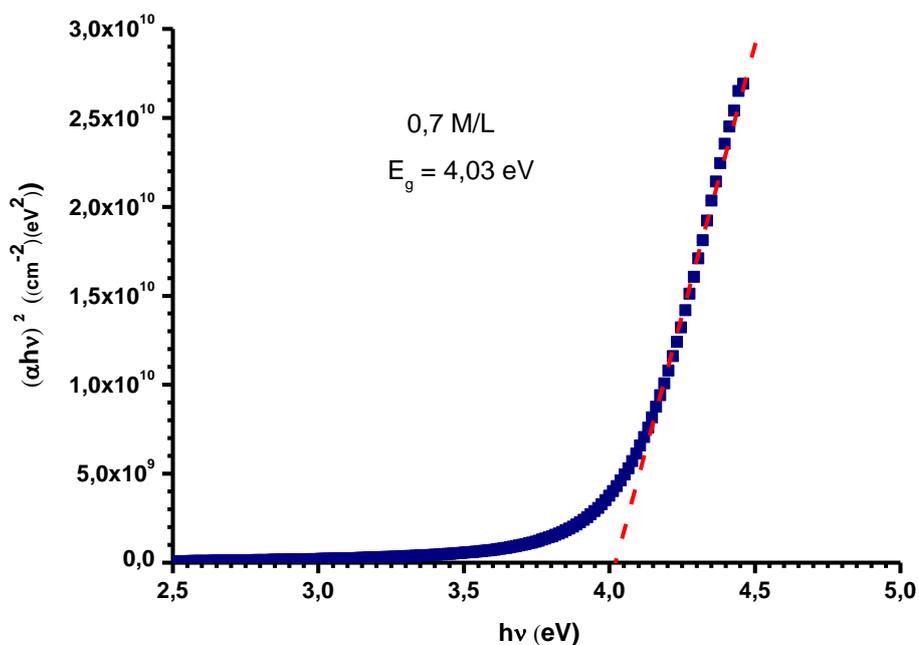
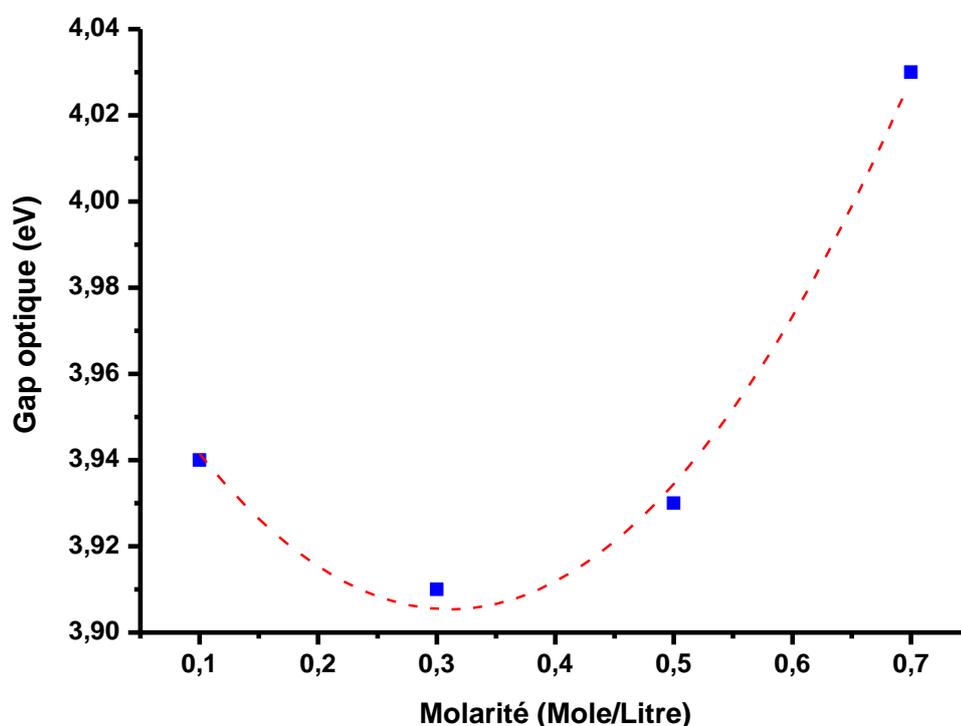


Figure IV.4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

C (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	Eg (eV)
0.1	5261	3.94
0.3	5989	3.91
0.5	3169	3.93
0.7	7414	4.03

*Tableau IV-3 : Valeurs du gap optique.*

La méthode pour déduire la valeur du gap est représentée sur la figure VI.4. Le graphique de représente l'extrapolation linéaire  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le tableau IV.3. Les valeurs du gap optique passe par un minimum de 3.91 eV pour une molarité de 0.3 M/L et puis augmente avec la concentration en Sn dans nos films. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein. La confirmation de cet effet nous suggère qu'en augmentant le taux de Sn, cela nous ramène une la formation d'un isolant transparent.



*Figure IV.5 : Variation du gap optique en fonction de la molarité.*

## IV.2.3. Mesures électriques :

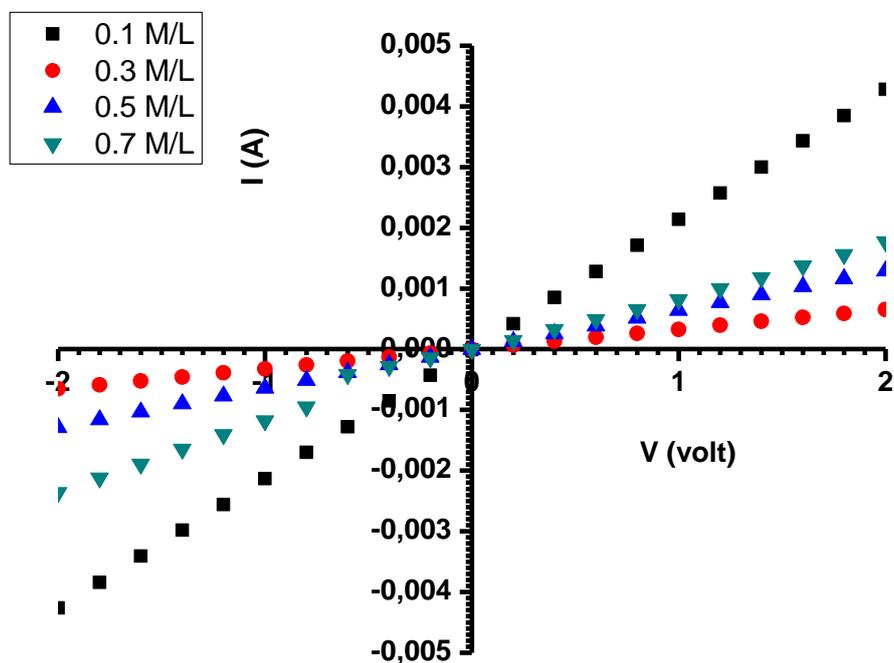
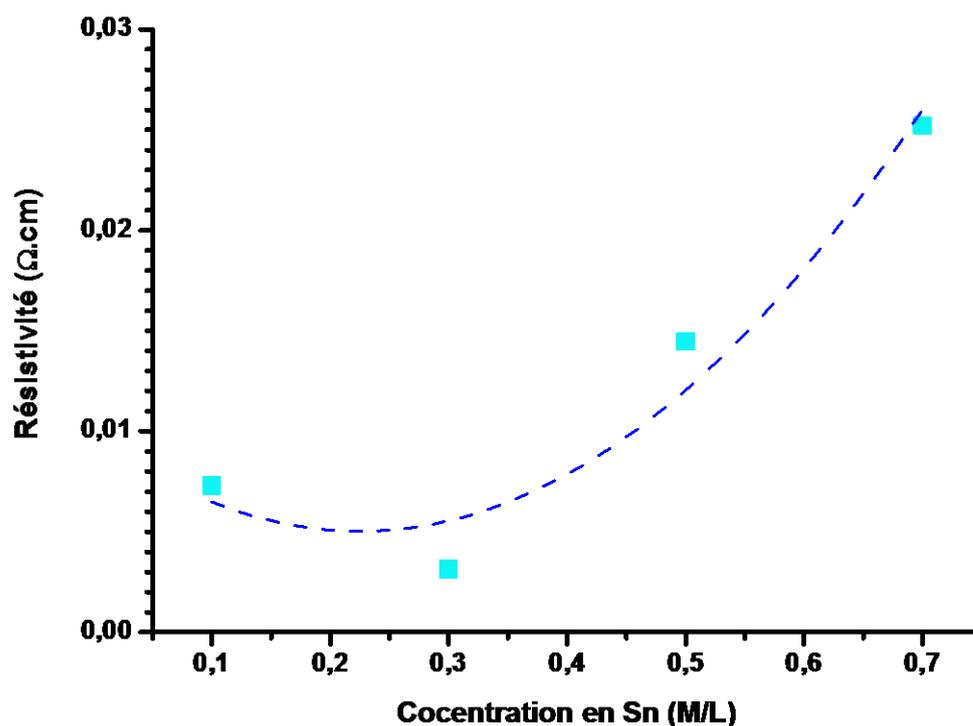


Figure IV.6 : Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

C (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	Résistivité ( $\Omega$ .cm)
0.1	5261	0,00729
0.3	5989	0,00313
0.5	3169	0,01446
0.7	7414	0,0252

Tableau IV.4 : Valeurs de la résistivité.



*Figure IV.7 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.*

Nous remarquons clairement que la résistivité est minimale autour de la concentration en Sn autour de 0.3 M/L dans nos films, ce qui confirme les mesures optiques et nous indique avec la molarité de notre solution de  $\text{SnO}_2$  autour de 0.3 M/L est la concentration optimum à partir de laquelle nous pourrions procéder à d'éventuelles dopages.

A partir de la solution de  $\text{SnO}_2$  de molarité de 0.3 M/L, nous avons procédé au dopage par le Nitrogène.

### IV.3. Dopage au Nitrogène

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO<sub>2</sub> dopés N, préparés pour cette étude.

C <sub>N</sub> (at%)	T <sub>s</sub> (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (µm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5 min Flash de 10 secondes Arrêt de 2 minutes	0.10	0.49
0.05			0.22	0.37
0.1			0.12	0.470
0.2			0.25	0.450
0.3			0.12	0.390
0.4			0.15	0.44
0.5			0.15	0.45
0.6			0.11	0.46
0.7			0.10	0.34

*Tableau IV-5 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.*

#### IV.3.1. Préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> dopées :

Les solutions de SnO<sub>2</sub> dopées azote sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) et d'acétate d'ammonium (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), par la procédure suivantes (figure III.8) :

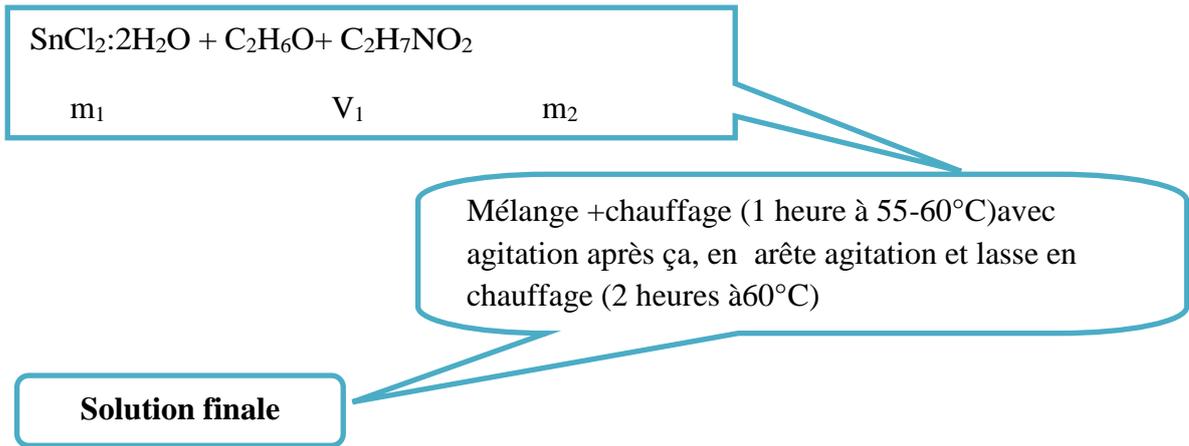


Figure IV.8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO<sub>2</sub> : N.

✓ Détermination des quantités de SnCl<sub>2</sub> :2H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> :

Masse molaire des quantités (M) :

$M_{SnCl_2:2H_2O} = 225.63 \text{ g/mol}$  Et  $M_{C_2H_7NO_2} = 77.08 \text{ g/mol}$ .

Concentration de solution :  $C = 0.3 \text{ mol/l}$ .

Volume d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O):  $V = 25 \text{ ml}$ .

Masse des quantités :  $m_{SnCl_2:2H_2O} = m_1$  et  $m_{C_2H_7NO_2} = m_2$ .

Le dopage (D) :

$$D = \frac{n_d}{n_s} \text{ avec: } n_d = \frac{m_d}{M_d} \text{ et } n_s = \frac{m_s}{M_s}$$

Equation01: 
$$D = \frac{m_d/M_d}{m_s/M_s} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1}$$

✓ Détermination de m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> :

On a:  $n = C \cdot V$  }  $m = C \cdot V \cdot M$   
 $n = m/M$  }

Donc :  $m_1 = 0.3 \times 0.025 \times 225.63 = 1.69225 \text{ g} \rightarrow m_1 = 1.69225 \text{ g}$

On choisit D = N : 1 at% parexemple, pour déterminer m<sub>2</sub> :

$$0.01 = \frac{m_2}{77.08} \times \frac{1.69225}{225.63} \rightarrow m_2 = 0.005781 \text{ g}$$

C <sub>N</sub> (at%)	Non dopé	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
SnCl <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O (g)	1.69225								
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (g)	0	2,89.10 <sup>-4</sup>	5,78.10 <sup>-4</sup>	0,00115	0,00173	0,00231	0,00289	0,00346	0,00404

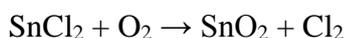
*Tableau IV.6 : Quantités du chlorure d'étain et Azote pour différents dopages.*

### IV.3.2. Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique » :

#### IV.3.2.1 Mise au point du protocole :

La solution est préparée et placée dans un récipient spécial en verre émergé dans un Bain ultrason. Un flux de gaz vecteur est ensuite injecté pour conduire la vapeur d'aérosol vers la plaque chauffante. Les gouttelettes d'aérosol subissent la décomposition thermique en phase gazeuse, sur la surface du substrat, ce qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer cette décomposition et par la suite la croissance de la couche fortement adhérente.

Dans la réaction produisant le dépôt d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant d'autre part : l'eau (H<sub>2</sub>O), ou l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) selon la réaction :



#### IV.3.2.2. Paramètres de dépôt :

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- Solution : C = 0.3 mol / l
- Débit de gaz porteur : 2.26 l / min d'air
- Substrat : Verre et Si (100)
- Espacement substrat - buse : E = 5.5 cm
- Temps de dépôt : t = 5min
- Température de substrat : T = 450°C

#### IV.4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la figure III.9, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO<sub>2</sub> dopées Nitrogène (azote).

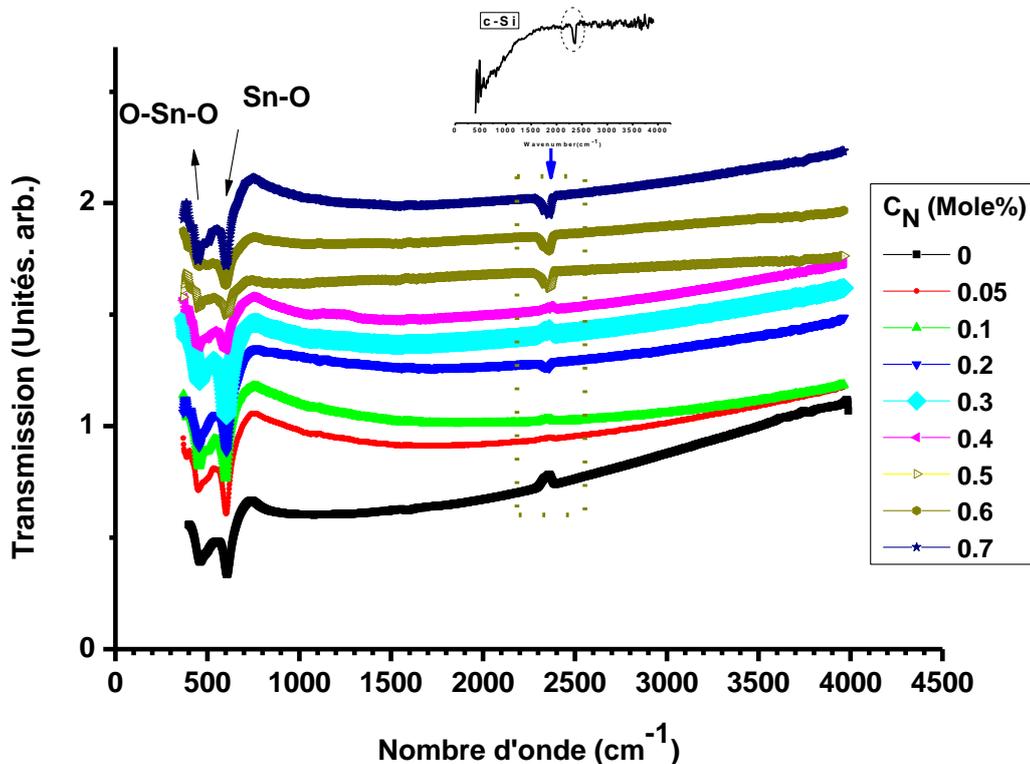
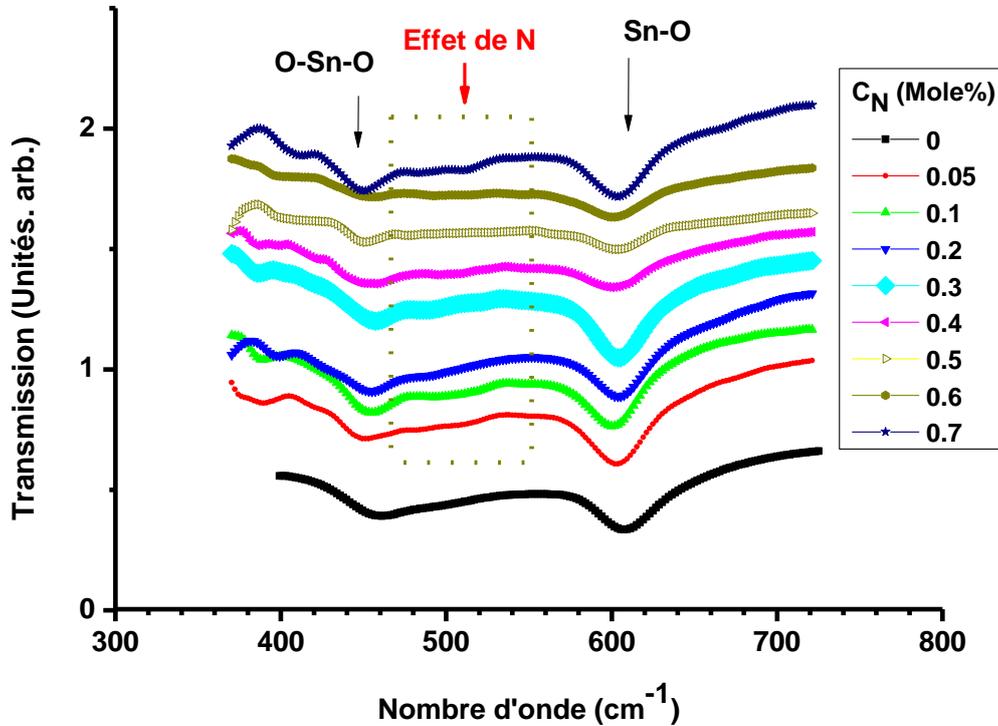


Figure IV.9 : Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> : N.

Les bandes autour de 540 et 620 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO<sub>2</sub>. Aucune signature liée aux modes de vibration O-H autour de 1990 cm<sup>-1</sup> et 2325 cm<sup>-1</sup>, et la bande d'absorption autour de 3417 cm<sup>-1</sup> qui est due aux vibrations de la liaison Sn-OH [9, 10] ; suggérant que le protocole d'élaboration de nos films n'est pas affecté par la présence des espèces chimiques dans l'atmosphère ambiante. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1000 qui sont probablement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [11]. Nous ne remarquons sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition de l'azote, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO<sub>2</sub> dopé N qui domine, c'est-à-dire que les atomes de l'azote avec un rayon ionique (N<sup>-3</sup>) et de configuration électronique [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, de l'ordre de 1.71 Å, se substituent à ceux de l'oxygène de rayon ionique (O<sup>-2</sup>) et de configuration [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>, l'ordre de 1.40 Å [12, 13]. Par ailleurs, nous avons fait un zoom dans la zone

spectrale entre 400-750  $\text{cm}^{-1}$  et nous avons remarqué de faibles bandes d'absorption apparaissent entre 480 et 540  $\text{cm}^{-1}$  qui sont sûrement liée aux différentes configurations de liaisons de l'azote avec les atomes de Sn.

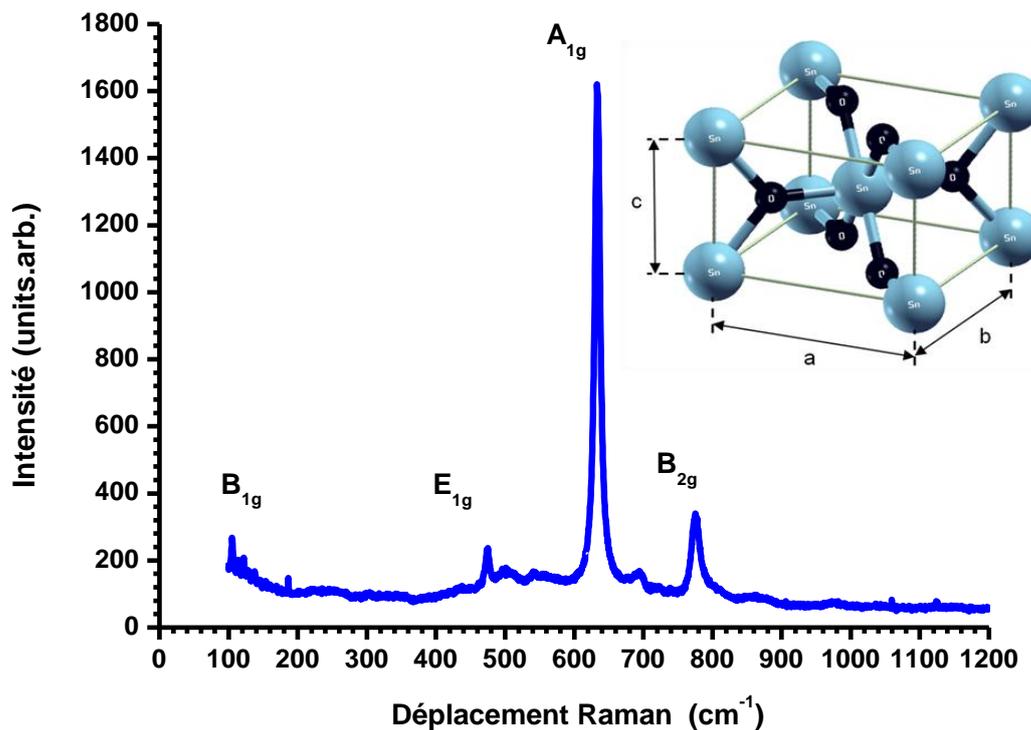


*Figure IV.10 : Bandes d'absorption infrarouge dans la gamme spectrale 400-750  $\text{cm}^{-1}$  de nos échantillons de  $\text{SnO}_2 : \text{N}$ .*

#### IV.5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman :

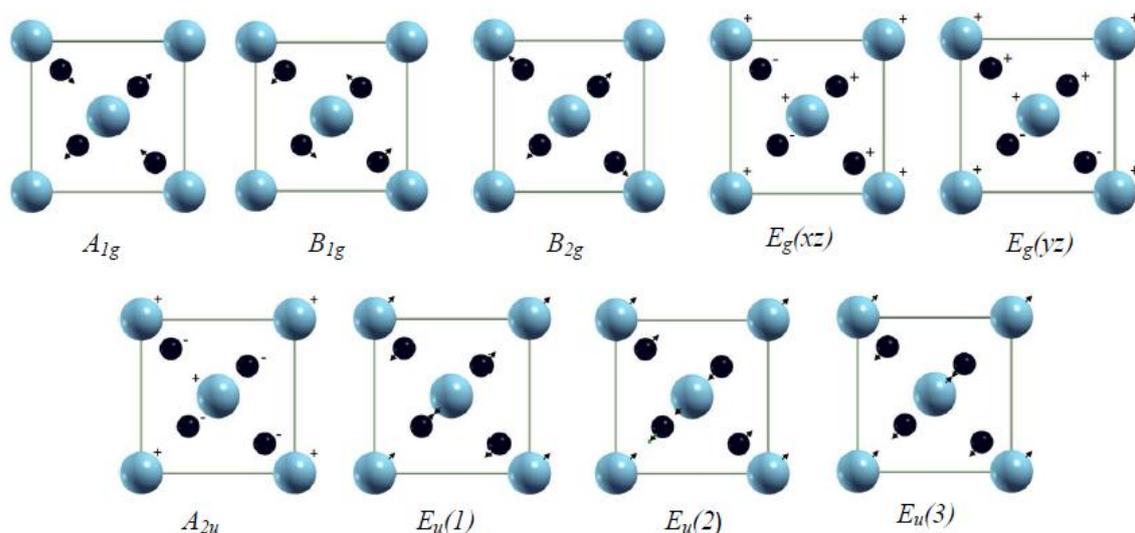
La figure IV.11, présente un spectre de diffusion Raman typique du  $\text{SnO}_2$  purement cristallin. En suivant l'étude détaillée mener Scott, Katiyar *et al.*, Sato *et al.* et Gervais *et al* [14-16]; démontre que le  $\text{SnO}_2$  a une structure cristalline tétragonal rutile (connue sous le nom de cassitérite), appartenant au groupe d'espace  $P4_2/mnm$  avec le groupe de point group  $D_{4h}^{14}$ . La figure 10 (inset), présente également la maille élémentaire du  $\text{SnO}_2$ , qui est constituée par deux atomes de Sn et quatre atomes d'oxygène donnant au total 18 branches de vibrations dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin zone, exprimée par :

$$\Gamma = 1 A_{1g} + 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 2 B_{1u} + 1 E_g + 3 E_u \quad (1)$$



*Figure IV.11 : Spectre de diffusion Raman du SnO<sub>2</sub> purement cristallin. Inset : Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub>.*

La figure IV.11, schématise les différents modes de vibrations du SnO<sub>2</sub>. Trois modes non dégénérés  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et un doublet dégénéré  $E_g$  sont actifs dans le Raman. Ces quatre modes Raman apparaissent dans le système tétragonale du SnO<sub>2</sub> et ils sont dus aux vibrations des atomes d'oxygène autour de ceux de Sn. Les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  apparaissent suite aux vibrations des atomes d'oxygène suivant l'axe perpendiculaire au plan c, et  $E_g$  est due aux vibrations suivant la direction de l'axe c [17]. Les modes  $A_{2u}$  et le triplement dégénéré  $E_u$  sont actifs uniquement en infrarouge parce que ces modes développent un changement dans le moment dipolaire, et les modes  $A_{2g}$  and  $B_{1u}$  sont des modes silencieux. Le mode  $A_{2u}$  et les deux modes  $E_u$  sont des modes acoustiques [14].



**Figure IV.12 : Différents modes de vibrations du  $\text{SnO}_2$ .**

La spectroscopie de diffusion Raman est un outil très utile pour identifier les défauts du réseau cristallin et le désordre dans celui-ci. La largeur et l'asymétrie du mode  $A_{1g}$  est généralement corrélée au désordre structural. Nous pouvons aussi corrélérer les contraintes, les dommages structuraux et les impuretés à la largeur de ce mode Raman.

Nous avons présenté les spectres de diffusion Raman de nos films de  $\text{SnO}_2$  dopés N sur la figure IV-13. Nous notons la bande située autour de  $633 \text{ cm}^{-1}$  liée à la structure cristalline tétragonale rutile du  $\text{SnO}_2$ [18-20]. Par ailleurs, cette bande d'absorption n'est pas très affectée par le taux de dopage en azote puisque nous voyons clairement sur la figure IV-13, que la bande liée au mode  $A_{1g}$  autour de  $632 \text{ cm}^{-1}$  est toujours existante avec l'augmentation du taux de dopage en azote. En effet, nous voyons clairement qu'une bande de diffusion Raman apparaît autour de  $320 \text{ cm}^{-1}$  et une large bande entre  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la concentration en Nitrogène.

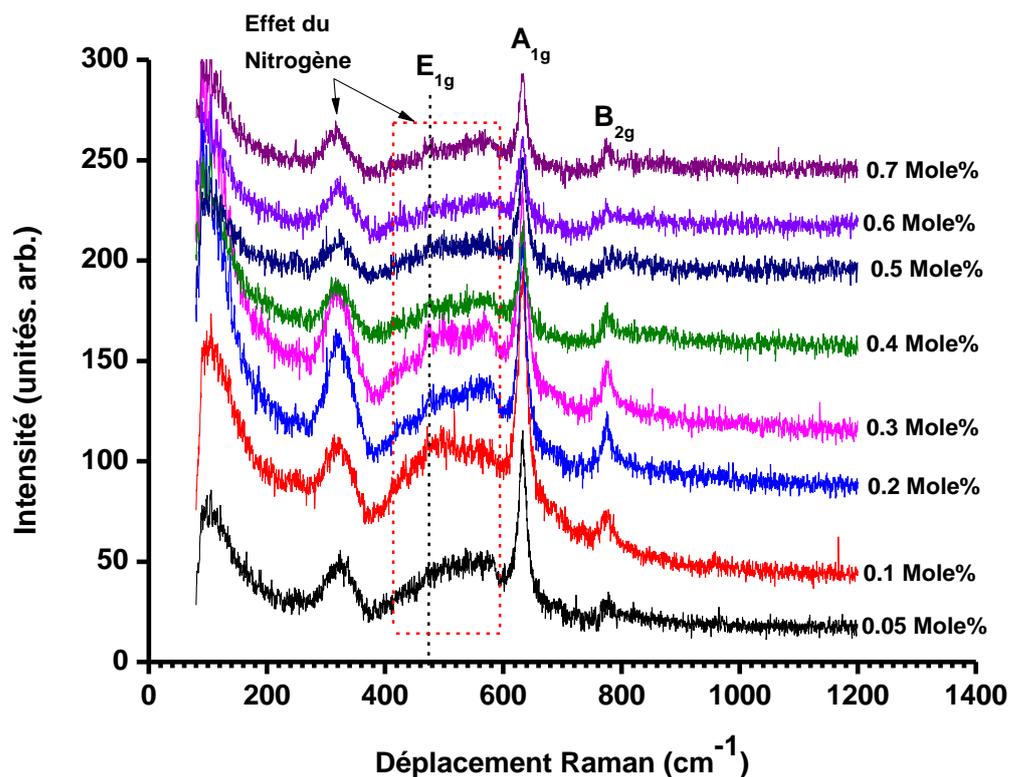


Figure IV.13 : Spectres de diffusion Raman de nos films de  $\text{SnO}_2 : \text{N}$ .

Afin de quantifier l'effet de l'azote sur la matrice hôte  $\text{SnO}_2$ , nous avons déconvolué la bande liée au mode de vibration  $A_{1g}$ . Un exemple d'une telle déconvolution est présenté sur la figure IV.14. Nous avons résumé sur le tableau les valeurs de la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire intégrée de ce mode.

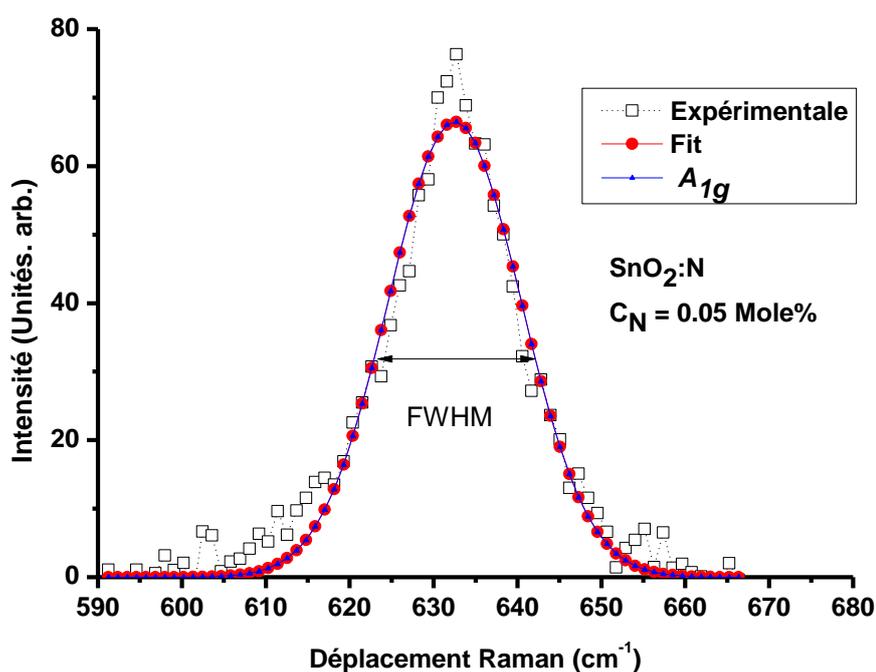


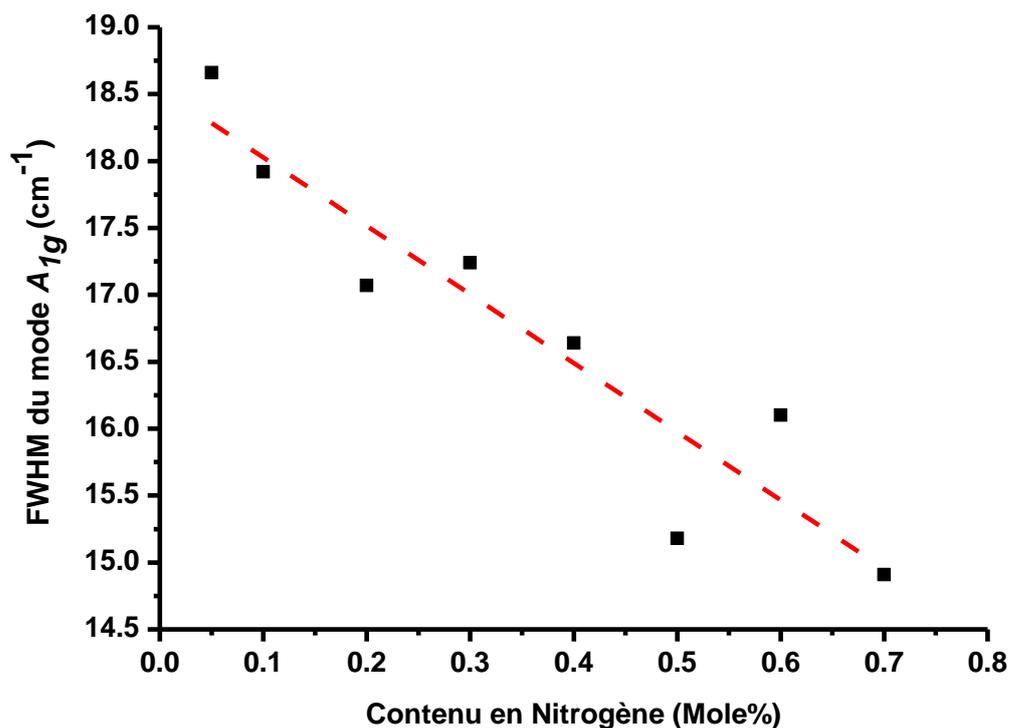
Figure IV.14 : Déconvolution de la bande liée au mode  $A_{1g}$ .

$C_N$ (Mole%)	$A_{1g}$ Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Total Int Area
0	633.78	8.32	8699.14
0.05	632.51	18.66	1320.44
0.1	632.54	17.92	1709.37
0.2	632.17	17.07	1467.07
0.3	632.18	17.24	1339.93
0.4	632.10	16.64	708.31
0.5	632.74	15.18	632.43
0.6	632.29	16.10	549.30
0.7	632.43	14.91	575.90

Tableau IV.7 : Les valeurs de la position du mode  $A_{1g}$  et les valeurs de la largeur à mi-hauteur calculée (FWHM) et l'aire intégrée calculés à partir du fit du mode  $A_{1g}$ .

Généralement la largeur à mi-hauteur (FWHM), nous renseigne sur le désordre lié à la structure de notre matériau et nous remarquons clairement sur la figure IV.15 que la largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation du taux de dopage en N, ce qui suggère une restructuration de notre matériau et que l'azote minimise le désordre dans le réseau cristallin

et comble en quelque sorte les vacances d'oxygène qui est un caractère typique du  $\text{SnO}_2$ . Par ailleurs, les spectres d'absorption infrarouge FTIR qui est très sensible aux modes de vibrations hétéro-polaires, nous montrent qu'aucune autre phase n'est présente dans le  $\text{SnO}_2$  ; ceci suggère que le l'azote s'est substitué aux atomes de O formant différentes configurations dans la structure cristalline du  $\text{SnO}_2$ .



*Figure IV.15 : Variation de la largeur à mi-hauteur du mode  $A_{1g}$  en fonction du taux de dopage en azote.*

#### IV.6. Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO<sub>2</sub> : N sur la figure IV-16. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 85 %.

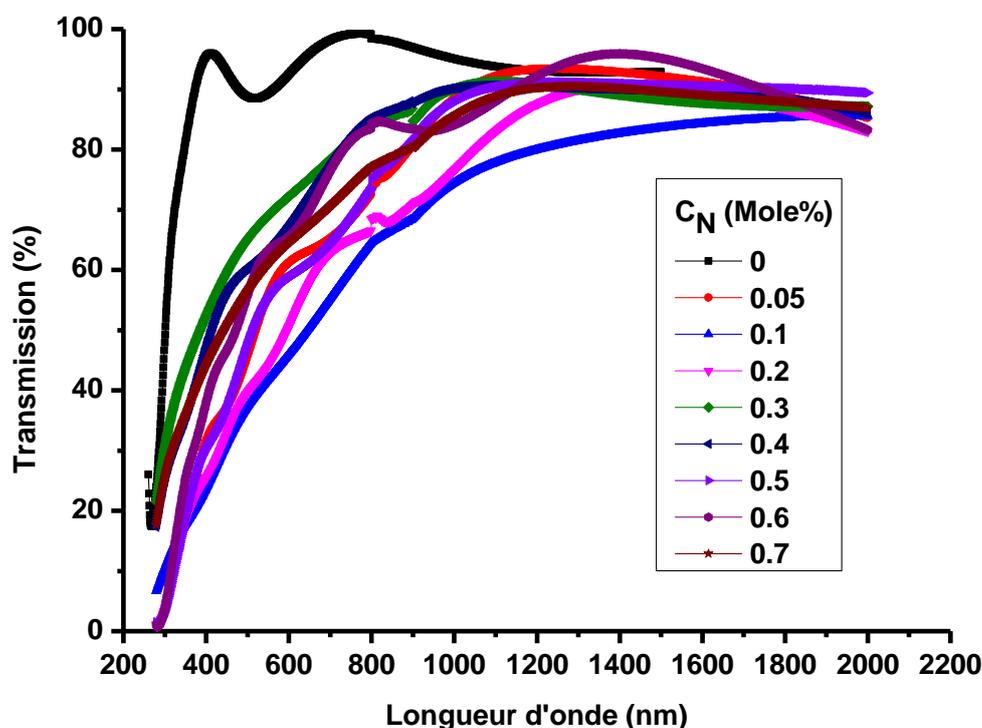


Figure IV.16 : Spectres de transmission des films de SnO<sub>2</sub> : N.

Comparé au spectre de transmission du film de SnO<sub>2</sub> non dopé, tous les films dopés N présentent une transmission moyenne au-dessus de 85% dans la région du visible. Et nous notons une absorption dans la région des UV qui est due essentiellement à l'azote qui se substitue aux atomes d'oxygène.

En utilisant le spectre de transmission dans la région d'absorption forte nous pouvons tracer les spectres du coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous avons calculé le coefficient d'absorption en utilisant la relation suivante [21, 22] :

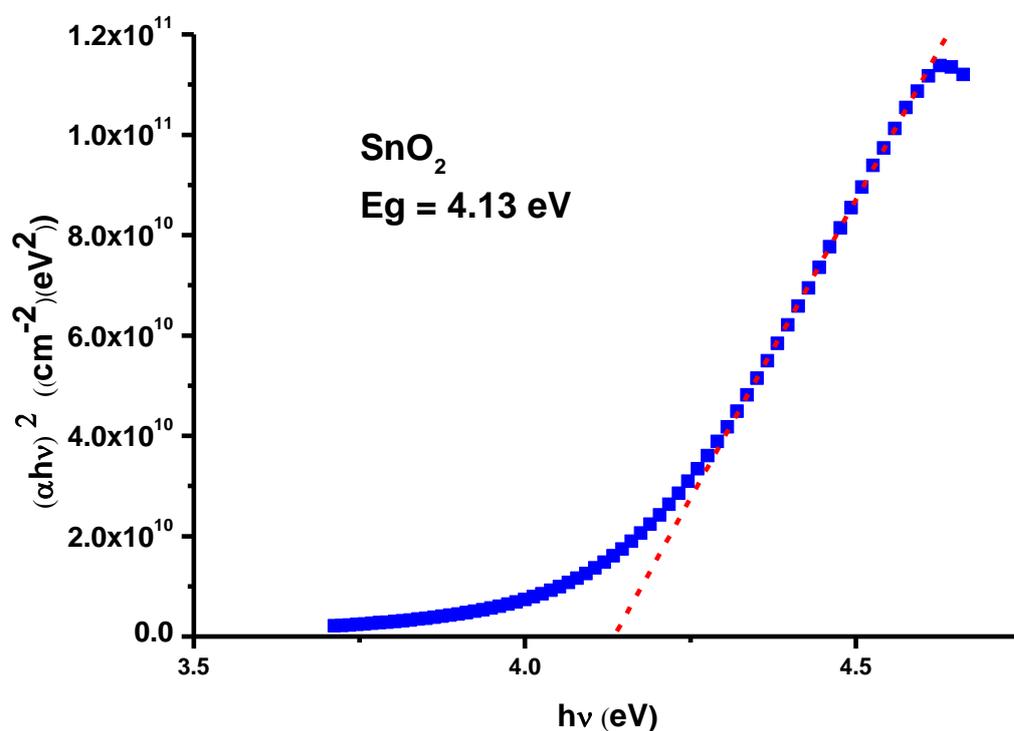
$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right)/d \quad (2)$$

Avec  $d$  représente l'épaisseur du film,  $T$  est la transmittance.

Le gap optique  $E_g$  est estimé à partir de  $\alpha$  pour le cas d'un semi-conducteur à gap direct qui est le cas du  $\text{SnO}_2$ , en utilisant la relation de Tauc [22, 23]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

où  $E_g$  est le gap optique et  $A$  est une constant. Comme il est présenté sur la figure VI-17,  $E_g$  est déterminé en extrapolant la partie linéaire du spectre  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  vers l'axe des énergies.



*Figure IV.17 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour obtenir l'énergie du gap optique.*

Les valeurs calculées de  $E_g$  ont été résumées sur le tableau VI.8.

Après calcul de  $E_g$ , nous observons une légère augmentation avec le taux de dopage en azote. Cette variation est présentée sur la figure IV.18. L'incorporation de dopant en tant qu'accepteur d'électrons est donc similaire. La limite de la solubilité solide de l'azote dans le  $\text{SnO}_2$  peut être une des raisons de ce phénomène.

Echantillons $C_N$ (Mole%)	$E_g$ (eV)	$E_u$ (meV)
<b>0</b>	<b>4.13</b>	<b>370</b>
<b>0.05</b>	<b>3.89</b>	<b>714</b>
<b>0.1</b>	<b>3.88</b>	<b>700</b>
<b>0.2</b>	<b>3.90</b>	<b>694</b>
<b>0.3</b>	<b>3.91</b>	<b>674</b>
<b>0.4</b>	<b>3.90</b>	<b>632</b>
<b>0.5</b>	<b>3.91</b>	<b>643</b>
<b>0.6</b>	<b>3.92</b>	<b>607</b>
<b>0.7</b>	<b>3.90</b>	<b>630</b>

Tableau VI.8 : Valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach.

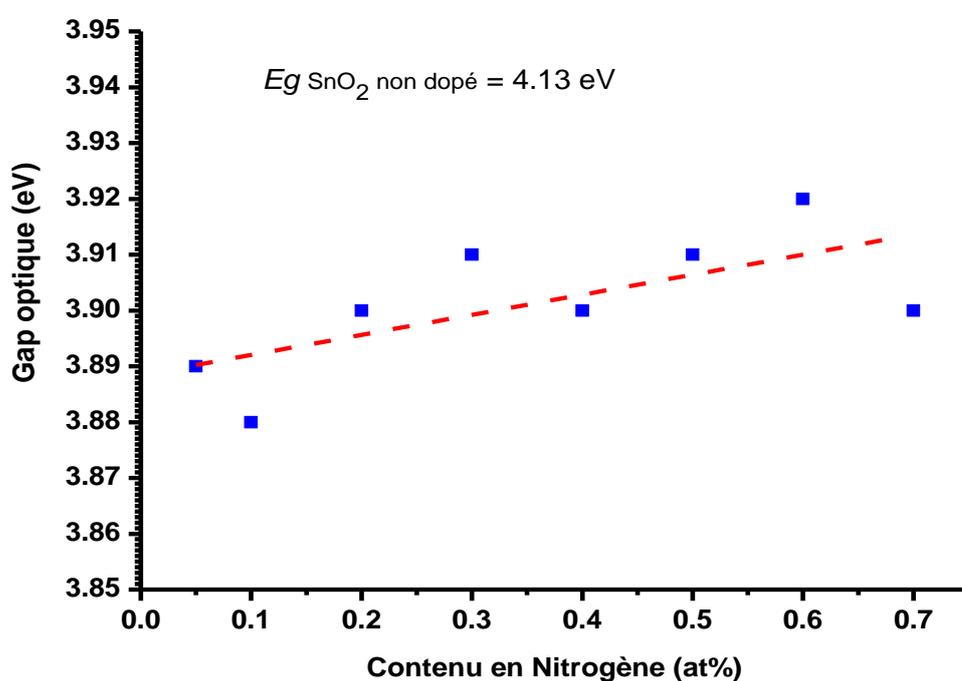


Figure IV.18 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en N.

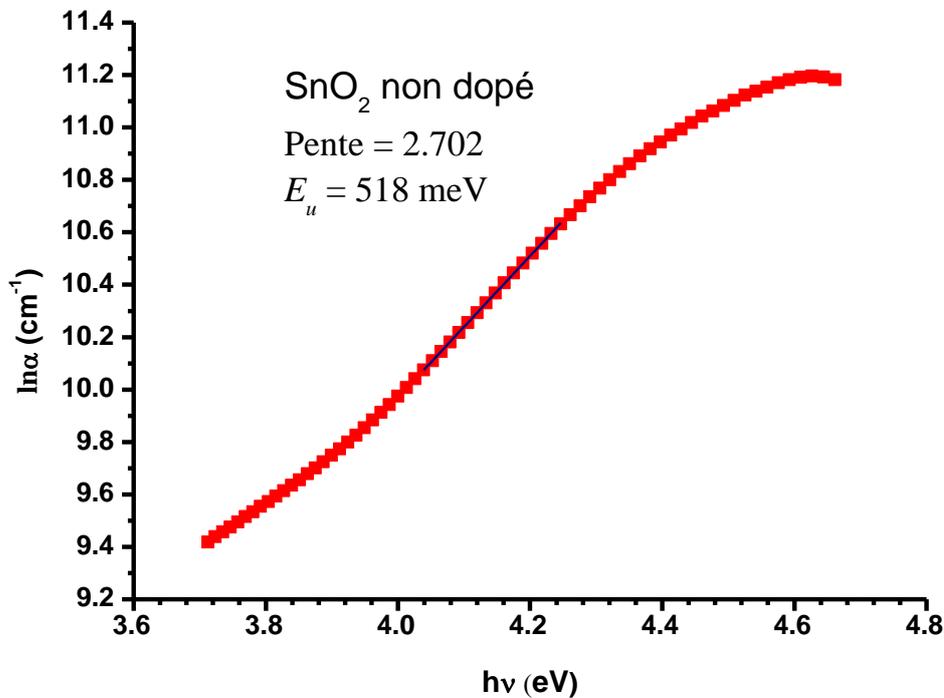
Nous avons aussi utilisé l'énergie d'Urbach comme paramètre d'estimation le désordre dans nos films. Dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est exprimé

comme une fonction exponentielle en fonction de l'énergie des photons suivant la loi d'Urbach [24-26] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4)$$

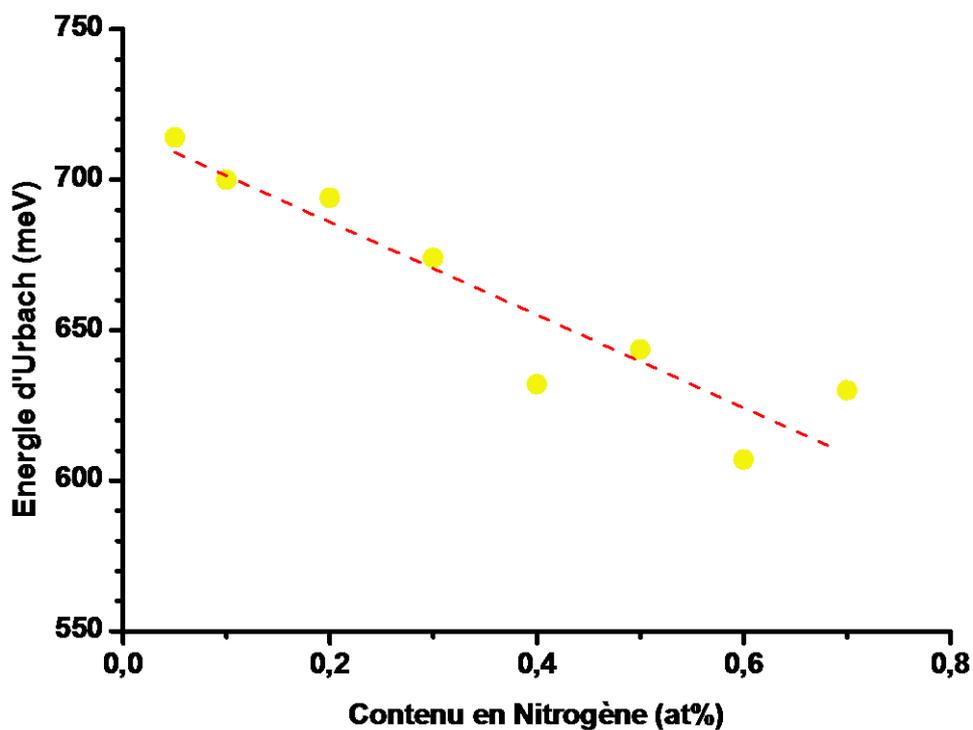
Où  $\alpha_0$  est une constant et  $E_u$  est l'énergie d'Urbach caractérisée par la pente.  $E_u$  est déterminée à partir de l'inverse de la pente de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  (voir la figure IV-19), [27] ; en utilisant la relation suivante:

$$E_u = \left(\frac{d\ln(\alpha)}{dh\nu}\right)^{-1} \quad (5)$$



*Figure IV-19 : Graphique de  $\ln(\alpha)$  vs.  $h\nu$  avec le fit pour déduire l'énergie d'Urbach.*

Les valeurs de  $E_u$  sont résumés sur le tableau IV.8. Nous remarquons sur la figure IV-20, que l'énergie d'Urbach décroît avec l'accroissement du contenu N et devient pratiquement constante à partir du taux de dopage en azote de 0.3 at%, ce qui est bien corrélé avec les autres mesures structurales.



*Figure IV.20 : Variation de l'énergie d'Urbach avec le taux de dopage en azote.*

Les valeurs de  $E_u$  sont résumés sur le tableau IV.8. Nous remarquons sur la figure IV.20, que l'énergie d'Urbach décroît avec l'accroissement du contenu en azote ce qui est bien corrélé avec les autres mesures structurales par la spectroscopie de diffusion Raman.

### IV.7. Références

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) Paris, France. Doctorat 2009.
- [2] Bibliothèque Omnic.
- [3] Y. Yang and al. *Thin Solid Films*, 510 (2006) 95-101.
- [4] Arankumar Lgashetty. *Bultin of material Science*, 27(2004) 491-495.
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yuchna and al. *J. Alloys and compounds* H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [7] L. Yaj and al. *Surface and coatings technology* 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G.Campet, B. Jousseume, T.Toupance. *Thin Solid Films*, 388 (2001) 41-49.
- [9] D.A. Popescu, F. B. verduraz. *Catal. Today*, 70 (2001) 139.
- [10] J. R. Ferraro, *Low-Frequency vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, 74, plenum Press, New York, 1970
- [11] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, W.L. Zhou, L.M. Wang, *J. Alloys Comp.* 454 (2008) 261.
- [12] A. Azam, A.S. Ahmed, S.S. Habib, A.H. Naqvi, *J. Alloys Compd.* 523, 83 (2012).
- [13] P. Venkateswara Reddy, S. Venkatramana Reddy, B. Sankara Reddy, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 7, 1474–1480 (2015).
- [14] J. F. Scott. *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 852.
- [15] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave. *J. Phys. C4* (1971) 2421. //R. S. Katiyar, R. S. Krishnan. *Phys. Lett*, 25 A (1967) 525.
- [16] F. Gervais, W. Kress. *Phys. Rev B*, 31 (1985) 4809.
- [17] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. *Phys Rev B*, 21 (1980) 1617–1626.
- [18] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante. *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1550–1557.
- [19] R. Summitt. *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3762.
- [20] P. S. Peercy and B. Morosin. *Phys. Rev. B*, 7 (1973) 2779.
- [21] Schroder, Dieter K. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [22] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi B*, 15 (1966) 627–637.

- [23] Jacques Pankove, Jacques I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 2012.
- [24] F. Urbach. Phys. Rev, 92 (1953) 1324.
- [25] W. Martienssen. J. Phys. Chem. Solids, 2 (1957) 257.
- [26] A. Boukhachem, R. Boughalmi, M. Karyouli, A. Mhamdi, R. Chtourou, K. Boubaker, M. Amlouk. Materials Science and Engineering B, 188 (2014) 72–77.
- [27] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett, 47 (1981) 1480–1483.
- [28] G. Micocci, A. Tepore, R. Rella and O. P. Sicilian, Physica Status Solidi (a), Vol. 148, No. 2, (1995) 431-438.
- [29] F. B. Michehti and P. Mark, Applied Physics Letters, Vol. 10, No. 4, (1967) 136-140.
- [30] P. S. Patil, L. D. Kadam, C. D. Lokhande, Thin Solid Films, Vol. 272, No. 1, (1996) 29-32.
- [31] S. G. Khandalkar, J. L. Gunjalkar, C. D. Lokhande and O.-S. Joo Journal of Alloys and Compounds, Vol. 478, No. 1-2, (2009) 594-598

# ***CONCLUSION***

*Il y a deux sortes de méditation, l'une provenant d'assentiment et de foi, l'autre de contemplation et de vision. La première est celle de ceux qui réfléchissent ; la seconde, celle de ceux qui contemplent et discernent.*

*Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî*

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

## Conclusion générale

---

### *Conclusion*

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques.

Nous avons pu déposer des films ultra-nanocristallins de SnO<sub>2</sub> dopés azote (N) sur des substrats de verre et de silicium, en utilisant une technique très simple dite spray pyrolyse ultrasonique à la pression atmosphérique ambiante et une température des substrats fixé 450 °C.

Les résultats obtenus à partir des mesures de FTIR, Raman et UV-Vis-NIR indiquent bien que l'azote est incorporé dans la structure tétragonale rutile du SnO<sub>2</sub> en se substituant aux atomes d'oxygène avec la formation de chaînes de liaisons avec différentes configurations. Notre étude a aussi montrée qu'en augmentant le contenu le taux de dopage en nitrogène la structure de SnO<sub>2</sub> est pratiquement constante en structure. Par ailleurs, le gap optique croit légèrement avec l'accroissement du N.

Enfin, nous pouvons suggérer que l'azote aide à la stabilité structurale de notre matériau, nous ouvrons une porte aux différents co-dopages du SnO<sub>2</sub>.

#### ❖ **Perspectives :**

Cette étude devra avoir une continuité afin de déterminer exactement la microstructure et les configurations des liaisons azote oxygène, et cela en diminuant le taux de dopage en azote et faire d'autres caractérisations telles que la diffraction des rayons X, EDAX, ....