



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière
E

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Energétique et Energies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Djedidi Khedidja
Saoula Imene

Le : 20-9-2020

Investigation dans le choix des dopants sur les propriétés physiques des couches SnO₂

Jury :

M.	Abdelouahad CHALA	Pr	Université Med Khider-Biskra	Président
Mme.	Chahinez SIAD	Pr	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mlle.	Saida MARMI	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère Faiza et mon père Said pour leurs affections et
amours,

À mes chères sœurs Asma, Hibat allah et Layane,

À mes frères Abd Rahmene, Ahmed Bouzid et Mouhamed
Amine,

À tous mes amis et mes professeurs,

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Khedidja Djedidi.

Je dédie ce mémoire :

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours,

À mes chères sœurs Samia et Ilia,

À mes frères Djalal et Zinelabidine,

À tous mes amis et mes professeurs,

À tous ceux et celles qui j'aime de près comme de loin.

Imene Saoula

SOMMAIRE

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 01

Chapitre I : Etude bibliographique.

Introduction	03
I.1. Energies renouvelables	03
I.1.1. Energie solaire	03
I.1.1.a. Solaire photovoltaïque	03
I.2. Films d'oxydes	04
I.2.1. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC)	05
I.2.1.a. Propriétés optiques	05
• Facteur de transmission T	05
• Facteur de réflexion R	05
• Facteur d'absorption A	05
• Coefficient d'absorption α	05
I.2.1.b. Propriétés électriques	06
• Conductivité électrique	06
• Résistance surfacique R_S	06
• Mobilité μ	06
• Largeur de la bande interdite	06
I.3. Propriétés des couches minces	07
I. 3.1. Définition d'une couche mince	07
I.3.2. Substrat	07
I.3.2.a. Choix du substrat	07
I.4. Techniques de dépôt des couches minces	08
I. 4.1. Dépôts chimique en phase liquide	09
I. 4.1.a. Méthode de déposition électrochimique (électrodéposition)	09
• Electrodéposition des oxydes	10

I.5. Dioxyde d'étain et leurs propriétés	11
I.5.1. Propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain	11
I.5.2. Propriétés optiques du dioxyde d'étain	12
I.5.3. Propriétés électriques du dioxyde d'étain	12
I.5.4. Applications d'oxyde d'étain	13
I.6. Propriétés des oxydes de cuivre	13
I.6.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O)	13
I.6.1.a. Propriétés structurales	13
I.6.1.b. Propriétés physiques	14
I.6.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)	15
I.6.2.a. Propriétés structurales	15
I.6.2.b. Propriétés physiques	16
I.7. Propriétés générales du ZnO	17
I.7.1. Structure cristalline	17
I.7.2. Propriétés optiques	17
I.7.3. Propriétés électriques	18
I.8. Oxyde de strontium	19
I.9. Oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃	19
I.9.1. Propriété d'oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃	20
I.10. Choix de dopant	21

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Introduction	23
II.1. Méthode d'électrodéposition cathodique selon notre travail	23
II.2. Electrodes de cellules d'électrodéposition	25
II.2.1. Cathode	25
II.2.2. Anode	25
II.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique	25
II.3.1. Agitation d'électrolyte	25
II.3.2. Conductibilité d'électrolyte	25
II.3.3. pH du bain	26
II.3.4. Température	26
II.3.5. Densité de courant	26

II.3.6. Concentration	26
II.4. Choix d'électrodéposition	26
II.4.1. Avantage d'électrodéposition	26
II.4.2. Problèmes d'électrodéposition	27
II.5. Substrat	27
II.5.1. Choix de substrat	27
II.5.2. Nettoyage de substrat	28
II.6. Solution utilisées dans le processus d'électrodéposition	28
II.6.1. Solution de cuivre	28
II.6.2. Solution d'aluminium	29
II.6.3. Solution de Strontium	29
II.6.4. Solution de Zinc	29
II.7. Méthodes de caractérisation des couches minces	30
II.7.1. Caractérisation structurale	30
II.7.1.a. Diffraction des rayons X	30
• Principe	31
II.7.1.b. Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
• Principe	34
II.7.1.c. Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry)	34
II.7.2. Caractérisations optiques	35
II.7.2.a. Spectrophotomètre	35
• Détermination de l'épaisseur	38
a. Profilométrie (mesure mécanique)	38
b. Franges d'interférence	38
• Détermination du coefficient d'absorption	39
• Détermination du gap optique	40
• Energie d'Urbach E00 (Désordre)	40
II.7.3. Caractérisation électrique	41
II.7.3.a. Dispositif quatre point	41

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ dopés

Introduction	44
III.1. Caractérisation des dépôts	44

III.1.1. Propriétés structurales et morphologiques	44
III.1.1.a. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂	44
III.1.1.b. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂ dopé cuivre Cu (Cu ₂ O)	46
• Analyse cartographique	47
• Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO ₂ dopé cuivre Cu (Cu ₂ O)	48
• Caractérisation par EDS	49
III.1.1.c. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂ dopé zinc (ZnO)	50
• Analyse cartographique	52
• Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO ₂ dopé zinc (ZnO)	53
• Caractérisation par EDS	53
III.1.1.d. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂ dopé Aluminium (Al ₂ O ₃)	54
• Analyse cartographique	55
• Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO ₂ dopé Aluminium (Al ₂ O ₃)	56
• Caractérisation par EDS	57
III.1.1.e. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂ dopé strontium (SrO ₂)	58
• Analyse cartographique	60
• Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO ₂ dopé strontium (SrO ₂)	60
• Caractérisation par EDS	61
III.1.1.f. Epaisseur	62
III.2. Propriétés structurales et morphologiques de SnO ₂ dopé cuivre Cu (Cu ₂ O), zinc (ZnO), Aluminium (Al ₂ O ₃) et strontium (SrO ₂)	63
III.2.1. Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO ₂ dopé cuivre (Cu ₂ O), zinc (ZnO), Aluminium (Al ₂ O ₃) et strontium (SrO ₂)	64
III.3. Propriétés optiques	66
III.3.1. Propriétés optiques pour les couches minces SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé de Cu ₂ O (ou CuO)	66
III.3.1.a. Transmittance	66
III.3.1.b. Gap optique	67
III.3.2. Propriétés optiques pour les couches minces SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé de ZnO	68
III.3.2.a. Transmittance	68
III.3.2.b. Gap optique	69
III.3.3. Propriétés optiques pour les couches minces SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé d'Al ₂ O ₃	70
III.3.3.a. Transmittance	70
III.3.3.b. Gap optique	71

III.3.4. Propriétés optiques pour les couches minces SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé SrO ₂ (ou SrO)	72
III.3.4.a. Transmittance	72
III.3.4.b. Gap optique	73
III.4. Propriétés optiques pour les couches minces SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé Cu ₂ O, ZnO, Al ₂ O ₃ et SrO ₂	74
III.4.1. Transmittance	74
III.4.2. Gap optique	75
III.5. Propriétés électriques	76
III.5.1. Mesure de la résistivité et de la conductivité	76
Conclusion générale	79
Références de chapitre I	81
Références de chapitre II	84
Références de chapitre III	85

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain	12
Tableau I.2	Quelques propriétés électriques du dioxyde d'étain	13
Tableau I.3	Propriétés physiques de Cu_2O	15
Tableau I.4	Propriétés physiques de CuO	16
Tableau I.5	Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc	18
Tableau I.6	Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc	18
Tableau I.7	propriété générale d'oxyde de strontium (SrO)	19
Tableau I.8	Les principales propriétés de l'alumine Al_2O_3	20
Tableau I.9	Rayon atomique, bande interdite de l'oxyde pur, bande interdite calculée pour différents dopant : SnO_2	21
Tableau II.1	Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du cuivre	28
Tableau II.2	Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse d'aluminium	29
Tableau II.3	Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du strontium	29
Tableau II.4	Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du zinc	30
Tableau III.1	Variation des paramètres de la structure des films minces SnO_2	45
Tableau III.2	Variation des paramètres de la structure des films minces SnO_2 dopé Cu	47
Tableau III.3	Variation des paramètres de la structure des films minces SnO_2 dopé Zn	51
Tableau III.4	Variation des paramètres de la structure des films minces SnO_2 dopé Al	55
Tableau III.5	Variation des paramètres de la structure des films minces SnO_2 dopé Zn	59
Tableau III.6	Les paramètres électriques obtenus par la méthode 4 pointes	77

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées	4
Figure I.2	Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces	8
Figure I.3	Structure cristallographique de l'oxyde d'étain [17] :(a) La maille élémentaire (b) La structure Rutile	11
Figure I.4	Structure cristalline de Cu ₂ O	14
Figure I.5	Structure cristalline de CuO	16
Figure I.6	Structure schématique (Wurtzite) du ZnO	17
Figure I.7	Maille élémentaire de l'alumine α	20
Figure II.1	Cellule typique pour électrodéposition cathodique	23
Figure II.2	Schéma de montage d'électrodéposition	24
Figure II.3.a	Schéma de diffraction de Bragg	31
Figure II.3.b	Principe d'une diffraction à deux cercles	32
Figure II.4	Diffraction des rayons X	33
Figure II.5	Une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3	33
Figure II.6	Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage	34
Figure II.7	Représentation appareil du spectrophotomètre	35
Figure II.8	Schéma de principe d'un spectrophotomètre a double faisceau	36
Figure II.9	Mesure de transmission	36
Figure II.10	Spectre de transmittance d'une couche mince de SnO ₂ par la méthode spray	37
Figure II.11	Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais	37
Figure II.12	Mesure de l'épaisseur par un profilométrie	38
Figure II.13	Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	39
Figure II.14	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation a partir de la variation de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ en fonction de $(h \nu)$ pour une couche mince de ZnO	40
Figure II.15	Détermination d'énergie d'Urbach	41

Figure II.16	Schéma d'un dispositif de quatre pointes	42
Figure II.17	Dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes	43
Figure III.1	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂	45
Figure III.2	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ dopé Cu	46
Figure III.3	Carte de rayons X, distribution de Sn, O et Cu	48
Figure III.4	Micrographies MEB des films Cu ₂ O sur SnO ₂ : SnO ₂ seul(A), SnO ₂ / Cu ₂ O (B)	49
Figure III.5	Spectres EDS des couches de Cu ₂ O	50
Figure III.6	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ dopé Zn	51
Figure III.7	Carte de rayons X, distribution de Sn, O et Zn	52
Figure III.8	Micrographies MEB des films ZnO sur SnO ₂ : SnO ₂ seul(A), SnO ₂ / ZnO (B)	53
Figure III.9	Spectres EDS des couches de ZnO	54
Figure III.10	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ dopé Al	54
Figure III.11	Carte de rayons X, distribution de Sn, O et Al	56
Figure III.12	Micrographies MEB des films Al ₂ O ₃ sur SnO ₂ : SnO ₂ seul(A), SnO ₂ / Al ₂ O ₃ (b).	57
Figure III.13	Spectres EDS des couches d'Al ₂ O ₃	58
Figure III.14	Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ dopé Sr	59
Figure III.15	Carte de rayons X, distribution de Sn, O et Sr	60
Figure III.16	Micrographies MEB des films SrCl ₂ sur SnO ₂ : SnO ₂ seul(A), SnO ₂ / SrO ₂ (b)	61
Figure III.17	Spectres EDS des couches de SrCl ₂	62
Figure III.18	Image MEB de l'épaisseur d'échantillon	62
Figure III.19	Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec différentes dopages	63
Figure III.20	Micrographies MEB des films SnO ₂ seul(a), Cu ₂ O (CuO) sur SnO ₂ (b) , ZnO sur SnO ₂ (c), Al ₂ O ₃ sur SnO ₂ (d) et SrO ₂ (SrO) sur SnO ₂ (e).	65

Figure III.21	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé Cu ₂ O (ou CuO)	67
Figure III.22	Largeur de la bande interdite optique des couche minces SnO ₂ non dopé et dopé Cu ₂ O (ou CuO)	68
Figure III.23	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé ZnO	69
Figure III.24	Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO ₂ non dopé et dopé ZnO	70
Figure III.25	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO ₂ non dopé et SnO ₂ dopé Al ₂ O ₃	71
Figure III.26	Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO ₂ non dopé et dopé Al ₂ O ₃	72
Figure III.27	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces SnO ₂ non dopé et dopé SrO (ou SrO ₂)	73
Figure III.28	Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO ₂ non dopé et dopé SrO (ou SrO ₂)	74
Figure III.29	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces SnO ₂ dopé de différents oxydes (Cu ₂ O, ZnO, Al ₂ O ₃ , SrO ₂)	75
Figure III.30	Largeur de la bande interdite optique pour les couches minces SnO ₂ dopé de différents oxydes (Cu ₂ O, ZnO, Al ₂ O ₃ , SrO ₂)	76
Figure III.31	Variation de la conductivité et la résistivité en fonction du dopage par la technique des 4 pointes	78

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Dans ces dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont le sujet le plus important de la recherche scientifique, car la plupart des méthodes actuelles pour utiliser les énergies renouvelables et propres dépend de ces oxydes. Donc les TCO sont des couches minces qui sont généralement déposées sur les composants photovoltaïques pour améliorer leur rendement, pour atteindre cet objectif il faut étudier et améliorer les propriétés physiques de ces oxydes représentées par : les propriétés optiques (transparence dans le domaine visible) et les propriétés électriques (conductivité électrique).

Parmi les plus importants de ces oxydes est le dioxyde d'étain (SnO_2) qui présente plusieurs avantages par rapport aux autres TCO parmi eux : une grande transparence dans le visible (70%-90%), large gap optique (3,5eV-4,2eV), indice de réfraction élevé (1,73-2,093) puisque il est léger et faible résistivité électrique. Pour ce la le dioxyde d'étain (SnO_2) utilise dans plusieurs applications comme : une couche mince des cellules solaires, détecteurs des gaz toxiques et dans les écrans plats...

Dans ce travail, nous avons préparé des solutions à température et courant constant (65°C -1à5mA, respectivement) et un pH variable d'une solution à l'autre (en utilisant les courbes de Pourbaix) pour obtenir des oxydes métalliques, puis on a dopé avec des substrats en verre- SnO_2 avec ces oxydes, qui sont : l'oxyde de cuivre, oxyde de zinc, oxyde d'aluminium et l'oxyde de strontium alors on obtient quatre échantillons à étudier, et cela par la méthode d'électrodéposition.

Donc l'objectif de ce mémoire est d'investir dans le choix des dopants sur les propriétés électriques et optiques des couches d'oxyde de SnO_2 et en déduire l'effet du gap optique (E_g) et du rayon atomique des différents oxydes métalliques qui nous avons précédemment mentionnés.

En plus à une introduction générale et une conclusion générale, ce travail comprend trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est un rappel des bases bibliographiques nécessaires dans la compréhension du thème de notre travail de recherche dont les énergies renouvelables, les couches minces et ses différentes méthodes de dépôt. On précise ensuite les propriétés générales (optique, électrique, structurale...) des oxydes précédents et de dioxyde

Introduction générale

d'étain et ses applications .Enfin nous avons présenté les plus importante facteurs pour choisir un dopons.

- ✓ Dans le deuxième chapitre nous avons expliqué la méthode d'électrodéposition selon notre travail et on a donné une description de la cellule, et nous avons également motionnés les différents factures de dépôt (pH, température, densité de courant...), ainsi que les méthodes de caractérisation structurale, optiques, électriques.
- ✓ Le troisième chapitre contient la discussion et l'interprétation des résultats obtenues, et les différentes courbes de caractérisation structurale, optique, électrique des échantillons élaborés.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction :

Ce chapitre sera consacré plus précisément aux oxydes transparents conducteurs (TCO) qui présentent de nombreuses applications dont parmi eux : les écrans plats, les écrans tactiles, l'électronique transparente et le plus importante est dans le domaine des énergies renouvelables comme les cellules solaires où les TCO sont utilisés comme une couche anti reflet pour améliorer le rendement de cellule ,et aussi ces TCO sont dopée pour améliorer leurs propriétés physique comme nous avons fait dans notre travail ,ou nous dopons l'oxyde d'étain avec plusieurs éléments.

I.1. Energies renouvelables :

Les problèmes inhérents à l'utilisation des énergies non renouvelables est leur disponibilité en quantités limitées et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental, ce qui a obligé à la recherche de nouvelles sources.

Ces sources doivent être inépuisables et peu ou pas polluantes. Les plus en vue sont : énergie solaire, éolienne, géothermique qui ne rejette aucune pollution lorsqu'elles produisent de l'énergie. Elles ne représentent aujourd'hui que 14 % environ de la production mondiale en énergie [1].

I.1.1. Energie solaire :

Semblable à un réacteur nucléaire, le soleil tire son énergie de la fusion du noyau d'hydrogène qui donne naissance à un noyau d'hélium. Cette réaction produit une énergie très importante (à tel point que la petite fraction que nous en recevons chaque jour sur Terre a plus de 150 millions de kilomètres suffirait à subvenir aux besoins en énergie de l'ensemble de l'humanité pendant environ 30 ans) [2].

I.1.1.a. Solaire photovoltaïque :

L'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer (754 millions de représente plus de 5000 fois l'énergie que nous consommons, environ 140 000 TWh) [1]. L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion du rayonnement électromagnétique du

Chapitre I : Etude bibliographique

soleil en électricité. Ceci est possible depuis la découverte de l'effet photovoltaïque sur des matériaux semi-conducteurs comme le silicium [3]. Ces matériaux photosensibles ont la capacité de générer des électrons et des trous d'électron en appliquant une énergie extérieure comme le rayonnement photonique on donnera un exemple est la cellule solaire.

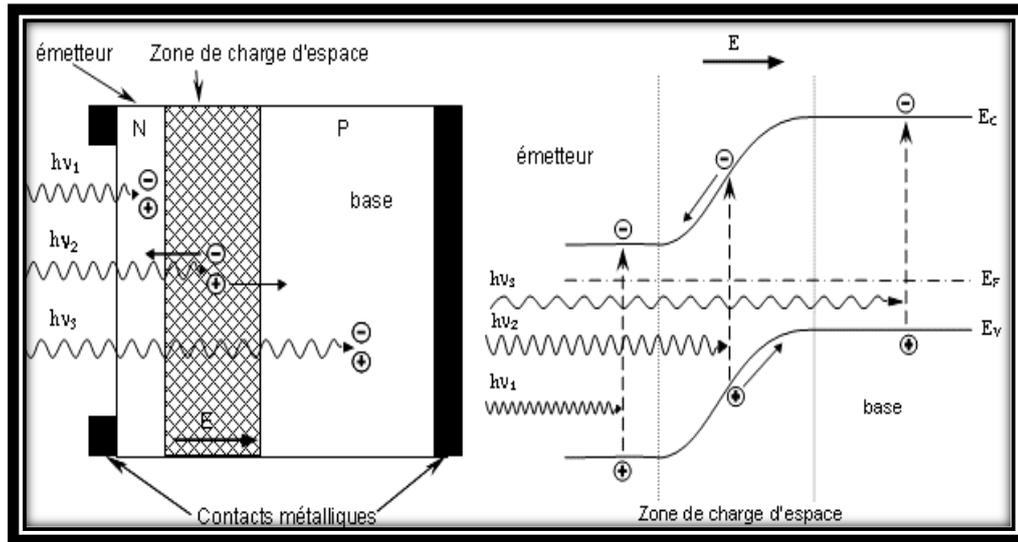


Figure I.1 : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées [4].

I.2. Films d'oxydes :

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines et ce sont des semi-conducteurs à large Gap ($\geq 3\text{eV}$) [5]. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrothermiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide de différentes techniques : dépôts chimiques en phase vapeur [1], La pulvérisation cathodique [1,6], l'oxydation thermique [7], le procédé Sol-gel [8], ablation laser [9], dépôt par spray pyrolyse [10], dépôt par évaporation [11], dépôt en bain chimique [1], oxydation anodique et l'électrodéposition [12,13]. Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont basés sur SnO_2 , In_2O_3 et ZnO , ainsi que l'ITO (Indium tin oxide) et le FTO (Fluoro tin oxide) sont beaucoup utilisés comme support pour d'autres métaux [14].

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.1. Propriétés des oxydes transparents conducteurs (OTC) :

Comme déjà mentionne il y a deux caractéristique important à TCO sont l'électrique et optique donc on va donnerons une définition ci-dessous pour chacun séparément.

I.2.1.a. Propriétés optiques :

Dans ces propriétés il y a trois phénomènes essentielle qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption mais le première est le plus important dans les TCO donc : L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré [15].

- **Facteur de transmission T :**

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0) [16].

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100.T \quad (\text{I.1})$$

- **Facteur de réflexion R :**

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (φ_0) [16].

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100.R \quad (\text{I.2})$$

- **Facteur d'absorption A:**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (φ_A) et l'intensité lumineuse incidente (φ_0) [16].

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} \quad A\% = 100.A \quad (\text{I.3})$$

- **Coefficient d'absorption α :**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis, l'épaisseur de la couche d et le coefficient d'absorption α à l'aide de l'équation suivante [16] :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (\text{I.4})$$

Avec T et R : transmission et réflexion du TCO, α : étant le coefficient d'absorption du film.

Chapitre I : Etude bibliographique

La conservation du flux donne les relations :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad (\text{I.5})$$

On obtient alors la relation : $\mathbf{1} = \mathbf{T} + \mathbf{R} + \mathbf{A}$ (I.6)

I.2.1.b. Propriétés électriques :

Ces propriétés électrique sont décrites par celle de :

- **Conductivité électrique :**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO.

La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.3). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$ [17].

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.7})$$

- **Résistance surfacique R_s :**

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation [17].

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.8})$$

- **Mobilité μ ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) :**

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO.

La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

$$\sigma = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{I.9})$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions, m^* est la masse effective de l'électron et q la charge de l'électron [5].

- **Largeur de la bande interdite des TCO (Gap) :**

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV parmi les oxydes conducteurs transparents [5].

I.3. Propriétés des couches minces :

I. 3.1. Définition d'une couche mince :

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que la distance entre deux surfaces limite reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui confère à la couche la quasi bi dimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques [19]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [17].

I.3.2. Substrat :

I.3.2.a. Choix du substrat :

La nature et la qualité du substrat influent de façon évidente très fortement sur la croissance épitaxiale des films. Pendant le dépôt, le substrat agit comme une matrice qui impose les dimensions du paramètre de maille et les directions de croissance du film. Il faut donc qu'il y est un bon accord entre les paramètres de maille, les sites de coïncidence et les orientations cristallographiques de la couche et du substrat. D'autre part, il faut éviter les inters diffusions entre couche et substrat qui peuvent entraîner la présence d'espèces indésirables dans la couche et entraîner une forte dégradation de leurs propriétés. La qualité de la surface du substrat est également un facteur primordial, notamment, les irrégularités de la surface au niveau atomique et au niveau micrométrique peuvent induire la nucléation et la croissance de germes texturés différemment selon des directions non prévisibles. Ces irrégularités à la surface peuvent provenir d'un mauvais polissage ou d'une coupe des substrats hors d'une direction cristallographique prévue [18]. Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre [19]. Dans notre travail, nous avons utilisé du substrat verre-SnO₂.

En résumé, le substrat idéal pour la croissance d'un film épitaxie devrait réunir les critères suivants :

- Le meilleur accord de maille possible dans le plan de l'interface.

Chapitre I : Etude bibliographique

- Une bonne compatibilité chimique à la température de dépôt (faible inter diffusion)
- Une bonne qualité de surface
- faible différence entre les coefficients de dilatation des deux matériaux [18].

I.4. Techniques de dépôt des couches minces :

Le dépôt de couches mince est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements; fabrication, caractérisation et applications [20].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.2).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [18]. Cependant, un nombre considérable de techniques de dépôt combine à la fois les procédés physiques et chimiques [19].

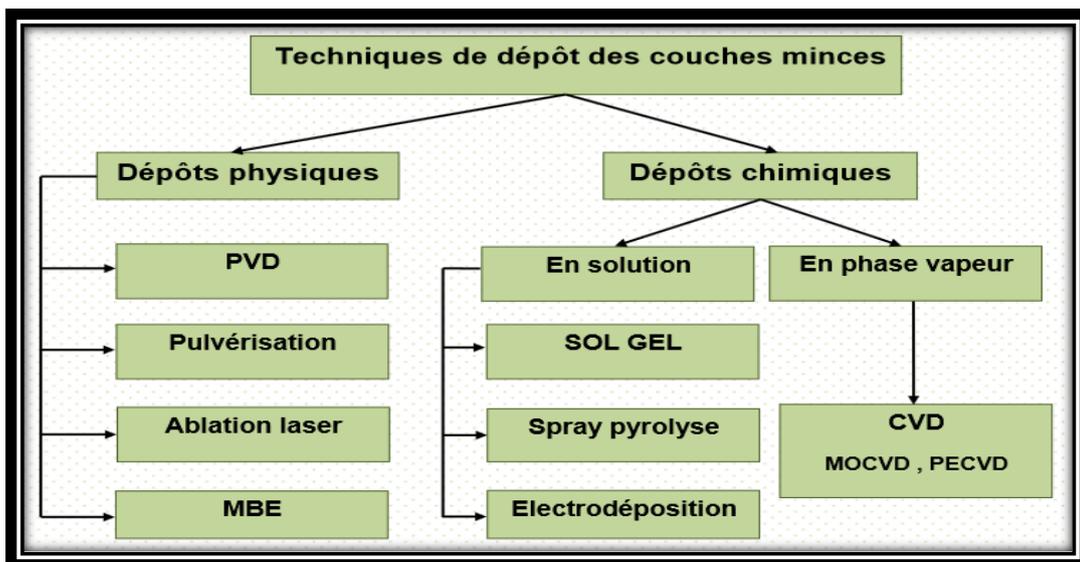


Figure I.2:Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces [21].

Chapitre I : Etude bibliographique

I. 4.1. Dépôts chimique en phase liquide :

Une technique de dépôt, dans laquelle les composants chimiques réagissent sur la surface du substrat pour former un film solide est appelé technique de dépôt chimique [22]. Contrairement à la technique de dépôt physique, la déposition chimique en fait souvent appel à un gaz inerte et peut être réalisée à pression atmosphérique [19].

I. 4.1.a. Méthode de déposition électrochimique (électrodéposition) :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday. Vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme $v = \varepsilon / t$. La masse peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (1) \quad \text{ou} \quad m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n \cdot F \quad (2)$$

De (1) et (2), on déduit $v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$ où i est la densité du courant [20].

Chapitre I : Etude bibliographique

- **Electrodéposition des oxydes :**

Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit :

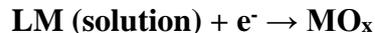


Avec P (M) : précurseur de métal et P (O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution. Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- Dans le premier cas ; le précurseur du couple oxydoréduction est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L : ligand) :



Généralement L est un peroxyde et LM est le per oxo de l'espèce.

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que, O₂, NO₃, H₂O₂ :



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer l'exemple de l'électrodéposition de l'hydroxyde de titane, en présence de NO₃ et H₂O₂ Selon :



Rappelons que dans ce cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion [23]. Le précurseur utilisé peut être des

Chapitre I : Etude bibliographique

ions nitrites, l'oxygène (O_2) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), acétate de sodium ou acétate de cuivre [24].

I.5. Dioxyde d'étain et leurs propriétés :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) ou (oxyde stannique) se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. elle peut être transparente ou translucide .elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de 7.3 g/cm^3 . [25]

I.5.1. Propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile ($a=b=0.475 \text{ nm}$ et $c=0.318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (figure I-3) [26]. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle [27,28].

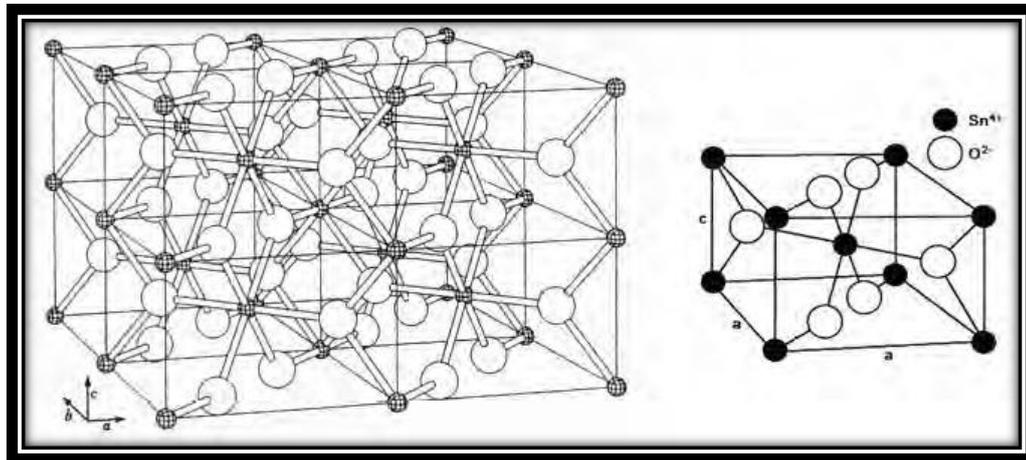


Figure I.3 : Structure cristallographique de l'oxyde d'étain [17] :

(a) La maille élémentaire (b) La structure Rutile.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.5.2. Propriétés optiques du dioxyde d'étain :

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) [26]. Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible il ne doit pas absorber ses longueurs d'onde (400-800nm) [17,25].

Tableau I.1 : Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain [29, 25, 27, 26, 28,30].

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	70-90
Indice de réfraction à 452 (nm)	1.91-2.093
Indice de réfraction à 1200 (nm)	1.73
Fréquences du spectre visible (nm)	400-800
Gap optique (eV)	3.5-4.2

I.5.3. Propriétés électriques du dioxyde d'étain :

Rappelons qu'à température ambiante l'oxyde d'étain(SnO₂) est un matériau semi conducteur avec un gap de 3,6 eV à est pratiquement isolant (SnO₂), sous l'effet de la température, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux des lacunes anionique, la lacune anionique ainsi créée possède 2 électrons permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n, peut-être aussi dopé pour devient un bon conducteur. Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In³⁺ et 0,074nm pour Zn²⁺ que les ions d'étain Sn⁴⁺ (0.071nm) [5].

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.2 : Quelques propriétés électriques du dioxyde d'étain [31,28].

Propriété	Valeur
Nature de la bande interdite	Directe
Conductivité électrique a l'état pur ($\Omega.cm$) ⁻¹	3.10^{-9}
Conductivité électrique selon les conditions de dépôt ($\Omega.cm$) ⁻¹	2.10^{-5} - $1.3.10^{-4}$
Type de conductivité	N

I.5.4. Applications d'oxyde d'étain :

L'ajout de petits cristaux opacifiant à une matrice vitreuse est l'un des modes de fabrication des verres opaques. Parmi ces cristaux, l'oxyde d'étain, ajouté dans une proportion de 5-15 % en masse, est abondamment utilisé dans la production des lustres opaques et glacés. Bien que la zircone puisse être une bonne alternative, sa quantité doit être deux fois plus grande que la quantité d'oxyde d'étain pour produire le même degré d'opacité. [46]

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [47]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [46].

I.6. Propriétés des oxydes de cuivre :

I.6.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) :

I.6.1.a. Propriétés structurales :

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) a une structure cubique assez simple (Figure. I.4). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a = 0,427$ nm, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre [17].

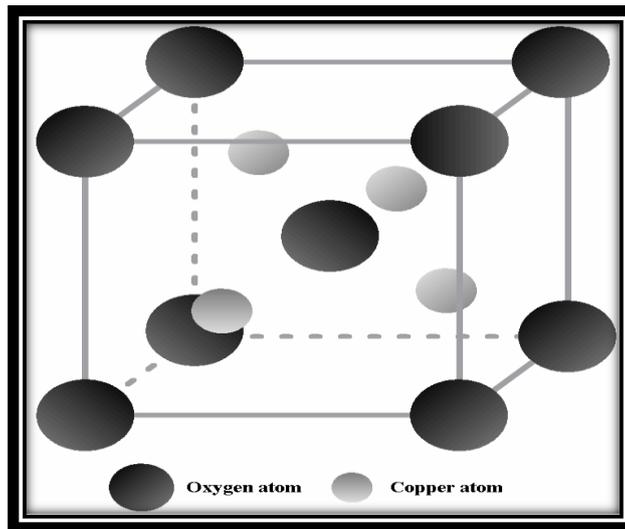


Figure I.4 : Structure cristalline de Cu_2O [19].

I.6.1.b. Propriétés physiques de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) :

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de $6,0 \text{ g/cm}^3$. Il a un point de fusion de 1235°C et ne se dissout pas dans l'eau [20]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu_2O est un semi-conducteur de type p [32]. Il a une bande d'énergie interdite directe de $1,9\sim 2,1 \text{ eV}$ [20] et peut être préparé par oxydation thermique [34,35], par oxydation anodique [35], dépôt par pulvérisation [36] et par déposition électrochimique [5]. Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité des films Cu_2O [32]. En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitonique dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu_2O en vrac [33]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant:

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.3: Propriétés physiques de Cu₂O [20].

Densité	6.0 g/cm ³
Masse moléculaire	143.092 g /mol
Constantes de réseau à température ambiante	4.27 Å
point de fusion	1235 °C
permittivité relative	7.5
longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
longueur de la liaison O-O	3.68 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E _g)	2.09 eV
Capacité thermique spécifique (C _p)	70 J/ (K. mol)
La conductivité thermique (k)	4.5 W/ (K. m)
Diffusivité thermique (α)	0.015 cm ² /s

I.6.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO) :

I.6.2.a. Propriétés structurales :

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0.47 \text{ nm}$, $b = 0,34\text{nm}$, $c = 0,51\text{nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan(110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [25].

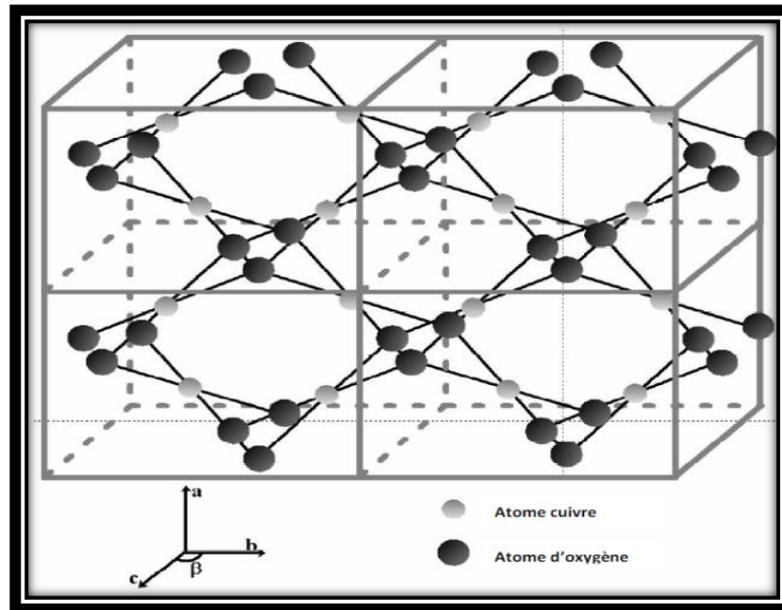


Figure I.5 : Structure cristalline de CuO [19].

I.6.2.b. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO) :

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330° C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Il dispose d'une large bande d'énergie ($1,4 \text{ eV}$ à $1,9 \text{ eV}$)[19]. Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique. [19 ,44] D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Propriétés physiques de CuO [8].

Densité	6.4 g/cm^3
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de réseau a température ambiante	$a=4.69, b=3.42, c=5.13, \beta=99.54^\circ$
Point de fusion	1134° C
Permittivité relative	12.0
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 \AA
Longueur de la liaison O-O	2.62 \AA
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 \AA
Energie de bande interdite a température ambiante (E_g)	1.2 eV

I.7. Propriétés générales du ZnO :

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces. [17]

I.7.1. Structure cristalline :

L'oxyde de zinc cristallise en un réseau hexagonal compact, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type wurtzite, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [37].

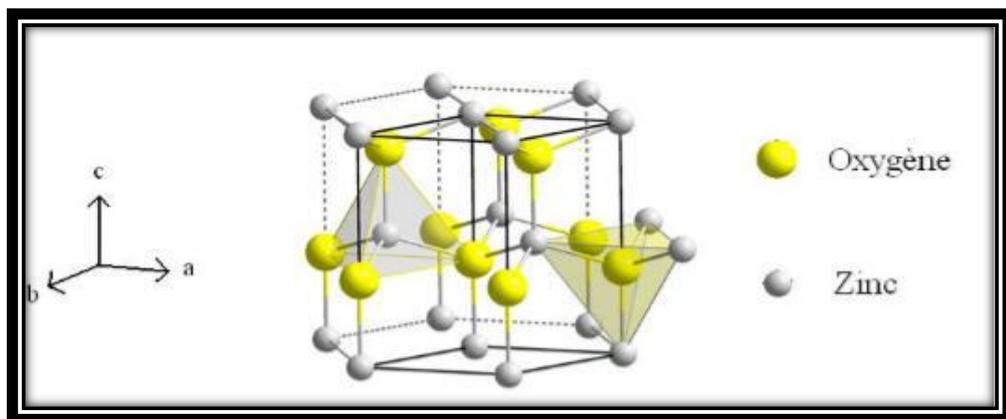


Figure I.6: Structure schématique (Wurtzite) du ZnO [38].

I.7.2. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. Par ailleurs, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [39].

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.5 : Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [25].

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

I.7.3. Propriétés électriques:

L'oxyde de zinc présente un gap direct ; ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [5].

Tableau I.6 : Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc [25,29].

Propriété	Valeur
Nature de bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 K (eV)	3.34 ± 0.03
Energie de liaison des excitons (meV)	60
Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Mobilité des électrons à 300 K pour une conductivité de type n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.2-200
Mobilité des trous à 300 K pour une conductivité de type p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	5-50
Type de conductivité	N et (p)
Conductivité électrique ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	10^{-6} - 10^2
Concentration de porteurs intrinsèques (/cm ³)	$< 10^6$
Densité de porteurs de charges (/cm ³)	10^{15} - 10^{21}

I.8. Oxyde de strontium :

Premièrement on va donner des généralités sur l'atome de strontium où il est l'élément chimique de numéro atomique 38, de symbole Sr, et est un alcalino-terreux, il est mou, malléable. Le strontium en contact avec l'air il forme un film d'oxyde protecteur (ou nous pouvons appeler cette couche une passivation), le strontium peut également être trouvé sous forme de poudre comme $(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, et quand il interagit avec l'eau il donne un oxyde lorsque on applique un certain courant si on utilise la méthode d'électrodéposition comme notre travail, dans le tableau suivant nous expliquerons en détail les propriétés de SrO :

Tableau I.7 : Propriété générale d'oxyde de strontium (SrO).

	Les propriétés
Formule moléculaire	SrO
Masse molaire	103,62 g/mol
La forme	Poudre cristalline blanche
Densité	4,70 g/cm ³
Point de fusion	2430 °C
Point d'ébullition	3000 °C

Cet oxyde se retrouve également dans la formule SrO_2 . Parmi les applications les plus importantes de l'oxyde de strontium dans les cellules pérovskite [45].

I.9. Oxyde d'aluminium Al_2O_3 :

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre. On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: la principale phase l'alumine) [40].

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés. Elle fond à plus de 2000°C [41]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C [40].

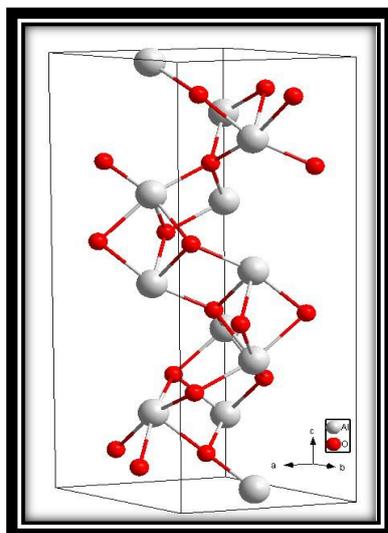


Figure I.7: Maille élémentaire de l'alumine α [41].

I.9.1. Propriété d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :

Tableau I.8 : Les principales propriétés de l'alumine Al_2O_3 [42].

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques <ul style="list-style-type: none"> • Masse volumique (g/cm^3) • Poids moléculaire (g/mole) • Température maximale d'utilisation sous air ($^{\circ}C$) 	<p>3.9</p> <p>102</p> <p>1700-1800</p>	<p>ρ</p> <p>M</p> <p>/</p>
Propriétés électriques <ul style="list-style-type: none"> • Constant diélectrique • Résistivité électrique a $20^{\circ}C$ (Ohm.cm) • Resistance diélectrique (kV /mm) 	<p>9-10</p> <p>$>10^{14}$</p> <p>10-20</p>	<p>ϵ_r</p> <p>σ</p> <p>/</p>

Chapitre I : Etude bibliographique

I.10. Choix de dopant :

Pour différents dopants, les données considérées sont leur rayon atomique, la bande interdite de l'oxyde pur correspondant (par exemple pour Sn^{4+} , il s'agit de SnO_2).

D'après plusieurs travaux, un bon dopant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Être plus pauvre en électrons que l'étain (+4), c'est-à-dire à l'état d'oxydation +5 voire supérieur.
- Avoir un rayon atomique plus grand que l'étain (+4), afin d'introduire des distorsions de la maille qui, d'après les calculs, devraient avoir pour conséquence un élargissement de la bande interdite.
- Avoir un gap d'énergie plus grand que l'étain pour une plus grande absorption des photons de soleil (par exemple dans une cellule solaire) [43].

Tableau I.9 : Rayon atomique, bande interdite de l'oxyde pur, bande interdite calculée pour différents dopant : SnO_2 [43].

Dopant	Rayon ionique	Bande interdite de l'oxyde pur	Bande interdite calculée (eV)
SnO_2	0.93	3.6	0.63
Cu^{+2}	0.93	2.17	0.52
Zn^{+2}	0.40	3.30	0.49
Sr^{+2}	1.16	5.90	-0.65
Al^{+3}	0.39	8.80	-0.36

Une conséquence est que tous les dopants considérés sont des ions positifs de charge +5 ou supérieure (se dans l'état parfait). De ce fait, afin de conserver la neutralité électronique, l'introduction d'un atome dopant de charge +n a pour conséquence la création de n lacunes d'étain, la quantité d'atomes d'oxygène ne variant pas. La donnée qui nous intéresse le plus est la bande interdite calculée. Les valeurs du (Tableau I-7) peuvent sembler très étranges : par exemple elle est de 0,63 eV pour le SnO_2 alors que ce matériau a normalement une bande interdite de 3.05 eV.

Chapitre I : Etude bibliographique

Toutes choses considérées, le meilleur candidat selon ces calculs, en dehors des terres rares, est le strontium sous forme d'ion Sr^{2+} , qu'il soit attendu que ce soit le strontium qui conduise à l'élargissement de la bande interdite le plus important mais sa théoriquement. À l'inverse, selon ces calculs, un mauvais dopant serait l'aluminium Al^{+3} a cause de son faible rayon atomique par apporte Sn.

Donc le choix du dopant dans ce cas présente une nécessité primordiale dans l'amélioration des couches TCO.

Chapitre II

Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Introduction :

Ce chapitre rapportera les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation. Nous verrons dans une première partie, la technique d'électrodéposition utilisée dans l'élaboration du dopage sur un substrat d'oxyde de SnO₂ déposée, Dans la seconde partie nous citerons les méthodes de caractérisation des couches minces. L'objet de ce chapitre est de décrire la méthode expérimentale d'électrodéposition ayant permis l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO₂ dopées de différents oxydes (Aluminium(Al), cuivre(Cu), zinc(Zn), strontium(Sr)).

II.1. Méthode d'électrodéposition cathodique selon notre travail :

L'électrodéposition des oxydes utilisés dans notre travail (l'oxyde de strontium, de cuivre, d'aluminium et de zinc) à le même principe que la procédé d'électrodéposition cathodique dans le cas de déposition d'un métal et pas un oxyde métallique.

Cette méthode dépend du passage d'un courant électrique entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice (les mêmes solutions que celles mentionnées) et a une certaine pH pour permettre le dopage par un oxyde métallique. Ou le courant due par l'attraction des ions négatives sur l'une des deux électrodes (anode) puis ces ions vont le neutraliser puisque il a perdu des électrons, et l'attraction des ions positives sur la deuxième électrode (cathode). Si nous choisissons le dopage avec l'oxyde de zinc comme un exemple les différentes réactions seront expliquées dans la figure suivante :

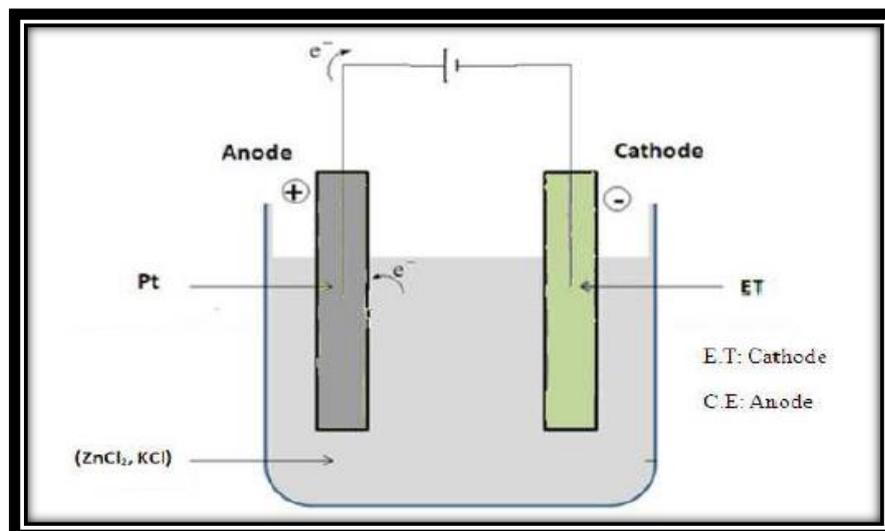
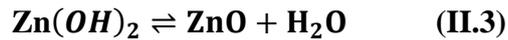
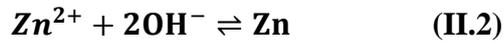


Figure II.1 : Cellule typique pour électrodéposition cathodique [1].

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Et les réactions mise en jeu sont [1] :

A la cathode:



A l'anode:

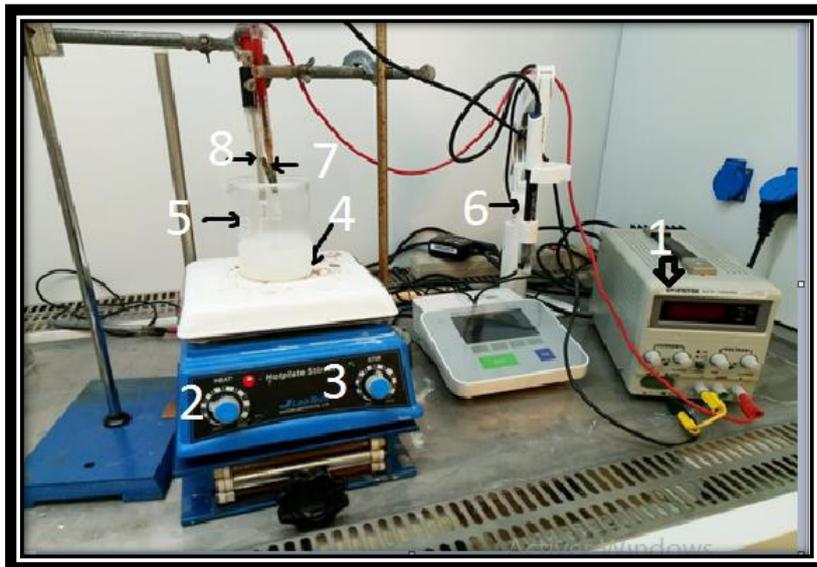


Figure II.2: Schéma de montage d'électrodéposition.

1	Générateur
2	Agitateur
3	Plaque chauffante
4	Solution
5	Bécher
6	pH-mètre
7	Cathode (verre-SnO ₂)
8	Anode de platine(Pt)

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

II.2. Electrodes de cellules d'électrodéposition :

Il existe deux types de cellules d'électrodéposition, l'une avec trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et le contre électrode) et l'autre avec deux électrodes que nous avons utilisée, nous allons donc donner une définition pour chaque électrode séparément comme suit :

II.2.1. Cathode :

Il représente l'électrode négative, et on peut aussi appeler l'électrode de travail, et elle représente le substrat (verre-SnO₂) que nous allons doper avec l'oxyde métallique, selon le bain que nous avons utilisé.

II.2.2. Anode :

Le matériau utiliser comme anode dans notre travail est le platine (Pt), et elle représente l'électrode positive c'est ce que fait que les électrons négative y sont attirés, ensuite la production d'un courant électrique qui est un facteur très important dans le processus de l'électrodéposition

II.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique :

II.3.1. Agitation d'électrolyte :

Au cours de l'électrolyse, la concentration d'électrolytes augmente autour d'une cathode. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.

II.3.2. Conductibilité d'électrolyte :

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [2].

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

II.3.3. pH du bain :

Il joue également un rôle important. Un pH différent donne un dépôt différent par lame donne un dépôt mal. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant à chaque un pour obtenir un oxyde métallique. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [2].

II.3.4. Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de dépôt. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes l'oxydes dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les défauts surfas. Ainsi, les atomes renforcent les défauts de masquage [2].

II.3.5. Densité de courant :

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation l'oxyde dans la couche SnO_2 augmente sans que la vitesse de précipitation de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [2]. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la précipitation de l'oxyde n'est pas uniforme. Il y a un seuil.

II.3.6. Concentration :

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure la précipitation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts l'oxydent. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, l'oxyde ne peut pas être appliqué sur la couche ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [2].

II.4. Choix d'électrodéposition :

II.4.1. Avantage d'électrodéposition :

Habituellement la méthode de dépôt est choisie à partir de type de substrat, mais nous avons choisi l'électrodéposition puisque elle présente de nombreux avantages, parmi lesquelles nous mentionnons les suivants :

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

- C'est une méthode simple et économique [3], par exemple en terme d'énergie thermique puisque elle se dépose à des températures inférieures à 100°C [4].
- Avec lui nous pouvons utiliser des substrats de différentes formes [4], et de larges surfaces [3].
- Avec lui nous obtenons des couches minces de bonne qualité et de bonne adhérence au substrat [5], et la distribution de la couche est homogène sur toute la surface de substrat [3].
- Cette méthode permet de contrôler la quantité de matière déposée sur le substrat [5].
- Nous pouvons parfois annuler les agitations, puisque le courant créé entre l'anode et la cathode est suffisante [5].
- Est utilisé dans de nombreuses applications, par exemple dans le domaine industriel [4] comme la batterie [5].

II.4.2. Problèmes d'électrodéposition :

- Difficulté à contrôler le courant électrique pendant le processus de dopage ou de déposition des couches minces.
- Le temps de dopage ou de déposition est long un peu.
- Difficulté à contrôler le pH, surtout si nous voulons obtenir une solution acide

II.5. Substrat :

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée $1.6 \times 1.5 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm avec une couche mince de SnO_2 qui a été préparée dans un laboratoire à l'Université d'El Oued par la doctorante Noussaiba Allag. Les couches minces de SnO_2 ont été préparées à partir d'une solution de chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) par la technique spray ultrason

II.5.1. Choix de substrat :

Nous avons choisi l'oxyde d'étain (verre- SnO_2) comme un substrat en raison de ses nombreux avantages, dont les plus importants sont :

- C'est un semi-conducteur de type " n " donc la conductivité est effectuée par les porteurs majoritaires qui sont les électrons et elles caractérisent par leur grande mobilité [5].
- Il a de nombreuses utilisations, surtout dans les applications photovoltaïques dont la plus importante est comme une couche antireflet dans les cellules solaires [5].

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

- Il à une large bande interdite (3.8eV), ce qui permet d'absorber les photons avec des énergies plus élevées [5].
- Il à une bonne conductivité électrique [6], et une grande transmittance [7].
- Son prix est bas par rapport aux autres oxydes transparents conducteurs [6], donc il est le plus utilisé dans les zones commerciales dans le monde [7].
- Il à une grande résistance aux températures élevées donc il est plus stable [7].

II.5.2. Nettoyage de substrat :

La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

- Lavage à la main à l'eau et savonneuse.
- Laver le substrat avec l'eau distillée, ensuite on lasse il sécher.
- Mis le substrat dans l'acétone pendant cinq minutes.
- Nous lavons une autre fois le substrat avec l'eau distillée et on le laisse sécher à l'air ou dans un appareil spécial.

II.6. Solution utilisées dans le processus d'électrodéposition :

II.6.1. Solution de cuivre :

Le bain d'électrodéposition contient 0.15 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cuivre Sulfate, 0.02 M H_2O_2 eau oxygénée et 0.3 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ Acide citrique pour un volume de 100 millilitre. Le pH du bain d'électrodéposition a été ajusté par l'ajout de NaOH hydroxyde de sodium et HCl hydrochlorique acide. Pendant l'électrodéposition, la température a été maintenue à 65°C. L'expérience a été réalisée pour les différents paramètres de dépôt suivants : température, pH, concentration de sulfate de cuivre indiqués dans le Tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du cuivre.

Courant électrique (mA)	Temps (min)	Température C°	pH	Concentration de sulfate du cuivre (M)
1-5	15	65	4.67	0.15

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

II.6.2. Solution d'aluminium :

Le bain d'électrodéposition contient 0.15 M de $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ aluminium sulfate, 0.02 M H_2O_2 eau oxygénée et 0.3 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ acide citrique pour un volume de 100 millilitres. Le pH du bain d'électrodéposition a été ajusté par l'ajout de NaOH et HCl. Pendant l'électrodéposition, la température a été maintenue à 65 °C. L'expérience a été réalisée pour les différents paramètres de dépôt suivants : température, pH, concentration de sulfate de cuivre indiqués dans le Tableau II-2 ci-dessous.

Tableau II.2 : Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse d'aluminium.

Courant électrique (mA)	Temps (min)	Température C°	pH	Concentration d'aluminium (M)
1-5	15	65	8.45	0.15

II.6.3. Solution de Strontium :

Le bain d'électrodéposition contient 0.15 M de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ strontium chloride, 0.02 M - 0.06 M KCl potassium chloride pour un volume de 100 millilitres. Le pH du bain d'électrodéposition a été ajusté par l'ajout de NaOH et HCl. Pendant l'électrodéposition, la température a été maintenue à 65 °C. L'expérience a été réalisée pour les différents paramètres de dépôt suivants : température, pH, concentration de sulfate de cuivre indiqués dans le Tableau II-3 ci-dessous.

Tableau II.3 : Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du strontium.

Courant électrique (mA)	Temps (min)	Température C°	pH	Concentration de sulfate du cuivre (M)
1-5	15	65	5.63	0.15

II.6.4. Solution de Zinc :

Le bain d'électrodéposition contient 0.15 M de $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zinc sulfate, 0.02 M KCl potassium chloride et 0.3 M H_2O_2 eau oxygénée pour un volume de 100 millimètres. Le pH du bain d'électrodéposition a été ajusté par l'ajout de NaOH sodium hydroxide et HCl hydrochlorique. Pendant l'électrodéposition, la température a été maintenue à 65 °C. L'expérience a été réalisée pour les différents paramètres de dépôt suivants : température, pH, concentration de sulfate de cuivre indiqués dans le Tableau II-4 ci-dessous.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

Tableau II.4 : Conditions expérimentales de Solution d'électrolyse du zinc.

Courant électrique (mA)	Temps (min)	Température C°	pH	Concentration de sulfate de cuivre (M)
1-5	15	65	10.17	0.15

II.7. Méthodes de caractérisation des couches minces :

Afin d'analyser les différentes propriétés des couches minces, de nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées, telles que les propriétés structurales, optiques et électriques, dont nous citons.

- Le MEB analyse morphologique.
- Spectrométrie en énergie EDS (Energy dispersive spectrometry).
- La spectrophotométrie JASCO UV Visible pour l'étude de la transmittance.
- La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.
- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.

II.7.1. Caractérisation structurale :

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.7.1.a. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature, est la structure des matériaux solides (aussi cristallins et amorphes). L'état cristallin, est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue, des plans parallèles, et équidistants que l'on nomme plans réticulaires, et sont identifiés par les indices de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

- **Principe :**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive, ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la (Figure II.4.a) [8].

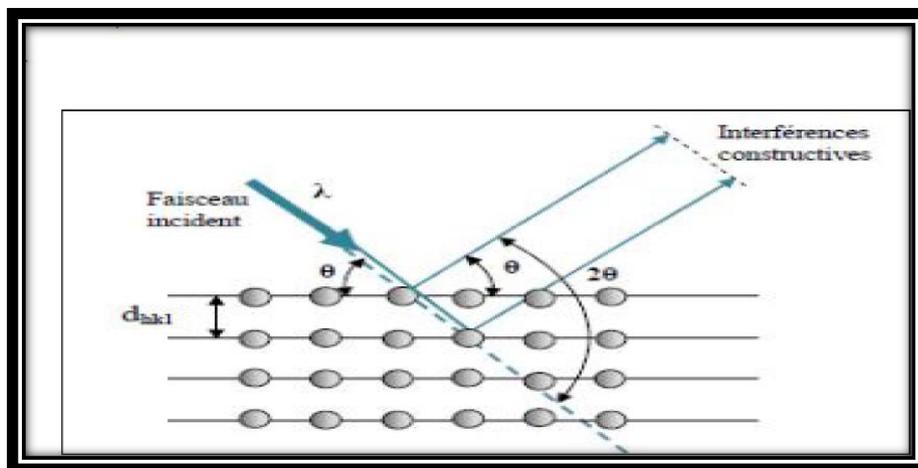


Figure II.3.a: Schéma de diffraction de Bragg [8].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par loi de Bragg :

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

Ou :

- λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté.
- n : indice de diffraction.
- d_{hkl} : la distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant.
- θ : l'angle qui est mesuré à partir du plan.

Le diffractogramme est un enregistreur d'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Figure II.4.a). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire Θ tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2Θ [8].

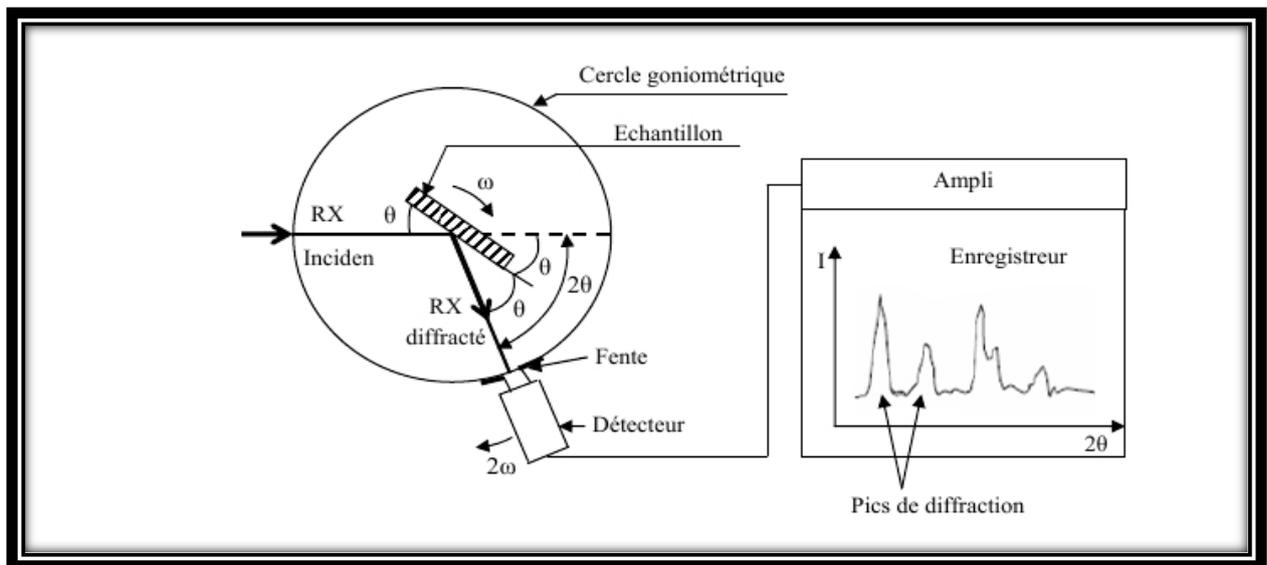


Figure II.3.b: Principe d'une diffraction à deux cercles [8].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics).
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur).
- les défauts d'empilement (forme des pics).
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \Theta \quad (\text{II.6})$$

Ou :

- **D** : la taille moyenne des cristallites.
- **β** : largeur des pics à mi-hauteur.
- **Θ** : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad).
- **λ** : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å).

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces



Figure II.4: Diffraction des rayons X.

II.7.1.b. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X



Figure II.5: Une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

- **Principe :**

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode. Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. (Figure II.7) [9].

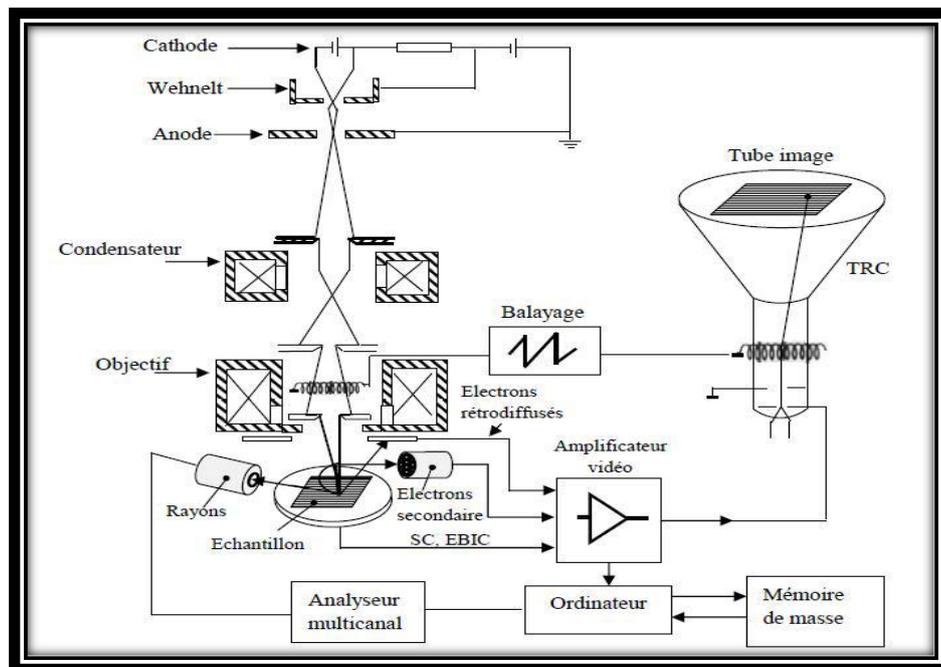


Figure II.6: Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [8].

II.7.1.c. Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry) :

Le microscope est alors équipé d'un dispositif de microanalyse par spectrométrie en énergie (Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Cette sonde permet d'identifier les composés présents dans la zone étudiée [9]. Dans notre travail on a utilisé la spectroscopie à sélection d'énergie EDS d'université Mohamed Khider- Biskra pour réaliser une analyse quantitative des éléments chimiques. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon,

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus [10].

II.7.2. Caractérisations optiques :

II.7.2.a. Spectrophotomètre :

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince transparente conductrice est : la transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach..... Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre de type JASCO UV Visible model V-770 disponible au laboratoire de physique des couches minces et applications, Université Mohamed Khider –Biskra.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de gap et l'indice de réfraction.... [9].



Figure II.7: Représentation appareil du spectrophotomètre.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

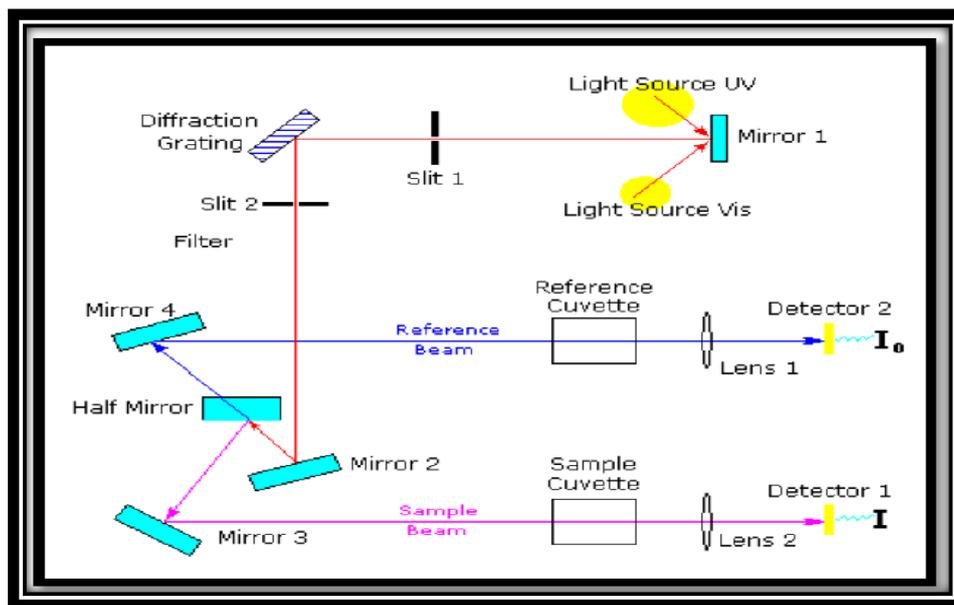


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [11].

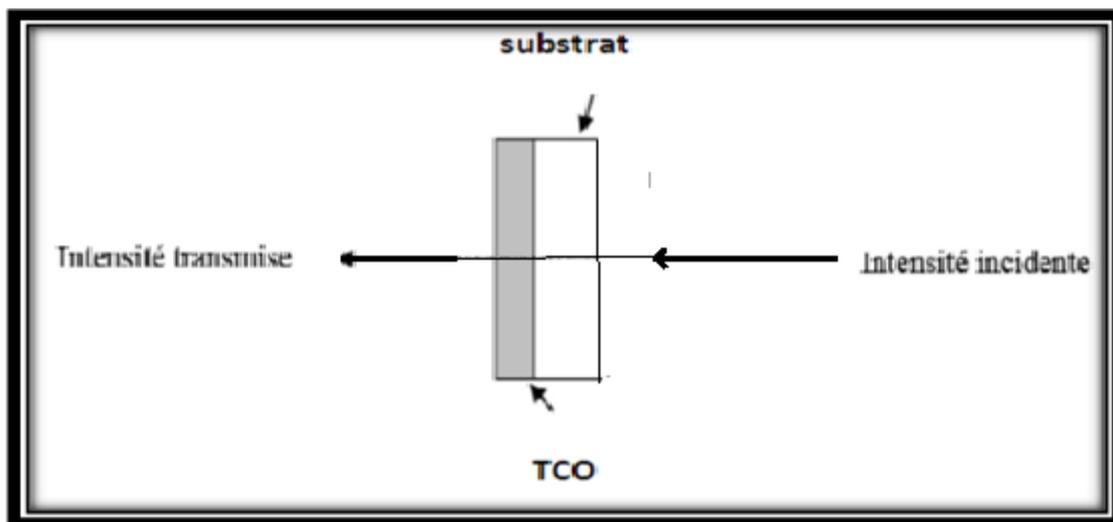


Figure II.9: Mesure de transmission [9].

La transmittance est déterminée comme $T = \text{Transmise/Incidente}$ qui traverse le substrat et la couche d'oxyde déposé (Figure II.10). La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la transmittance dans le visible et la valeur du gap optique. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

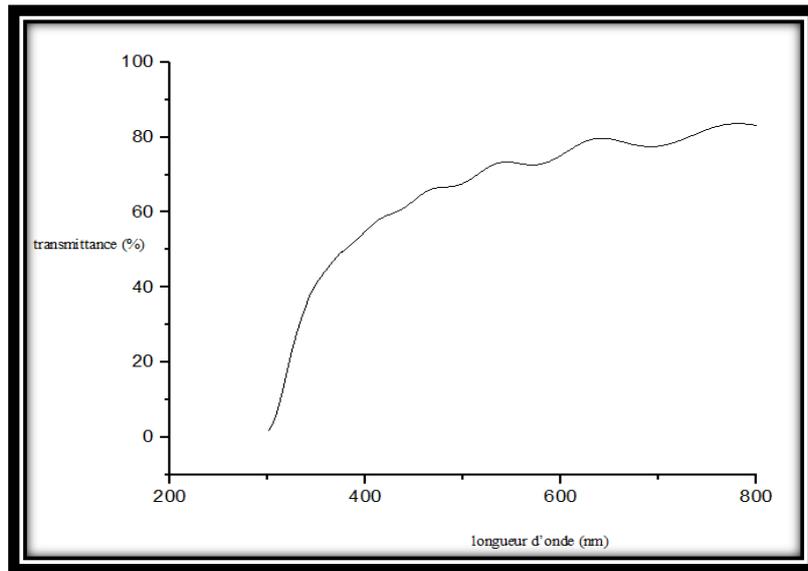


Figure II.10: Spectre de transmittance d'une couche mince de SnO₂ par la méthode spray.

A partir d'un spectre de transmission obtenu avec des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption etc. ... Les mesures et l'exploitation d'un spectre de la transmittance en se basant sur les constantes physiques définies dans la (figure II.12) sont représentées au dessous :

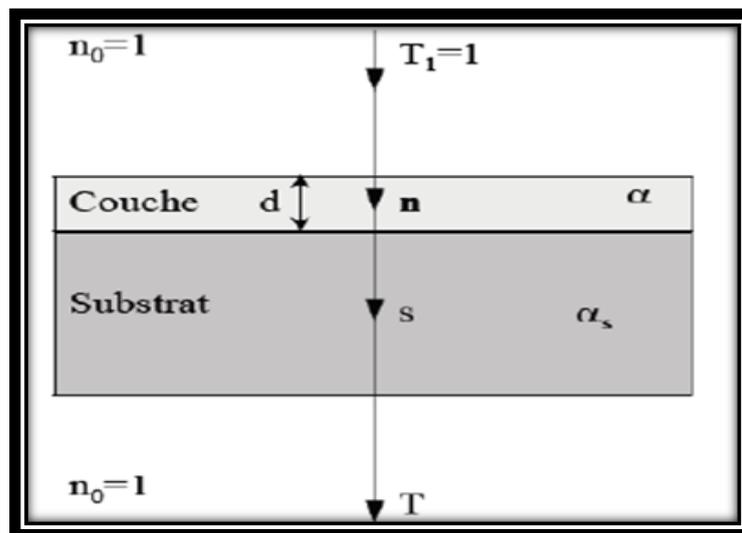


Figure II.11: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [12,13].

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

T est la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

- **Détermination de l'épaisseur :**

Il existe différentes méthodes pour mesurer l'épaisseur par mais ces méthodes :

- a. Profilométrie (mesure mécanique) :**

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 (figure II.13). 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 [11].

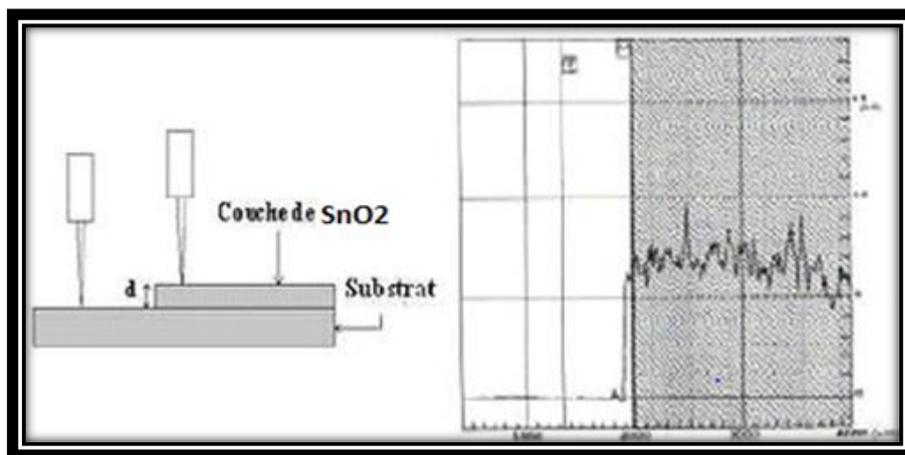


Figure II.12: Mesure de l'épaisseur par un profilométrie [9].

- b. Franges d'interférence :**

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minimas et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.14). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [11].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.7})$$

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

n_1 et n_2 sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{1/2}] \quad (\text{II.8})$$

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

$$N_{12} = 2S \cdot (T_{M12} - T_m) / T_{M12} T_m + (S^2 + 1) \quad (\text{II.9})$$

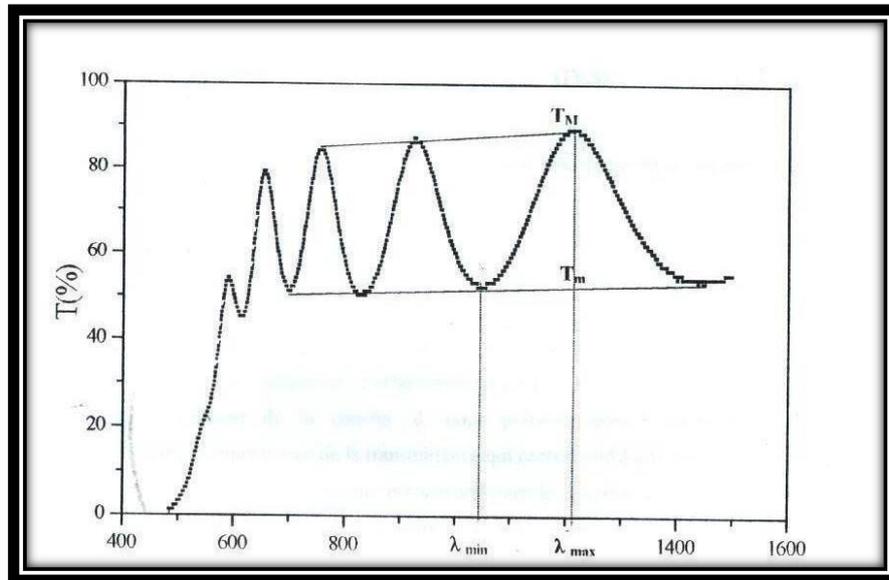


Figure II.13: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [9].

- **Détermination du coefficient d'absorption :**

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [14].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

Ou :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.11})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche .cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} \quad (\text{II.12})$$

Si on exprime $T(\lambda)$ en %, cette expression devient :

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{II.13})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [9].

- **Détermination du gap optique :**

Pour déterminer le gap optique, on trace $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h \nu$ sachant que $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{\AA})}$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (figure II.15).

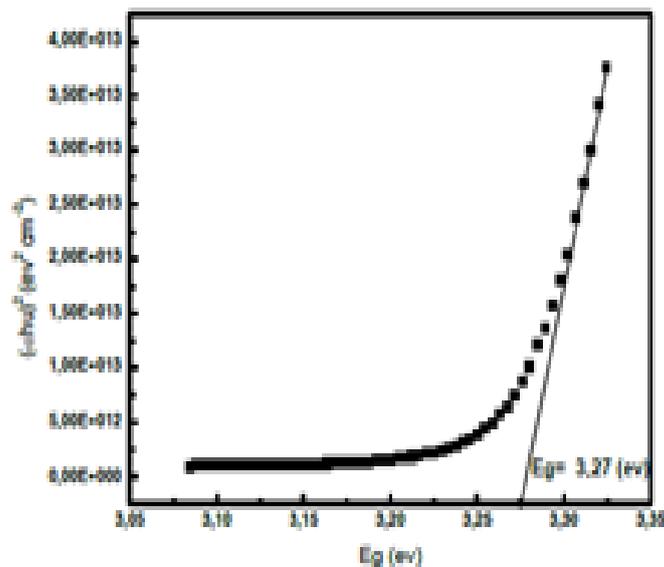


Figure II.14: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de

$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ en fonction de $(h \nu)$ pour une couche mince de ZnO.

- **Energie d'Urbach E00 (Désordre) :**

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 (région d'Urbach)». Nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante :

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.14})$$

α_0 : Est constant.

E_{00} : L'énergie d'Urbach.

En traçant $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder la valeur de E_{00} .

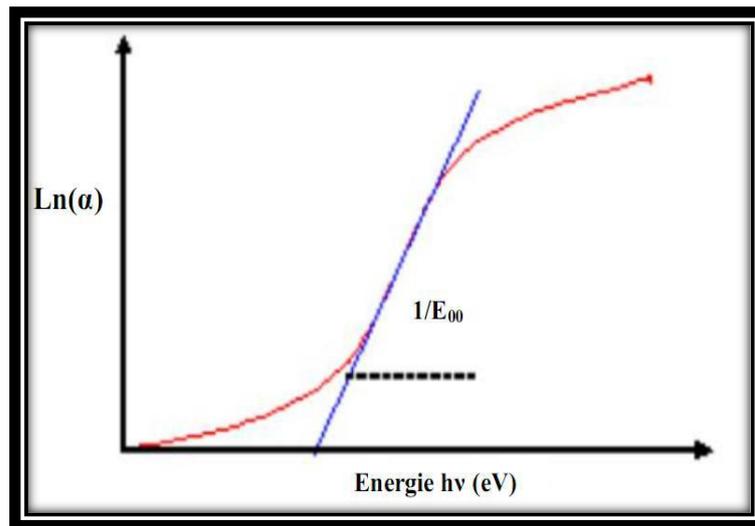


Figure II.15: Détermination d'énergie d'Urbach [11].

II.7.3. Caractérisation électrique :

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons, parmi ces propriétés sont : la résistivité électrique.

II.7.3.a. Dispositif quatre point :

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries des 4 pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant I tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel V ou l'inverse. Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une a (figure II.17) [15].

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces

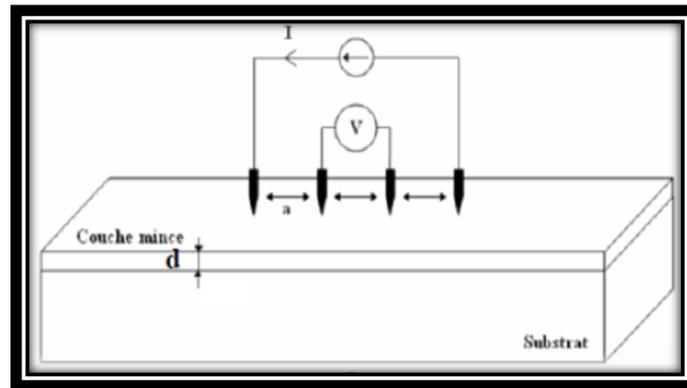


Figure II.16: Schéma d'un dispositif de quatre pointes [15].

Une source fournit un courant (I) circulant par les bornes extérieures. La tension (v) est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. D'un dispositif de mesure de quatre pointes, nous mesurons les propriétés électriques des couches minces de (SnO_2 : dopée) [15].

La résistance de surface des échantillons (R_s) donnée par la loi d'Ohm [15].

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4.545 \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{II. 15})$$

Donc la conductibilité électrique est donnée par l'expression suivant :

$$\sigma = \frac{1}{R_s d} \quad (\text{II. 16})$$

R_s : la résistance de la surface (la résistance carre).

d : l'épaisseur du film à caractériser.

Pour notre étude, nous avons utilisé un dispositif de quatre pointes, modèle C4S 4-Point Probe Head Features au Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques de l'universitaire Mohamed Khider – Biskra. (Figure II-18) se compose de quatre pointes équidistantes ($a=1,25$ mm) en métal d'osmium avec un rayon fini, chaque pointe est supportée par des ressorts sur l'autre extrémité pour réduire au maximum les dommages de l'échantillon pendant le soudage. Pour déterminer la conductivité on applique sur nos couches un courant variable (I) créant ainsi une tension (V) mesurée.

Chapitre II : Technique de dépôt et méthodes de caractérisation des couches minces



Figure II.17: Dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ dopés

Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons dopés les couches minces SnO₂ avec les oxydes suivants ZnO, Al₂O₃, Cu₂O, SrO₂. Ces oxydes sont des gaps optiques Eg et des rayons atomique R différents. Ces dépôts ont été effectués dans le laboratoire de physique et d'applications de couches minces par la méthode d'électrodéposition et nous les avons caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie visuelle pour la lumière ultraviolette microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode en quatre points pour déterminer les caractéristiques générales des oxydes d'étain SnO₂ dopés, telles que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

III.1. Caractérisation des dépôts:

III.1.1. Propriétés structurales et morphologiques :

Les caractérisations structurales et morphologiques ont été basées sur la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La température du substrat dans cette partie est fixée à 65 °C. La concentration des éléments dopés est fixée à 0.12 wt %.

Nous rapportons sur les figures suivant spectres de DRX relatifs à une série de couche SnO₂ non dopé et dopé Cu (Cu₂O), Zn (ZnO), Sr (SrO₂) et Al (Al₂O₃) déposées sur des substrats de verre. Dans tous les spectres. Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs sur des systèmes analogues [1,2]. De plus, aucun pic pouvant provenir des phases parasites. la longueur d'onde de $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5404 \text{ \AA}$.

III.1.1.a Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ :

Nous constatons clairement que six pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2θ égaux à 26, 33, 37, 51, 61 et 65 ° qui correspondent respectivement aux pics (110), (101), (200), (211), (310) et (301) de la structure hexagonale wurtzite de SnO₂[3]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (200) qui est confondue avec l'axe cristallographique c.

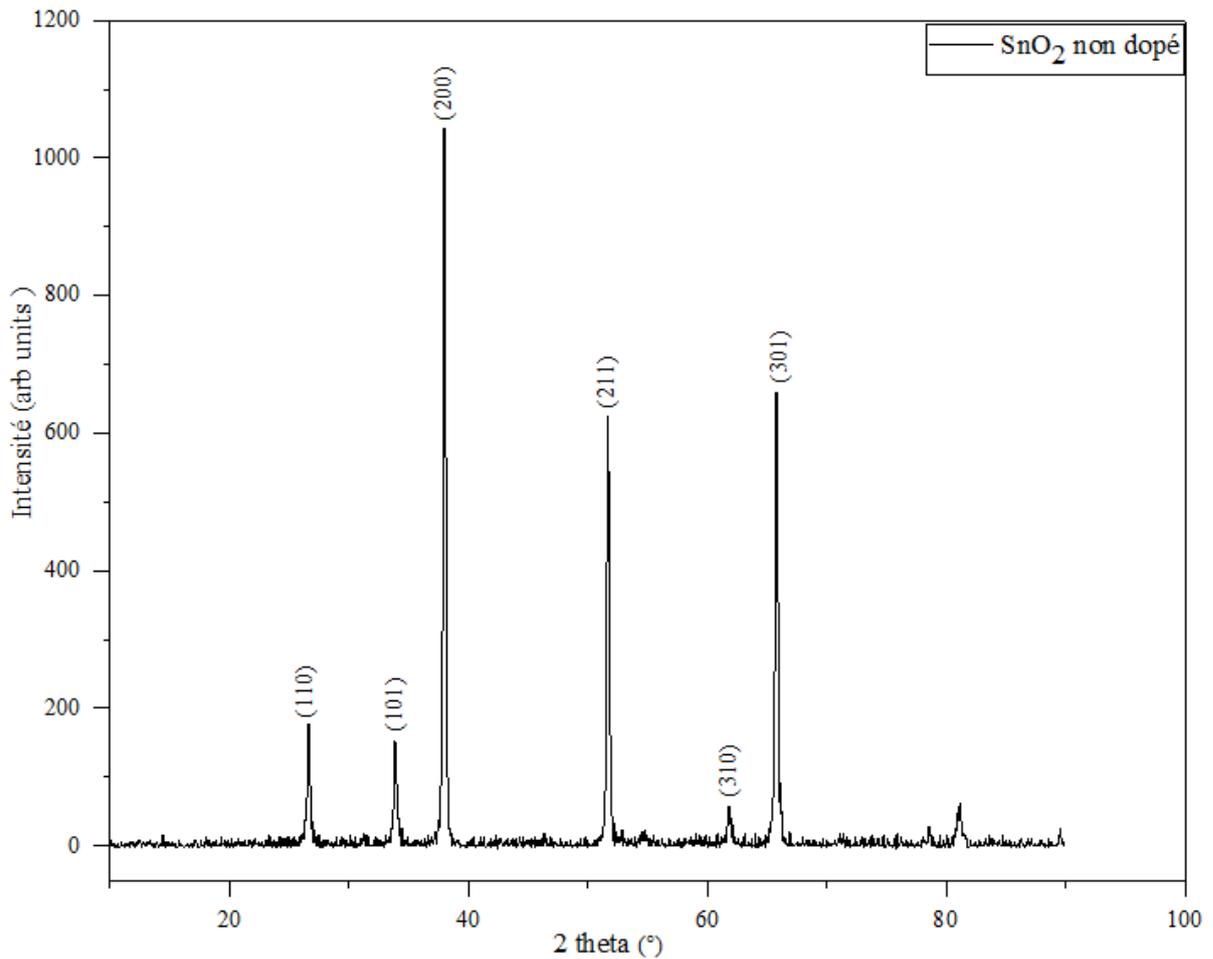


Figure III.1 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂.

Le paramètre de maille *c* évolue d’une façon non négligeable avec le substrat utilisé. Le Tableau III.1 représente les caractérisations structurales.

Tableau III.1 : variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂.

No	2 theta (°)	FWHM	(hkl)	Crystallites D (nm)	D nm (Average)
1	26,5906	0,2362	110	34,56002517	35,26423098
2	33,7941	0,2066	101	40,18746321	
3	37,9512	0,2362	200	35,56652524	
4	51,6	0,2952	211	29,89113301	
5	61,7649	0,2952	310	31,35732123	
6	65,7171	0,2066	301	45,77611364	
7	81,069	0,3542		29,51103534	

Couches minces SnO₂ (0.35 %) avec une taille cristalline signifie qu'elle présente une bonne cristallisation.

III.1.1.b. Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ dopé cuivre Cu (Cu₂O) :

Nous constatons clairement que six pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2 θ égaux à 26, 34, 38, 43, 51 et 65 ° qui correspondent respectivement aux pics (110), (101), (200), (211), (310) et (301) de la structure hexagonale wurtzite de SnO₂ [3]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (200) qui est confondue avec l'axe cristallographique c.

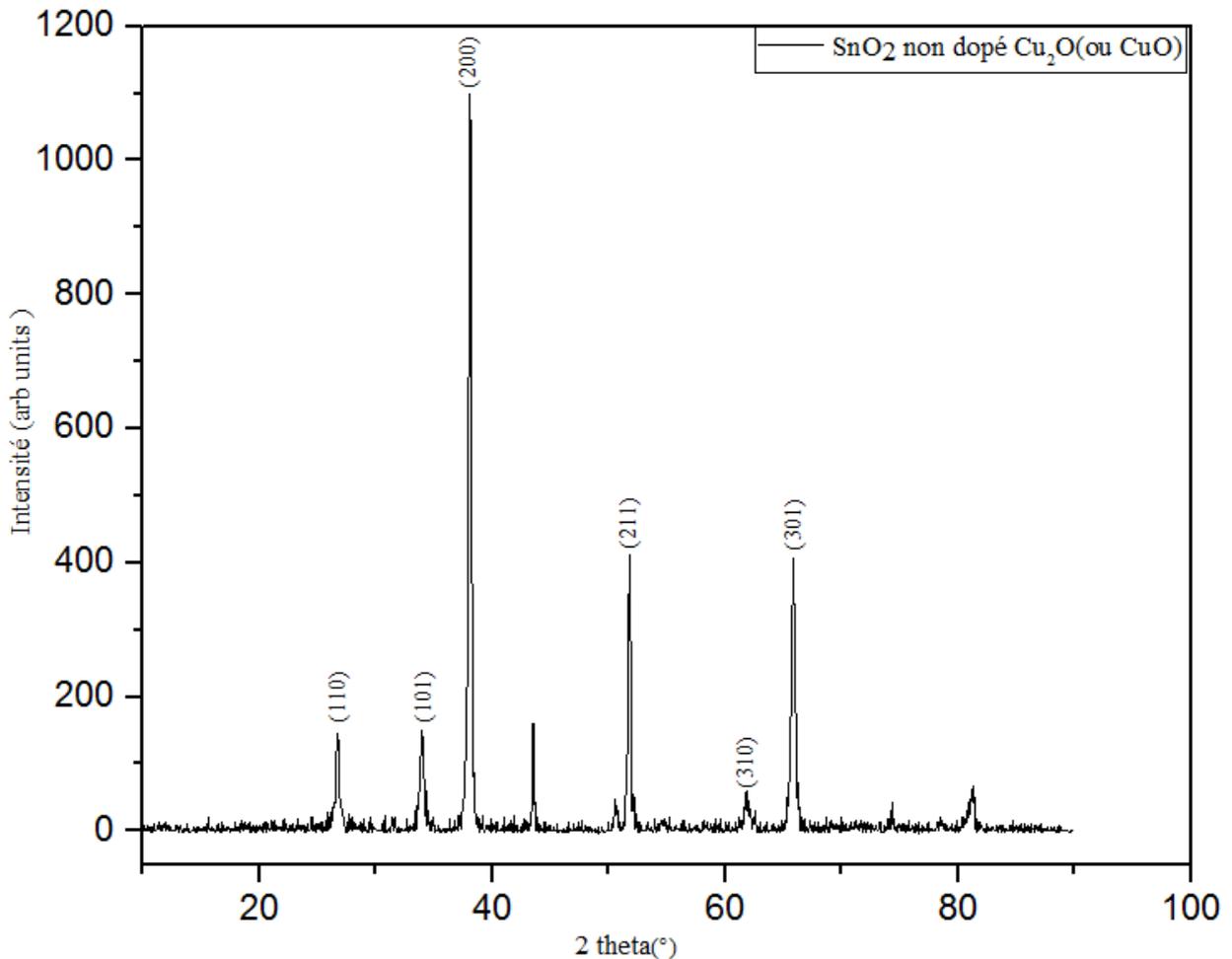


Figure III.2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopé Cu.

Le paramètre de maille c évolue d'une façon non négligeable avec le substrat utilisé et avec la quantité Cu incorporé dans la structure. Le tableau III.2 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en cuivre.

Tableau III.2 : variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ dopé Cu.

No	2 theta (°)	FWHM	(hkl)	Crystallites D (nm)	D nm (Average)
1	26,6951	0,2657	110	30,72555834	34,25106209
2	34,0643	0,2657	101	31,26693861	
3	38,0871	0,2657	200	31,6264784	
4	43,4371	0,2066		41,38534979	
5	51,7921	0,2952	211	29,91153482	
6	61,8164	0,3542	310	26,13768742	
7	65,777	0,1771	301	53,41226637	
8	81,2298	0,3542		29,54268293	

Les couches minces SnO₂ dopée cuivre (0.34 %) avec une taille cristalline présente une bonne cristallisation. Une diminution du volume cristallin a été indiquée par une détérioration de la cristallisation et de la direction de l'axe des couches minces [4].

- **Analyse cartographique :**

Cette technique nous permet de montrer la distribution des éléments formant notre couche selon la figure III.3 ci-dessous.

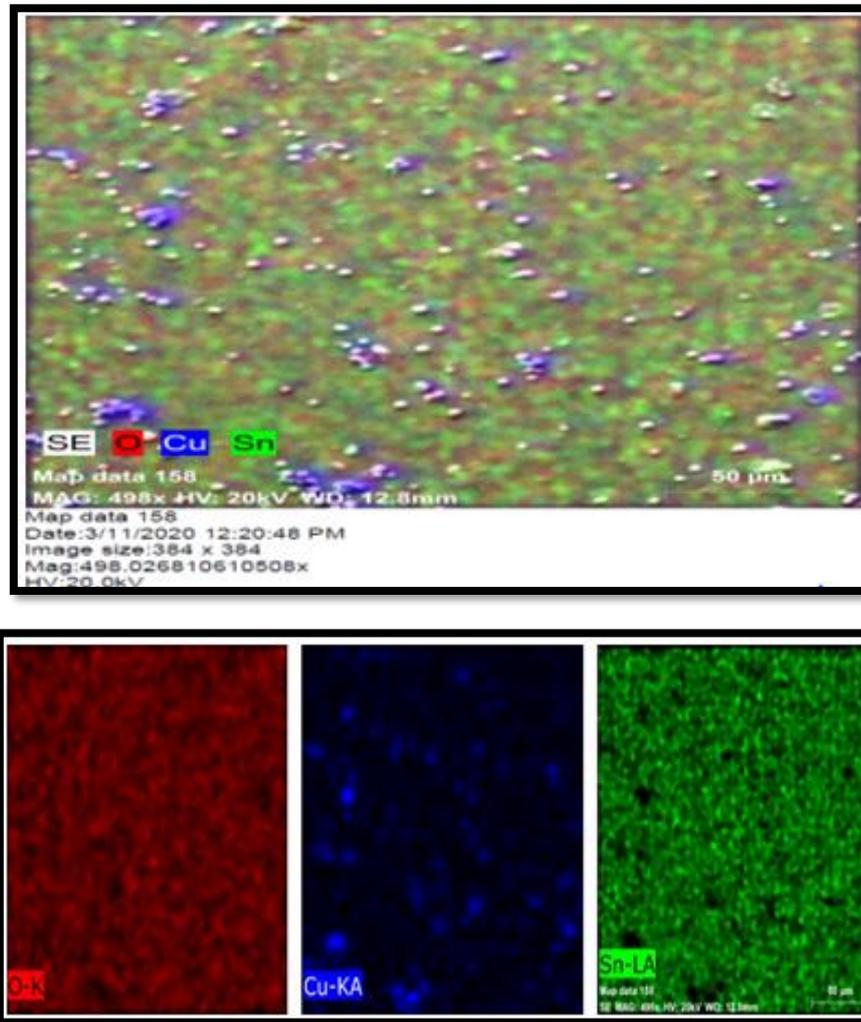


Figure III.3 : carte de rayons X, distribution de Sn, O et Cu.

On peut distinguer la présence de Cu₂O, et on peut remarquer aussi que la distribution des éléments ‘oxygène’ et ‘étain’ dans le substrat est homogène et une distribution claire semée et aléatoire sur la couche de SnO₂, ce qui nous amène à la conclure qu’il s’agit effectivement d’un dopage en Cu₂O et n’en pas d’une couche mince soit une matrice constituée de SnO₂ avec Cu₂O distribué tout au long de la couche sur les joints et les défauts.

- **Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO₂ dopé cuivre Cu (Cu₂O) :**

La morphologie des couches obtenues a été examinée au microscope électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4 les films de Cu₂O déposés sur des substrats de SnO₂.

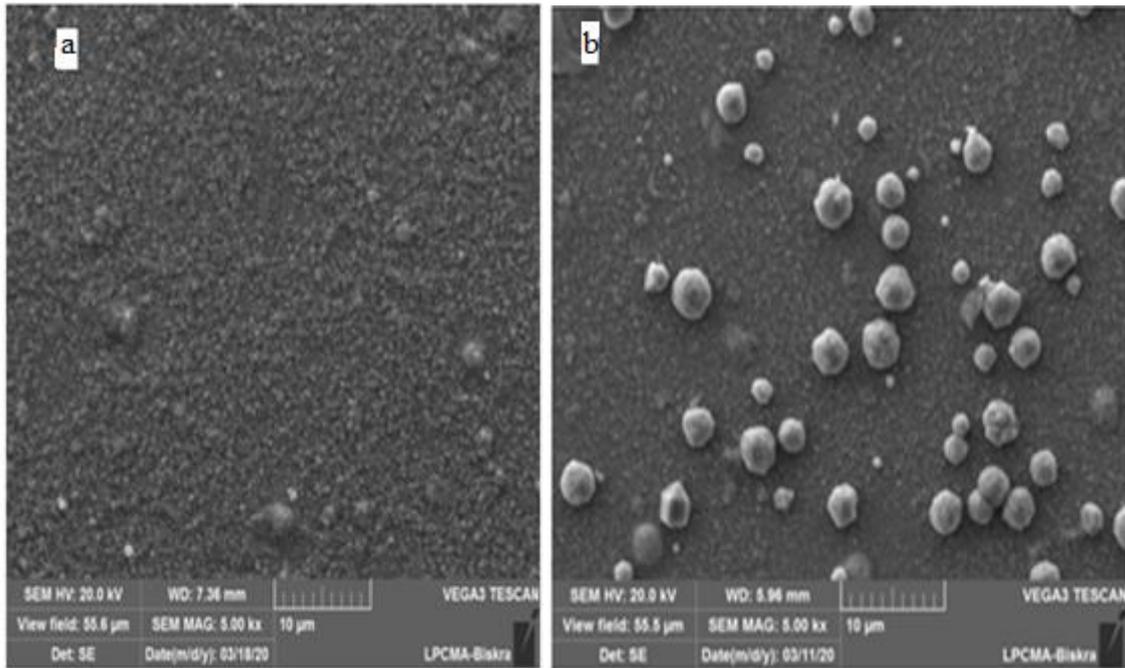


Figure III.4: Micrographies MEB des films Cu₂O sur SnO₂: SnO₂ seul(a), SnO₂/ Cu₂O (b).

Nous notons selon la figure III.4 que nos couches ont une morphologie différente de l'image qu'elles présentent une abondance de pores ou de points noirs qui représentent des défauts dans les couches bien que la couche dans l'image (b) présente moins de pores par rapport à l'image (a) correspondant à SnO₂ pur ceci peut être expliquée par le taux élevé du dopant dans la couche ce qui réduirai le nombre de pores existant dans la couches. L'image (b) montre des particules en forme de sphère de potentiels négatifs qui transforment l'oxyde de cuivre en cuivre [5]. Ce sont les fondations du cuivre trouvées à la place de l'oxyde de cuivre, et c'est à cause de la transformation de Cu⁺² en Cu. La taille des grains des couches minces complexes est plus grande que celle des couches pures de Cu₂O et SnO₂ [6] [7]. On peut dire que les caractéristiques morphologiques n'ont pas été améliorées par la présence de Cu₂O.

- **Caractérisation par EDS :**

On a utilisé la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de Cu₂O. Les spectres EDS des échantillons de Cu₂O sont illustrés dans la figure III.5 ci-dessous.

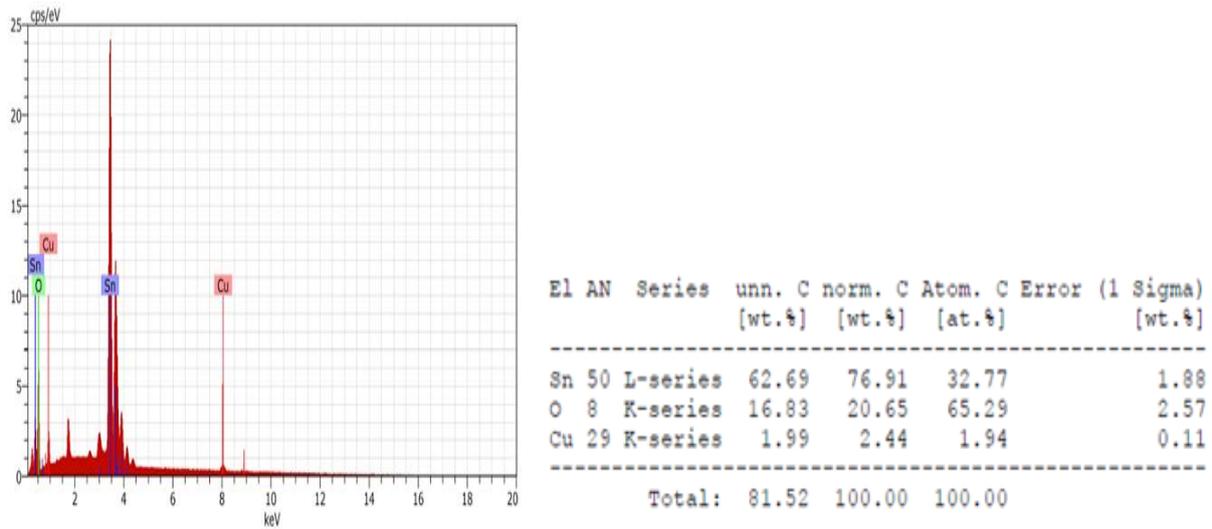


Figure III.5 : Spectres EDS des couches de Cu₂O.

Nous constatons à partir de ces spectres que nos films sont constitués d'un rapport d'étain Sn (32.77) et d'un rapport d'oxygène (65.29) et d'un rapport atomique de cuivre (1.94).

III.1.1.c. Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ dopé zinc (ZnO) :

Nous constatons clairement que six pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2θ égaux à 26, 33, 37, 51, 61 et 65° qui correspondent respectivement aux pics (110), (101), (200), (211), (310) et (301) de la structure hexagonale wurtzite de SnO₂ [3]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (200) qui est confondue avec l'axe cristallographique c.

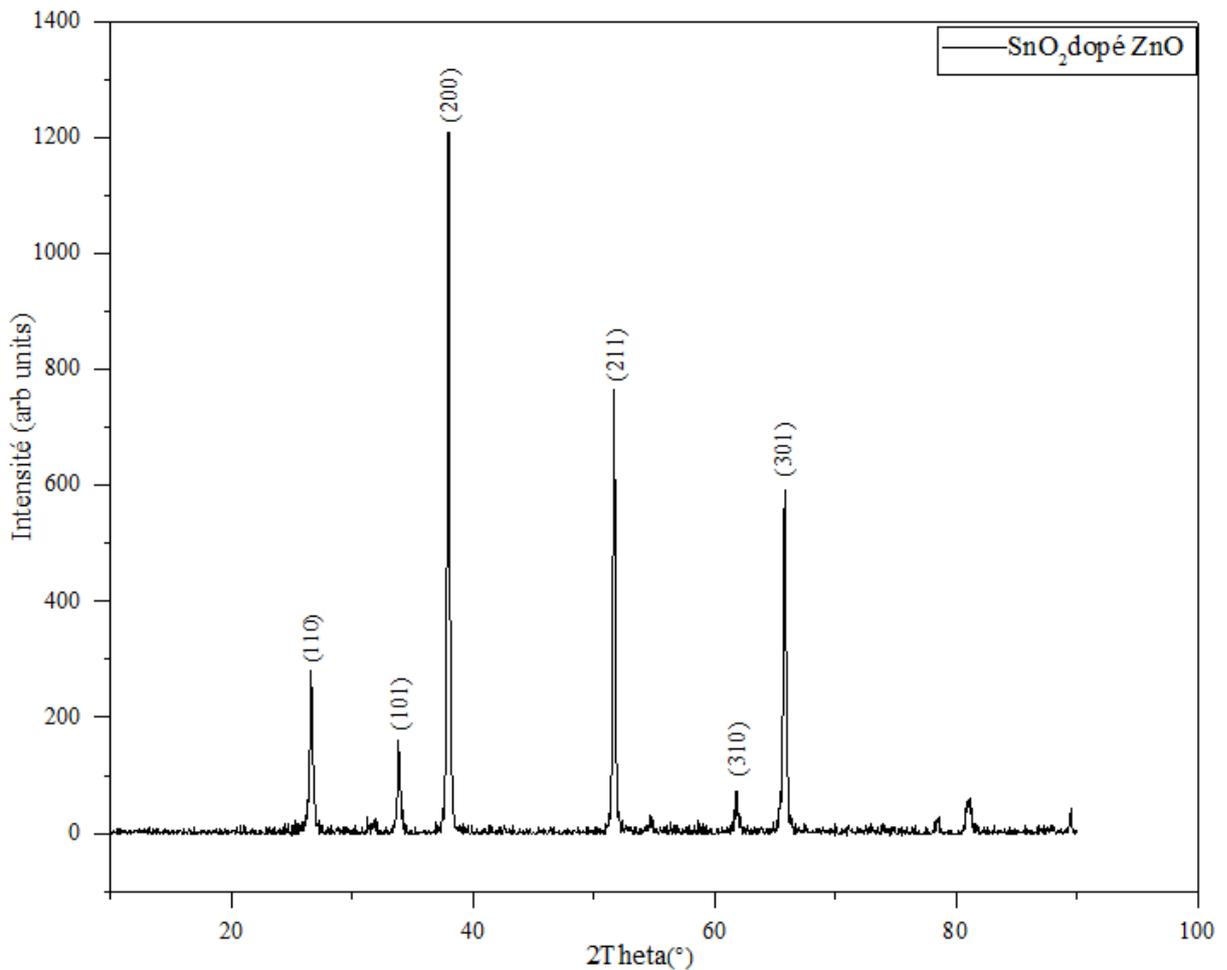


Figure III.6 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopé Zn.

Le paramètre de maille *c* évolue d’une façon non négligeable avec le substrat utilisé et avec la quantité Zn incorporé dans la structure. Le tableau III.3 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en zinc.

Tableau III.3 : variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ dopé Zn.

No	2 theta (°)	FWHM	(hkl)	Crystallites D (nm)	D nm (Average)
1	26,5765	0,1771	110	46,09170335	42,30546927
2	33,905	0,2362	101	35,161623	
3	37,9556	0,2362	200	63,46955221	
4	51,6153	0,1771	211	49,8273976	
5	61,7645	0,3542	310	26,13399747	
6	65,735	0,2362	301	40,04360493	
7	81,0734	0,2952		35,41040632	

Couches minces SnO₂ dopée zinc (0,42%) avec une taille cristalline. Cela signifie qu'il comporte un cristal de couche SnO₂ dopée d'Al₂O₃, SnO₂ dopée Cu₂O. L'augmentation du volume cristallin est indiquée par l'amélioration de la cristallisation et l'orientation de l'axe des couches minces [4].

- **Analyse cartographique :**

Cette technique nous permet de montrer la distribution des éléments formant notre couche selon la figure III.7 ci-dessous.

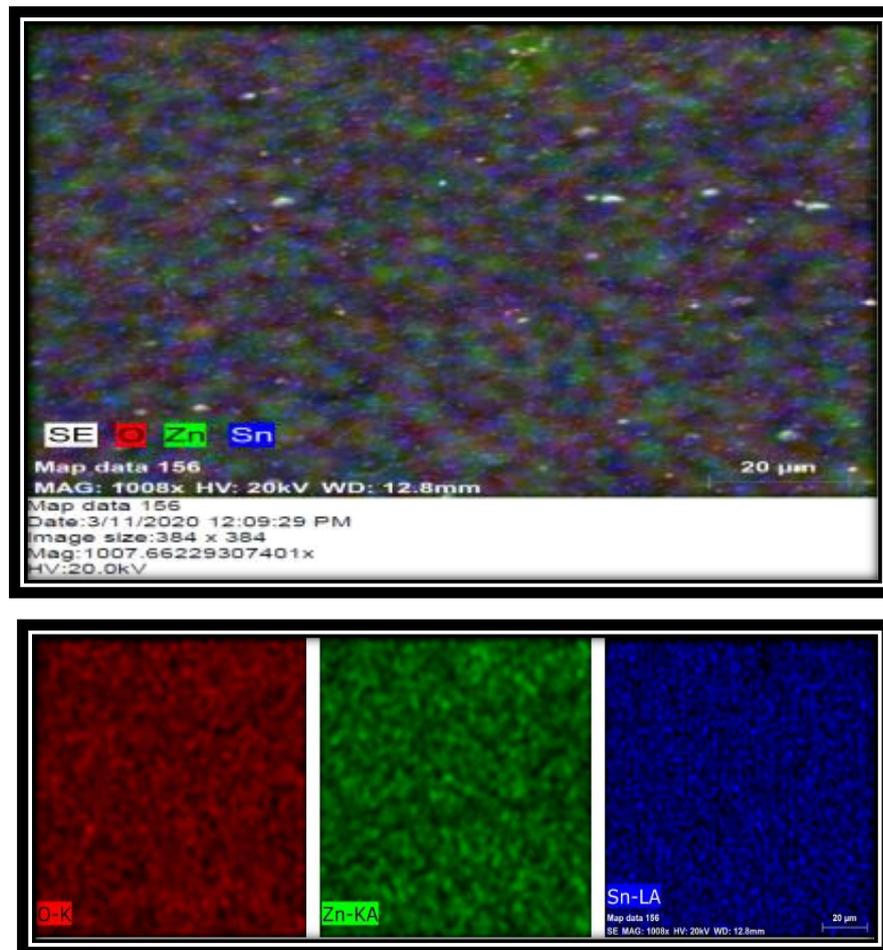


Figure III.7 : carte de rayons X, distribution de Sn, O et Zn.

On peut distinguer la présence de ZnO, et on peut remarquer aussi que la distribution des éléments 'oxygène' et 'étain' dans le substrat est homogène et une distribution claire semée et aléatoire sur la couche de SnO₂, ce qui nous amène à la conclure qu'il s'agit effectivement d'un dopage en ZnO et n'en pas d'une couche mince soit une matrice constituée de SnO₂ avec ZnO distribué tout au long de la couche sur les joints et les défauts.

- **Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO₂ dopé zinc (ZnO) :**

La morphologie des couches obtenues a été examinée au microscope électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8 les films de ZnO déposés sur des substrats de SnO₂.

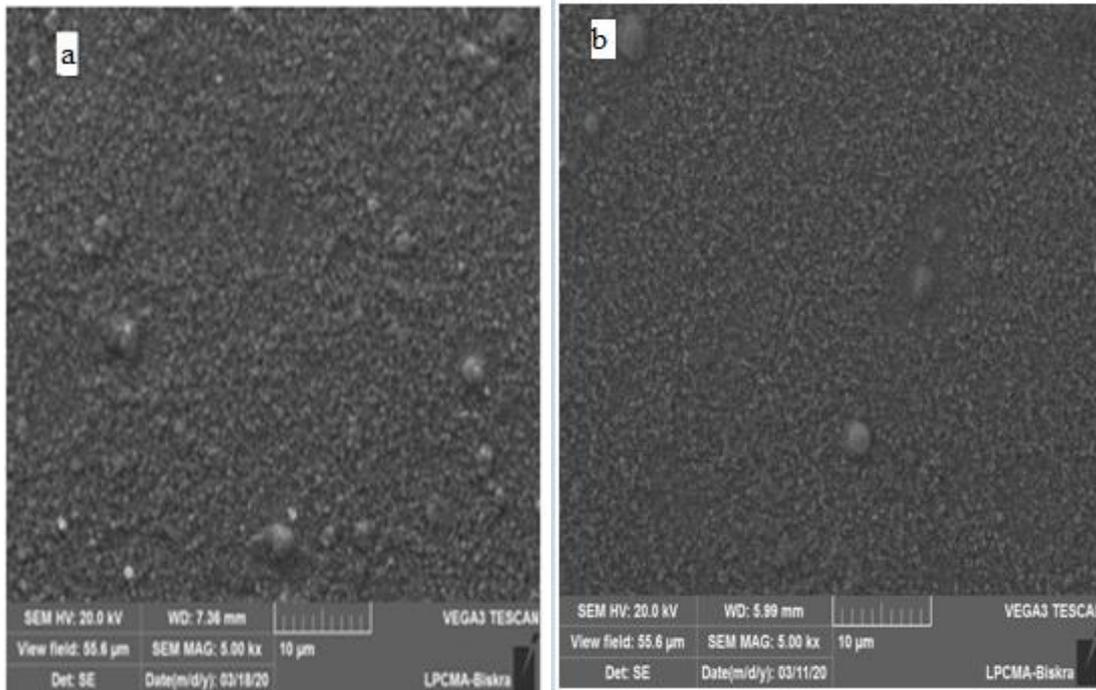


Figure III.8: Micrographies MEB des films ZnO sur SnO₂ : SnO₂ seul(a), SnO₂/ ZnO (b).

Nous notons selon la figure III.8 que nos couches sont uniformes et compactes. Nous notons qu'il y a une abondance de pores ou de points noirs qui représentent des défauts dans les couches pour (a) et une amélioration claire dans l'état de surface pour (b) avec moins de pores en plus de nombreuses études mentionnées [6] [7] La taille des grains des couches minces complexes est plus petite que celle des couches pures de ZnO et SnO₂. On peut dire que les caractéristiques morphologiques ont été améliorées par la présence de ZnO.

- **Caractérisation par EDS :**

On a utilisé la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de ZnO. Les spectres EDS des échantillons de ZnO sont illustrés dans la figure III.9 ci-dessous.

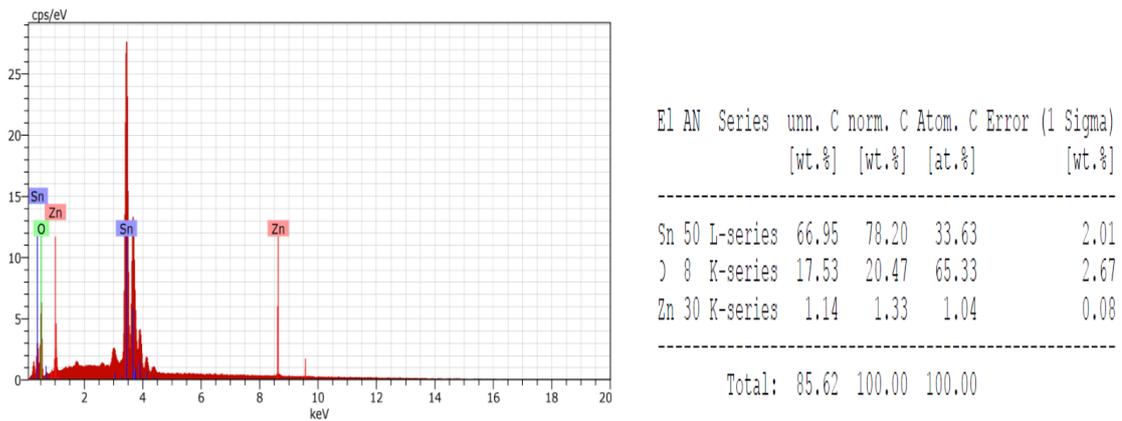


Figure III.9 : Spectres EDS des couches de ZnO.

Nous constatons à partir de ces spectres que nos films sont constitués d'un rapport de Sn (33.63) et d'un rapport d'oxygène (65.33) et d'un rapport atomique de zinc (1.04).

III.1.1.d. Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ dopé Aluminium (Al₂O₃) :

Nous constatons clairement que savent pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2 θ égaux à 26, 33, 37, 51, 61,65 et 81 ° qui correspondent respectivement aux pics (110), (101), (200), (111), (210),(211), et (220) de la structure hexagonale wurtzite de SnO₂[3]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (200) qui est confondue avec l'axe cristallographique c.

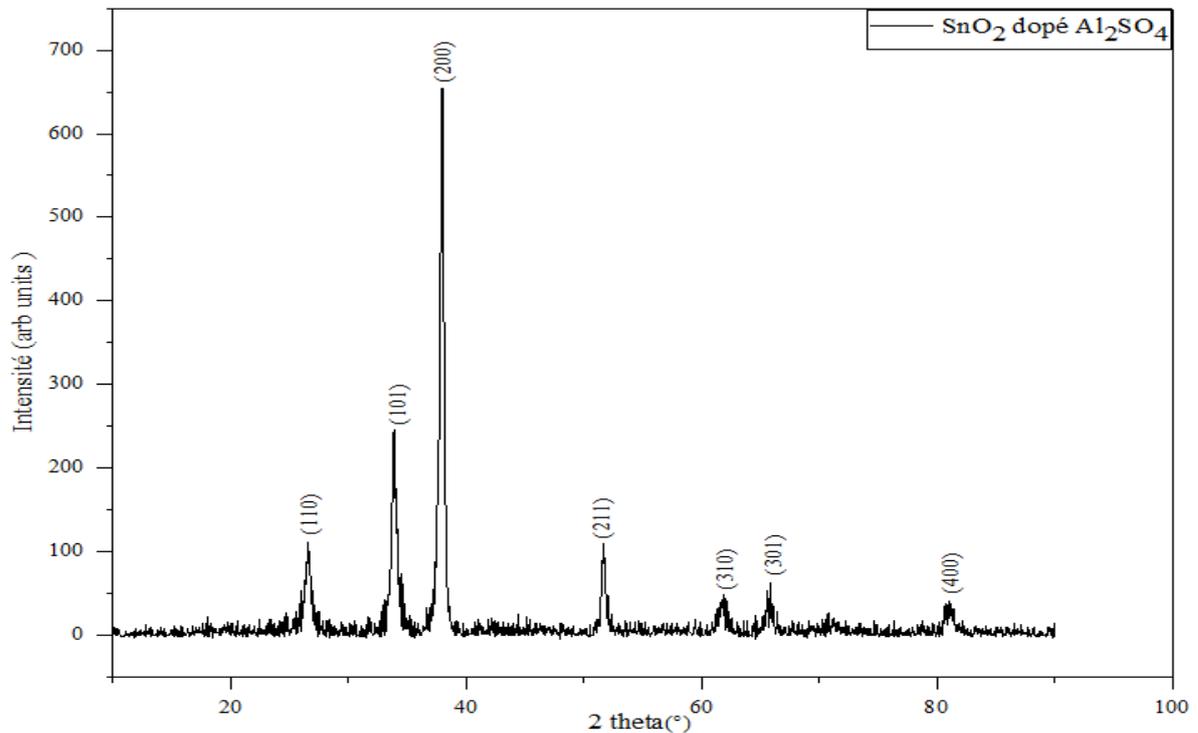


Figure III.10 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopé Al.

Le paramètre de maille c évolue d'une façon non négligeable avec le substrat utilisé et avec la quantité Al incorporé dans la structure. Le tableau III.4 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en aluminium.

Tableau III.4 : variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ dopé Al.

No	2 theta (°)	FWHM	(hkl)	Crystallites D (nm)	D nm (Average)
1	26,5811	0,3542	110	23,04607018	24,54818391
2	33,8783	0,2362	101	35,1591268	
3	37,9884	0,3247	200	25,87542824	
4	51,7681	0,3247	211	27,19474549	
5	61,7108	0,4723	310	19,59362548	
6	65,6317	0,8266	301	11,4357579	
7	81,1665	0,3542	400	29,53253329	

Couches minces SnO₂ dopée aluminium (0,24%) a une taille cristalline ce qui signifie qu'il a un cristal de dégradation par rapport aux autres couches. Une diminution du volume cristallin a été indiquée par une détérioration de la cristallisation et vers l'axe des couches minces [4].

- **Analyse cartographique :**

Cette technique nous permet de montrer la distribution des éléments formant notre couche selon la figure III.11 ci-dessous.

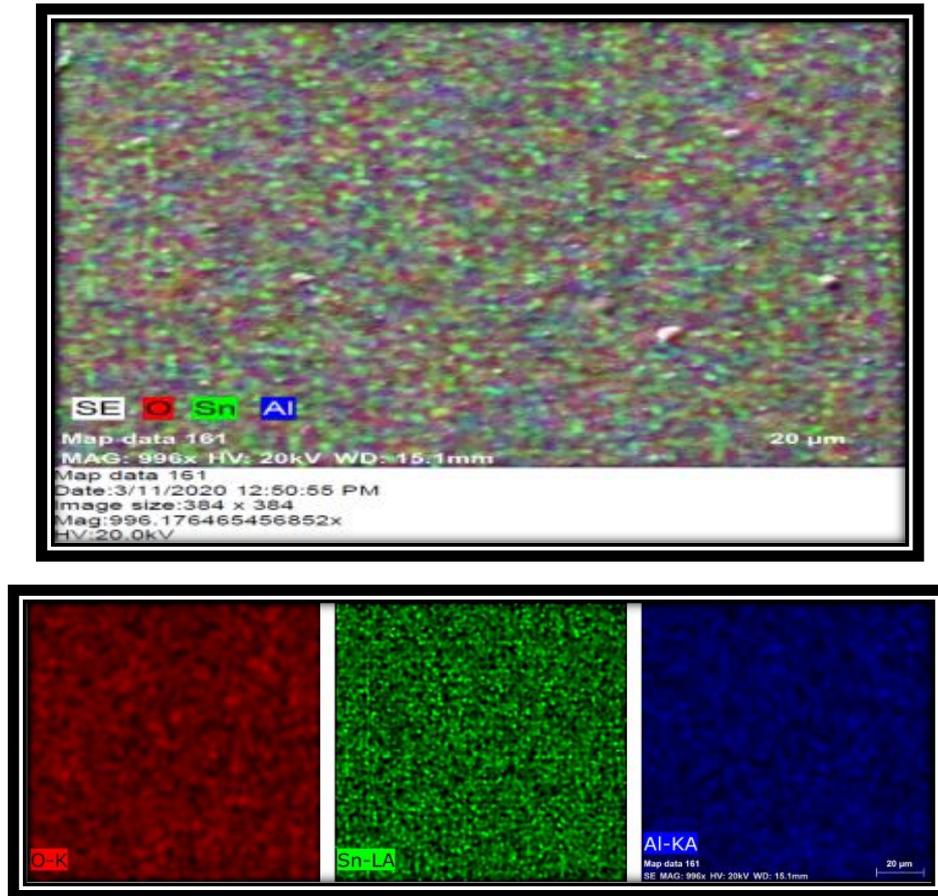


Figure III.11 : carte de rayons X, distribution de Sn, O et Al.

On peut distinguer la présence de Al₂O₃, et on peut remarquer aussi que la distribution des éléments ‘oxygène’ et ‘étain’ dans le substrat est homogène et une distribution claire semée et aléatoire sur la couche de SnO₂, ce qui nous amène à la conclure qu'il s'agit effectivement d'un dopage en Al₂O₃ et n'en pas d'une couche mince soit une matrice constituée de SnO₂ avec Al₂O₃ distribué tout au long de la couche sur les joints et les défauts.

- **Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO₂ dopé Aluminium (Al₂O₃):**

La morphologie des couches obtenues a été examinée au microscope électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.12 les films d'Al₂O₃ déposés sur des substrats de SnO₂.

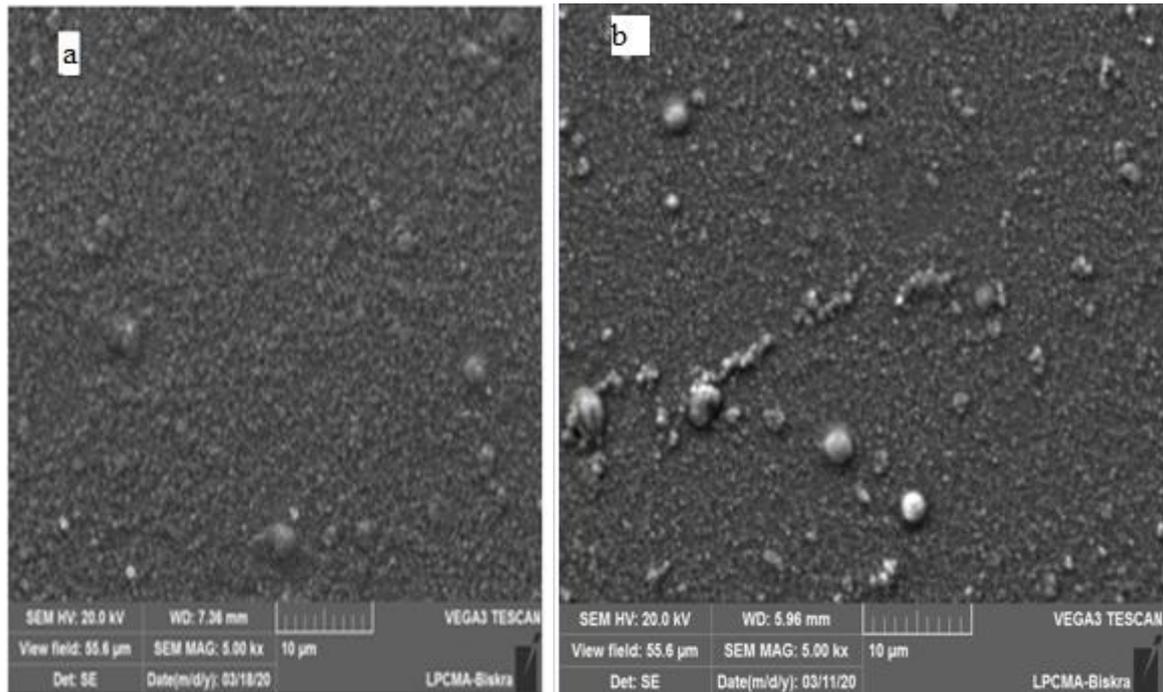


Figure III.12 : Micrographies MEB des films Al₂O₃ sur SnO₂ : SnO₂ seul(a), SnO₂ / Al₂O₃ (b).

Nous observons selon la figure III.3 que nos couches ont une morphologie différente de l'image. Nous notons qu'il y a une abondance de pores ou de points noirs qui représentent des défauts dans les couches. L'image (a) et l'image (b) montrent que les surfaces de nos échantillons sont hétérogènes et non compressées, en plus de nombreuses études mentionnées [6] [7] la taille d'une perle complexe en couche mince plus grande que les couches pures d'Al₂O₃ et de SnO₂. On peut dire que les caractéristiques morphologiques se sont détériorées avec la présence d'Al₂O₃.

- **Caractérisation par EDS :**

On a utilisé la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces d'Al₂O₃. Les spectres EDS des échantillons d'Al₂O₃ sont illustrés dans la figure III-13 ci-dessous.

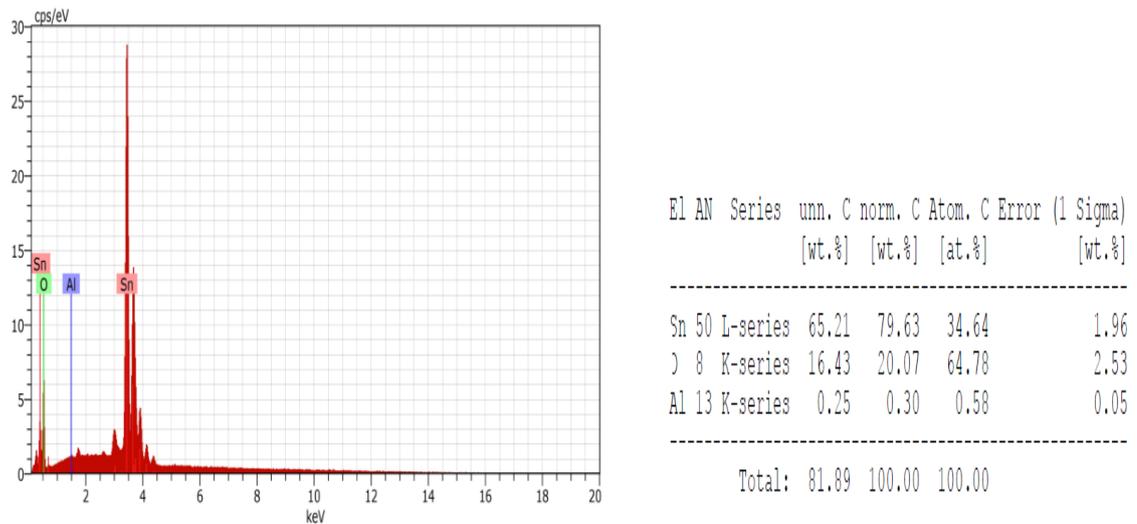


Figure III.13 : Spectres EDS des couches d'Al₂O₃.

Nous constatons à partir de ces spectres que nos films sont constitués d'un rapport de Sn (34.64) et d'un rapport d'oxygène (64.78) et d'un rapport atomique d'aluminium (0.58).

III.1.1.e. Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ dopé strontium (SrO₂) :

Nous constatons clairement que savent pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2 θ égaux à 26, 33, 37, 51 et 65 ° qui correspondent respectivement aux pics (110), (101), (200), (111), (211), et (310) de la structure hexagonale wurtzite de SnO₂[3]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (200) qui est confondue avec l'axe cristallographique c.

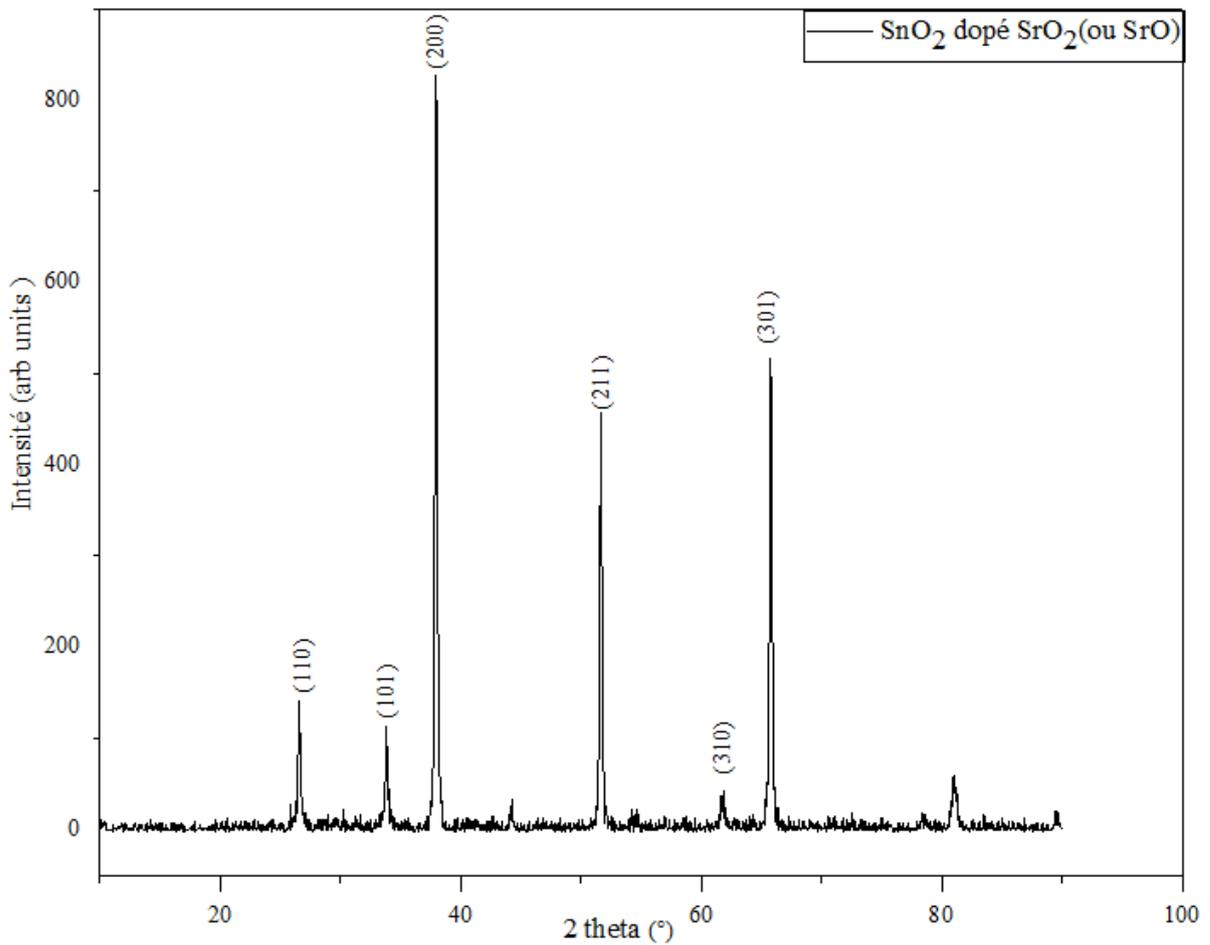


Figure III.14 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopé Sr.

Le paramètre de maille *c* évolue d’une façon non négligeable avec le substrat utilisé et avec la quantité Sr incorporé dans la structure. Le tableau III.5 représente les caractérisations structurales en fonction de la teneur de dopage en strontium.

Tableau III.5 : variation des paramètres de la structure des films minces SnO₂ dopé Sr.

No	2 theta (°)	FWHM	(hkl)	Crystallites D (nm)	D nm (Average)
1	26,5574	0,2362	110	34,5576607	45,98945938
2	33,7947	0,1476	101	56,25164705	
3	37,9264	0,2362	200	35,56387953	
4	51,5976	0,1476	211	59,78166076	
5	65,7513	0,216	301	43,79244884	

Couches minces SnO₂ dopée strontium (0.45 %) d'une taille cristalline. Cela signifie qu'il se caractérise par une meilleure cristallisation par rapport aux autres couches. L'augmentation du volume cristallin a été indiquée par l'amélioration de la cristallisation et de la direction de l'axe des couches minces [4].

- **Analyse cartographique :**

Cette technique nous permet de montrer la distribution des éléments formant notre couche selon la figure III.15 ci-dessous.

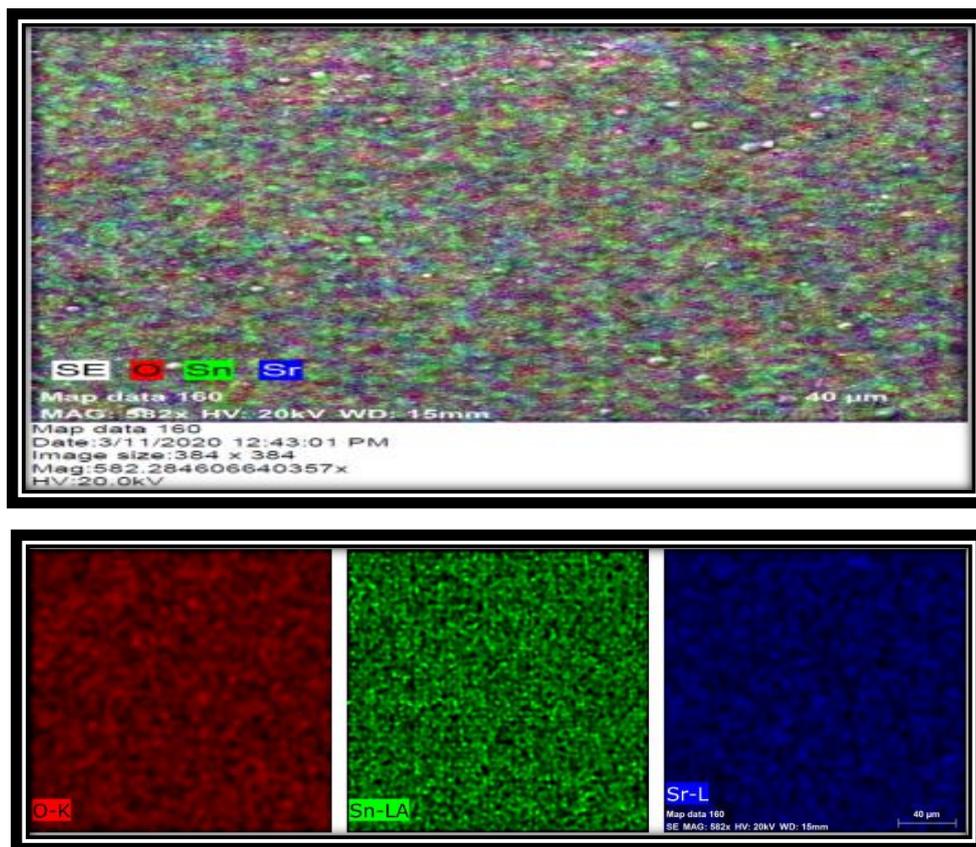


Figure III.15 : carte de rayons X, distribution de Sn, O et Sr.

On peut distinguer la présence de SrO₂, et on peut remarquer aussi que la distribution des éléments 'oxygène' et 'étain' dans le substrat est homogène et une distribution claire semée et aléatoire sur la couche de SnO₂, ce qui nous amène à la conclure qu'il s'agit effectivement d'un dopage en SrO₂ et n'en pas d'une couche mince soit une matrice constituée de SnO₂ avec SrO₂ distribué tout au long de la couche sur les joints et les défauts.

- **Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO₂ dopé strontium (SrO₂) :**

La morphologie des couches obtenues a été examinée au microscope électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.16 les films de SrO₂ déposés sur des substrats de SnO₂.

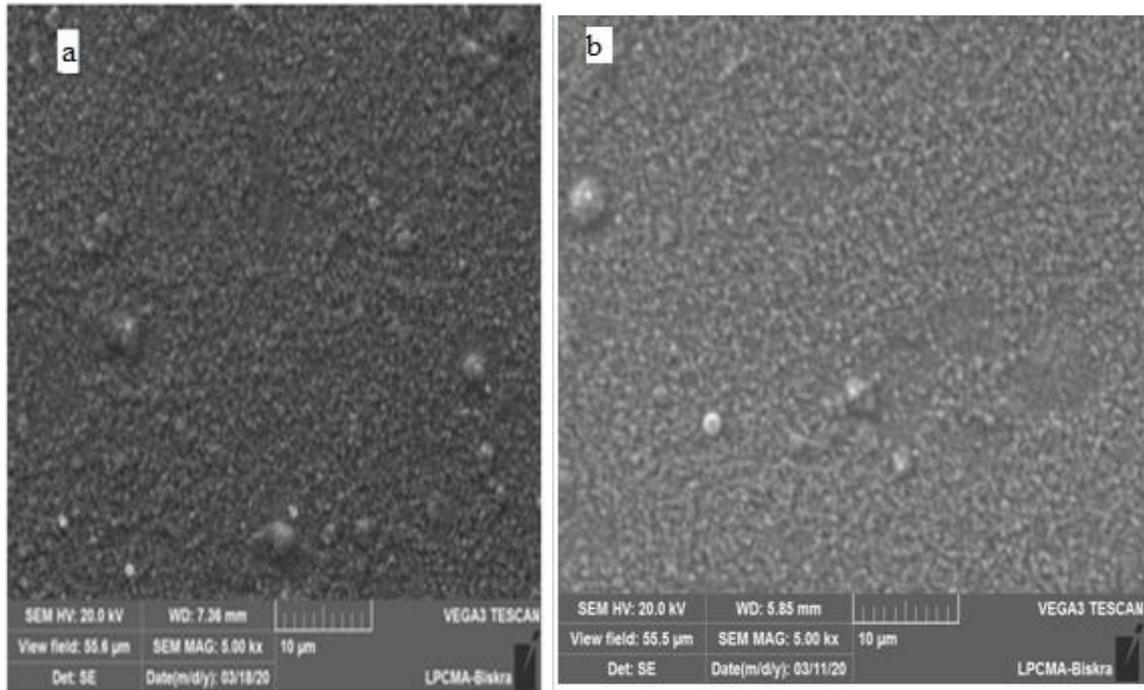


Figure III.16 : Micrographies MEB des films SrCl₂ sur SnO₂: SnO₂ seul(a), SnO₂ / SrO₂ (b).

Nous notons selon la figure III.16 que nos couches ont une morphologie différente de l'image. Nous notons qu'il y a une abondance de pores ou de points noirs qui représentent des défauts dans les couches. L'image (a) et l'image (b) montrent que les surfaces de nos échantillons sont uniformes et compactes (moins de porosité) en plus de nombreuses études mentionnées [6] [7] La taille des grains des couches minces complexes est plus petite que celle des couches pures de SrO₂ et SnO₂. On peut dire que les caractéristiques morphologiques ont été améliorées par la présence de SrO₂.

- **Caractérisation par EDS :**

On a utilisé la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de SrO₂. Les spectres EDS des échantillons de SrO₂ (SrO) sont illustrés dans la figure III.17 ci-dessous.

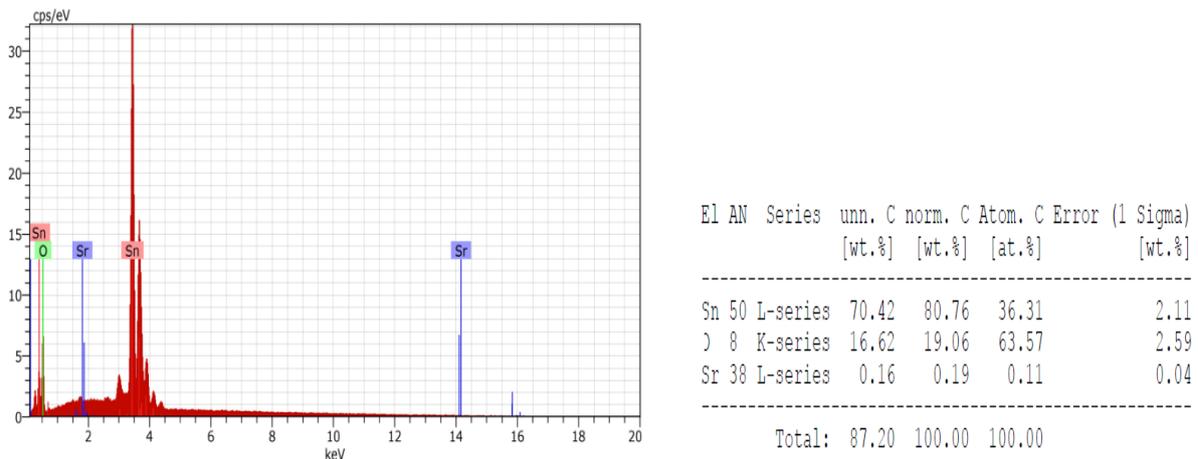


Figure III.17 : Spectres EDS des couches de SrCl₂.

Nous constatons à partir de ces spectres que nos films sont constitués d'un rapport de Sn (36.31) et d'un rapport d'oxygène (63.57) et d'un rapport atomique de cuivre (0.11).

III.1.1.f. Epaisseur :

Une coupe transversale de nos échantillons, nous a permis d'obtenir une mesure directe de l'épaisseur de nos couches.

Les images MEB de nos films minces de SnO₂ sont illustrées dans la figure III.18.

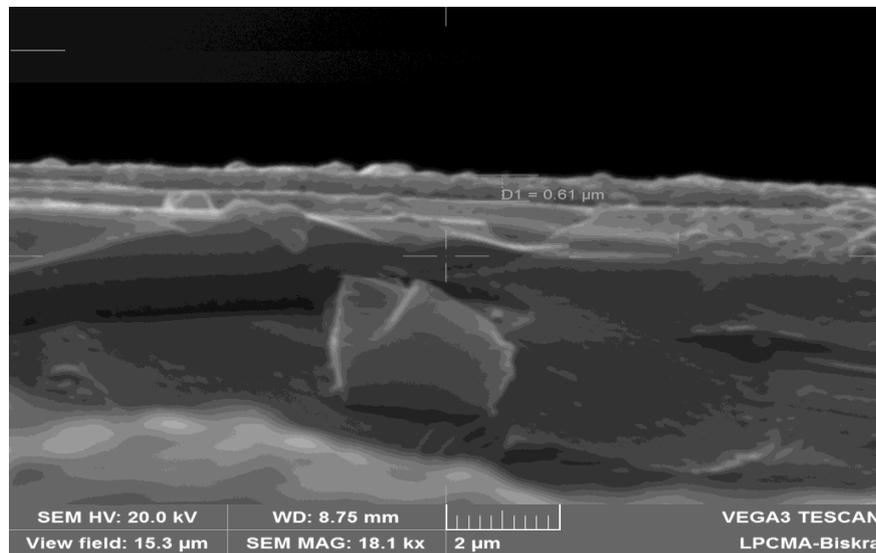


Figure III.18 : Image MEB de l'épaisseur d'échantillon.

III.2. Propriétés structurales et morphologiques de SnO₂ dopé cuivre Cu (Cu₂O), zinc (ZnO), Aluminum (Al₂O₃) et strontium (SrO₂) :

La figure III.19 illustre les résultats des différents films d'oxydes obtenus à différentes dopant oxyde différent , A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches de Cu₂O (CuO) sur SnO₂, ZnO sur SnO₂ , Al₂O₃ ou SrO₂ (SrO) sur SnO₂ . Ces spectres montrent que nos échantillons sont poly cristallins avec différentes orientations dont l'intensité varie selon le dopant oxyde différent.

On observe que tous les pics présents sont des pics de SnO₂ avec l'absence totale des pics de Cu₂O (ou CuO), ZnO, Al₂O₃ ou SrO₂ (SrO) on remarque aussi , il y'a différent l'intensité des autres pics de SnO₂, Ceci peut être attribué au Cu, Zn, Al ou Sr qui se substitue au Sn de plus on remarque l'orientations (110), (101), (211), et l'orientation (200) reste préférentielle donc aucune influence de les dopant oxyde différent gap optique et rayon sur la direction de croissance des couches.

Une étude morphologique montrerait bien la présence ou l'absence de Cu₂O (CuO), ZnO, Al₂O₃ ou SrO₂ (SrO) dans nos couche.

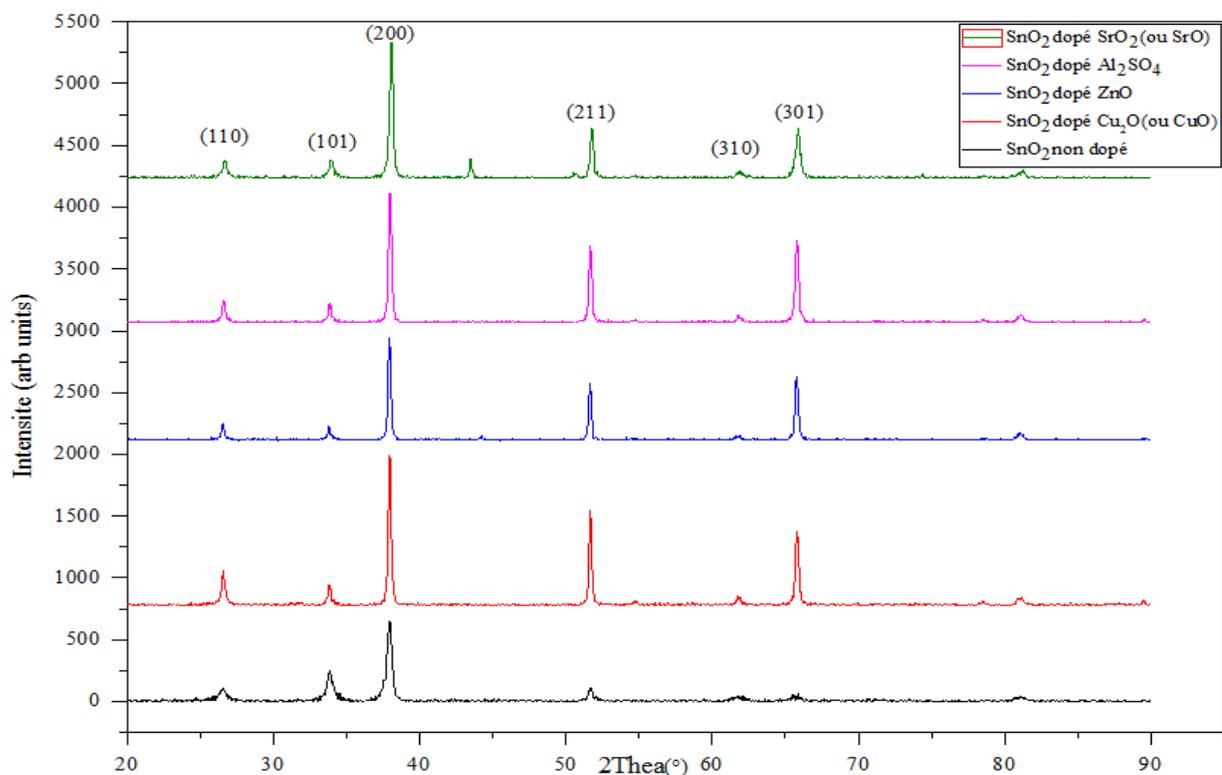


Figure III.19 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec différentes dopages.

III.2.1. Caractérisation morphologiques par le MEB pour SnO₂ dopé cuivre Cu (Cu₂O), zinc (ZnO), Aluminium (Al₂O₃) et strontium (SrO₂) :

La morphologie des couches obtenues a été examinée au microscope électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.20 les films de Cu₂O (CuO), ZnO, Al₂O₃ et SrO₂ (SrO) déposés sur des substrats de SnO₂.

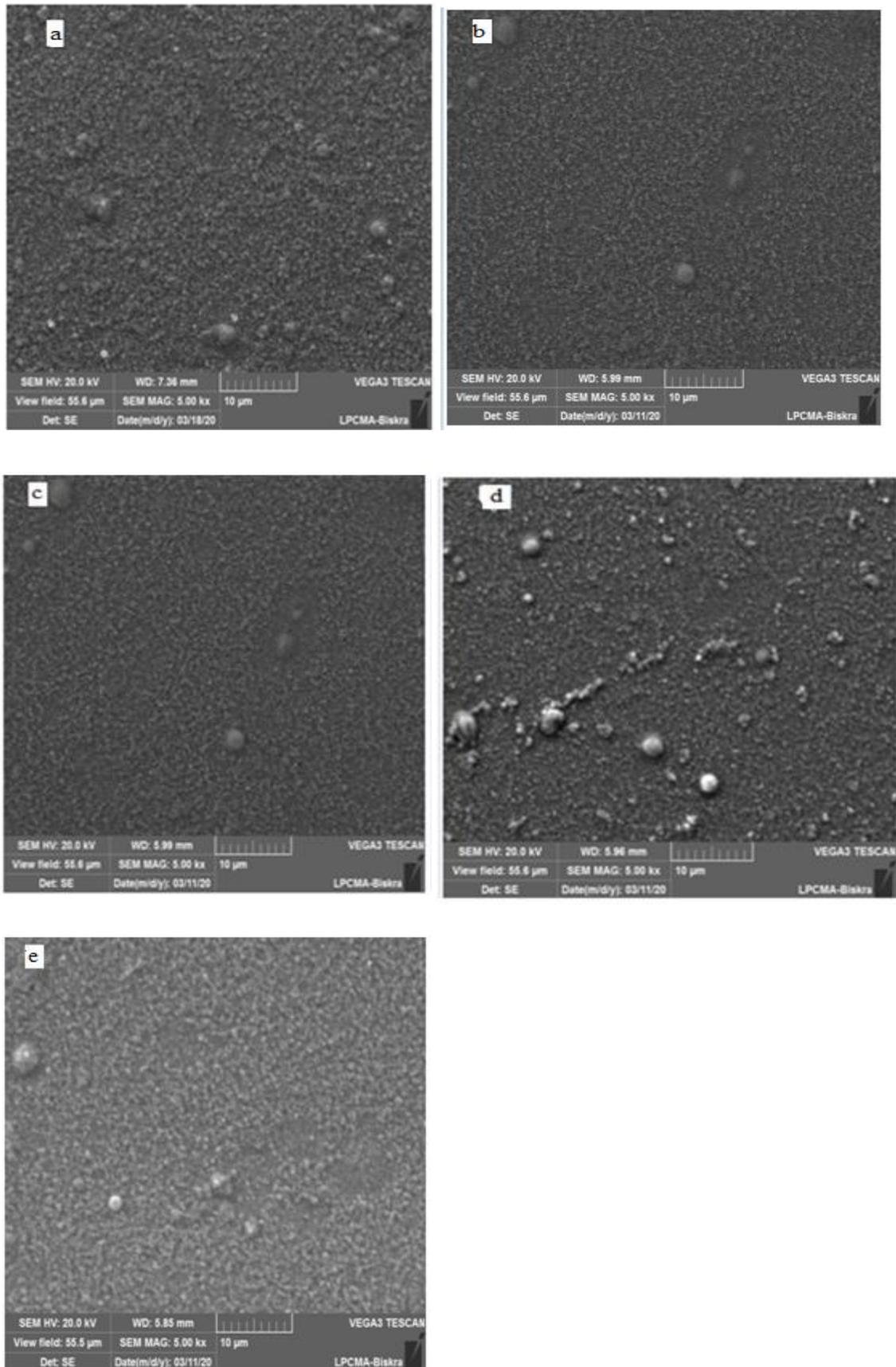


Figure III.20 : Micrographies MEB des films SnO₂ seul(a), Cu₂O (CuO) sur SnO₂ (b), ZnO sur SnO₂ (c), Al₂O₃ sur SnO₂ (d) et SrO₂ (SrO) sur SnO₂ (e).

On observe selon (figure III.20) que nos couches présentent différentes morphologies et cela selon les différents oxydes. On constate que les morphologies de surface changent C'est en fonction des oxydes utilisés.

D'après les photos MEB, on remarque que nos couches sont homogènes et présentent le même aspect bien qu'elles présentent des pores qui se diffèrent d'une couche à une autre et ceci est relatif aux taux du dépôt de chaque élément ainsi que leurs rayons atomiques. En effet les pores sont moins pour (c) correspondant au ZnO qui a un rayon atomique le plus faible donc une bonne introduction dans les sites vacants et les pores, quant à l'image (e), qui présente un taux faible d'introduction de Sr dans la couche et un rayon atomique le plus élevé on constate que la surface des échantillons sont homogènes, comprimées, et semblable au SnO₂ pur comme expliqué en haut.

Nous concluons de notre étude que l'élément dopé à l'oxyde avec un rayon supérieur au rayon de la couche mince SnO₂ présente un taux d'incorporation le plus faible donc une modification discrète de sa morphologie alors que le dopant avec un rayon atomique inférieur a une introduction plus importante dans la couche et une amélioration plus importante dans sa morphologie.

III.3. Propriétés optiques :

III.3.1. Propriétés optiques pour les couches minces SnO₂ non dopé et SnO₂ dopé de Cu₂O (ou CuO):

III.3.1.a. La transmittance :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et le degré de transparence d'une couche mince.

La figure III.21 présente les spectres de transmission optique de couche SnO₂ dopé Cu₂O (ou CuO). A partir de cette figure on remarque que la couche SnO₂ non dopé présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 75% .On note aussi que la couche SnO₂ dopé Cu₂O (ou CuO) présente la plus grande transparence dans le visible au environ de 83%.

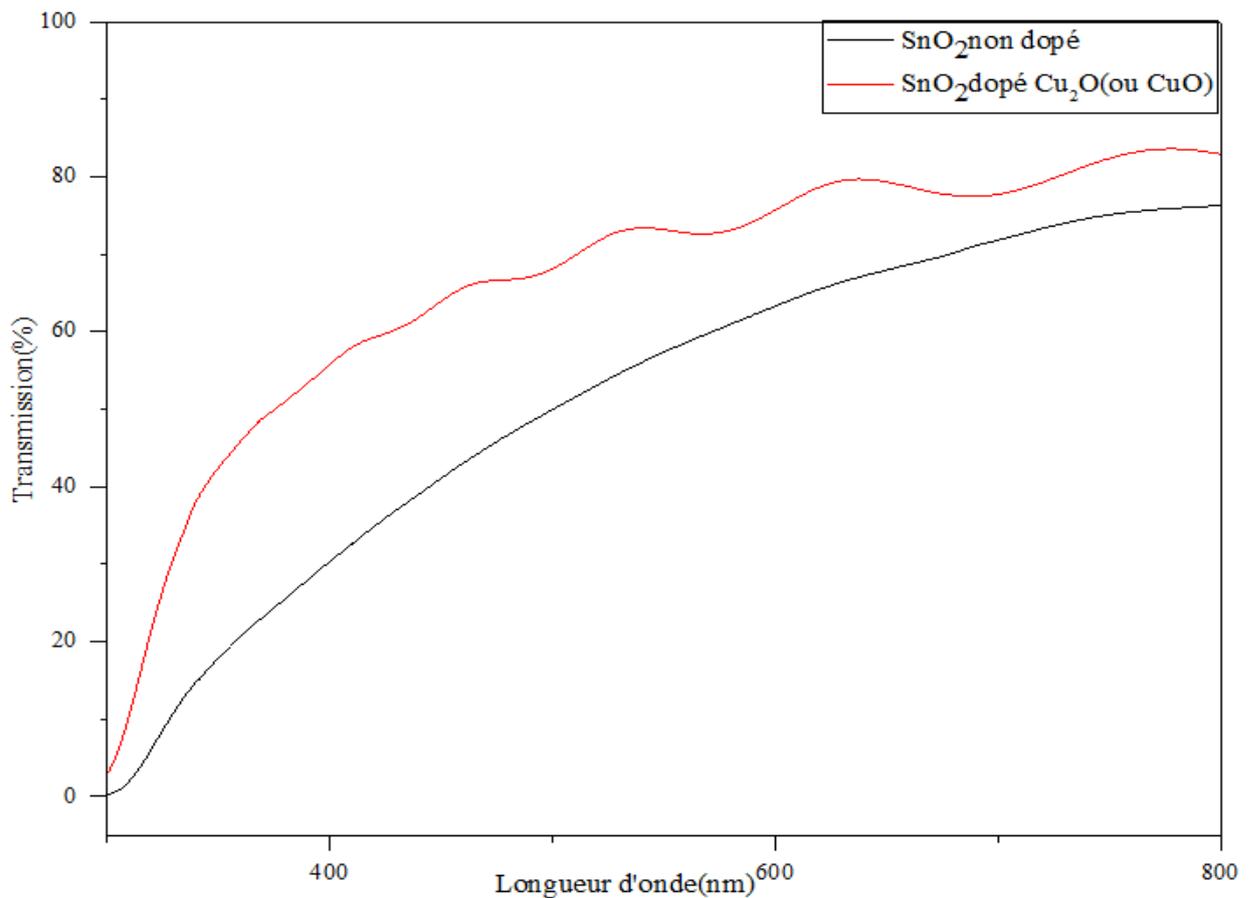


Figure III.21 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO₂ non dopé et SnO₂dopé Cu₂O (ou CuO).

III.3.1.b. Gap optique :

La largeur de la bande interdite des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat verre et SnO₂ déposées sur substrat dopé Cu₂O (ou CuO) préparées par électrodéposition est déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure III.22).

Sur la figure III.22 présent les propriétés optiques de films minces de SnO₂ dopé de Cu₂O (ou CuO). La figure III.22 représente la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopé de Cu₂O (ou CuO) [4]. L'insert montre la variation du gap optique des films SnO₂ dopés par le dopage (CuSO₄, 5H₂O). Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance au augmenter le gap optique. Cette augmentation du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO₂ [8].

L'augmentation du gap optique après dopage de 3,84 eV (non dopé SnO₂) à 3,95 eV (SnO₂ dopé Cu₂O) peut être provenu des transitions actives impliquant des niveaux qui se traduisent par la réduction de la bande de conduction E_C et la bande de valence E_V et provoque le mouvement de haut vers le bas de la C_E et E_V , donc le dopage Cu₂O (ou CuO) provoque un élargissement de la bande interdite. Les mêmes phénomènes sont effectués par Talaal et al. Ils ont observé un décalage vers le bleu des bords d'absorption de 3,33 eV à 4,13 eV [9].

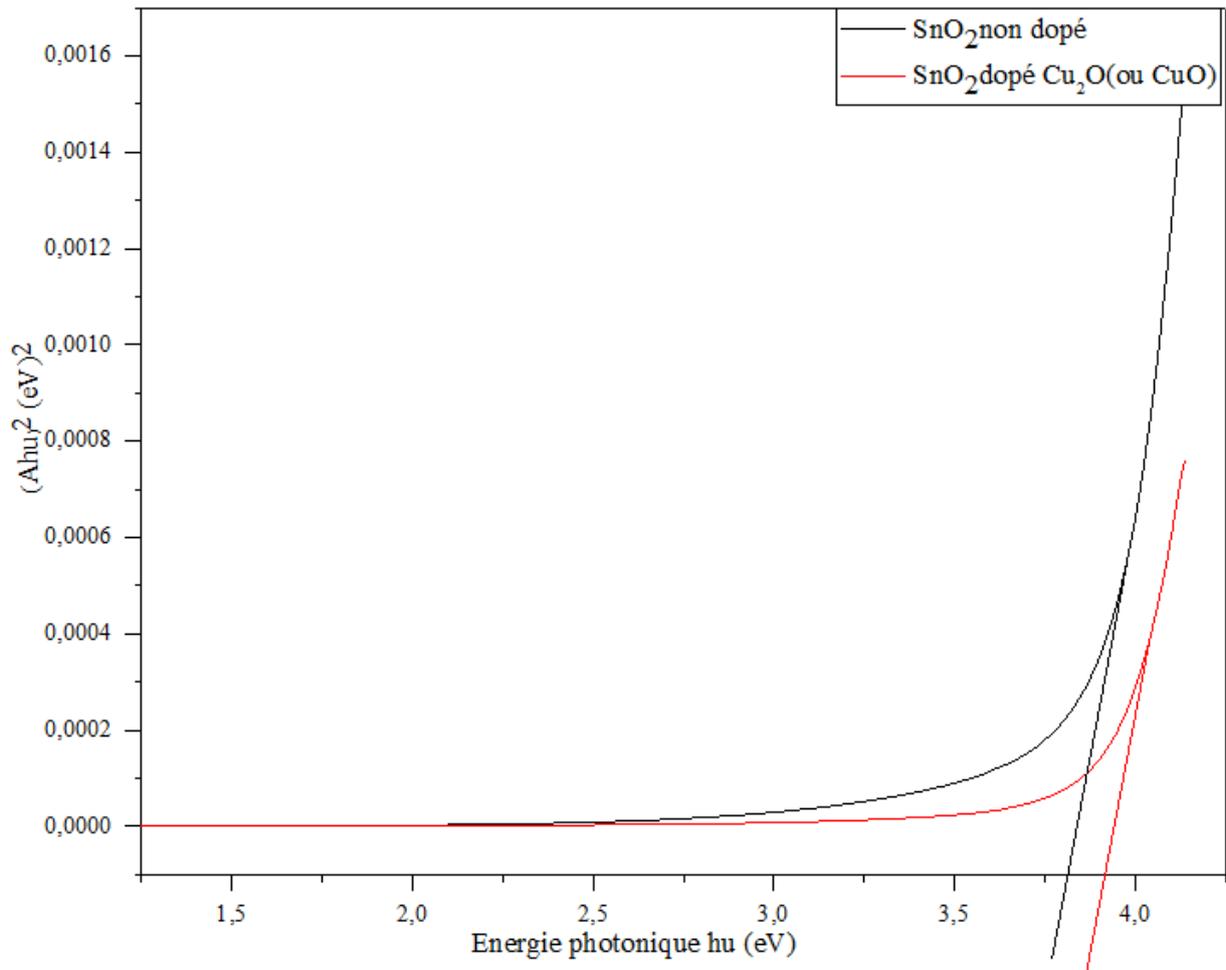


Figure III.22 : Largeur de la bande interdite optique des couche minces SnO₂ non dopé et dopé Cu₂O (ou CuO).

III.3.2. Propriétés optiques pour les couches minces SnO₂ non dopé et SnO₂ dopé de ZnO:

III.3.2.a. La transmittance :

La figure III.23 présente les spectres de transmission optique de couche SnO₂ dopé ZnO. A partir de cette figure on remarque que la couche SnO₂ non dopé présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 75% .On note aussi que la couche SnO₂ dopé ZnO présente une peu plus grosse de transparence dans le visible au environ de 76,91%.

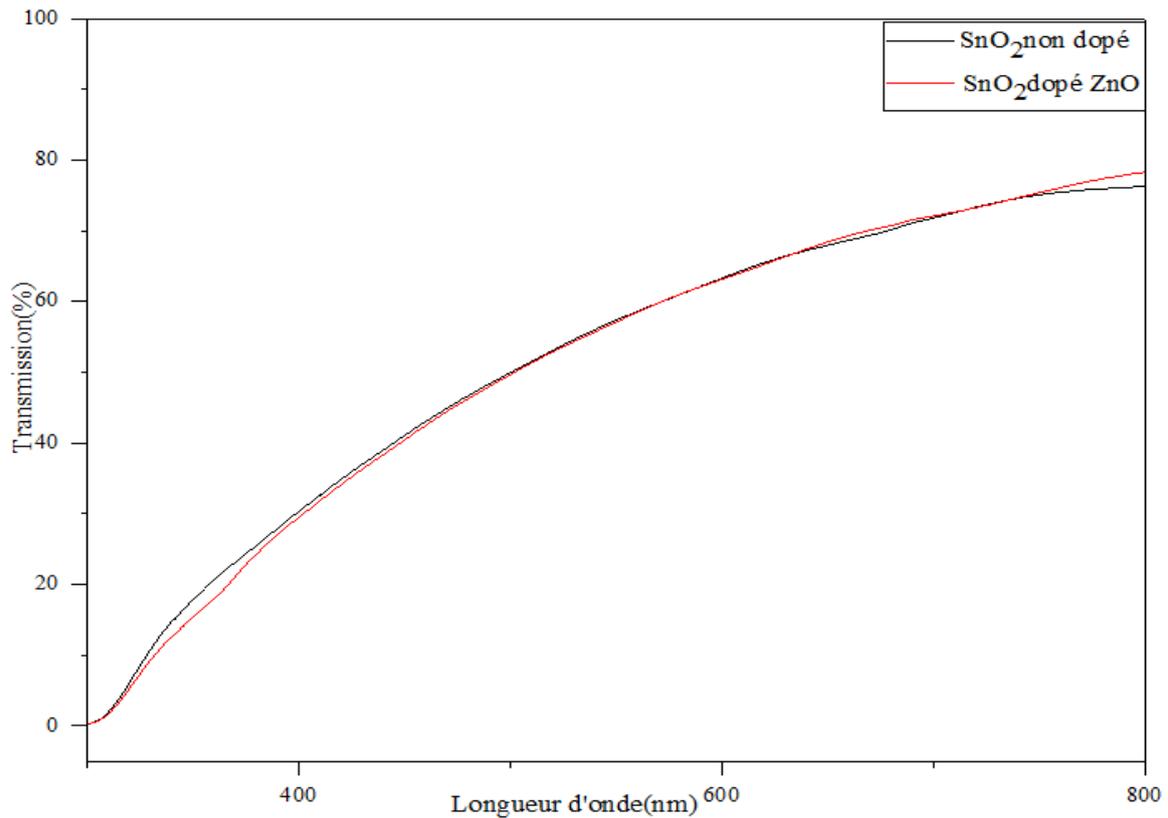


Figure III.23 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO₂ non dopé et SnO₂dopé ZnO.

III.3.2.b. Gap optique :

La largeur de la bande interdite des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat verre et SnO₂ déposées sur substrat dopé ZnO préparées par électrodéposition est déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure III.24).

Sur la figure III.24 nous avons rapporté du gap optique des films SnO₂ dopé par le dopant (ZnO). Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap. Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans le film SnO₂ [10]

La diminution du gap optique des films SnO₂ dopé avec ZnO bien qu'elle soit minime peut être expliquée par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons [11]. Les électrons transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction.

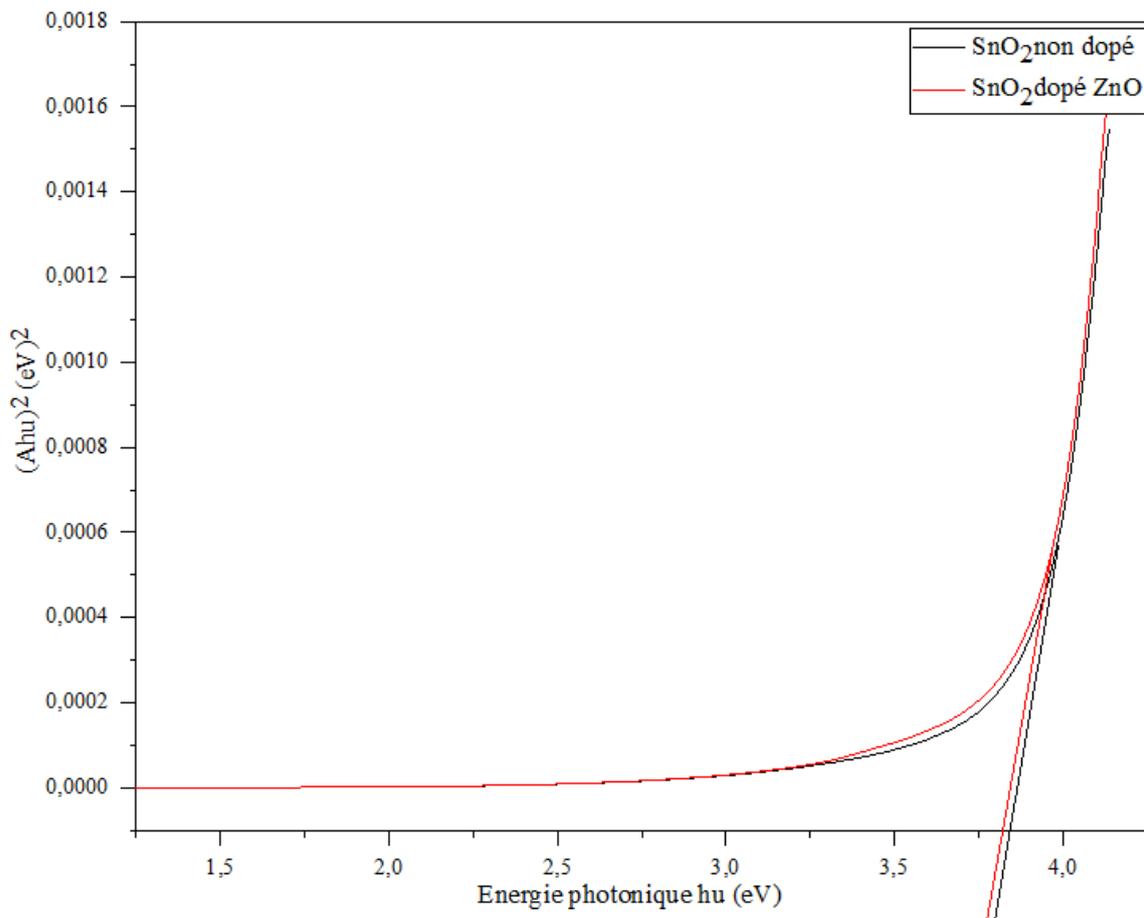


Figure III.24 : Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO₂ non dopé et dopé ZnO.

III.3.3. Propriétés optiques pour les couches minces SnO₂ non dopé et SnO₂ dopé d'Al₂O₃:

III.3.3.a. La transmittance :

La figure III.25 présente les spectres de transmission optique de couche SnO₂ dopé Al₂O₃. A partir de cette figure on remarque que la couche SnO₂ non dopé présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 75% .On note aussi que la couche SnO₂ dopé Al₂O₃ présente la plus grande transparence dans le visible au environ de 86,77% ,une augmentation très significative ainsi qu'une amélioration très claire dans la forme du spectre qui peut être expliquée par une amélioration de l'état de surface donc une couche bien homogène et cohérente par rapport au SnO₂ pur.

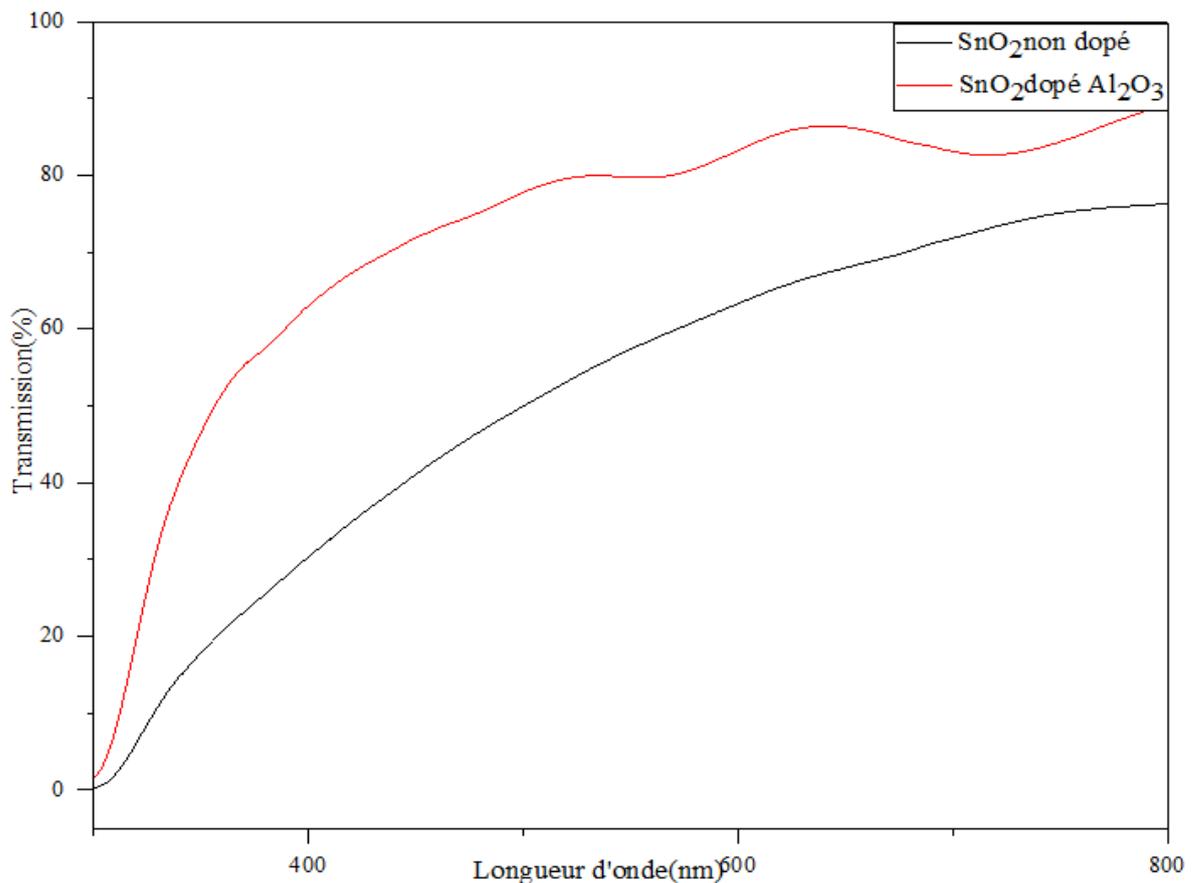


Figure III.25 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO₂ non dopé et SnO₂dopé Al₂O₃.

III.3.3.b. Gap optique :

La largeur de la bande interdite des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat verre et SnO₂ déposées sur substrat dopé Al₂O₃ préparées par électrodéposition est déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure III.26).

La figure III.26 ci-dessous présente les propriétés optiques de films minces de SnO₂ dopé d'Al₂O₃. La figure III.26 représente la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopé d'Al₂O₃ [4]. L'insert montre la variation du gap optique des films SnO₂ dopés par le dopage (Al₂SO₄, 18 H₂O). Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à augmenter le gap optique. Cette augmentation du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO₂ [8].

L'augmentation du gap optique après dopage de 3,84 eV (non dopé SnO₂) à 3,94 eV (SnO₂ dopé Al₂O₃) peut être provenu des transitions actives impliquant des niveaux qui se traduisent par la réduction de la bande de conduction E_C et la bande de valence E_V et provoque le mouvement de haut vers le bas de la C_E et E_V, donc le dopage Al₂O₃ provoque un élargissement de la bande interdite. Les mêmes phénomènes sont effectués par Talaal et al. Ils ont observé un décalage vers le bleu des bords d'absorption de 3,33 eV à 4,13 eV [9].

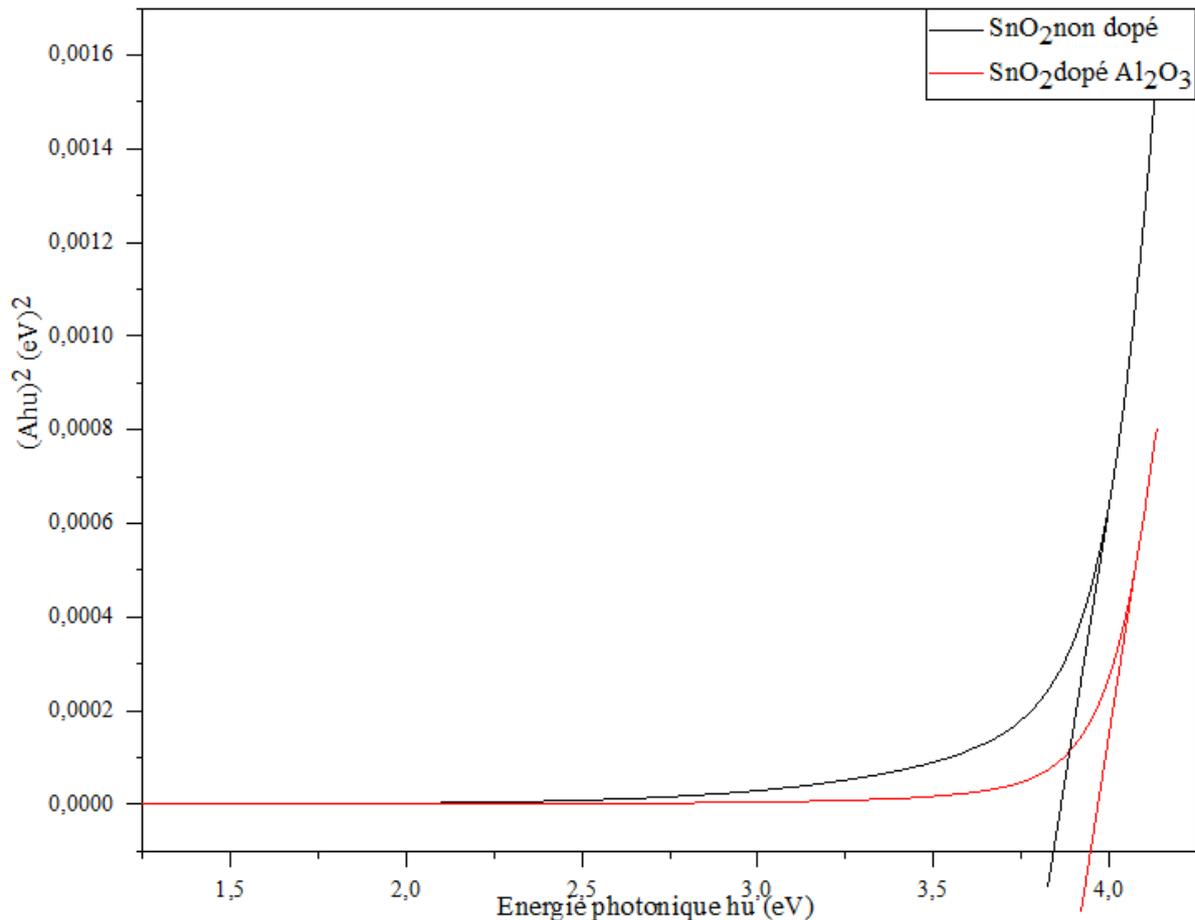


Figure III.26 : Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO₂ non dopé et dopé Al₂O₃.

III.3.4. Propriétés optiques pour les couches minces SnO₂ non dopé et SnO₂ dopé SrO₂ (ou SrO) :

III.3.4.a. La transmittance :

La figure III.27 présente les spectres de transmission optique de couche SnO₂ dopé SrO (ou SrO₂). A partir de cette figure on remarque que le couche SnO₂ non dopé présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 75% .On note aussi que la couche

SnO₂ dopé SrO (ou SrO₂) présente diminution faible de transparence dans le visible au environ de 67,98%. Les deux courbes présentent la même allure donc aucun changement n'est observé.

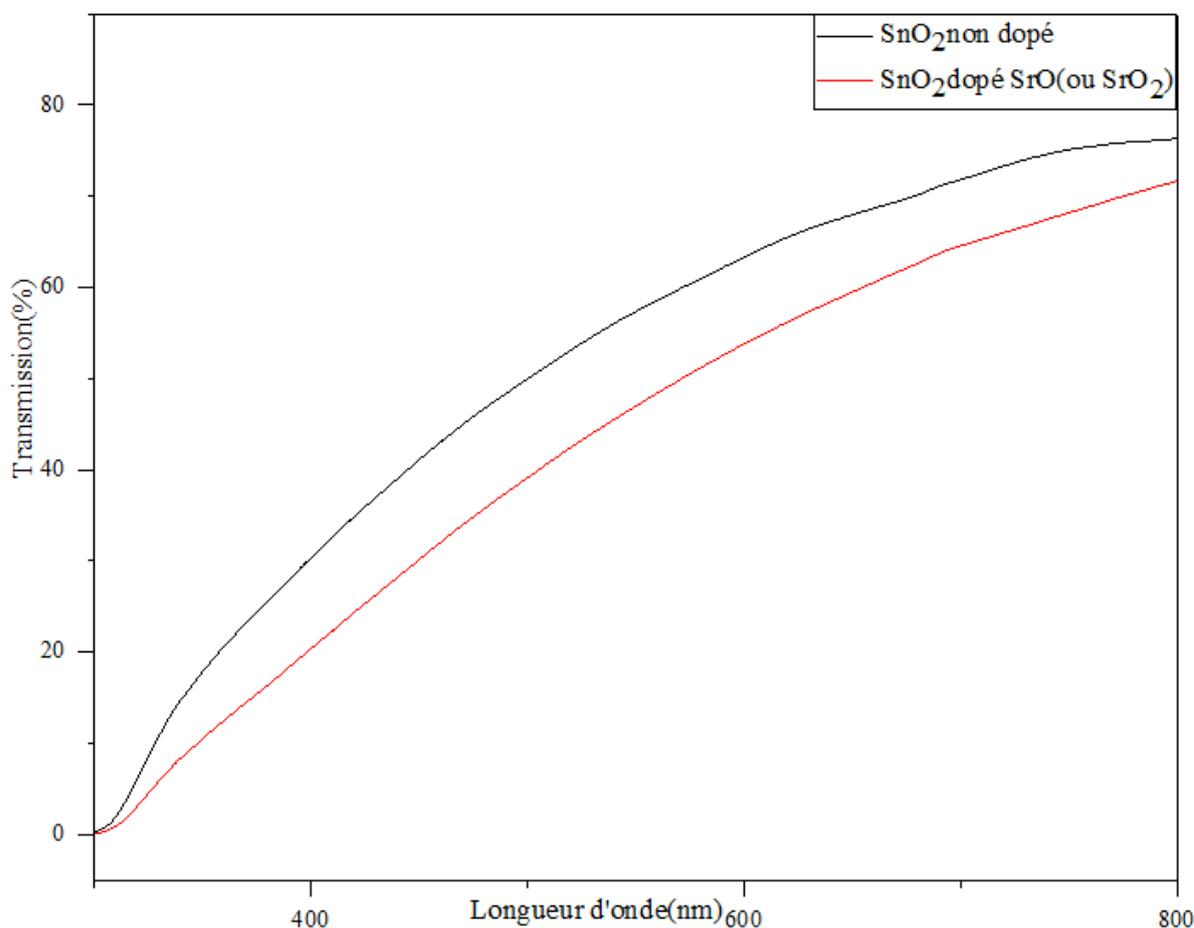


Figure III.27 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de SnO₂ non dopé et SnO₂dopé SrO (ou SrO₂).

III.3.4.b. Gap optique :

La largeur de la bande interdite des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat verre et SnO₂ déposées sur substrat dopé SrO (ou SrO₂) préparées par électrodéposition est déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en se basant sur la variation du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (figure III.28).

Sur la figure III.28 nous avons rapporté du gap optique du film SnO₂ dopé par le dopant (SrCl₂, 6H₂O). Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap . Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans le film SnO₂ [10].

La diminution du gap optique des films SnO₂ dopé avec SrO (ou SrO₂) peut être expliquée par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons [11]. Les électrons transitent de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande de conduction.

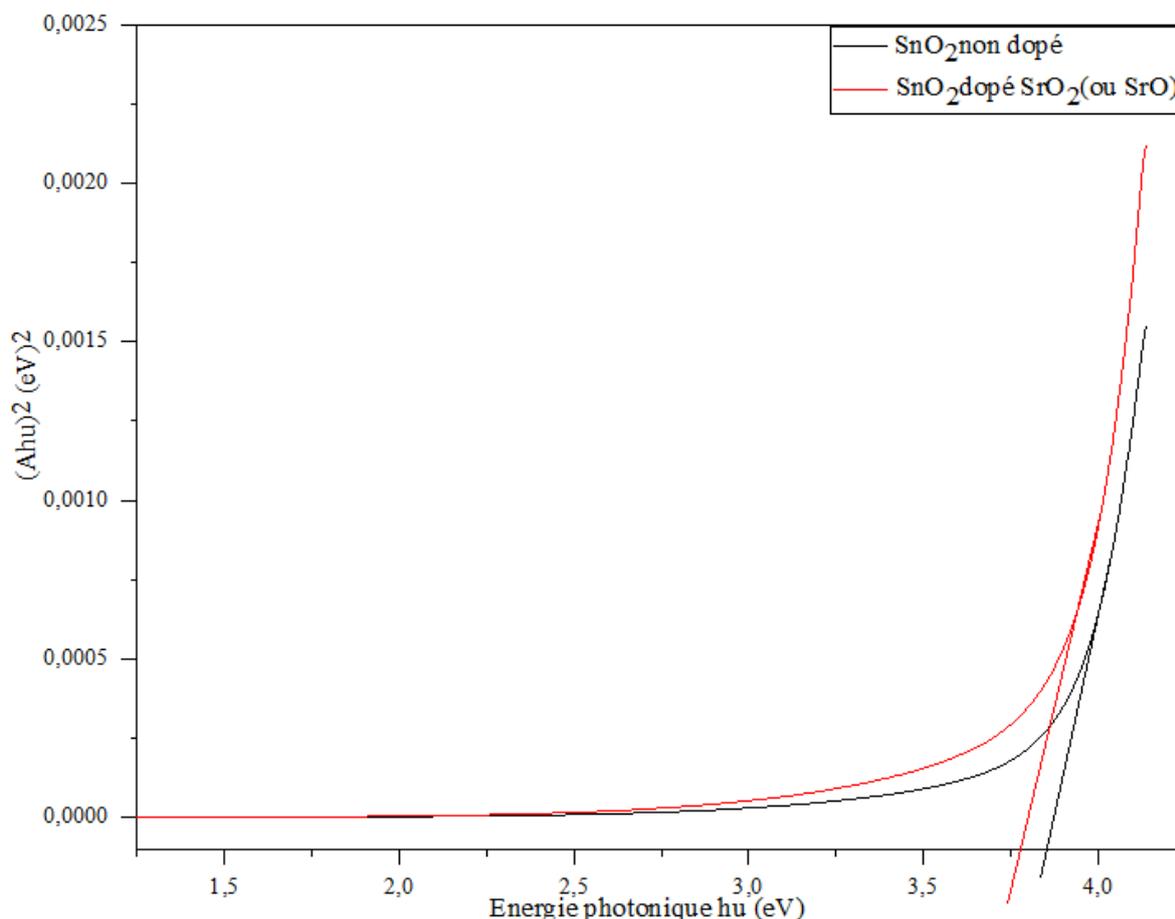


Figure III.28 : Largeur de la bande interdite optique des couches minces SnO₂ non dopé et dopé SrO (ou SrO₂).

III.4. Propriétés optiques pour les couches minces SnO₂ non dopé et SnO₂ dopé Cu₂O, ZnO, Al₂O₃ et SrO₂ :

III.4.1. La transmittance :

Pour récapituler la figure III.29 montre la transmittance de différentes couches revêtues d'oxyde en fonction de la longueur d'onde. On voit que la perméabilité dans la gamme 400 nm à 900 nm va de 83 à l'oxyde utilisé pour l'oxyde de cuivre à une valeur de 86,77 pour l'oxyde d'alumine et pour l'oxyde de zinc elle diminue à 76,91 et diminue encore jusqu'à la valeur 67,98 lors de l'utilisation d'oxyde de strontium. Il est à noter que toutes les couches Cu₂O(CuO), ZnO, Al₂O₃, SrO₂ (SrO) sont transparentes avec une transmittance dans le domaine visible (400 nm -

900 nm); ce résultat est très important car notre objectif est de préparer des couches conductrices transparentes par rapport à des longueurs d'onde d'environ 400 nm. La transmittance est très faible en raison de l'absorption entre les bandes et de la moindre transmittance obtenue. Lorsque nous utilisons de l'oxyde de strontium, et à partir de là, nous concluons que l'oxyde qui a un rayon inférieur au rayon de l'oxyde utilisé dans la couche mince qui est l'oxyde d'étain réduit la perméabilité de la couche mince utilisée, ce qui est notre objectif pour augmenter l'absorption entre les bandes.

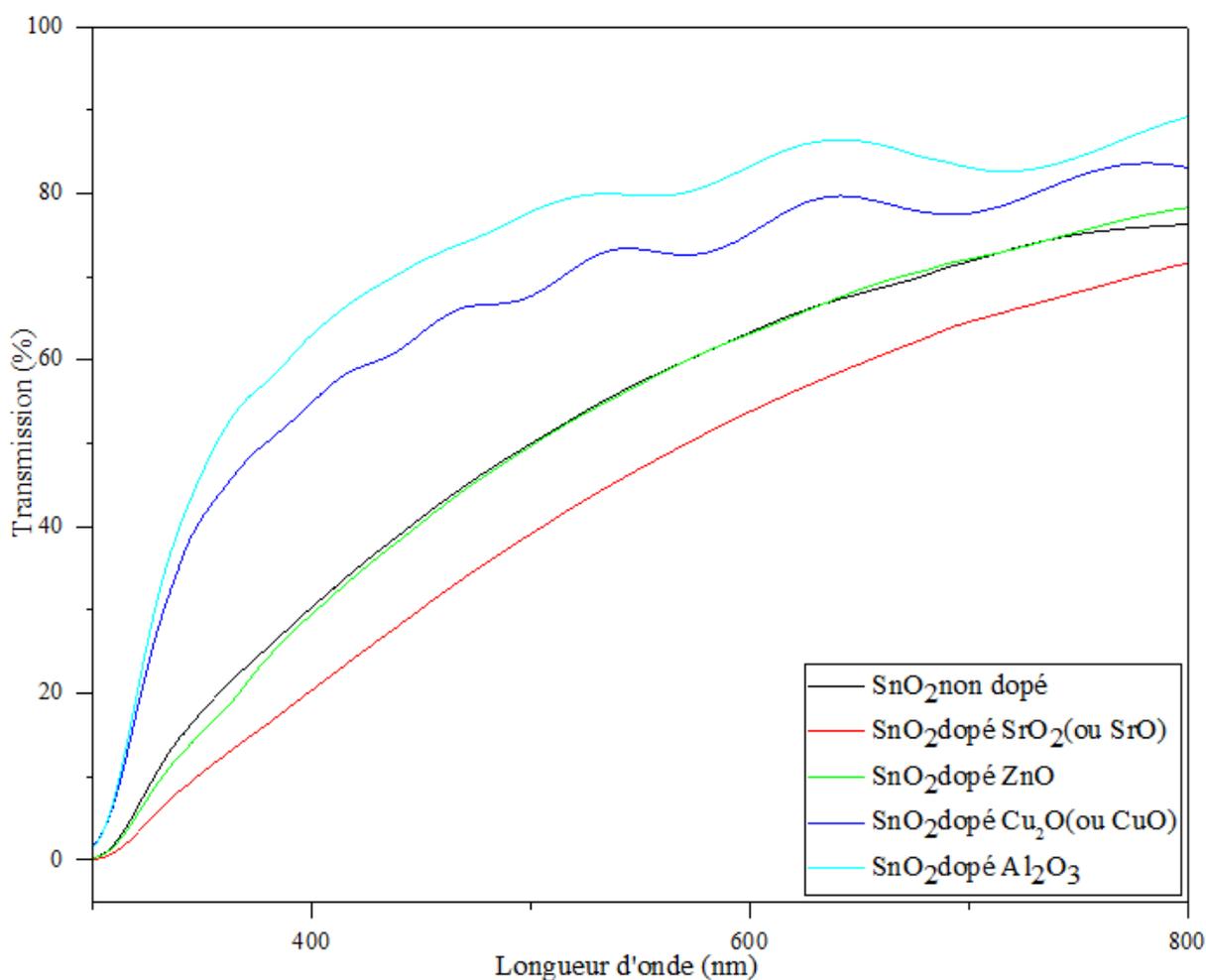


Figure III.29 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces SnO₂ non dopé et dopé de différents oxydes (Cu₂O, ZnO, Al₂O₃, SrO₂).

III.4.2. Gap optique :

À partir de cette figure III.30, nous pouvons voir une augmentation de gap optique lorsque l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'alumine ont été utilisés, car le gap optique a augmenté respectivement à 3,95 eV et 3,94 eV mais lors de l'utilisation d'oxyde de zinc et d'oxyde de strontium, le gap optique a été réduit à 3,82 eV et 3,77 eV respectivement.

La diminution du gap optique peut être expliquée par une réelle diminution de la largeur de la bande interdite mais peut se comprendre si des niveaux d'énergies du bas de la bande de conduction sont déjà peuplés d'électrons [11].

L'augmentation du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films SnO₂ [8].

L'augmentation du gap optique après dopage peut être provenu des transitions actives impliquant et la réduction de la bande de conduction E_C et la bande de valence E_V et provoque le mouvement de haut vers le bas de la E_C et E_V l'explication a été bien faite ci-dessus.

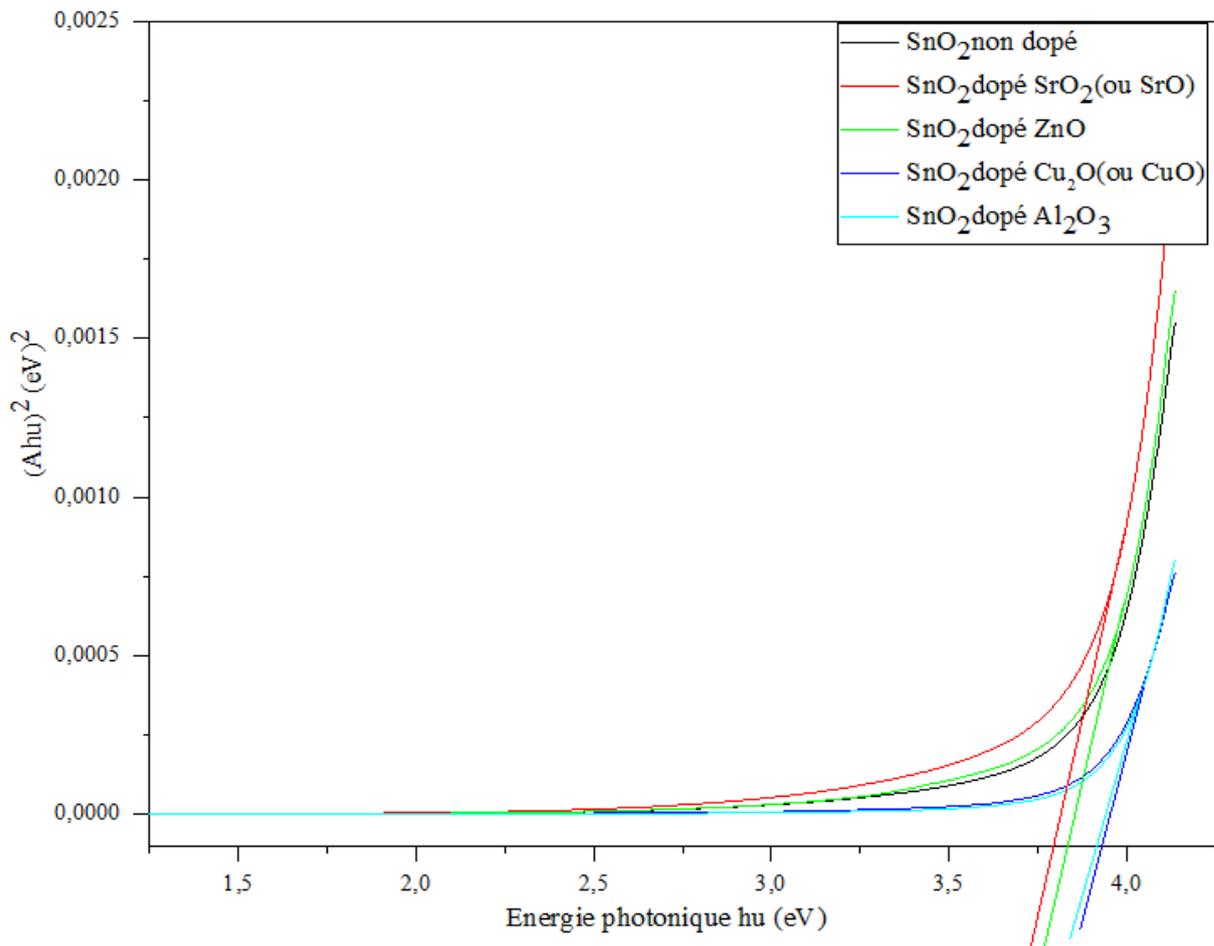


Figure III.30 : Largeur de la bande interdite optique pour les couches minces SnO₂ non dopé et dopé de différents oxydes (Cu₂O, ZnO, Al₂O₃, SrO₂).

III.5. Propriétés électriques :

III.5.1. Mesure de la résistivité et de la conductivité :

Les propriétés électriques de nos échantillons ont été mesurées par la technique des quatre pointes. Nous avons étudié la variation de la résistivité ainsi que la conductivité électrique des

couches minces de SnO₂ dopé avec Cu₂O(ou CuO), ZnO, Al₂O₃et SrO₂(ou SrO). Le tableau suivant résume nos résultats.

Tableau III.6 : Les paramètres électriques obtenus par la méthode 4 pointes.

	ρ (Ω .cm)	σ (Ω .cm) ⁻¹
SnO ₂	0,0018464517	541,579289618
SnO ₂ /Cu ₂ O(CuO)	0,0023648999	422,8508873818
SnO ₂ /ZnO	0,0015900001	628,9307780547
SnO ₂ /Al ₂ O ₃	0,0032853533	304,381267001
SnO ₂ /SrO ₂ (SrO)	0,0014444464	692,3067550309

L'influence du dopage sur la conductivité électrique des couches minces de SnO₂ dopées cuivre et couches minces de SnO₂ dopées Aluminium. On observe que la conductivité de échantillon contenant de l'oxyde de cuivre diminue et échantillon contenant d'oxyde d'aluminium. Comme on peut le voir, Cette diminution de la conductivité peut être interprétée par la diminution du nombre des porteurs de charges libres. En conséquence la résistivité augment et la conductivité diminue [12]. L'existence d'une différence de structure, ce qui obstruerait le flux d'électrons et augmenterait la résistivité et on peut aussi corrélérer cette variation de la résistivité avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par MEB, est traduit par la diminution de la taille des grains [13]. Il y en a donc plus de joints de grains qui sont un facteur limitant de μ (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport) et qui peut être responsable de l'augmentation de la résistivité, l'étude de **Sudip KumarSinha** a révélé le même résultat [14].De la même façon et avec un signe inverse varie la conductivité comme le montre la figure III.31 ci-dessous. Quant à l'influence de dopage sur la conductivité électrique des couches minces de SnO₂ dopées zinc et couches minces de SnO₂ dopées strontium. On observe que la conductivité d'échantillon contenant d'oxyde de zinc augmente et l'échantillon contenant d'oxyde de strontium augmente significativement et présente une valeur maximale. Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges libre provenant des ions Zn⁺² donneurs qui incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Sn⁺²[3]. Comme confirmé par l'augmentation de la cristallinité des nos couches. Car dans cette condition nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline.

Nous concluons par notre étude que l'élément oxyde dopé qui a un rayon supérieur au rayon de la couche mince qui est dans notre étude le SnO₂ est celui qui a de bonnes propriétés électriques et c'est l'oxyde de strontium par rapport aux autres dopants.

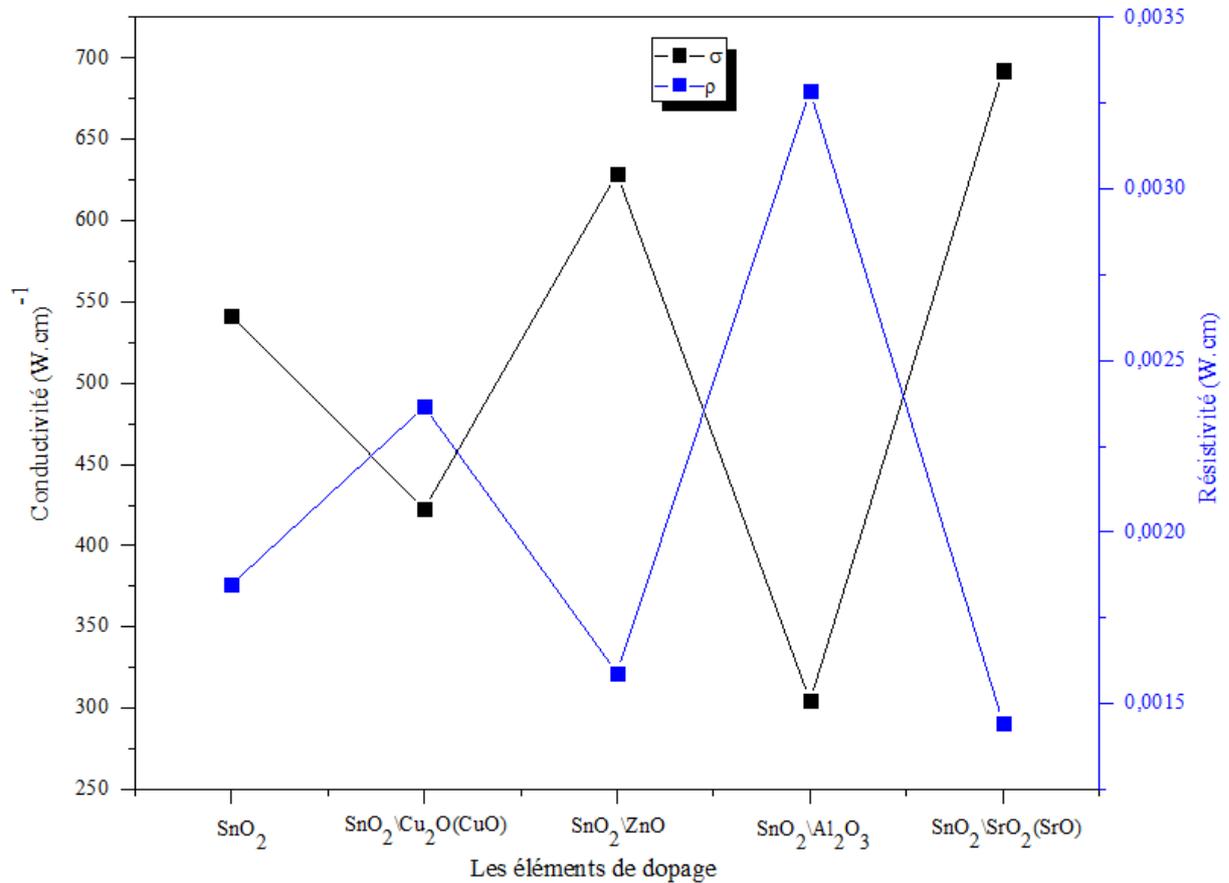


Figure III.31 : Variation de la conductivité et la résistivité en fonction du dopage par la technique des 4 points.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le choix du dopant comporte de nombreuses variables selon de nombreuses études et dans notre étude deux variables ont été choisies, à savoir le rayon atomique R et le gaps optiques E_g , où les propriétés des fines couches d'oxyde d'étain SnO_2 déposées sur le verre ont été étudiées par spray pyrolyse et dopés avec les oxydes suivants : ZnO , Al_2O_3 , Cu_2O , SrO par la technique d'électrodéposition. Ces oxydes ont des gaps optiques E_g et des rayons atomiques R différents. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et son efficacité.

Après avoir réalisé des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 dopés avec les oxydes suivants : ZnO , Al_2O_3 , Cu_2O , SrO , nous avons caractérisé nos films minces par différentes techniques pour comprendre et évaluer les propriétés structurales, optiques électriques sous les conditions de préparation.

Les résultats obtenus ont montré que :

- ❖ L'analyse par les rayons X des échantillons montre que nos films obtenus sont polycristallins, nous avons observé que l'orientation (200) reste préférentielle donc il n'y a pas d'effet des oxydes utilisés en dopage sur la direction de croissance des couches.
- ❖ La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer et elle varie de 35 nm pour les films SnO_2 , 34 nm pour les films SnO_2 dopés à Cu_2O , 42 nm pour les films SnO_2 dopés à ZnO , 24 nm pour les films SnO_2 dopés à Al_2O_3 et 45 nm pour les films SnO_2 dopés à SrO_2 .
- ❖ L'analyse cartographique a montré que tous les oxydes dopés sont bien présents et sont répartis d'une manière clairsemée et aléatoire sur la couche de SnO_2 , à travers la couche sur les joints de grains et des défauts.
- ❖ L'analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage montre que la structure des couches minces reste conservée et présente des pores, mais lorsque l'oxyde d'étain est dopé avec de l'oxyde de zinc ZnO , il s'améliore et devient plus cohésif et s'améliore significativement lors du dopage avec de l'oxyde de strontium SrO (SrO_2), mais lors de l'utilisation d'oxyde de cuivre Cu_2O (CuO) et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , il devient incohérent et plus poreux.

CONCLUSION GENERALE

- ❖ Les valeurs de transmittance pour les films d'oxyde d'étain dopés et non dopés étaient de 75% pour SnO₂ pur, une amélioration de la transmittance a été détecté pour les couches SnO₂ dopé au CuO₂ (83%) et pour les couches SnO₂ dopé au Al₂O₃(86%) et diminution pour les couches SnO₂ dopé au ZnO (76%) et pour les couches SnO₂ dopé au SrO₂ (67%).
- ❖ La bande interdite varie avec les oxydes dopants, les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Elles sont trouvées une augmentation de E_g pour les couches SnO₂ dopé au CuO₂ (3.97 eV) et les couches SnO₂ dopé au Al₂O₃ (3.95 eV) et une diminution pour les couches SnO₂ dopé au ZnO (3.82eV), et les couches SnO₂ dopé au SrO₂ (3.77eV).
- ❖ Les mesures électriques ont montré une augmentation maximale correspondant à la couche mince dopée avec l'oxyde de strontium, estimées à 692,30 (Ωcm)⁻¹ ce qui est comparable à celle des semi-conducteurs à large gap direct. La variation de conductivité avec les conditions d'élaboration a été expliquée en termes de défauts ponctuels.

On peut en conclure que pour l'obtention des propriétés optimales de nos couches, le choix judicieux du dopant se reposera dans un grand rayon atomique R et un gap optique E_g élevé par rapport aux couches minces déposées SnO₂ pur sur le verre dans notre étude. Ces conditions sont incarnées dans l'oxyde de strontium, ce qui a conduit à améliorer considérablement l'aspect morphologique des couches mince SnO₂ et les propriétés électriques et optiques (la cristallinité, la transmittance, et la conductivité...).

Références

Références de chapitre I

- [1] S.M. Belgacem, Etude Des Propriétés Photo-Electrochimiques d'oxyde de Zinc Electro-Synthétises, mémoire de master, université Mohamed Boudiaf-Oran, (2012).
- [2] M. Beaudhuin, Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque Thèse pour obtenir le grade de docteur en science, l'institut polytechnique de Grenoble, (2009).
- [3] S. Berson, Synthèse, caractérisation et nano structuration de dérivés du poly thiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques, Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université Joseph Fourier – Grenoble, (2007)
- [4] N. Oleksiy, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de –Lyon, (2005).
- [5] A.Touhami, Elaboration des couches minces de ZnO par voie électrochimiques sur des substrats verre-SnO₂, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [6] B. Liu, H. Chu Zeng, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 16744.
- [7] S.Y. Lee, E. S. Shim, H. S. Kang, S. S. Pang, J. S. Kang, Thin Sol. Films 473 (2005) 31.
- [8] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Thin Solid Films 480-481 (2005) 99.
- [9] E. Cetinorgu, S. Goldsmith, R. L. Boxman, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7266.
- [10] D. Lincot, Thin Solid Films 487 (2005) 40.
- [11] P. Nunes, E. Fortuna to, R. Martins, Thin Solid Films 383 (2001) 277.
- [12] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy Clement, Thin Sol Film.515 (2007)85538557.
- [13] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Levy Clement, B. O'Regan, V. Muñoz-Sanjosé, Thin Solid Films 483 (2005) 372.
- [14] A. A. Yadav, E. U. Masumdar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, C.H.Bhosale, Physica B404 (2009) 1874–1877.
- [15] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249, p. 183–196, (2005).
- [16] A. Belarbi, Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, (2018).
- [17] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine, (2010).
- [18] L. Mechi, Microdispositifs en couches minces d'oxydes supraconducteurs (YBa₂ Cu₃O_{7-x}) et manganites (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃), Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Caen, (2007).
- [19] A. Kirdous, A. Bouchekhchoukh, Élaboration Et Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Cuivre : Application Electro catalytique Sur L'acide Ascorbique, Mémoire de master, Université A. Mira – Bejaïa, (2012).

Références de chapitre I

- [20] A. Khan, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006)
- [21] A. Mahroug, Etude des couches minces d'oxyde de zinc dopé Aluminium et Cobalt élaboré par la technique sol-gel spin coating. Application à la photodétection et au photocourant. Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [22] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publishers, New York, (1998).
- [23] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Vacuum, 81(2007)708
- [24] C. Balder, A ZnO nanowire array film with stable highly water-repellent properties, thèse de doctorates, University Pierre et Marie curie, (2007).
- [25] A. Belaoura, Etude De L'effet Du Dopage Par Sn Sur Les Propriétés Des Couches Minces De ZnO, Mémoire de master, Université de Larbi Tébessa-Tébessa, (2016).
- [26] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces dioxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique , Mémoire de magister , Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [27] K. Tawous. Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenus par Sol- gel et étude des conditions de leur cristallisation, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2007).
- [28] M. Melouki. Réalisations et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type, Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2012).
- [29] E. Cetinorgu, Characteristics of filtered vacuum arc deposited ZnO-SnO₂ thin films on room temperature substrates, Optics Communications 280 (2007) 114-119.
- [30] S. Belgacem et R. Bennaceur, Propriétés optiques des couches minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray .Revue Phys. App 1.25 (1990) 1245-1258.
- [31] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films, Applied Surface Science 256 (2010) 7204-7210.
- [32] M. F. Al-Kuhaili, Vacuum, Volume 82, Issue 6, 19 February 2008, Pages 623–629.
- [33] V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereira, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortuna to, Applied Surface Science Volume 254, Issue 13, 30 April (2008), Pages 3949–3954.
- [34] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Deshpande, S. Choudhury, J. B. Singh, N. Verma, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth Volume 289, Issue 2, 1 April (2006), Pages 670–675.
- [35] L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y. Tang, Y. Yu, Applied Catalysis A: General Volume 299, 17 January (2006), Pages 292–297.

Références de chapitre I

- [36] S. Ghosh, D. K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, *Vacuum* Volume 57, Issue 4, June (2000), Pages 377–385.
- [37] Y. Larbah, *Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS*, Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2011).
- [38] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, (1999) 165-172.
- [39] J. T. Chen, J. Wang, R. F. Zhou, D. Yan, J. J. Feng, F. Zhang, P. X. Yan, « The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process », *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- [40] M. M. Şovar, *Tri-Isopropoxyde aux oxydes D'aluminium Par Dépôt Chimique En Phase Vapeur : Procédé, Composition Et Propriétés Des Revêtements Obtenus*, Thèse de doctorat, Université Polytechnique De Bucarest, (2006).
- [41] N. Salles, *Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires Apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes*, Thèse de doctorat, Université De Bourgogne, (2014).
- [42] F. Messouaf, *Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel*, Mémoire de master, Université A. Mira-Bejaia, (2017).
- [43] L. Bergerot, *Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque*, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes-France, (2015).
- [44] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H. A. Çetinkara, H.S. Güder, H.M. Çakmak, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 2094–2098
- [45] C. Borderon, *Développement Et Etude Des Matériaux Ferroélectriques Accordables En Vue D'une Application Pour Les Antennes Intelligentes*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2008).
- [46] W. Hamd, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂*, Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, (2009).
- [47] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut, *Effect of oxygen partial pressure on the micro structural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn Targets*, *Vacuum* 83, 292 (2009).

Références de chapitre II

- [1] S. M. Belgacem, Etude Des Propriétés Photo-Electrochimiques d'oxyde de Zinc Electro-Synthétisés, Mémoire de magistère, Université Des Sciences Et De La Technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (2012).
- [2] A. El-Shaer, A. R. Abdelwahed, Hindawi Publishing Corporation ISRN Nanotechnology (2013)4 pages.
- [3] A. K. Yildirm, B. Altiokka, Journal of Materials Science and Engineering3-4(2015)107-112.
- [4] X. Chen, J. Liang, Z. Zhou, H. Duan, B. Li, Q. Yang, Materials Research Bulletin 45 (2010) 2006–2011.
- [5] A. Ahmed, M. N. Siddique, U. Alam, T. Ali, P. Tripathi, Applied Surface Science 463 (2019) 976–985.
- [6] S. Gürakar, T. Serine, Materials Science & Engineering 251 (2019) 114445.
- [7] F. Debchi, D. Mechri, L'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite nickel-cobalt, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [8] A. Kirdour, A. Bouchekhchoukh, Elaboration et caractérisation des couches minces d oxyde de cuivre : application electrocatalytique sur l aide axorbique, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaïa,(2012).
- [9] Y. Larbal, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, (2011).
- [10] A. Touhami, Elaboration des couches minces de ZnO par voie électrochimiques sur des substrats verre-SnO₂, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra,(2019).
- [11] A. Derbali, Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure de Zinc (ZnS) en vue d'application photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [12] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d oxydes transparents conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine,(2010).
- [13] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO Elaborées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [14] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (1995).
- [15] A. Belaoura, Etude de l effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO, Mémoire de master, Université Labri Tébessi-Tébessa, (2016).

Références de chapitre III

- [1] Y. Zhang, C. Wu, Y. Zheng, and T. Guo, *Journal of Semiconductors*, 33 (2012) 1-6.
- [2] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, et al. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1805-1809.
- [3] S. Benramache, B. Benhoua, F. Chabane, *Journal of Semiconductors* 33 (2012) 093001-1.
- [4] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [5] V. Georgieva, A. Tanusevskil and M. Georgieva, "Low Cost Solar Based on Oxide" pp. 55-56.
- [6] A. I. Martinez, D. R. Acosta, *thin Solid Films* 483 (2005) 107.
- [7] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, Structural and optical properties of ZnO-SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 283–288(2014).
- [8] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267-7270.
- [9] T. M. Hammad, J. K. Salem, R. G. Hrriso, *Applied Nanoscience* 2 (2012), <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-012-0077-9>.
- [10] A. Jain, P. Sagar, R M. Mehara, Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films, *State Electronics*, 2006, 50 (2):1420.
- [11] D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, et al. *Applied Surface* 158 (2000) 43-48.
- [12] B. Said, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopés cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [13] A. Touhami, Elaboration des couches minces de ZnO par voie électrochimiques sur des substrats verre-SnO₂, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [14] K. SudipSinha, tunable structural, optical and electrical properties of annealed ZnO-SnO₂ composite thin films deposited by pulsed laser deposition, *Adv. Mater. Lett.* 7(4), (2016) 319-324.

يتناول هذا العمل في اختيار نوع التطعيم لتحسين الخصائص البنيوية و الكهروضوئية لشرائح الرقيقة SnO_2 و التي تمثل المسند المستخدم في عملنا. من اجل هذا العمل , اخترنا أربعة أكاسيد ذات قطر ذري مختلف R و فجوات بصرية مختلفة E_g مقارنة ب SnO_2 , وهي : SrO , Al_2O_3 , ZnO , Cu_2O . تم استخدام العديد من تقنيات التوصيف مثل : حيود الأشعة السينية (DRX) لتحديد بنية الأفلام, و المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة مورفولوجية السطح و مطيافية (EDS) لدراسة التركيبية الكيميائية و مطيافية الأشعة فوق بنفسجية-مرئية لدراسة الخصائص البصرية و طريقة أربع نقاط لدراسة الخواص الكهربائية. لقد وجد لن المظهر المورفولوجي للشرائح يتحسن مع عدم وجود عيوب و مسام وهذا عند إضافة كل من أكسيد الزنك و أكسيد السترونتيوم في التطعيم و تتراوح نفاذية الأغشية بين 67% إلى 86% في النطاق المرئي و طاقة الفجوات البصرية من 3.77 eV إلى 3.95 eV, كما تظهر الخواص الكهربائية أن الناقلية تزداد مع إضافة SrO و ZnO . أفضل نتيجة تم الحصول عليها كانت في حالة التطعيم بالسترونتيوم الذي يتميز بأكبر قطر ذري و كذلك أعلى فجوة ضوئية في دراستنا.

الكلمات المفتاحية : ثاني أكسيد القصدير, أكسيد النحاس, أكسيد الزنك, أكسيد الألومنيوم, أكسيد السترونتيوم, الشرائح الرقيقة, التطعيم.

Résumé

Ce travail investit dans le choix du dopage pour l'amélioration des propriétés structurales et opto-électriques des couches minces de SnO_2 , substrat utilisé dans notre travail. Pour cela, nous avons opté pour quatre oxydes avec différents rayons atomiques R et différents gaps optiques E_g par rapport à SnO_2 à savoir: Cu_2O , ZnO , Al_2O_3 , SrO . Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées telles que: la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure du film, la microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie de la surface et la spectroscopie (EDS) pour étudier la composition chimique, la spectroscopie UV-visible pour étudier les propriétés optiques et la méthode en quatre points pour étudier les propriétés électriques. Il a été trouvé que l'aspect morphologique des couches s'est amélioré avec l'absence des défauts et des pores, Lorsque nous utilisons à la fois de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de strontium dans le dopage, la transmittance des films varie entre 67% et 86% dans le domaine visible et le gap optiques de 3.77 eV à 3.95 eV, les propriétés électriques montrent que la conductivité augmente avec l'ajout de SrO et de ZnO . Le meilleur résultat est obtenu pour le strontium qui représente le plus grand rayon atomique ainsi qu'un gap optique le plus élevé dans notre étude.

Mots clés: dioxyde d'étain, oxyde de cuivre, oxyde de zinc, oxyde d'alumine, oxyde de strontium, couches minces, dopage.

Abstract

This work invests in the choice of doping for improving the structural and optoelectric properties of thin films of SnO_2 , the substrate used in our work. For this, we opted for four oxides with different atomic diameter R and different optical gaps E_g compared to SnO_2 , namely : Cu_2O , ZnO , Al_2O_3 , SrO . Several characterization techniques have been used such as: X-ray diffraction (XRD) to determine the structure of the film, scanning electron microscopy to study the morphology of the surface and spectroscopy (EDS) to study the chemical composition, UV-visible spectroscopy to study optical properties and the four-point method to study electrical properties. It was found that the morphological appearance of the layers improved with the absence of defects and pores, When we use both zinc oxide and strontium oxide in the doping, the transmittance films varies between 67% and 86% in the visible range and the optical gaps from 3.77 eV to 3.95 eV, the electrical properties show that the conductivity increases with the addition of SrO and ZnO . The best result is obtained for strontium, which represents the largest atomic radius as well as the highest optical gap in our study.

Key words: tin dioxide, copper oxide, zinc oxide, alumina oxide, strontium oxide, thin films, doping.