

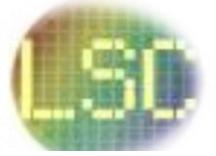
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار-عنابة



Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire des Semi Conducteurs (LSC)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Matériaux et composants

Thème

**Synthèse et caractérisation des couches minces du
SnO₂: (F, Co) destinées à des applications
photovoltaïques.**

Par: M^{elle} HOUAIDJI Naoual

Devant le jury :

Président :	DOGHMANE Abdelaziz	Professeur	Université UBM- Annaba
Directeur de thèse:	CHOUIAL Baghdadi	Professeur	Université UBM-Annaba
Examineur:	HADJOUJJA Bouzid	Professeur	Université UBM- Annaba
	GHERS Mokhtar	Professeur	Université UBM- Annaba
	KHIARI Saïdi	Professeur	Université d'El Taref

Année universitaire: 2019/2020

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.

Ce travail à été réalisé au sein du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba dirigé par le professeur **DOGHMANE Abdelaziz**.

Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur le professeur **CHOUIAL Baghdadi** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance et l'appréciation des résultats, je le remercie aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme, et la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Je suis également très reconnaissant à Madame le Professeur **TURKI KAMOUN Najoua** Directrice de l'Equipe de recherche: Synthèse de Nanomatériaux et de Couches Minces de Semi-conducteurs pour des Applications Optoélectroniques et le Docteur **AJILI Mejda**, de Laboratoire de Physique de la MatièreC (LPMC) de l'université Tunis El-Manar, pour son précieux aide pour l'élaboration et la réalisation des caractérisations de nos couches minces préparés pendant les séjours de mon stage.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **DOGHMANE Abdelaziz** directeur du laboratoire des semi conducteur de département de physique, faculté des sciences a l'université Badji Mokhtar d'Annaba pour l'intérêt qu'il a porté a mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance et Madame le Professeur **HADJOUR Zahia** de l'Université de Badji Mokhtar d'Annaba.

Je remercie très chaleureusement monsieur le professeur **CHIBANI Allaoua**, chef de département de physique, et aussi chef d'équipe de la conversation photovoltaïque qui m'appartient, pour ses conseils important et judicieux.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **HADJOURDJA Bouzid**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury, et surtout pour ses discussions de qualité, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements aussi à Monsieur le Professeur **GHERS Mokhtar** professeur de l'université d'Annaba qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur le Professeur **KHIARI Saidi**, de l'Université d'El Taref, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes profonds remerciements à tous les chercheurs de notre laboratoire (LSC) et ceux du laboratoire (LPMC), qui ont su faire régner une ambiance agréable et un bon esprit de coopération amicale.

Un grand merci à le docteur **KAMLI Kenza**, **HADEF Zakaria**, **NEFIS Mouloud** et la doctorante **KHADRAOUI Asma** et **BENKHEDEM Hanene** pour les encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement tous ce qui a contribué à mon éducation, mon enseignement et mon instruction tout au long de mes années scolaires.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

**** Dédicaces ****

Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour sa bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à lui je suis devenue celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire « الحمد و الشكر لله » merci ALLAH.

*Et parce que c'est lui qui nous a dit : « و أن اشكر لي و لوالديك » je tiens à dire merci à l'ange qui à veillé sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontrer triomphe après défaite, à **ma mère** je dédie cette thèse et je lui dis que si je suis arrivée là c'est grâce à vous, alors veuillez m'accorder le plaisir d'accepter ceci. Et à celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin, à mon cher **papa** je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tout vous êtes le meilleur.*

A mes chers frères: Kamel, Chawki & Mouhamed

A mes belles sœurs: Souraya, Fella, Souhayla, Assya et Sarra pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A mes anges et nièces: Zinou, salah, Midou, Oussama, Radja, Islem, Isra, Adem, Ghofrane & Hiba.

A toutes mes grandes Familles HOUAIDJI & DRID.

A toutes mes amis (e), surtout mes meilleures et très chère amis (e) KENZA, Asma & Zakaria, aussi à Hanene, Adel & Mouloud je leurs dédie cette thèse.

A toutes mes enseignants du primaires à l'université .

Et à toute ma promotion de physique.

A tous ceux qui m'ont aidé et m'ont encouragé de prés ou de loin durant mes années d'études.

NAOUAL HOUAIDJI

Abstract

The aim of this work is the production of thin films SnO₂: (F, Co) with appropriate optoelectronic properties which are required for application as ohmic contacts in photovoltaic application. Transparent conducting Cobalt-fluorine co-doped tin oxide (SnO₂: (F, Co)) thin films have been deposited onto preheated glass substrates using the chemical spray pyrolysis method with various concentration of cobalt in the spray solution. The [Co²⁺]/[Sn⁴⁺] atomic concentration ratio (y) values were: 0, 1, 3 and 5 at. %. The structural, electrical, optical and photoluminescence properties of these films have been studied. It is found that the thin films are polycrystalline with a tetragonal crystal structure corresponding to SnO₂ phase having preferred orientation along the (200) plane. Transmission and reflection spectra reveal the presence of interference fringes indicating thickness uniformity and surface homogeneity of the deposited thin films. Photoluminescence behaviour of SnO₂: (F, Co) thin films were also studied. Electrical resistivity, volume carrier concentration, surface carrier concentration and Hall mobility were determined from Hall Effect measurements and the following results were obtained: n-type conductivity in all deposited films, low resistivity of $1.16 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, and high Hall mobility of $15.13 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained for Co concentration equals to 3 at. %. These obtained results show that the electrical properties of these thin films were greatly improved making them suitable as ohmic contacts in photovoltaic applications.

Keywords: SnO₂: (F, Co); thin films; Chemical spray pyrolysis; Optoelectronic properties; structural properties; Photoluminescence properties

Résumé

Le but de ce travail est la préparation de couches minces de SnO₂: (F, Co) avec des propriétés optoélectroniques appropriées pour les utiliser comme contact ohmique dans d'application photovoltaïques. Des couches minces transparentes conductrices d'oxyde d'étain co-dopées au cobalt (SnO₂: (F, Co)) ont été déposées sur des substrats en verre préchauffés en utilisant la méthode de spray pyrolyse chimique avec des concentrations du cobalt qui sont variables dans la solution de pulvérisation. Le rapport de la concentration atomique ($y = [Co^{2+}]/[Sn^{4+}]$) possède les valeurs suivantes : 0, 1, 3 et 5 at. %. Les propriétés structurales, optiques, photo lumineuses et électriques de ces couches mince ont été étudiées. On constate que les couches minces sont poly-cristallines avec une structure cristalline tétragonale correspondant à la phase SnO₂ ayant une orientation préférentielle selon le plan (200). Les spectres de transmission et de réflexion révèlent la présence des franges d'interférence indiquant l'uniformité de l'épaisseur et l'homogénéité des surfaces des couches minces déposées. Le comportement en photoluminescence de couches minces de SnO₂: (F, Co) a également été étudié. La résistivité électrique, la concentration des porteurs en volume, la concentration des porteurs en surface et la mobilité ont été déterminées à partir des mesures de l'Effet Hall et les résultats suivants ont été obtenus avec une conductivité de type- n dans toutes les couches déposées. Une résistivité minimale de $1,16 \times 10^{-2} \Omega.cm$ et une mobilité élevée de $15,13 \times 10^2 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ont été obtenues avec une concentration de Co égale à 3 at. %. Ces résultats montrent que les propriétés électriques de ces couches minces ont été considérablement améliorées, ce qui permet leurs utilisation comme contacts ohmiques dans des dispositifs photovoltaïques.

Mots-clés: SnO₂: (F, Co); Spray pyrolysis chimique; Couches minces; Propriétés optoélectroniques; photoluminescence.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير أغشية رقيقة من ثاني أكسيد القصدير المخدر بالفلور والكوبالت ذات خصائص إلكترونية-ضوئية مطلوبة لاستخدامها كجهة اتصال أوم في التطبيقات الكهروضوئية. تم ترسيب الأغشية الرقيقة أكسيد القصدير المخدر بالكوبالت والفلور على ركائز زجاجية مسخنة مسبقا باستخدام طريقة الانحلال الحراري الكيميائي للرش بتركيزات الكوبالت المتغيرة في محلول الرش

تمت دراسة الخواص الإنشائية والضوئية $[Co^{2+}] / [Sn^{4+}] = (Y)$. نسبة التركيز الدرري لها القيم التالية: 0% ، 1 ، 3 و 5 والكهربائية لهذه الطبقات الرقيقة. يمكن ملاحظة أن الطبقات الرقيقة متعددة الكريستالات لها بنية بلورية رباعية تتوافق مع مرحلة ثاني أكسيد القصدير ذات اتجاه تفضلي على طول المستوى (200). تكشف أطيف الإرسال والانعكاس عن وجود هامش التداخل الذي يشير إلى اتساق سماكة وتجانس أسطح الأغشية الرقيقة المودعة. تمت دراسة سلوك التلاؤ الضوئي للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد القصدير المخدر بالكوبالت والفلور المقاومة الكهربائية ، تركيز الناقل من حيث الحجم ، تركيز الناقل السطحي والتنقل باستعمال قياسات تأثير هول لتحديد تم الحصول على نوع ن في جميع الطبقات المقدمة و الحصول على الحد الأدنى للمقاومة والحركية العالية من اجل تركيز للكوبالت يساوي إلى 3% . تبين هذه النتائج أن الخواص الكهربائية لهذه الطبقات الرقيقة قد تحسنت بشكل كبير ، مما يسمح باستخدامها كأطراف اتصال أومية في الأجهزة الكهروضوئية

الكلمات المفتاحية: SnO_2 : (F, Co) ؛ رذاذ الانحلال الكيميائي. طبقات رقيقة. الخصائص الضوئية. لمعان ضوئي

Liste des figures

Figure	Titre	page
Chapitre I		
I.1	<i>Schéma de la nucléation des couches minces, (a): l'arrivée des atomes sur un substrat. (b): la morphologie du substrat.</i>	12
I.2	<i>Un schéma qui représente la coalescence.</i>	12
I.3	<i>La croissance des couches minces:(a) étape après coalescence, (b): la croissance.</i>	12
I.4	<i>Représentation schématique d'une surface vicinale en cours de croissance(Les adatoms sont représentés par des cubes grisés).</i>	14
I.5	<i>Les trois principaux modes de croissance des couches minces.</i>	15
I.6	<i>Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques.</i>	16
I.7	<i>Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.</i>	16
I.8	<i>Processus de dépôt des couches minces sous vide.</i>	19
I.9	<i>Schéma de principe de l'évaporation</i>	20
I.10	<i>Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide.</i>	20
I.11	<i>Quelques géométries des creusets utilisés.</i>	21
I.12	<i>Schéma de la méthode de pulvérisation cathodique.</i>	22
I.13	<i>Le système de pulvérisation de type diode.</i>	22
I.14	<i>Système de pulvérisation (à gauche DC, à droite DC magnétron).</i>	23
I.15	<i>Pulvérisation radiofréquence</i>	24
I.16	<i>Exemple de réacteur de dépôt par CVD.</i>	25
I.17	<i>Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.</i>	26
I.18	<i>Schéma représentant le principe de préparation de film mince par la méthode de trempage.</i>	27
I.19	<i>Schéma représentant le principe de préparation de film mince par la méthode de tournette.</i>	27
I.20	<i>Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.</i>	28
I.21	<i>Spray à jet conique du méthanol contenant une petite quantité de l'acide Chloridrique.</i>	31
I.22	<i>Modes à jet conique et multi-jet.</i>	31
I.23	<i>Transport de l'aérosol.</i>	32
I.24	<i>Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du Substrat.</i>	33

Chapitre II		
II.1	<i>La structure électronique des bandes de SnO₂.</i>	42
II.2	<i>Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).</i>	43
II.3	<i>Structure de bandes de SnO₂ pur.</i>	44
II.4	<i>Transmittance, reflectance et absorbance du SnO₂ d'après [24].</i>	45
II.5	<i>Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.</i>	48
II.6	<i>Coupe de la cellule à base de ZnO: Al, ZnO, CdS, Cu (In ,Ga) Se₂ , Mo, verre.</i>	50
II.7	<i>Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque a base de CIS.</i>	51
II.8	<i>Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂.</i>	53
II.9	<i>Schéma du principe de pulvérisation chimique réactive avec air "Spray".</i>	56
II.10	<i>Courbe d'étalonnage de la température de substrat Ts en fonction de la température de régulation Tr.</i>	57
II.11	<i>Le pulvérisateur (gicleur).</i>	58
II.12	<i>Des substrats en verre coupés à l'aide d'un stylo coupant.</i>	59
II.13	<i>Etapas suivies pour préparer la solution a déposé.</i>	60
II.14	<i>Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.</i>	61

Chapitre III		
III.1	<i>Schéma d'un diffractomètre.</i>	71
III.2	<i>Principe de diffraction de rayons X.</i>	72
III.3	<i>La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.</i>	74
III.4	<i>Appareil de diffraction aux rayons X.</i>	76
III.5	<i>Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.</i>	78
III.6	<i>Spectrophotomètre «Perkin Elmer lambda 950».</i>	80
III.7	<i>Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.</i>	82
III.8	<i>Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.</i>	83
III.9	<i>Détermination du gap d'énergie a l'aide de méthode de Tauc.</i>	84
III.10	<i>Détermination du gap d'énergie a l'aide de dérivé de R.</i>	85
III.11	<i>Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.</i>	86
III.12	<i>Différents types de luminescence.</i>	88
III.13	<i>Principe de la fluorescence.</i>	88
III.14	<i>Principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre.</i>	90

III.15	<i>Spectrofluorimètre «Perkin Elmer LS 55».</i>	92
III.16	<i>Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.</i>	92
III.17	<i>Mesure d'Effet Hall (HMS 3000).</i>	93

Chapitre IV

IV.1	<i>Diagrammes de diffraction des rayons X des couches SnO₂: (F, Co) développés à différentes concentrations de co-dopage du cobalt ($y = [Co^{2+}] / [Sn^{4+}]$).</i>	99
IV.2	<i>Variation de la taille des cristallites (D) et de la densité de dislocation (δ) des couches minces de SnO₂: (F, Co) en fonction de la concentration en dopage de Co ($y = [Co^{2+}] / [Sn^{4+}]$).</i>	102
IV.3	<i>Spectres de transmittance optique T (λ) (a) et de réflectance optique R (λ) (b) de couches minces de SnO₂: (F, Co).</i>	104
IV.4	<i>Spectres de (dR/dλ) (a) et de (dT/dλ) (b) de couches minces de SnO₂: (F, Co).</i>	105
IV.5	<i>Variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de (hν) des couches SnO₂: (F, Co) déposés avec $y = ([Co^{2+}] / [Sn^{4+}]) = 5$ at. % (L'encart montre l'évolution de la bande interdite en fonction de la concentration de co-dopage du cobalt dans la solution).</i>	107
IV.6	<i>Variation de l'énergie d'Urbach E_u et de la bande interdite optique E_g en fonction de la concentration de co-dopant ($y = [Co^{2+}] / [Sn^{4+}]$).</i>	110
IV.7	<i>Spectres de photoluminescence des couches minces de SnO₂: (F, Co).</i>	111
IV.8	<i>Variation de la résistivité électrique (ρ), les concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) et la mobilité (μ) des couches minces de SnO₂: (F, Co) élaborées par "spray" sur verre en fonction de la concentration de co-dopage Co (y).</i>	114

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
Chapitre II		
II.1	<i>Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.</i>	46
II.2	<i>Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des couches minces du (SnO₂: F).</i>	62
II.3	<i>Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des couches minces du SnO₂: (F, Co).</i>	63

Chapitre IV		
IV.1	<i>Paramètres structuraux des couches minces du SnO₂: (F, Co) déposées à différentes concentrations du co-dopant du Co.</i>	102
IV.2	<i>Valeurs de la bande interdite optique, de l'énergie d'Urbach et de l'épaisseur de couches de SnO₂: (F, Co) pour différentes concentrations de co-dopage du cobalt (y).</i>	110
IV.3	<i>Résistivité (ρ), concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) et la mobilité (μ) des couches minces de SnO₂: (F, Co) déposées.</i>	112

Sommaire

Introduction générale	02
Références bibliographiques du Introduction générale.....	05
<u>Chapitre I: Techniques d'élaboration des couches minces</u>	
I.1 Introduction.....	09
I.2 Notion de couche mince.....	09
I.2.1 Principe de dépôt des couches minces.....	10
I.3 Mécanismes de croissance des couches minces	10
I.3.1 La nucléation	11
I.3.2 La coalescence.....	12
I.3.3 La croissance	12
I.4 Mécanismes élémentaires hors équilibre	13
I.5 Classification des modes de croissance.....	14
I.5.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber).....	14
I.5.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe).....	15
I.5.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov).....	15
I.6 Les étapes on à suivre pour déposer une couche mince.....	16
I.6.1 La source.....	17
I.6.2 Le transport.....	17
I.6.3 Le dépôt.....	18
I.6.4 L'analyse.....	18
I.7 Méthodes de dépôt des couches minces.....	18
I.7.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	19
I.7.1.1 Evaporation	19
I.7.1.1.1 Evaporation réactive.....	19
I.7.1.1.2 Evaporation thermique sous vide.....	20
I.7.1.2 La pulvérisation.....	21
I.7.1.2.1 La pulvérisation cathodique.....	21
I.7.1.2.2 La pulvérisation DC.....	22
I.7.1.2.3 La pulvérisation Magnétron.....	23
I.7.1.2.4 Pulvérisation radiofréquence.....	24
I.7.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	25
I.7.2.1 Dépôt par bain chimique.....	26
I.7.2.2 Méthode de sol gel.....	26
a) La méthode de trempage ou "Dipcoating"	27
b) La méthode de tournette ou "Spin coating"	27
I.7.2.3 Dépôt par spray.....	28
I.7.2.3.1 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches Minces.....	29

1.	Influence de la température du substrat.....	29
2.	Influence de la solution du précurseur.....	30
I.7.2.3.2	Modèles de dépôt par spray pyrolyse.....	30
I.8	Conclusion.....	34
I.9	Références bibliographiques du chapitre I.....	35

Chapitre II: Etat de l'art de TCO: l'oxyde d'étain SnO₂ et son élaboration par spray

Partie 1:Etat de l'art De TCO: L'oxyde d'étain SnO₂

II.1.1	Introduction.....	39
II.1.2	Les propriétés des TCO.....	39
II.1.3	Enjeu économique.....	40
II.1.4	Propriétés physicochimiques de SnO ₂	41
II.1.4.1	Propriétés électroniques (Structure électronique de bande).....	41
II.1.4.2	Propriétés cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain.....	42
II.1.4.2.1	Structure cristallographique.....	42
II.1.4.2.2	Structure électronique de bande.....	44
II.1.4.3	Structure optique et électrique.....	45
II.1.4.3.1	Structure optiques.....	45
II.1.4.3.1.1	La transmittance.....	45
II.1.4.3.1.2	Gap optique Eg.....	45
II.1.4.3.2	Propriétés électriques.....	45
II.1.4.4	Propriétés physico-chimiques.....	46
II.1.5	Différents types de défauts dans le SnO ₂	47
II.1.6	Choix de l'oxyde d'étain SnO ₂	47
II.1.7	Les TCO dans les cellules solaires.....	47
II.1.7.1	Structure solaire organique.....	48
II.1.7.2	Cellules solaire en couches minces.....	49
II.1.7.3	TCO de type n.....	49
II.1.8	Applications des TCO.....	50
II.1.8.1	Application aux photopiles solaires.....	50
II.1.8.1.1	Principe de fonctionnement.....	50
II.1.8.1.2	Composition d'une photopile à base de CuInSe ₂	50
II.1.8.1.2.a	La couche absorbante.....	51
II.1.8.1.2.b	La couche tampon.....	52
II.1.8.1.2.c	La couche fenêtre d'oxyde transparent conducteur (TCO).....	53
II.1.8.2	Capteurs à gaz.....	53
II.1.8.3	Systèmes optoélectroniques.....	54
II.1.8.4	Applications piézoélectriques.....	54
II.1.9	Conclusion.....	54

Partie 2: Elaboration des couches minces du SnO₂: (F, Co)

II.2.1	Introduction.....	55
II.2.2	Elaboration des couches minces de SnO ₂ : (F, Co).....	55
II.2.2.1	Notion de couche mince.....	55
II.2.2.2	Principe de la pulvérisation chimique réactive avec air "Spray".....	56
II.2.3	Réalisation de la couche mince de SnO ₂ : (F, Co).....	59
II.2.3.1	Choix du substrat de dépôt.....	59
II.2.3.2	Nettoyage des substrats.....	59
II.2.3.3	Montage de la méthode de spray pyrolysis chimique.....	61
II.2.3.4	Conditions expérimentales et préparation des solutions.....	62
II.2.3.4.1	Préparation des couches minces du SnO ₂ : F.....	62
II.2.3.4.2	Synthèse de la couche mince de SnO ₂ : (F, Co).....	63
II.2.4	Conclusion.....	64
II.2.5	Références bibliographiques du chapitre II.....	65

Chapitre III: Techniques de caractérisation des couches TCOs

III.1	Introduction.....	70
III.2	Caractérisations structurale des couches minces.....	70
III.2.1	Caractérisation cristallographique par l'utilisation de Diffraction des rayons X (DRX).....	70
III.2.1.1	Introduction.....	70
III.2.1.2	Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	70
III.2.1.3	Paramètres cristallaux.....	73
III.2.1.3.1	Paramètres des maille.....	73
III.2.1.3.2	Groupe d'espace.....	73
III.2.1.3.3	Taille des cristallites.....	74
III.2.1.3.4	La densité de dislocation (δ).....	75
III.2.1.3.5	La micro contrainte (ϵ).....	75
III.2.1.4	L'appareillage utilisé dans cette étude.....	76
III.3	Caractérisations optique.....	77
III.3.1	La spectroscopie UV-visible.....	77
III.3.2	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.....	78
III.3.3	L'appareillage utilisé dans cette étude.....	80
III.3.3.1	Méthode des enveloppes.....	82
A.	Epaisseur de la couche.....	83
B.	Gap optique.....	84
1.	Méthode utilisant la relation de Tauc.....	84

	2 .Méthode utilisant le dérivé de R ($\frac{dR}{d\lambda}$).....	85
III.3.3.2	Le désordre.....	86
III.4	La photoluminescence.....	87
III.4.1	L'appareillage utilisé dans notre étude.....	91
III.5	Mesures électriques par l'effet Hall.....	92
III.5.1	L'appareillage utilisé dans notre étude.....	93
III.6	Conclusion.....	94
III.7	Références bibliographiques du chapitre III.....	95
<u>CHAPITRE IV: Résultats et discussion</u>		
IV. 1	Introduction.....	98
IV.2	Effet de la concentration du co-dopant (Co) sur les propriétés physiques du matériau (SnO ₂ : F).....	98
IV.2.1	Propriétés structurales.....	98
IV.2.1.1	Taille des cristallites.....	100
IV.2.1.2	Contraintes et micro- déformation	100
IV.2.2	Propriétés optiques.....	103
IV.2.2.1	Spectres de transmittance et de réflectance.....	103
IV.2.2.2	Energie du gap (E _g).....	105
IV.2.2.3	Epaisseur (t) des couches minces des SnO ₂ : (F, Co).....	108
IV.2.2.4	Le désordre.....	109
IV.2.3	Photoluminescence.....	111
IV.2.4	Propriétés électriques.....	112
IV. 3	Conclusion.....	114
IV.4	Référence bibliographique du chapitre IV.....	115
	Conclusion générale.....	119

INTRODUCTION GENERALE

« Pour expliquer un brin de paille, il faut démontrer tout l'univers »

Remy de Gourmont

Introduction générale

En raison du développement de l'industrie, du transport et des moyens de communication, une croissance de la consommation mondiale d'électricité a été observée pendant les dernières décennies. Cependant, la plupart de l'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz, nucléaire) dont le délai d'épuisement est estimé à quelques décennies. De plus, ce type de production d'énergie est très polluant. Le développement des sources d'énergies renouvelables et non polluantes est donc d'actualité.

Parmi les sources d'énergies renouvelables, on compte le vent, les flux marins et océaniques, la géothermie, **le solaire photovoltaïque**... Ce dernier est une source d'énergie très puissante. En effet, de très nombreux efforts de recherche ont été entrepris sur un assez grand nombre de matériaux depuis quelques dizaines des années, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques en couches minces possédant, à la fois, un bon rendement de conversion et un faible coût. A ce sujet, les efforts s'orientent vers la recherche des nouveaux matériaux d'une part et vers le développement des nouvelles techniques de croissance d'autre part.

En tant que les semi-conducteurs à large bande interdite, Les oxydes transparents conducteurs (TCO) tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO), l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) sont des matériaux très prometteurs [1-3] en raison de leurs doubles propriétés: bonne conductivité électrique et leur transparence optique élevée dans le domaine visible [4]. Ces propriétés font de ces matériaux des candidats idéaux pour les applications photovoltaïques [5-7]. En fait, ils peuvent être utilisés comme des électrodes conductrices transparentes dans les cellules solaires [8, 9]. Il peut également être utilisé dans des nombreux autres dispositifs, tels que les écrans plats [10] et les miroirs réfléchissants [11].

L'oxyde d'étain est un composé inorganique de formule chimique SnO_2 avec une conductivité électrique de type n [1, 4], l'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a = b = 4.74 \text{ \AA}$ et $c = 3.19 \text{ \AA}$ [12], appartenant au groupe spatial $P4_2/mnm$ [13], avec une valeur d'énergie de gap importante variant entre 3,6 et 4 eV [1, 5, 12]. Bien que ce matériau présente une bonne transparence et une bonne conductivité électrique dans le domaine visible [4, 14], il est également connu pour sa réflectivité dans le domaine infrarouge et ses applications aux capteurs du gaz [1, 15, 16].

Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour préparer des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO), notamment le sol-gel [1], le dépôt par laser pulsé (PLD) [14], la pulvérisation magnétron [12, 15], la méthode de l'électro-pulvérisation [17] et par le spray pyrolysis chimique (CSP) [18-22]. Parmi ces méthodes, la CSP est une très simple technique et ne nécessite pas de produits chimiques de haute qualité. Cette technique a été utilisée pour le dépôt de couches denses et poreux. Même les couches multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique, ce qui permet de contrôler la composition chimique souhaitée de ces matériaux. Différents produits peuvent être utilisés à la fois, notamment pour le dopage, les couches préparées par cette technique sont de bonne qualité.

Jusqu'à présent, plusieurs chercheurs ont appliqué des impuretés pour le dopage des couches minces de SnO₂, telles que le fluor (F), l'antimoine (Sb), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le cobalt (Co), etc [23, 24]. Le cobalt est un métal de transition avec le symbole Co et un numéro atomique de 27. La configuration électronique du cobalt est [Ar] 4s²3d³ avec un système cristallin hexagonal compact. En fait, cet élément est ferromagnétique, magnétique à température ordinaire et conducteur raisonnable de chaleur et d'électricité. Le rayon ionique de Co²⁺ (0,58 Å) est inférieur de à celui de Sn⁴⁺ (0,69Å) [13]. Les ions Co substitués au site Sn⁴⁺ dans le système SnO₂. Ces dernières années, de nombreuses études ont été publiées pour clarifier l'effet de l'incorporation du cobalt sur les propriétés du SnO₂. Par exemple, M. Parthibavarman et al [13] ont montré qu'il existait un développement important d'un capteur de gaz éthanol à haute sensibilité basé sur des nanoparticules de SnO₂ co-dopé par la technique d'irradiation par micro-ondes. Aussi, X. Kou et al [17] ont observé que le SnO₂ co-dopé les nanofibres montrent que les capteurs à base de nanofibres de SnO₂ co-dopées à 3 at.% ont également présenté une bonne répétabilité et une stabilité à long terme, ce qui était prometteur pour la conception de capteurs de gaz à l'éthanol à hautes performances. De plus, certaines études expérimentales montrent que les analyses structurales indiquent que les ions Co²⁺ se substituent aux ions Sn⁴⁺ sans modifier la structure tétragonale des couches minces non dopés et que la cristallinité du couches mince de SnO₂ s'est détériorée lors de l'augmentation de la concentration du Co, puis que le type de conductivité des couches passe de type-n à type-p avec une augmentation de Co supérieure à 3 at. %, La bande interdite optique diminue progressivement avec l'amélioration de la concentration du Co de 3,91 eV à 3,70 eV [25]. Compte tenu des études susmentionnées, on peut conclure qu'il est nécessaire de connaître l'effet des métaux de transition sur les propriétés structurales, optiques et

électriques des couches minces de SnO₂. De plus, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur l'effet des couches minces du SnO₂: F (FTO) co-dopantes avec le cobalt.

Dans cette étude, des couches minces transparentes conductrices de SnO₂: (F, Co) ont été synthétisées par la méthode de spray pyrolyse chimique sur des substrats en verre à partir des solutions aqueuses. L'influence de concentration de Co sur les propriétés structurales et optoélectroniques des échantillons ont été étudiées.

Nous avons choisi la méthode de pulvérisation chimique avec air "spray pyrolysis chimique". Cette méthode est très simple, peu couteuse et les résultats sont prometteurs. Elle présente aussi certains autres avantages dont les plus importants sont les suivants:

- ❖ Utilisation de faibles quantités de matériaux,
- ❖ Possibilité de pulvériser des solutions concentrées allant à 0.4 M et d'atteindre des vitesses de croissance élevées pouvant atteindre 30 $\mu\text{m.h}^{-1}$.

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres comme suit:

- ✚ Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les couches minces et en suite, la description de quelques méthodes d'élaborations des ces couches.
- ✚ Etat de l'art de TCO: L'oxyde d'étain SnO₂, la technique d'élaboration que nous avons utilisée dans cette étude ainsi que les différentes conditions font l'objet du deuxième chapitre.
- ✚ Dans le troisième chapitre, nous avons également présenté dans cette partie les techniques de caractérisations (Diffraction des rayons X, Spectroscopie UV-Visible-NIR, La photoluminescence et l'effet Hall) pour caractériser nos couches minces.
- ✚ Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de concentration du co-dopant sur la variation de: la structure, les propriétés optiques et électriques des couches minces de SnO₂: (F, Co).
- ✚ Nous terminons ce manuscrit par une conclusion permet de retrouver une synthèse des résultats marquants ce travail, ainsi nous nous sommes proposés d'interpréter les problèmes rencontrés. Des perspectives sont envisagées pour des travaux futurs.

Références bibliographiques de l'introduction générale



- [1] T. N. Soitah, C. Yang, L. Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol-gel dip coating technique, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 125-131.
- [2] B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang, W. Cai, The structural and electrical studies on the Boron-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis, *Vacuum*, 85 (2011) 986-989.
- [3] E. Mokaripoor, M-M.Bagheri-Mohagheghi, Study of structural, electrical and photoconductive properties of F and P co-doped SnO₂ transparent semiconducting thin film deposited by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 400-405.
- [4] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, M. Dahnoun, A. Saadi, Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik*, 127 (2016) 11055-11062.
- [5] Shadia J. Ikhmayies, The influence of annealing on the optical properties of spray-deposited SnO₂: F thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx (2016) 1-8.
- [6] H. Khallaf, C. Ta Chen, L. Be Chang, O. Lupan, A. Dutta, H. Heinrich, F. Haque, E. del Barco, L. Chow, Chemical bath deposition of SnO₂ and Cd₂SnO₄ thin films, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6069-6074.
- [7] B. Abdallah, A K Jazmati and M. Kakhia, Physical, optical and sensing properties of sprayed zinc doped tin oxide films, *Optik*, 158 (2018) 1113-1122.

- [8] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by Spray Ultrasonic, *Superlattices and Microstructures*, 70 (2014) 61-69.
- [9] B.L. Zhu, X. Zhao, W.C. Hu, T.T. Li, J. Wu, Z.H. Gan, J. Liu, D.W. Zeng, C.S. Xie, Structural, electrical, and optical properties of F-doped SnO or SnO₂ films prepared by RF reactive magnetron sputtering at different substrate temperatures and O₂ fluxes, *Journal of Alloys and Compounds*, 719 (2017) 429-437.
- [10] Supriyono, H. Surahmana, Y. K. Krisnandia, and J. Gunlazuardi, Preparation and characterization of transparent conductive SnO₂-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties, *Procedia Environmental Sciences*, 28 (2015) 242-251.
- [11] V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 6586-6591.
- [12] D. Miao, Q. Zhao, Sh. Wu, Zh. Wang, X. Zhang, X. Zhao, Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation of SnO₂: F thin films spray-deposited on glass substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2557-2561.
- [13] M. Parthibavarman, B. Renganathan, D. Sastikumar, Development of high sensitivity ethanol gas sensor based on Co-doped SnO₂ nanoparticles by microwave irradiation technique, *Current Applied Physics*, 13(2013)1537-1544.
- [14] M. Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais and M. A. El Khakani, Structure and photoluminescence of ultrathin films of SnO₂ nanoparticles synthesized by means of pulsed laser deposition, *Journal of applied physics*, 108 (2010) 063537.
- [15] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman, Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Coatings 4*, (2014) 732-746.
- [16] W. Ben Haj Othmen, Z. Ben Hamed, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, R. Boukherroub, Structural and optical characterization of p-type highly Fe-doped SnO₂ thin films and tunneling transport on SnO₂:Fe/p-Si heterojunction, *Applied Surface Science*, 434 (2018) 879-890.
- [17] X. Kou, C. Wang, M. Ding, C. Feng, X. Li, J. Ma, H. Zhang, Y. Sun and G. Lu, Synthesis of Co-doped SnO₂ nanofibers and their enhanced gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236 (2016) 425-432.

- [18] K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, B. Zaidi, B. Hadjoudja and A. Chibani, Synthesis and characterisation of tin sulphide thin films, *Surface Engineering*, 33 (2017) 567-572.
- [19] M. Ajili, M. Castagné, N. Kamoun Turki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO₂:F thin films for photovoltaic application, *Optic*, 126 (2015) 708-714.
- [20] S. Abbas, A. Ben Haoua, B. Ben Haoua And A. Rahal, Optical and Structural Characterization of Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films Prepared by Spray Ultrasonic, *Journal of New Technology and Materials*, 04 (2014) 106-111.
- [21] A. E. Hassanien, H. M. Hashem, G. Kamel, S. Soltan, A. M. Moustafa, M. Hammam and A. A. Ramadan, Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 5(2016) 55-65.
- [22] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Optic*, 127 (2016) 2653-2658.
- [23] M. Girtan, G.I. Rusu, S. Gurlui, Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films, *Applied Surface Science*, 2 (2000) 492-498.
- [24] M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, *Solid State Science*, 11 (2009) 233-239.
- [25] J. Mazloom, F.E. Ghodsi, Spectroscopic, microscopic, and electrical characterization of nanostructured SnO₂: Co thin films prepared by sol-gel spin coating technique, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1468-1476

Chapitre I:

Techniques d'élaboration des couches minces

«La pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéament les propriétés des objets décrit par leur virtualité ».

Alfred Jarry

I.1 Introduction

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique et l'électronique. Celles-ci servaient comme des couches réfléchissantes dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20^{ème} siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. De là sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs [1].

I.2 Notion de la couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". L'une des dimensions de cette couche est son épaisseur qui a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10-100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés différentes par rapport corps massif.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant et amorphe tel le verre, ou un substrat de silicium monocristallin par exemple [3].

I.2.1 Principe de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant.

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de particule de revêtement adhère (grâce aux forces de van der waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

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

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

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

I.3 Mécanismes de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes:

- ✚ L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- ✚ La diffusion en surface des atomes.
- ✚ L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- ✚ La nucléation de la couche.
- ✚ La croissance en volume.
- ✚ La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat).

Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes, selon l'échelle considérée, depuis le macroscopique jusqu'au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé [4].

I.3.1 La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I. 1.

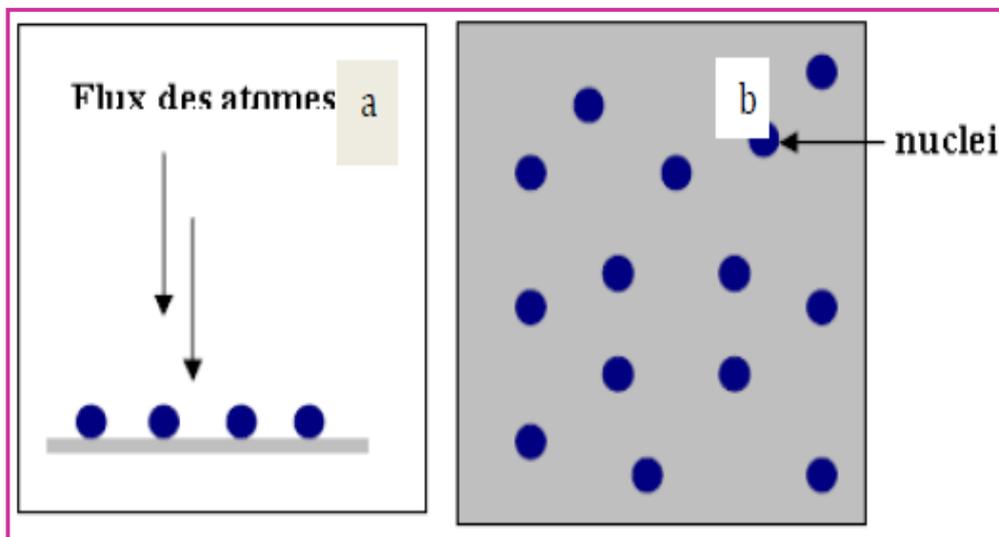


Figure I. 1: Schéma de la nucléation des couches minces.
(a): l'arrivée des atomes sur un substrat. (b): la morphologie du substrat.

I.3.2 La coalescence

Les nucleus croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleus aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I. 2 représente la phase de la coalescence.

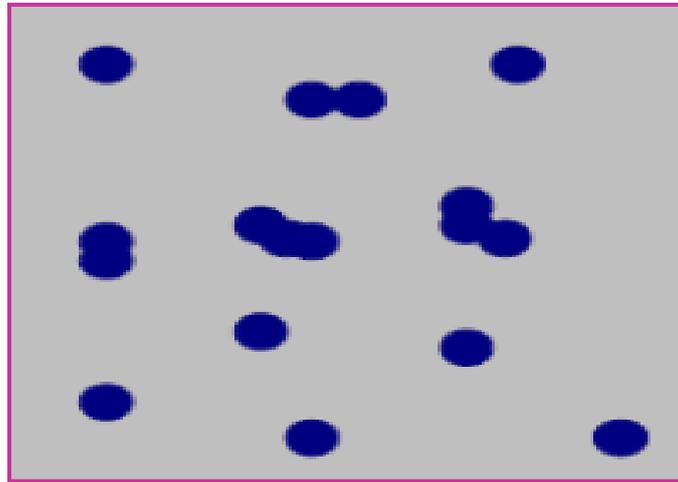


Figure I. 2: Un schéma qui représente la coalescence.

I.3.3 La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication de la couche est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper (Figure I. 3). Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure de la couche dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Une couche continue est formée en remplissant les canaux et les trous [5].

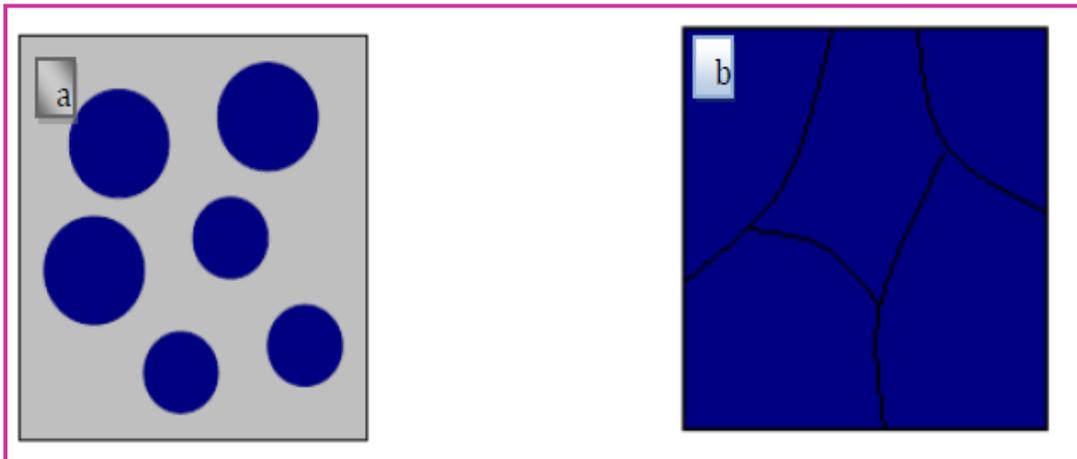


Figure I. 3: La croissance des couches minces:(a) étape après coalescence, (b): la croissance.

I.4 Mécanismes élémentaires hors équilibre

Un atome provenant d'une vapeur incidente et approchant d'un substrat est soumis, à quelques Angströms de la surface de celui-ci, à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes de la surface. Les interactions mises en jeu sont des interactions de Van der Waals, de type London, entre moments dipolaires induits et/ou permanents. On parle d'adsorption d'un atome sur la surface (adatome), ou de physisorption (les liaisons mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 0,1 eV par atome).

Mu par l'agitation thermique ou par l'énergie cinétique qui lui est conférée selon le procédé de dépôt (de 0,1 eV en évaporation thermique à plusieurs dizaines d'eV en ablation laser), cet atome diffuse sur la surface pendant un temps τ_s , qui dépend principalement de l'énergie de désorption de l'adatome et de la température.

S'il ne rencontre aucune configuration thermodynamiquement stable lors de son trajet surfacique, il désorbe. (L'échange est également possible entre l'adatome et un atome du substrat). La désorption est négligeable pour les métaux à température ambiante. En revanche, la diffusion de surface peut être thermiquement active pour ce type de matériau même à température ambiante. En augmentant l'énergie des atomes incidents, il est même possible d'accélérer ce phénomène, ce qui se produit par exemple lors de dépôts par pulvérisation.

Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat, ce qui lui permet de se fixer sur la surface (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. En outre, lorsqu'un adatome rencontre un de ces sites déjà occupé, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, à mesure que les espèces arrivent à la surface, le nombre et la taille des germes augmentent, jusqu'à un maximum qui

dépend notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface.

La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat. En effet la surface du substrat n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique (voir figure I. 4): elle peut posséder des terrasses, à la frontière desquelles se trouvent des marches atomiques, dont les arêtes sont terminées par des crans. En outre, il existe des défauts ponctuels (adatoms) et des défauts bidimensionnels (îlots).

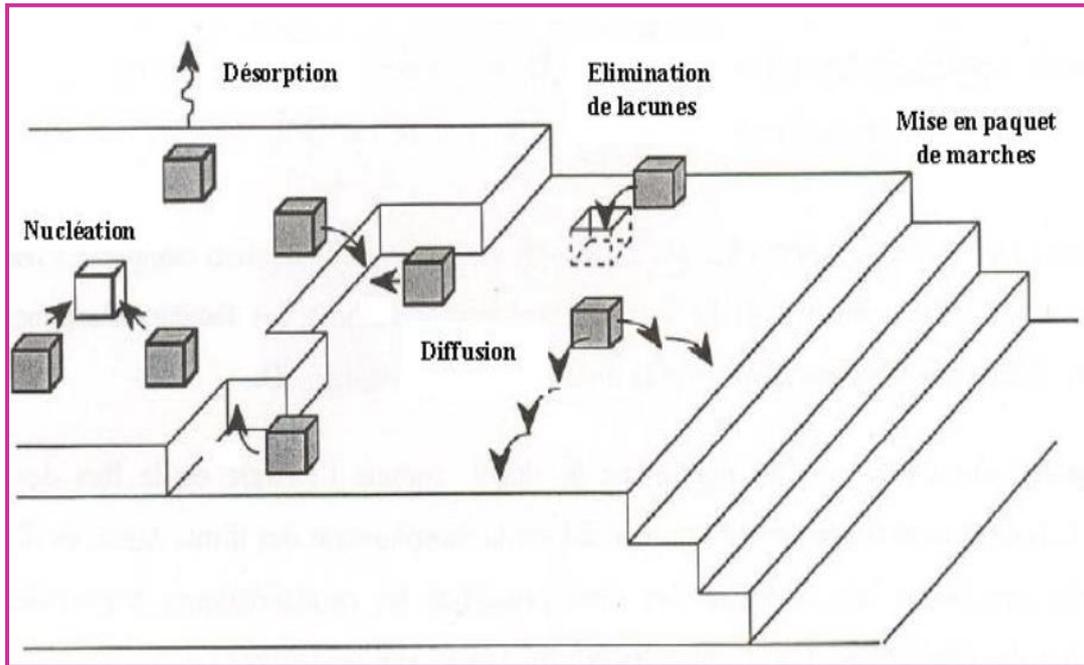


Figure I. 4: Représentation schématique d'une surface vicinale en cours de croissance (Les adatoms sont représentés par des cubes grisés).

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. On distingue trois modes principaux de croissance des couches [4].

I.5 Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure suivante:

I.5.1 La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

I.5.2 La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

I.5.3 La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire: la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I. 5) [6].

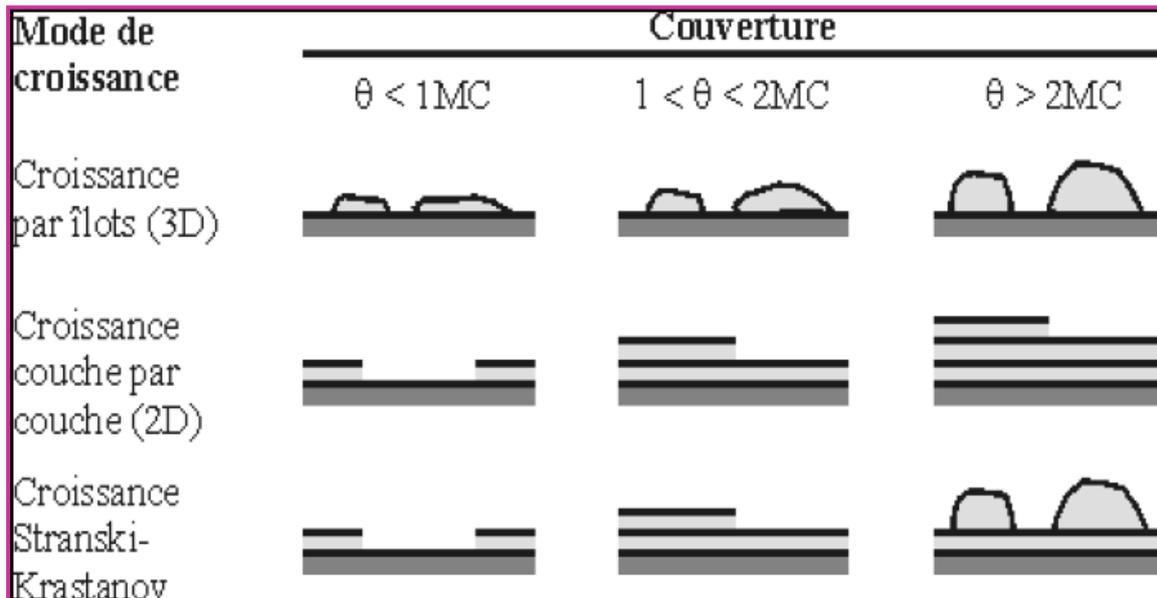


Figure I. 5: Les trois principaux modes de croissance des couches minces [7].

Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques sont illustrés sur la figure I.6.

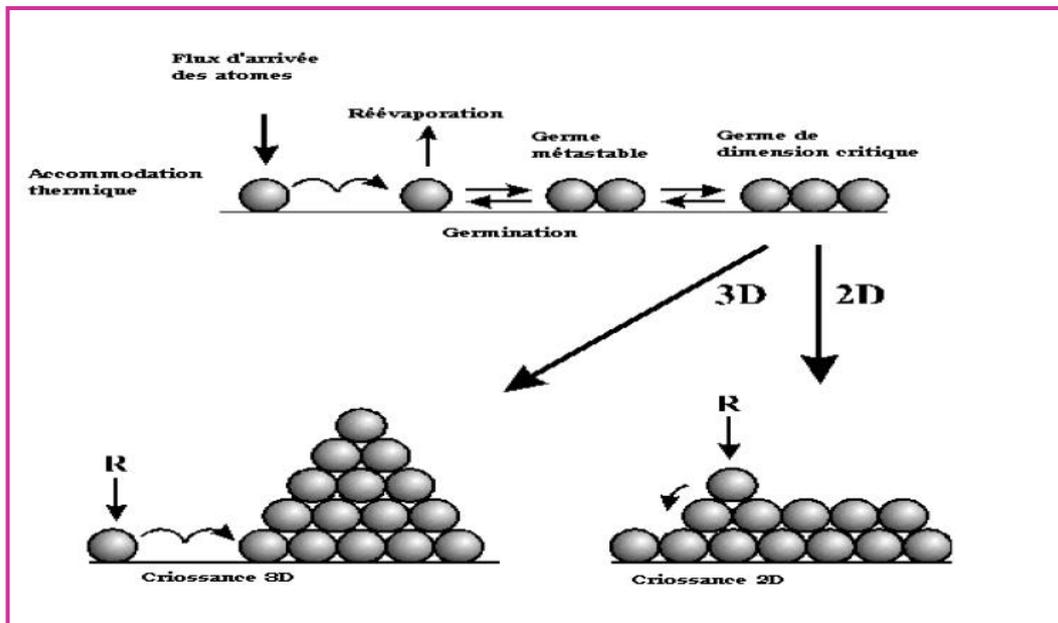


Figure I. 6: Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétiques [7].

I. 6 Les étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre étapes successives, comme le montre la Figure I. 7:

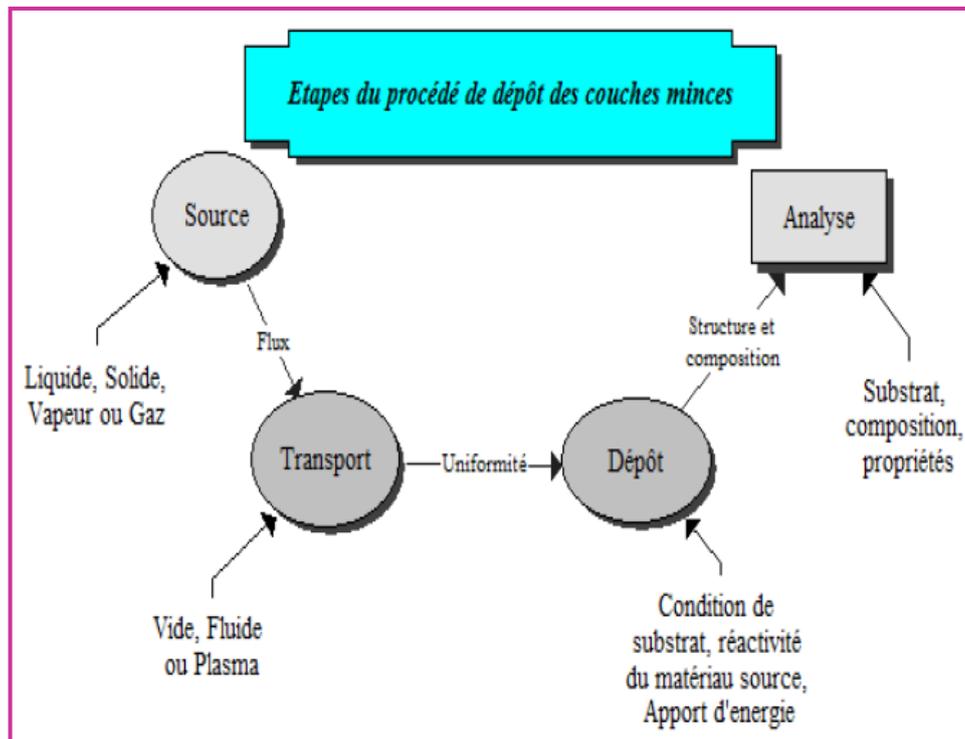


Figure I. 7: Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication des couches minces.

I.6.1 La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD "Chemical vapor deposition" [8].

I.6.2 Le transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide «principalement des gaz».

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide.

De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide. Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [8].

I.6.3 Le dépôt

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs [8].

I.6.4 L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [8].

I. 7 Méthodes de dépôt des couches minces

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de couches minces sous vide : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapour deposition), et le spray pyrolysis chimique.

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I. 8.

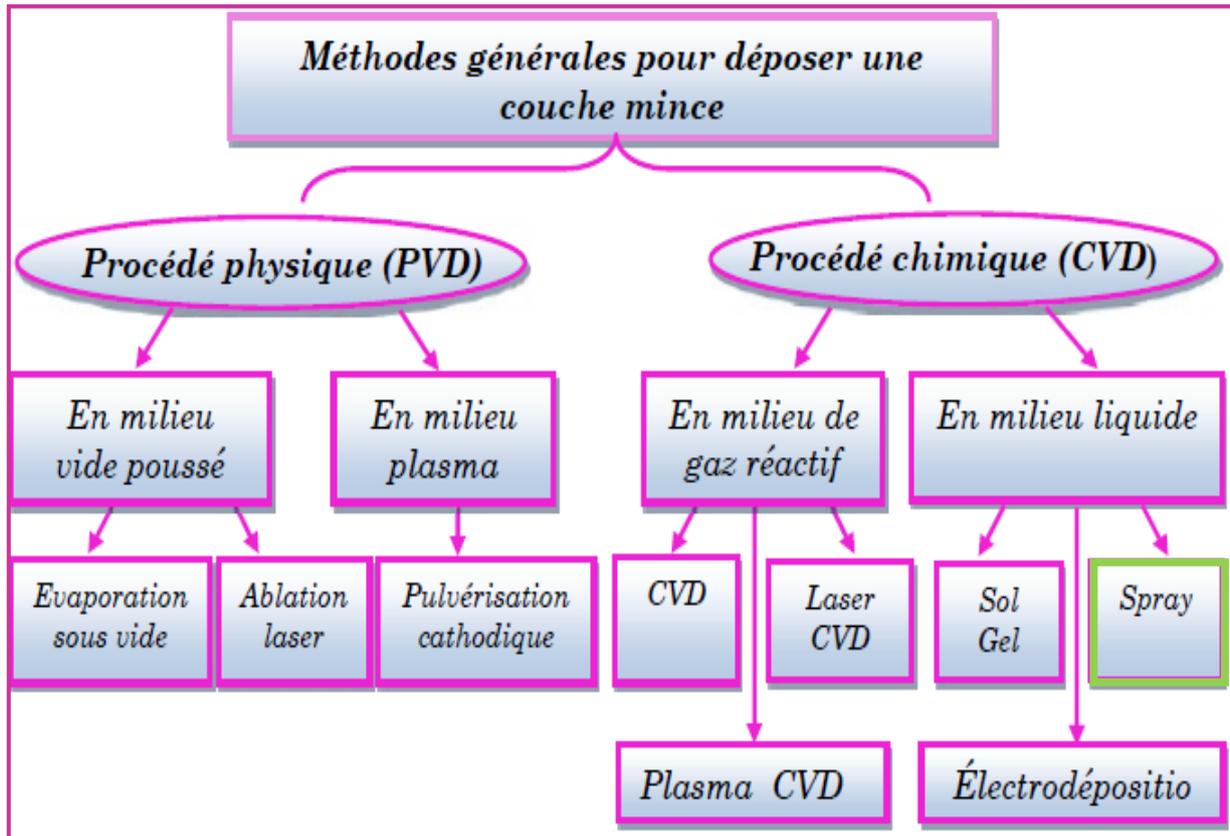


Figure I. 8: Processus de dépôt des couches minces sous vide.

I.7.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

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

- ✚ La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ✚ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ✚ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [9].

I.7.1.1 Évaporation

I.7.1.1.1 Évaporation réactive

Le chauffage de l'évaporation formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (N_2 , O_2 ...). Pour conserver la stœchiométrie, on doit compenser cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour lesquels on peut

introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [9].

I.7.1.1.2 Evaporation thermique sous vide

Cette technique repose sur le principe de l'évaporation d'un matériau source initialement sous forme solide, après son échauffement grâce à un élément chauffant (résistance, faisceaux d'électrons). La figure I.9 schématise le principe général de l'évaporation. Cette opération peut être effectuée dans une enceinte sous un vide dans le domaine entre 10^{-6} et 10^{-4} Torr. La différence entre la température des vapeurs du matériau à évaporer et le substrat, permet la condensation des molécules du matériau source sur le substrat et de former par conséquent une couche mince. Un bâti d'évaporation thermique sous vide est schématisé sur la figure (I. 10).

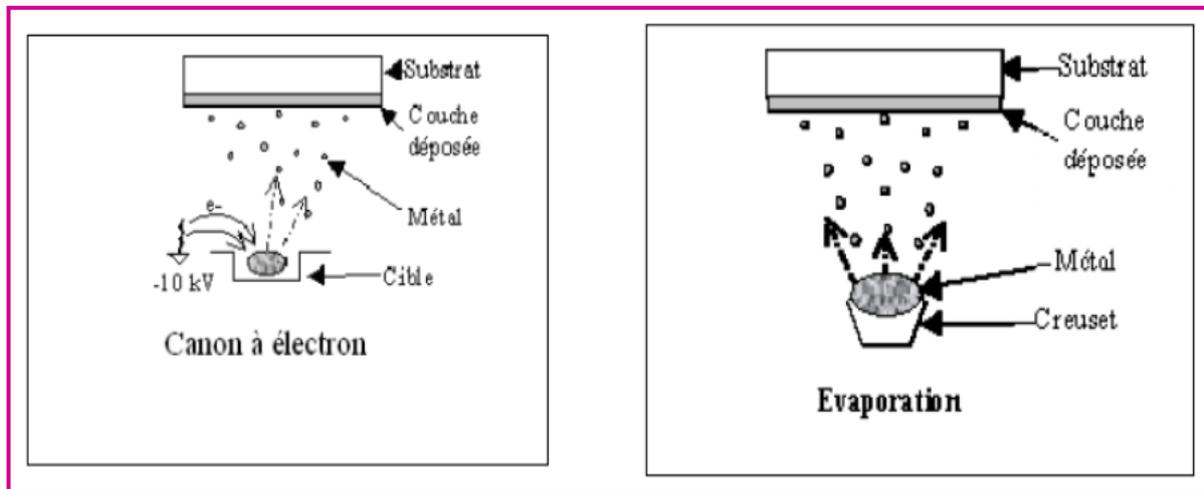


Figure I. 9: Schéma de principe de l'évaporation [9].

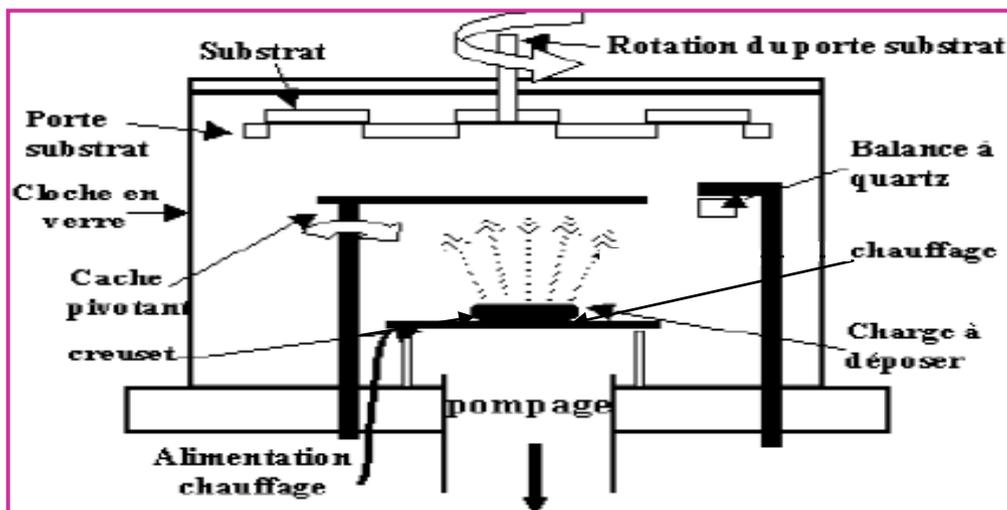


Figure I. 10: Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide [9].

Des creusets de géométrie diverse sont utilisés pour évaporer des matériaux de nature très variée (Figure I. 11).

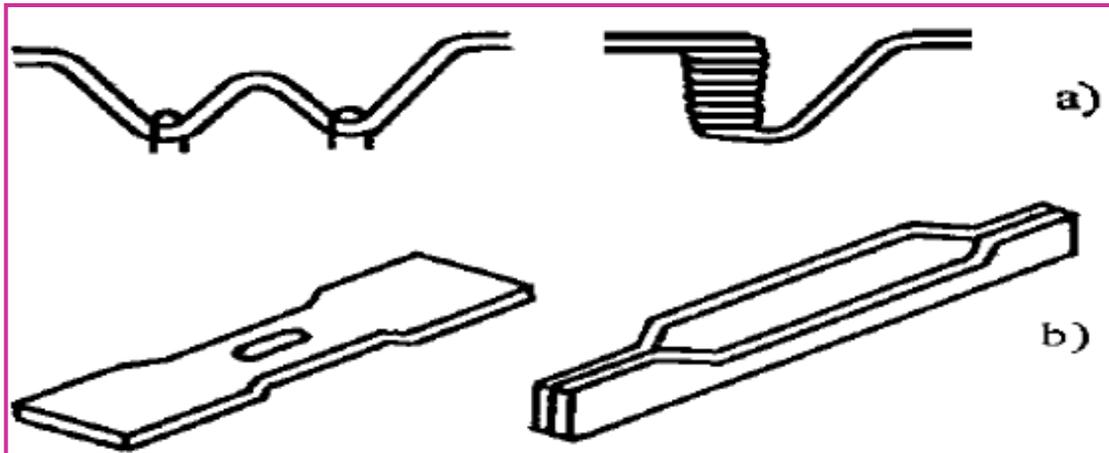


Figure I. 11: Quelques géométries des creusets utilisés [9].

I.7.1.2 La pulvérisation

I.7.1.2.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes: une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure (I. 12). Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages. Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux: métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques.

La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stœchiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et

de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai. Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat [10].

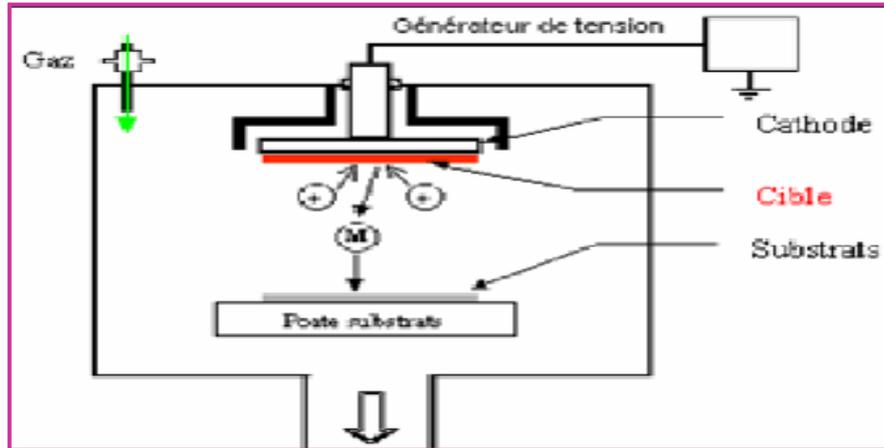


Figure I. 12: Schéma de la méthode de pulvérisation cathodique [8].

I.7.1.2.2 La pulvérisation DC

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode DC est décrit sur la figure I. 13. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts métalliques ou semi-conducteurs. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, et si cette dernière est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire [11].

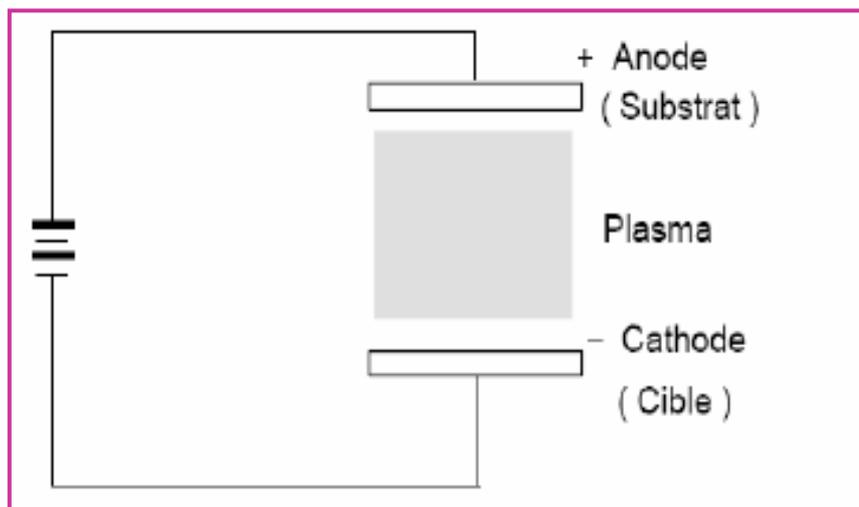


Figure I. 13: Le système de pulvérisation de type diode.

I.7.1.2.3 La pulvérisation Magnétron

La décharge électrique continue DC est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui crée un champ électrique (Figure I.14). On superpose perpendiculairement au champ électrique un champ magnétique B , c'est à dire parallèle à la cathode et très près de celui-ci (en pratique, ceci est réalisé en plaçant des aimants permanents sous la cible); La cathode magnétron existe sous deux formes principales planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

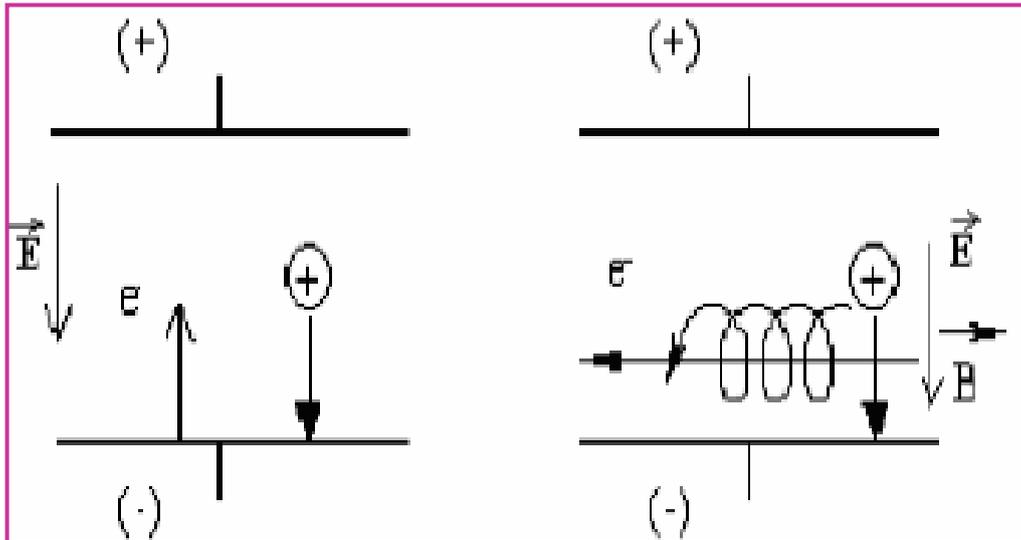


Figure I. 14: Système de pulvérisation (à gauche DC, à droite DC magnétron).

La combinaison des deux oblige les électrons à se déplacer dans une direction qui à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique, selon des trajectoires cycloïdaux ou spiroïdaux (Figure I. 14). Ce qui provoque plus de collisions entre les électrons et les molécules d'argon et augmente le taux d'ionisation au voisinage de la cible. Le champ magnétique confine le plasma ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité de courant sur la cathode ce qui permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation élevées à des pressions assez basses.

La pulvérisation magnétron est une méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité [11].

I.7.1.2.4 Pulvérisation radiofréquence

Dans la pulvérisation radiofréquence on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13.56MHz) pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat (Figure I. 15).

Lors de l'alternance négative de la tension appliquée les ions sont attirés vers la cathode et au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leurs tours vers la cible, neutralisant ainsi sa charge positive. Par conséquent l'intérêt de l'emploi d'une tension 13.56MHz réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant [11].

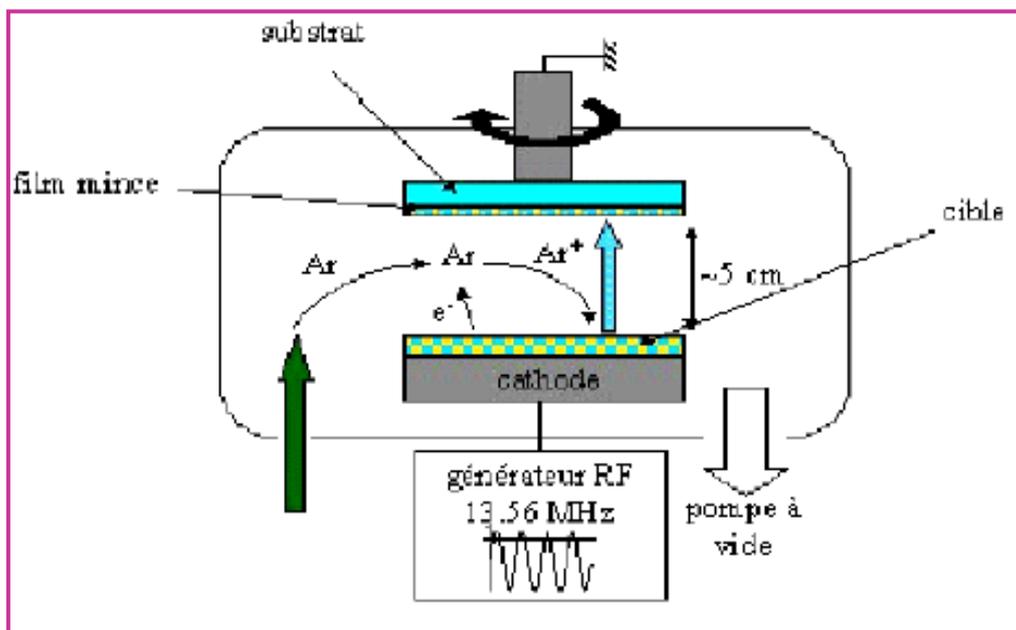


Figure I. 15: Pulvérisation radiofréquence.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charge sur la surface de la cible. De cette façon on évite le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation DC. Donc l'avantage essentiel de ce procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [11].

I.7.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Lorsqu'un substrat est chauffé à des hautes températures (500-2000°C), des réactions chimiques entre le substrat et un gaz activé thermiquement (par effet joule par exemple) peuvent avoir lieu et conduisent à la formation d'un matériau solide en couche mince. Cette technique de dépôts est appelée le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD thermique (chemical Vapor Déposition).

Un bâti de dépôt par CVD est généralement composé des éléments suivants (figure I.16):

- ✚ Un dispositif d'alimentation en gaz,
- ✚ Un réacteur de dépôt avec accessoires,
- ✚ Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques [12].

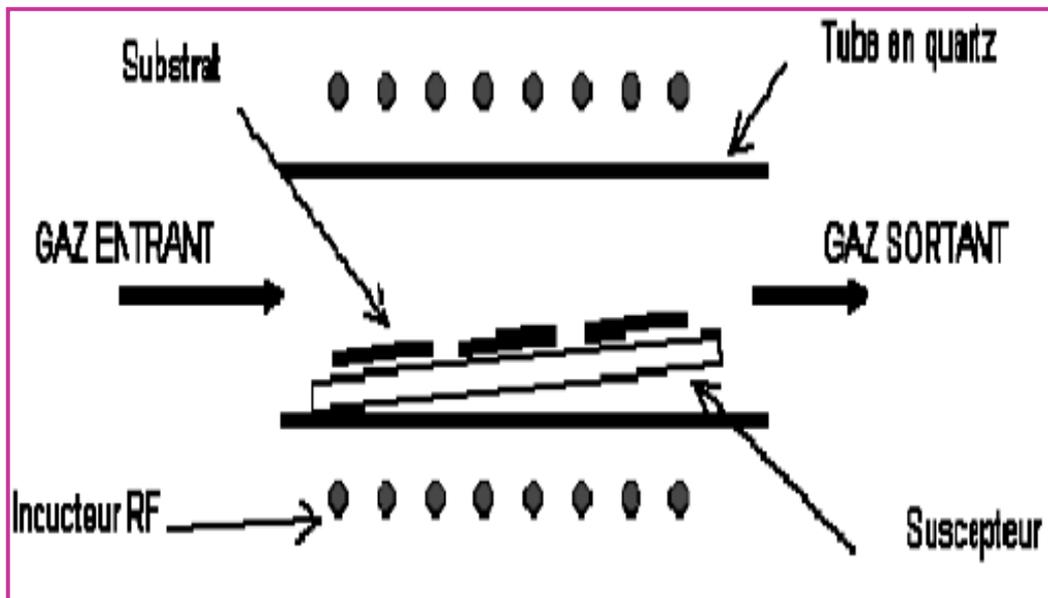


Figure I. 16: Exemple de réacteur de dépôt par CVD.

I.7.2.1 Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition; CBD) se rapporte au dépôt des couches sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse (figure I.17). Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt:

- ✚ par nucléation homogène en solution
- ✚ ou par hétéro-nucléation sur un substrat.

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [13].

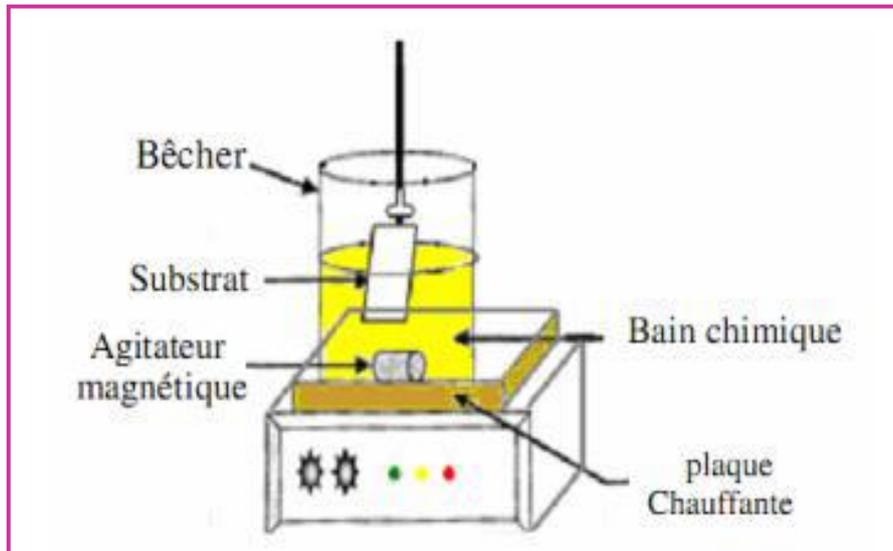


Figure I. 17: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

I.7.2.2 Méthode de sol gel

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

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

a) La méthode de trempage ou "Dip coating"

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [14]. La Figure I. 18 représentant le principe de préparation de couche mince par La méthode de trempage.

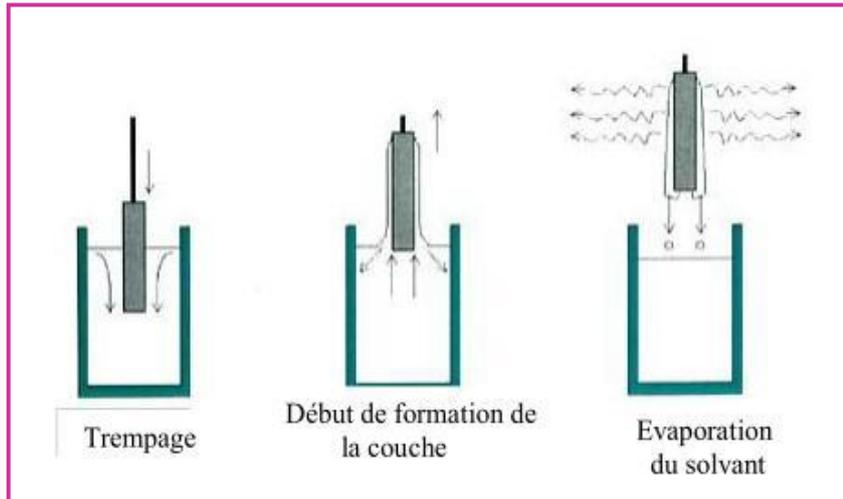


Figure I. 18: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de trempage [15].

b) La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support [10] (voir Figure I. 19).

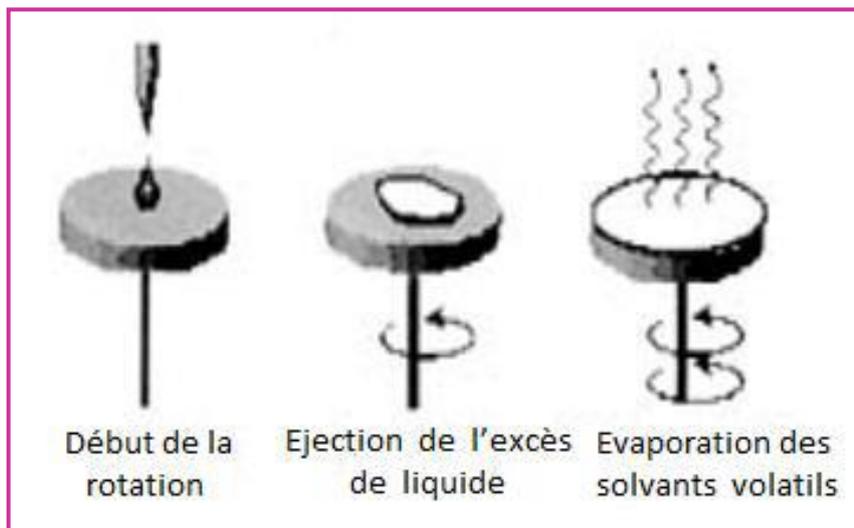


Figure I. 19: Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette [15].

I.7.2.3 Dépôt par spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les couches minces et épaisses, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt des couches, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des couches denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

Le spray pyrolyse a été employé depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre [16] et dans la production de pile solaire [17].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température (Figure I. 20).

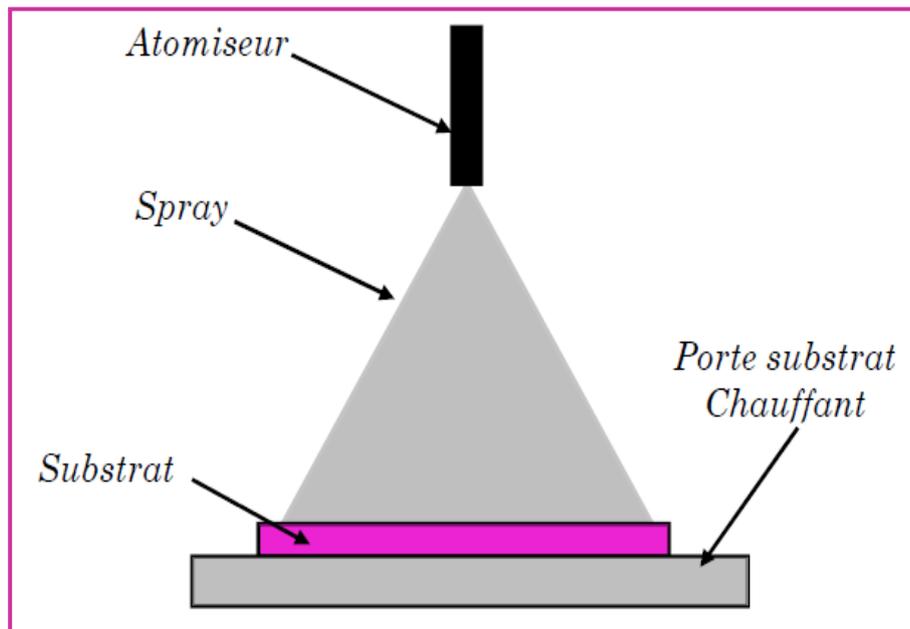


Figure I. 20: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- ✚ Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [18];
- ✚ Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [19];
- ✚ Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [20].

I.7.2.3.1 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches Minces

Le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I. 20). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette et de la température de substrat. En conséquence, la couche se compose habituellement de recouvrement de disque du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé.

1. Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers: la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de la surface du substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'étude, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse. Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [21].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490 °C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant, les couches déposées à 420 °C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ceci est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapour et al [22], ont étudié des propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

2. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel et les additifs influencent sur les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'une couche déposée peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [23], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

I.7.2.3.2 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a beaucoup de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur.

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

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

❖ *Atomisation de la solution du précurseur*

L'atomisation des liquides a été étudiée depuis plusieurs années. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt des couches minces par la technique de spray pyrolyse.

De nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides.

Rizkalla et Lefebvre [24], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [25], a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet dans une installation de spray pyrolyse.

Ganan- Calvo et al [26, 27], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduit des lois pour la taille de gouttelette à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt des couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par

spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [28]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny. Grace [29] et Marijnissen [30], ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray, de divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al [31], ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique diamètre (voir figure I. 21). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono-dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir figure I. 22).

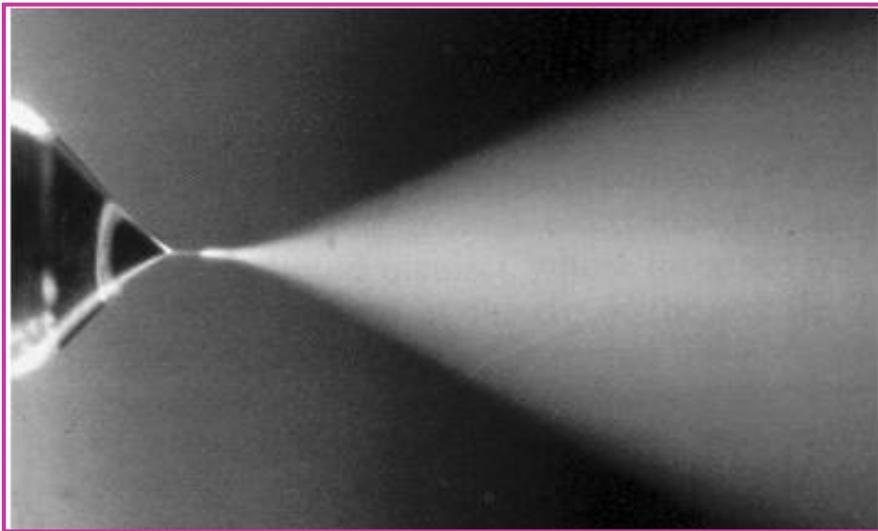


Figure I. 21: Spray à jet conique du méthanol contenant une petite quantité de l'acide Chlorhydrique [31].

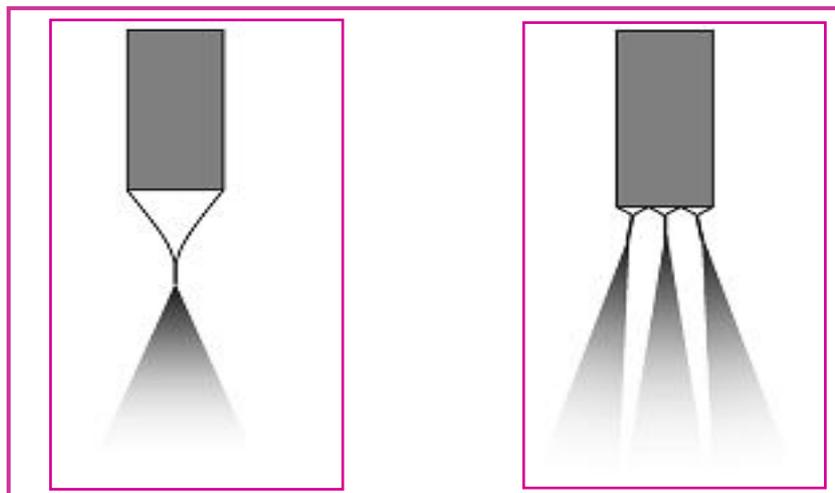


Figure I. 22: Modes à jet conique et multi-jets [31].

❖ Transport d'aérosol

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface (Figure I. 23). Saers et al [32], ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO₂ par spray. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient compte de l'influence des forces de gravitation, électrique, thermophoretique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules de gaz du côté chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que celles du côté plus frais. Par exemple, à une température de surface de 350 °C et à un gradient thermique de 500 °C /cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2 µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique.

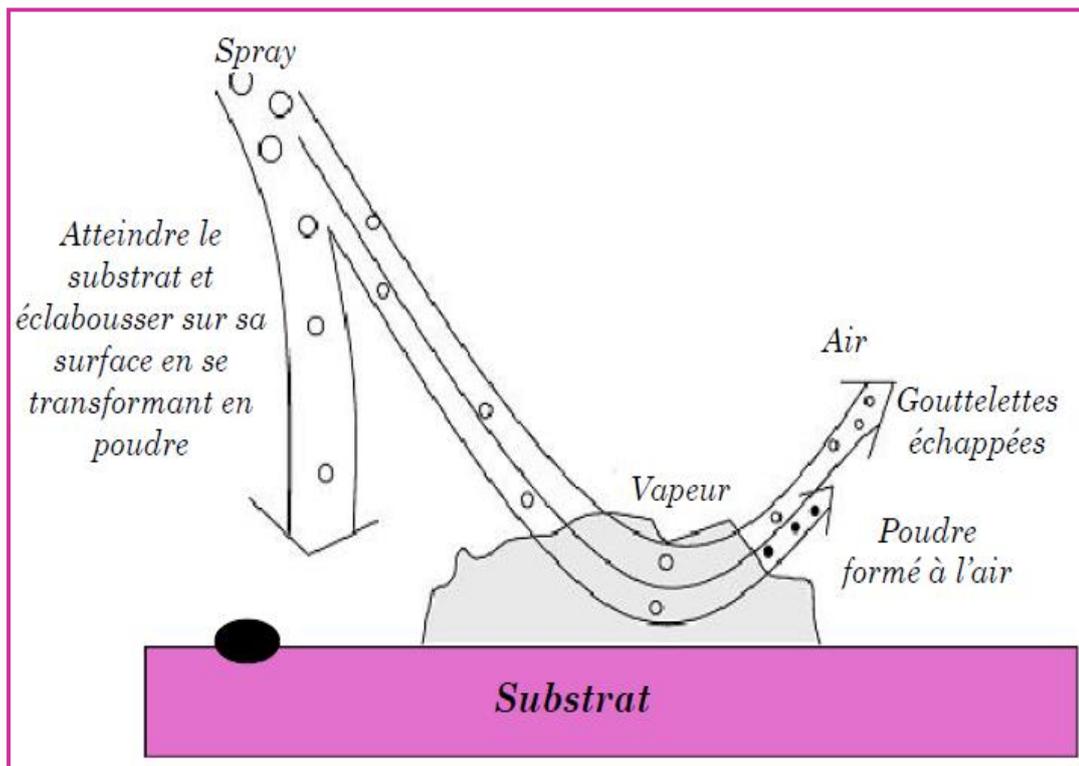


Figure I. 23: Transport de l'aérosol [32].

❖ Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. La décomposition d'un précurseur a été étudiée par plusieurs modèles. La plupart des auteurs propose que les films déposés par spray pyrolyse sont formés seulement par un procédé du genre CVD.

Viguie et Spitz ont proposé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [33]. Dans le régime à basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (Figure I. 24). Aux températures élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit.

Encore à température élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD.

A température plus élevée (processus D) le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides (pleines) sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

Les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité aussi.

D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

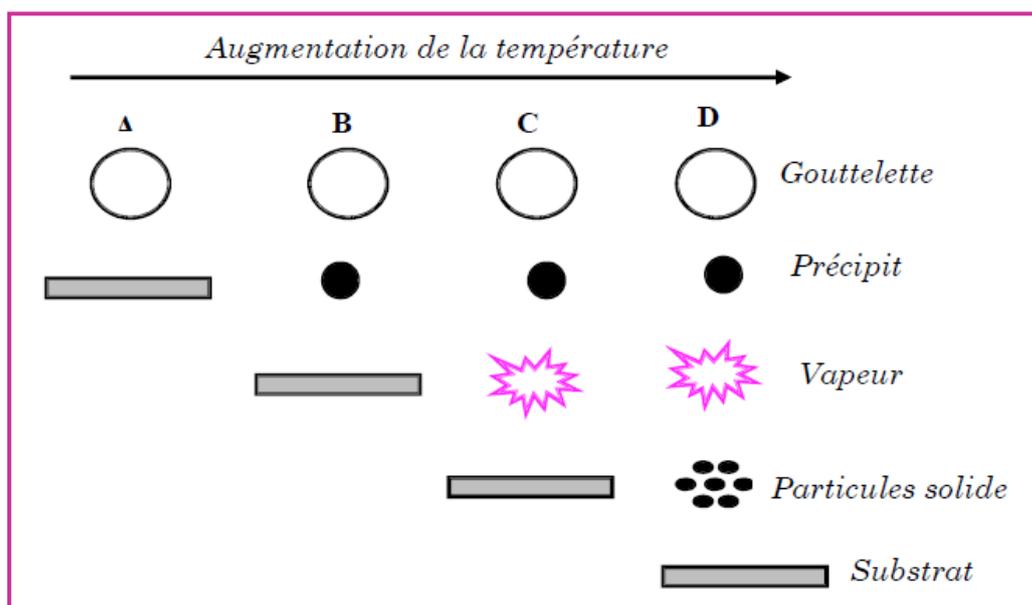


Figure I. 24: Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du Substrat.

I.8 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une description qualitative sur les couches minces et les différentes techniques d'élaboration de ces derniers dans l'intérêt de balayer bien maîtriser la nature de l'étude qui nous a été confiée De plus pour donner une idée sur les vastes domaines d'application de cette technologie pour faire apparaître leurs importances surtout dans le domaine des cellules photovoltaïques.

Références bibliographiques du chapitre I



- [1] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, *Thèse de doctorat*, université Constantine, (2011).
- [2] T. Ait Ahcene, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (1992).
- [3] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couche mince d'oxide de zinc, *Thèse de doctorat*, université de Constantine, (2001).
- [4] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes-cas du mocr et de nano-canaux de carbone, *Thèse de doctorat*, université de Nantes, (2007).
- [5] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (2005).
- [6] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants: analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, *Thèse de doctorat*, (1999).
- [7] N. Bouhssira, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (2005).
- [8] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (2005).

- [9] M. Othmane, dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique, *Mémoire de magister*, université de Biskra, (2010).
- [10] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (2010).
- [11] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, *Mémoire de magister*, université de Constantine, (2006).
- [12] M. Kihel, Caractérisation de films minces déposés par plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS, *Mémoire de magister*, université Constantine, (2010).
- [13] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), *Thèse de Doctorat*, Mentouri-Constantine, (2010).
- [14] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski, Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO₂ film electrodes, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1287-1293.
- [15] H. Barkahoum, Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂, *Mémoire de Magister*, Université de Constantine, (2006).
- [16] J.M. Mochel, Antimony-doped stannic oxide-based thick-film gas sensors, *Sensors and actuators*, 564 (1987) 77-89.
- [17] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, Photovoltaic properties of ZnCdS/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, 49 (1978) 1294- 1305.
- [18] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg, and H. X. Willems, Thin film deposition using spray pyrolysis, *Philips Journal of Research*, 50 (1996) 3-4.
- [19] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate, *Thin Solid Films*, 193 (1990) (1-2).
- [20] C. H. Chen, E. M. Kelder, P.J.J.M. van der Put, J. Schoonman, Electrostatic spray deposition of thin layers of cathode materials for lithium battery, *J. Mater. Chem* 6, (1996) 765-772.
- [21] H. H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Material Sciences: Materials in Electronics*, 2 (1991) 152-156.
- [22] S. Mirzapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, Influence of different process parameters on physical properties of fluorine dopes indium oxide thin films, *Journal of Material Sciences*, 29 (1994) 700-707.

- [23] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman, Influence of electrostatic spray deposition process parameters on microstructure of $\text{La}_2\text{NiO}^{4+\delta}$ layers as an IT-SOFC cathode, *Journal of Material. Chemistry*, 6 (1996) 765 -770.
- [24] A.A. Rizkalla, A.H. Lefebvre, Influence of Liquid Properties on Airblast Atomizer Spray Characteristics, *Journal of Engineering Power*, 97 (1975) 173-175.
- [25] C.M. Lampkin, Spray pyrolysis in solar cells and gas sensors, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1 (1979) 405-410.
- [26] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, Current and droplet size in the electro spraying of liquids. Scaling laws, *Journal of Aerosol Sciences*, 28 (1997) 249- 275.
- [27] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, Zeroth-order, electrohydrostatic solution for electro spraying in cone-jet mode, *Journal of Aerosol Sciences*, 25 (1994) 1065-1072.
- [28] F.R.S. Rayleigh, X-X On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Phil. Magazine*, 14 (1882) 184-190.
- [29] J. Zeleny, The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces, *The Physical Review*, 3 (1914) 69-75.
- [30] J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen, The production of thin films of LiMn_2O_4 by electro spraying, *Journal of Aerosol Sciences*, 25, (1994) 1005-1010.
- [31] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes, *Journal of Electrostatics*, 25 (1990) 165-184.
- [32] W.M. Sears, M.A. Gee, SnO_2 thin films prepared by the sol-gel process, *Thin Solid Films*, 165 (1988) 265-272.
- [33] W. Siefert, Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection, *Thin Solid Films*, 120 (1984) 267-272.

Chapitre II:
Etat de l'art de TCO: l'oxyde d'étain SnO₂
et son élaboration par spray

« Je ne sais ce que des principes, sinon des règles qu'on prescrit aux autres pour soi »

Diderot

Partie I

Etat de L'art des TCO: L'oxyde d'étain SnO_2

II.1.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme des couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [1,2]. La structure des couches déposées peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan d'atome (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [3, 4] tel que la température de dépôt, la concentration des précurseurs, le dopant et le temps de dépôt. Un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé. Les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses de couches minces et les résultats indiquant la possibilité d'exploiter sa haute conductivité du type n et sa haute transmittance en tant que couches minces ont fait de ce matériau un candidat très convoité. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications en photovoltaïque, ceci est dû à ces multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre en commençant par donner un aperçu sur les propriétés structurales, optiques et électrique de SnO_2 dopé en couche mince en tant que semi conducteur transparent conducteur (TCO) et ses principales applications dans les domaines technologiques tels que les cellules solaires, la détection de gaz. Enfin nous évoquerons la méthode d'élaboration de dépôt des couches minces de SnO_2 : (F, Co) utilisées dans notre travail.

II.1.2 Les propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [5]. Cependant, les études avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [6] ont démontré cette bivalence dans une étude de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO

d'aujourd'hui. D'autres oxydes tel que le SnO₂ dopés au fluor, au antimoine, au Lithium [7] ont fait l'objet de plusieurs études récentes.

II.1.3 Enjeu économique

Malgré les performances de l'ITO, cependant les analystes industriels affirment que l'oxyde d'étain dopé au Fluore (FTO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche, selon Nano Markets, une firme d'analyses d'industrielles [8]. Les revenus de la part de ces industries avait passé de 3.2 milliards de dollars à plus de 8.3 milliards de dollars en 2009 et 2014 selon les prévisions de Garnier [8] y compris le revenu des entreprises du photovoltaïques. L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat et les raretés des sources d'indium. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser en importance la dominance de l'ITO sur le marché dans les années qui viennent.

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [9]:

- Indium: 250 µg/kg ;
- Etain: 2300 µg/kg;
- Zinc: 70000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001 ce qui reflète son faible importance. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 80 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$/kg.

Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, jusqu'à présent des solutions sans ce matériau ne sont pas encore suggérées pour le développement de fabrication des écrans. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent en

soulignant que le développement de produits tels que les Organic Light Emitted Diodes (OLED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Un marché a été prévu à plus de 567 millions de dollars pour 2014 [9]. A ce marché s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructures, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais aussi de part son coût élevé. Un tel marché, des nanotechnologies, de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux a été prévu pour la même année 2014.

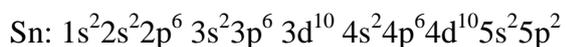
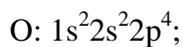
L'une des utilisations des TCO est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints [9]. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records: un rendement de 41.1 % ceci reste toujours selon le communiqué de ceux chercheurs [9]. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur un substrat de germanium.

Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes. Un recours à un TCO autre que l'ITO est nécessité permanente pour l'industrie solaire.

II.1.4 Propriétés physicochimiques de SnO_2

II.1.4.1 Propriétés électroniques (Structure électronique de bande)

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont:



Les ions Sn^{4+} ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau s et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction. A cause du champ électrique du cristal, les niveaux s des cations non équivalents se séparent en $\Gamma 1+$ et $\Gamma 4+$ mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO_2 , l'état $\Gamma 1+$ est au dessous de l'état $\Gamma 4+$ Figure II. 1.

Pour positionner le niveau du minimum de la bande de conduction, J. L. Jacquemin, en 1974, a fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [10] qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en $k = 0$. Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [11, 12] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau p de l'ion O^{2-} puisque la couche $2p^6$ est pleine.

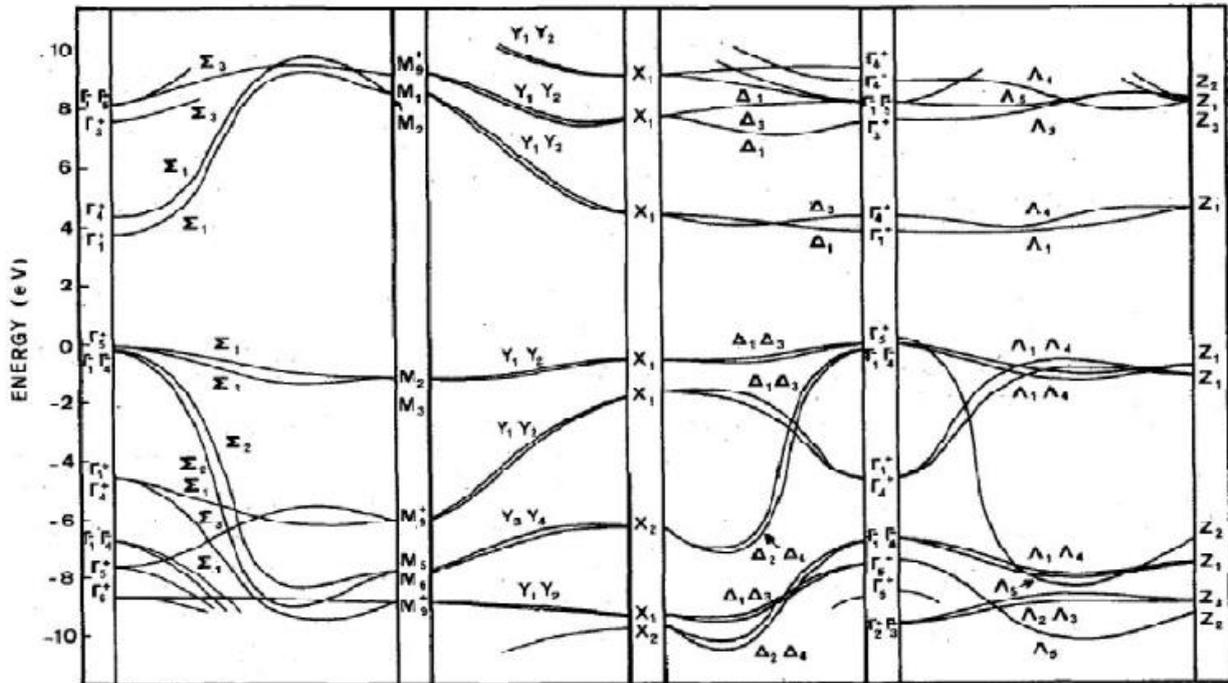


Figure II.1: La structure électronique des bandes de SnO_2 [13].

Il est intéressant à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($k = 0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. Ce qui veut dire que les électrons de bande de valence peuvent être excités par des photons à la bande de conduction sans dissipation des énergies sous forme des phonons.

II.1.4.2 Propriétés cristallographiques et électronique de l'oxyde d'étain

II.1.4.2.1 Structure cristallographique

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous forme SnO_2 ou bien SnO .

L'oxyde d'étain à l'état naturel se trouve (sous forme cassitérie) cristallisé avec une structure tétragonale, comme le montre la figure II. 2, de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h} ($P42/mnm$).

Les paramètres du réseau cristallin sont les suivant $a = b = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ($R_{Sn^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatérale et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ($R_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier voir Figure II. 2.

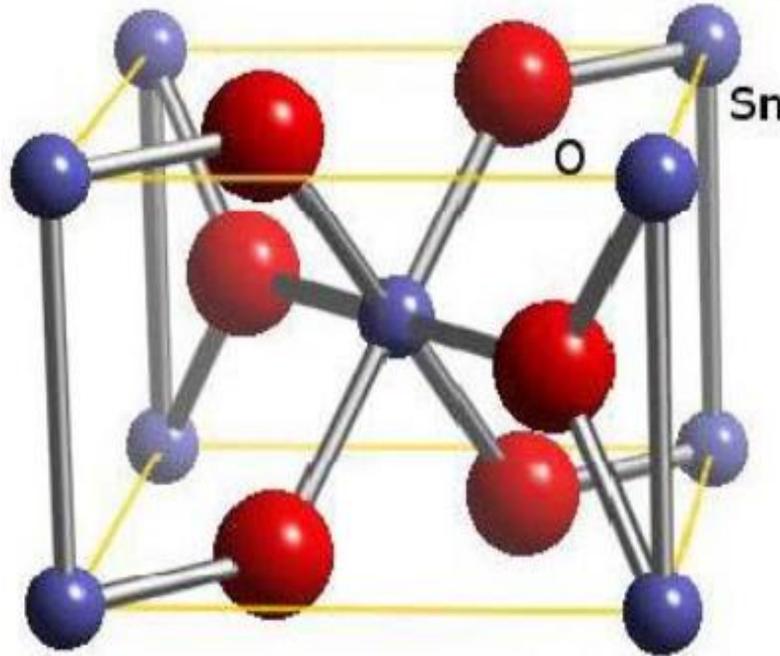


Figure II.2: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

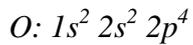
L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [14, 15] la plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation [16] et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tel que les méthodes d'élaboration le taux de dopage [17]. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 375°C , les couches déposés sont amorphes [18, 19]. Une étude couvrant une gamme de température de 400 à 500°C a montré que les couches déposées sont poly cristallines et changent de direction en fonction de la température de substrat sur lequel les couches minces sont élaborées [20].

II.1.4.2.2 Structure électronique de bandes

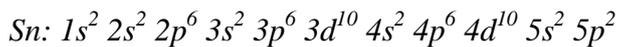
Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite [21]. Les propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson [22]. La Structure de bandes de SnO_2 pur est représentée sur la figure II.3.

La structure de bandes est caractérisée par :

✓ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques $2p$ des atomes d'oxygène (O_{2p}).



✓ Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (respectivement Sn_{5s} , Sn_{5p}), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas.



✓ En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

✓ Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [23].

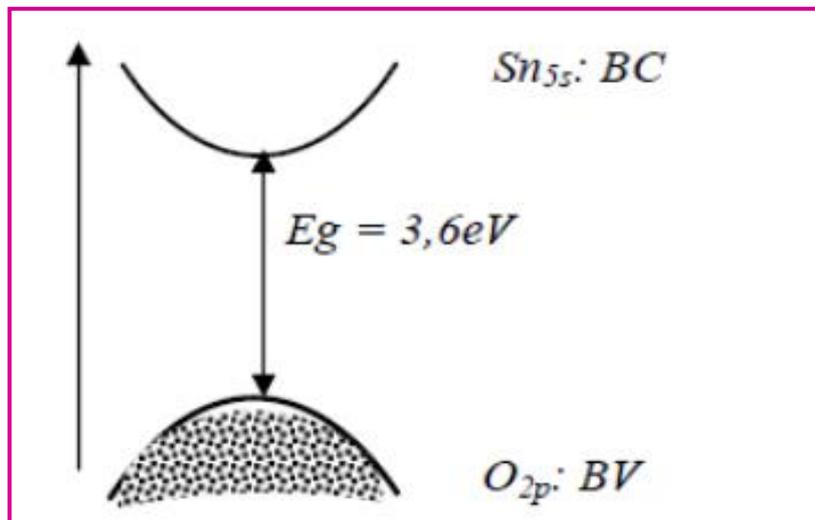


Figure II.3: Structure de bandes de SnO_2 pur.

II.1.4.3 Propriétés optiques et électriques

II.1.4.3.1 Propriétés optiques

II.1.4.3.1.1 La transmittance

Les mesures de la transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et réflexion dans l'infrarouge (Figure II. 4). L'augmentation d'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

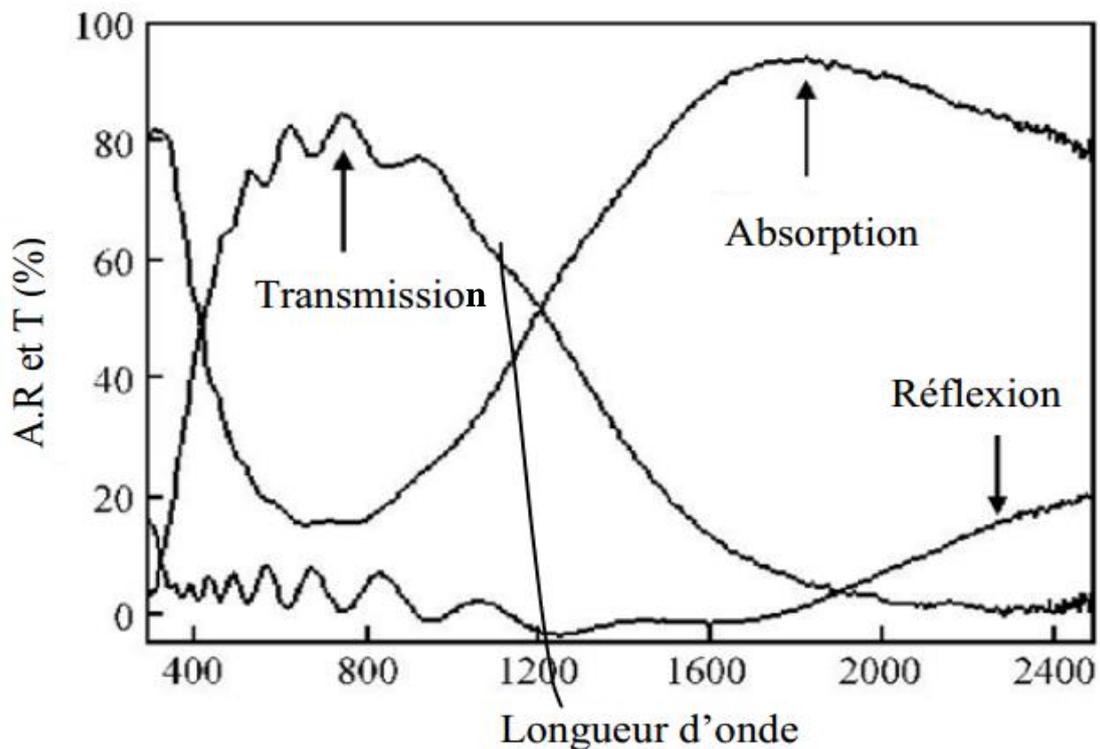


Figure II.4: Transmittance, réflectance et absorbance du SnO_2 d'après [24].

II.1.4.3.1.2 Gap optique E_g

L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.6 eV. Loin de sa stœchiométrie le SnO_2 a une gamme allant de 3.6 à 4.15 eV [25]. Ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration. L'indice de réfraction n est compris entre 1.8 à 2.2 [26].

II.1.4.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques caractérisant le SnO_2 dopé sont la résistivité des couches, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. L'une des plusieurs techniques qui peuvent être utilisées pour cette caractérisation est l'Effet hall.

L'oxyde d'étain SnO₂ pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec une énergie de gap de 3.8 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stœchiométrique) mais une fois qu'il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque réalisé par les lacunes d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes de II-VI et qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn⁺⁴ (0,071nm) ou l'ion oxygène (0,140 nm).

L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO₂ se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient des atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type n, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages. D'autre part l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore [27]. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure polycristalline et ont un mécanisme de conduction plus complexe.

II.1.4.4 Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau II. 1, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain (SnO₂) [28]:

Masse moléculaire	150,70 g.mol⁻¹
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m ₀
Résistivité à l'état pur	3.10 ⁸ Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 eV
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm ⁻³

Tableau II. 1: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.

II.1.5 Différents types de défauts dans le SnO_2

Les défauts présents dans le TCO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou...)

II.1.6 Choix de l'oxyde d'étain SnO_2 dopé

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

- ✓ Bon conducteur surtout s'il est dopé fluor.
- ✓ Présentant une forte transmittance: plus de 85 % dans le visible.
- ✓ Moins coûteux que l'ITO dont la rareté de l'indium constitue un frein pour son utilisation
- ✓ Bonne stabilité thermique, chimique, mécanique
- ✓ Faible toxicité comparée à d'autres TCO.

II.1.7 Les TCO dans les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de laisser passer les photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique pour permettre un transport efficace des charges photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active.

Les TCO peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que: a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymère Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Les TCO sont aussi utilisés pour les cellules solaires transparentes.

II.1.7.1 Structure des cellules solaires organiques

Principalement deux types de structures de cellules solaires organiques sont déposés:

- L'homojonction: deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction: un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

Le fonctionnement d'une telle cellule commence par l'absorption d'un photon qui génère un exciton. Celui-ci diffuse dans la couche avec une longueur typique de 10 nm. A l'interface donneur-accepteur, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite, le transport des charges s'effectue jusqu'aux électrodes où la collecte des charges a lieu. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photo générées, les travaux de sortie des électrodes doivent être au même niveau que ceux des couches actives. La figure II. 5 représente la structure de bande des couches typiques d'une cellule solaire organique. L'électrode transparente est constituée d'un film mince de TCO. La couche active est une jonction PN de deux semi-conducteurs organiques: l'un de type n, le donneur et l'autre de type p l'accepteur. LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons. Φ_{TCO} et $\Phi_{\text{métal}}$ sont les travaux de sortie des électrodes.

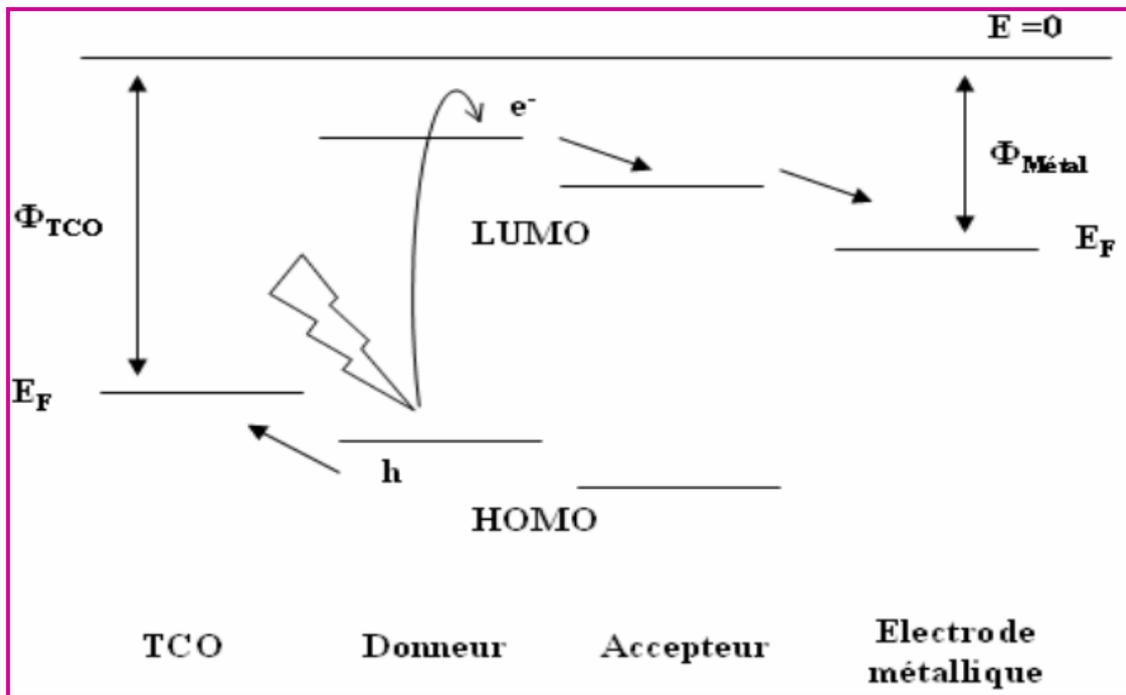


Figure II. 5: Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique.

II.1.7.2 Cellules solaire en couches minces

Les cellules solaires en couches minces de silicium sont de deux types: Les couches dopées de silicium amorphe ou les couches dopées de silicium polycristallin. Pour ce genre de cellules est nécessaire de réduire au mieux les épaisseurs, afin de minimiser les pertes par recombinaison des porteurs photo générés (électrons-trous). C'est pourquoi les couches conductrices qui servant à collecter le courant doivent être déposées sur toute la surface de la cellule solaire. Ainsi, les électrons et trous qui atteignent les couches dopées n'auront qu'à les traverser pour se retrouver dans ces "autoroutes à courant" que sont les couches conductrices. La couche conductrice supérieure, qui doit en plus être transparente pour laisser passer la lumière qui entre dans la cellule solaire. Malheureusement, tous les métaux standard, qui sont très conducteurs, possèdent, du fait de leur haute concentration de porteurs de charge, une réflectivité élevée dans le visible et ne sont donc pas transparents dans cette région spectrale. D'un autre côté, tous les matériaux standards utilisés en raison de leur haute transparence dans le visible (verre) ne sont pas de bons conducteurs.

II.1.7.3 TCO de type n

Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés dans les cellules solaires comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

Des comptes-rendus sur l'état général de la recherche sur les TCO sont régulièrement publiés depuis les années 1950 [29 - 35]. Ces comptes-rendus rapportent les avancées de la recherche concernant les TCO, les valeurs de conductivité atteintes, les techniques de préparation développées, les nouveaux TCO synthétisés.

II.1.8 Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

II.1.8.1 Application aux photopiles solaires

Les cellules solaires à base de CuInSe_2 ont atteint des rendements de conversion avoisinant les 19 %, les plus hauts parmi les photopiles en couches minces, principalement par des progrès empiriques et malgré une compréhension relativement faible des mécanismes sous-jacents et des défauts électroniques qui contrôlent le comportement du composant.

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe_2 a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurales de chalcopyrites ternaires semi-conductrices ont été examinées dans les années 1960 et les années 1970. Cependant, l'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours dans le but d'améliorer le rendement des cellules solaires [36].

II.1.8.1.1 Principe de fonctionnement

La cellule photovoltaïque ou cellule solaire ou encore photopile est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique s'il est éclairé convenablement. Le principe général est le suivant :

L'absorption de photons d'énergie suffisante ($E > E_g$) dans le semi-conducteur (couche absorbante) génère des paires électrons-trous. Ces charges électriques sont séparées par un champ électrique interne (jonction) et collectées entre une grille sur la face avant et un contact ohmique réalisé sur la face arrière de la cellule puis débitées dans la charge. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire.

II.1.8.1.2 Constitution d'une photopile à base de Cu(In,Ga)Se_2 et de CuInSe_2

La structure de base d'une photopile à base de Cu(In,Ga)Se_2 est illustrée sur la figure II.6:

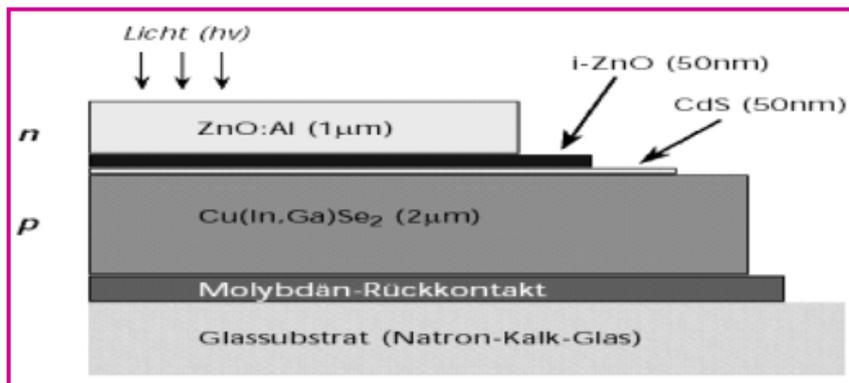


Figure II.6: Coupe de la cellule à base de ZnO:Al , ZnO , CdS , Cu(In,Ga)Se_2 , Mo , verre [37].

La figure (II.7) montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque à base de CuInSe_2 .

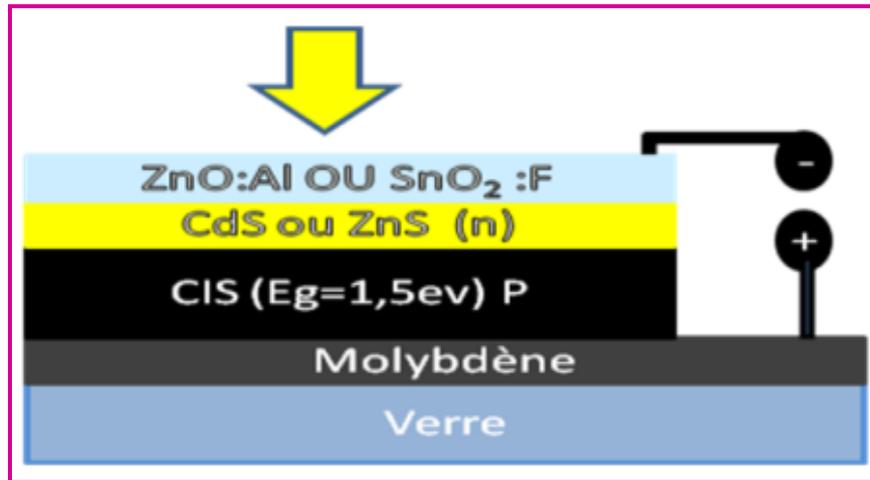


Figure II.7: Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque à base de CIS.

Comme nous pouvons le voir, il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- *Le substrat:* le plus utilisé est le verre, on peut aussi utiliser des substrats flexibles ou métalliques.
- *Un contact ohmique inférieur:* souvent le Molybdène (Mo).
- *Une couche absorbante:* dans le cas présenté, de type p.
- *une couche tampon :* souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n.
- *un oxyde transparent conducteur (OTC):* $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou bien l'ITO, $\text{SnO}_2:\text{F}$ et $\text{ZnO}:\text{F}$.

A ceci sont ajouté : un contact ohmique supérieur (grille métallique composée de Ni-Al) et parfois une couche anti-réflexion (MgF_2).

Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons décrire maintenant.

II.1.8.1.2.a La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe ayant une valeur de l'ordre de 1,1 à 1,7 eV. Sa conductivité est de l'ordre de $1 * 10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et de type p.

II.1.8.1.2.b La couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Si un contact couche absorbante/TCO est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- ✓ l'inadaptation des bandes interdites.
- ✓ les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple» entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est de type p. De plus, et afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit.

II.1.8.1.2.c La couche fenêtre d'oxyde transparent conducteur (TCO)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80 %. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure $10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO₂, In₂O₃, de leur alliage ITO ainsi que ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO puis une couche dopée de ZnO: Al ou de SnO₂: F. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche tampon et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (ZnS par exemple) plus épaisse.

II.1.8.2 Les capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure II. 8 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

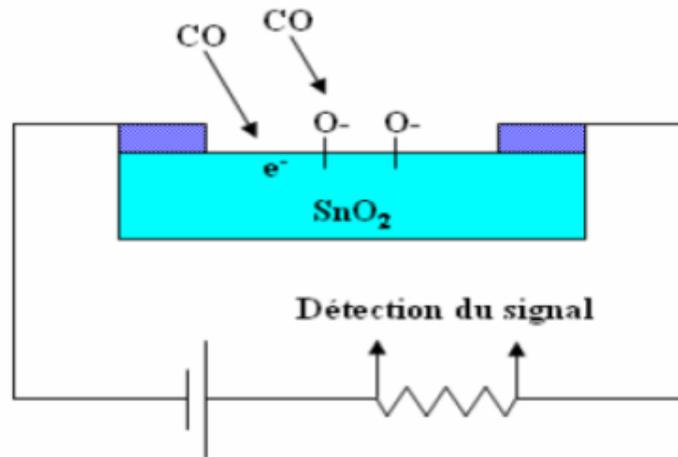


Figure II.8: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO. Des capteurs sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu *et al.* Montrent que le dopage à l'étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [38]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO_2 pour détecter du CO. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO_2 ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO.

II.1.8.3 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [39]. Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED [40].

II.1.8.4 Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les dispositifs SAW (*Surface Acoustic Wave*) et B.A.W. (*Bulk Acoustic Wave*). L'oxyde de zinc est un semi-conducteur fortement piézoélectrique. Il doit cette forte piézoélectricité à son coefficient de couplage électromécanique, l'un des plus grands, $k = 0.28$.

Une couche mince amorphe ou aléatoirement orientée ne peut être le siège de phénomènes piézoélectriques car les différents axes cristallins manquent, dans ce cas, de symétrie de réflexion nécessaire alors qu'une certaine symétrie de ce type est nécessaire. En effet, pour les transducteurs d'ondes longitudinales en volume, le champ est appliqué parallèlement à l'axe C de la couche ; ce dernier étant perpendiculaire au plan de la couche.

Divers travaux ont été effectués sur ZnO en vue d'applications piézoélectriques bien avant son avènement dans le domaine du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Ces travaux avaient des objectifs divers : l'étude de l'effet des conditions de dépôt (température, pression, composition du gaz ambiant), de la nature du substrat et de la cible sur la qualité de l'orientation de la couche le long de l'axe C (002) et de l'état de la surface. Ces deux derniers paramètres - orientation de la couche et état de la surface- ont un effet déterminant sur les B.A.W. et les S.A.W [41].

II.1.9 Conclusion

L'oxyde d'étain dopé est un matériau fondamental. On l'utilise comme contact ohmique dans les cellules solaires. Il est nécessaire donc d'améliorer ses propriétés optoélectroniques. Dans plusieurs études, il a été montré que ses propriétés physiques pourraient être améliorées par dopage, par traitement thermiques et par optimisation des paramètres expérimentaux comme la température du substrat et la concentration de l'étain.

Partie II

Elaboration des Couches Minces du SnO_2 : (F, Co)

II.2.1 Introduction

L'oxyde d'étain (SnO_2) cristallise en général suivant une structure tétragonale dans laquelle les atomes d'étain ont une coordinence égale à 6 et les atomes d'oxygène ont une coordinence égale à 3. Il a une grande largeur de bande interdite (E_g) qui est dans la gamme 3.6 à 4 eV [42, 44] et se comporte comme un semi-conducteur de type n [42, 45]. Pour l'élaboration des couches minces du SnO_2 : (F, Co) plusieurs techniques ont été utilisées comme le dépôt par sol-gel [42], la pulvérisation cathodique [56], la pulvérisation chimique réactive en phase liquide [47] et le spray pyrolysis chimique [48-52]. Pour améliorer ses propriétés physiques telles que la conductivité (σ), la transmission (T) dans le domaine du visible et la réflexion (R) dans le domaine de l'infrarouge, de nombreux ouvrages sur ces couches minces ont été rapportés, où l'effet des dopants tels que l'antimoine (Sb), le fer (Fe), le fluor (F), le nickel (Ni) et le cobalt (Co) [53, 54] a été étudié. Cependant, il n'y a pas beaucoup de travaux qui ont été réalisés sur l'optimisation des paramètres de dépôt tels que la température du substrat (T_s), l'épaisseur des couches (t), la concentration de la solution et la concentration du co-dopant. Dans ce contexte, le présent travail traite spécifiquement l'étude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physiques des couches minces de l'oxyde d'étain dopé au fluor pour diminuer sa résistivité (ρ), augmenter la mobilité μ des porteurs de charge et augmenter sa transmittance (T) à fin de l'utiliser comme un contact ohmique dans les structures photovoltaïques. L'étude des propriétés structurales des couches minces est réalisée au moyen d'une diffractomètre à rayons X et les propriétés optiques a l'aide d'un spectrophotomètre Uv-Vis-Nir. Les propriétés électriques sont déterminées par un système de mesure à Effet Hall. L'épaisseur de chaque couche mince est mesurée soit par la méthode d'enveloppe soit par la méthode de la double pesée.

II.2.2 Elaboration des couches minces du SnO_2 : (F, Co)

II.2.2.1 Notion de la couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau semi-conducteur donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite et que l'on exprimera habituellement en nanomètres (nm). Cette très faible distance entre les

deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. En général pour le matériau à l'état massif, on néglige généralement le rôle des limites pendant l'analyse des propriétés physiques, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Pour un matériau donné, plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bidimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet de l'épaisseur devient minime et le matériau retrouve les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractérisation essentielle d'une couche mince est que quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle croît.

II.2.2.2 Principe de la pulvérisation chimique réactive avec air "Spray"

Les couches minces du SnO_2 : (F, Co) ont été préparées par la technique de pulvérisation chimique réactive avec air (spray). Cette méthode consiste à pulvériser une solution contenant les produits réactifs sur un substrat chauffé sur lequel croît le composé désiré. Dans cette technique la pulvérisation se fait avec un gaz vecteur qui a pour but de subdiviser les gouttelettes de la solution en d'autres très fines lesquelles seront projetées sous forme d'un jet conique sur la surface des substrats, le principe de cette technique est schématisé sur la figure II. 9 [55]. Ainsi, la solution à pulvériser est projetée sur les substrats chauffés en une multitude de gouttelettes très fines à travers un gicleur à jet rond. Les substrats utilisés sont en verre ordinaire ou en pyrex d'épaisseur 1mm.

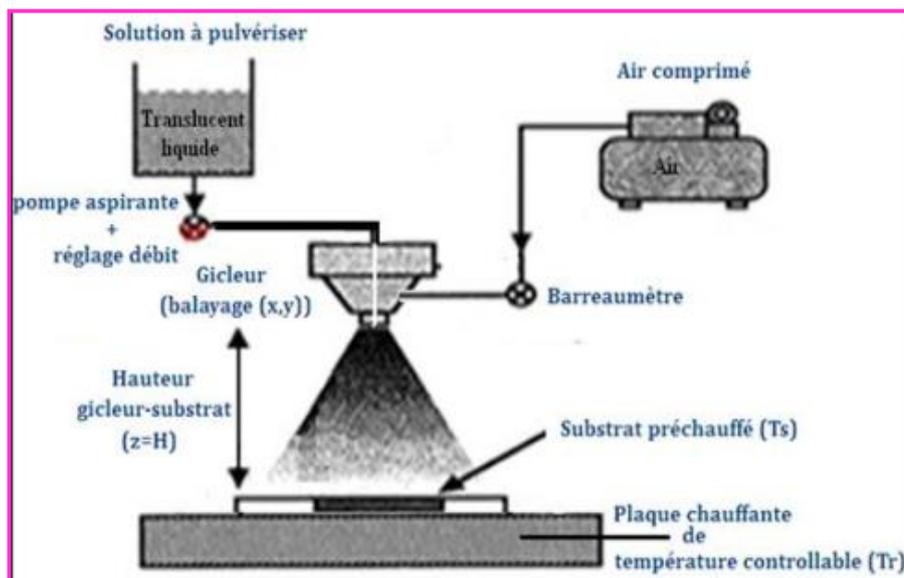


Figure II. 9: Schéma du principe de pulvérisation chimique réactive avec air "Spray".

Les éléments essentiels de cet appareillage sont:

➤ **La plaque chauffante:**

La plaque chauffante utilisée est un bloc parallélépipédique de fonte grise rectifié pour assurer un contact aussi parfait que possible avec les substrats. La plaque est chauffée par des résistances placées en parallèles de puissance 500 Watt et de marque Vulcanic. Le contrôle de la température de la plaque est assuré par un thermocouple de commande logé dans la plaque chauffante et lié à une alimentation stabilisée qui permet de fixer la température de régulation T_r . Nous avons tracé la variation de la température de substrat T_s en fonction de la température de régulation T_r avant et sous spray (figure II. 10). L'étalonnage de la plaque chauffante est effectué par un mélange de (50 % Ga et 50 % In). Nous remarquons que la variation de T_s en fonction de T_r est quasi-linéaire, ce ci indique qu'il existe une bonne homogénéité de température sur toute la surface active de la plaque. Les substrats (des lames de verres ou des lames de pyrex) sont disposés sur la surface de la plaque chauffante comme indiqué sur la figure II. 9. Afin d'assurer l'homogénéité de la température des substrats et de protéger les résistances, les bords de la plaque chauffante sont entourés par des lames de bords (des lames de verres).

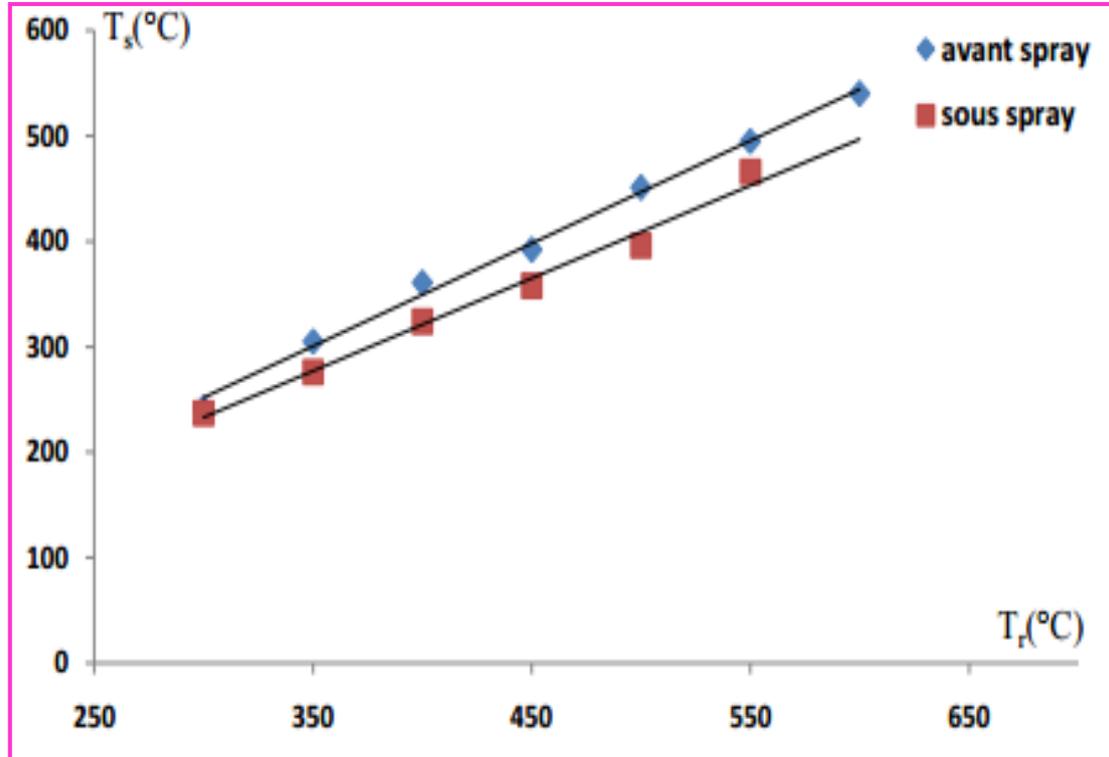


Figure II. 10: Courbe d'étalonnage de la température de substrat T_s en fonction de la température de régulation T_r .

➤ **La pompe aspirante:**

Le débit de la solution à pulvériser est contrôlé par une pompe aspirante du type Master flex cosole drive. Le gaz porteur choisi est l'air comprimé ou l'azote. Le choix du débit de pulvérisation est le résultat d'un compromis entre la vitesse de croissance des couches minces qui doit être la plus grande possible et la bonne cristallinité de ces couches. En effet, un débit élevé entraîne un refroidissement important de la surface du substrat. Dans ce travail le choix de débit dépend de la nature du solvant de la solution pulvérisée. En effet, dans le cas d'une solution où le solvant est le méthanol ou le propanol, le débit de la solution doit être plus élevé que celui dans le cas où le solvant est l'eau, car le méthanol et le propanol s'évaporent plus rapidement que l'eau.

➤ **Le gicleur:**

La solution à pulvériser est projetée sur les substrats chauffés par un gicleur qui renferme une conduite pour liquide et une autre pour le gaz porteur comme il est indiqué sur la figure III. 11. Ce gicleur est logé dans une buse qui est montée sur un système de balayage uni-axial. Le choix du débit de gaz est conditionné par la distance entre les substrats et le gicleur. Ce paramètre agit sur la taille des gouttelettes qui arrivent sur la surface des substrats.

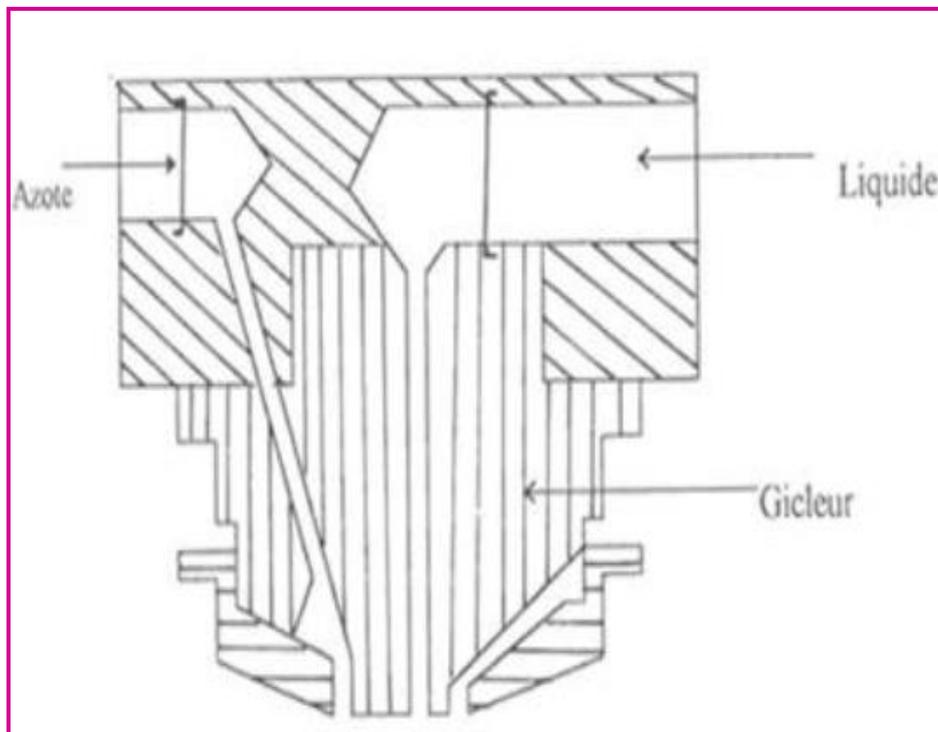


Figure II. 11: Le pulvérisateur (gicleur).

II.2.3 Réalisation de la couche mince de SnO_2 : (F, Co)

II.2.3.1 Choix du substrat de dépôt

Les couches de SnO_2 : (F, Co) étudiées sont déposées sur des substrats en verre ordinaire, le choix du verre comme substrat de dépôt à été adopté en raison de la bonne dilatation thermique et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces dans le domaine du visible. Pour effectuer une étude optique des couches minces de SnO_2 : (F, Co), nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ce matériau propres (les caractéristiques optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

II.2.3.2 Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant).

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes:

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant dont leurs dimensions (2.5 cm x 2.5 cm) (voir Figure II.12).
- ✓ Rinçage à l'aide d'eau bi-distillée pendant 5 minutes.
- ✓ Rinçage dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes avec l'eau bi-distillée.
- ✓ Séchages à l'aide d'un séchoir.

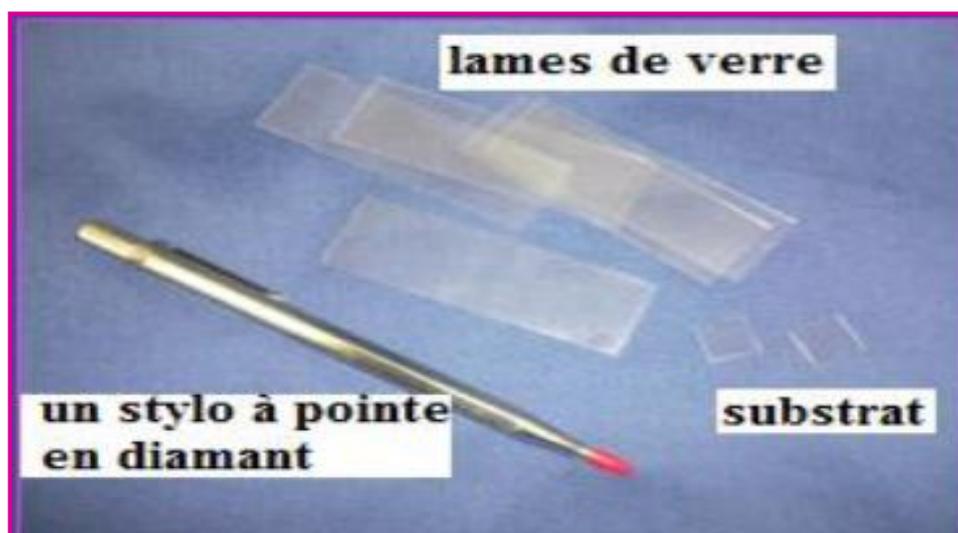


Figure II. 12: Des substrats en verre coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

Et tout ce traitement est d'afin d'éviter la pollution provenant du dégagement de la poussière et d'autres impuretés.

Pour le dépôt des couches minces de SnO_2 : (F, Co) par cette technique de dépôt, nous avons travaillé à un volume et à une température constants. Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique, ces masses sont introduites dans un bicher pour les dissoudre dans un volume de 100 ml de solution.

L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique.

La figure suivante (Figure II. 13) montre en détaille les étapes expérimentale suivie pour que la solution à déposé soit prête:

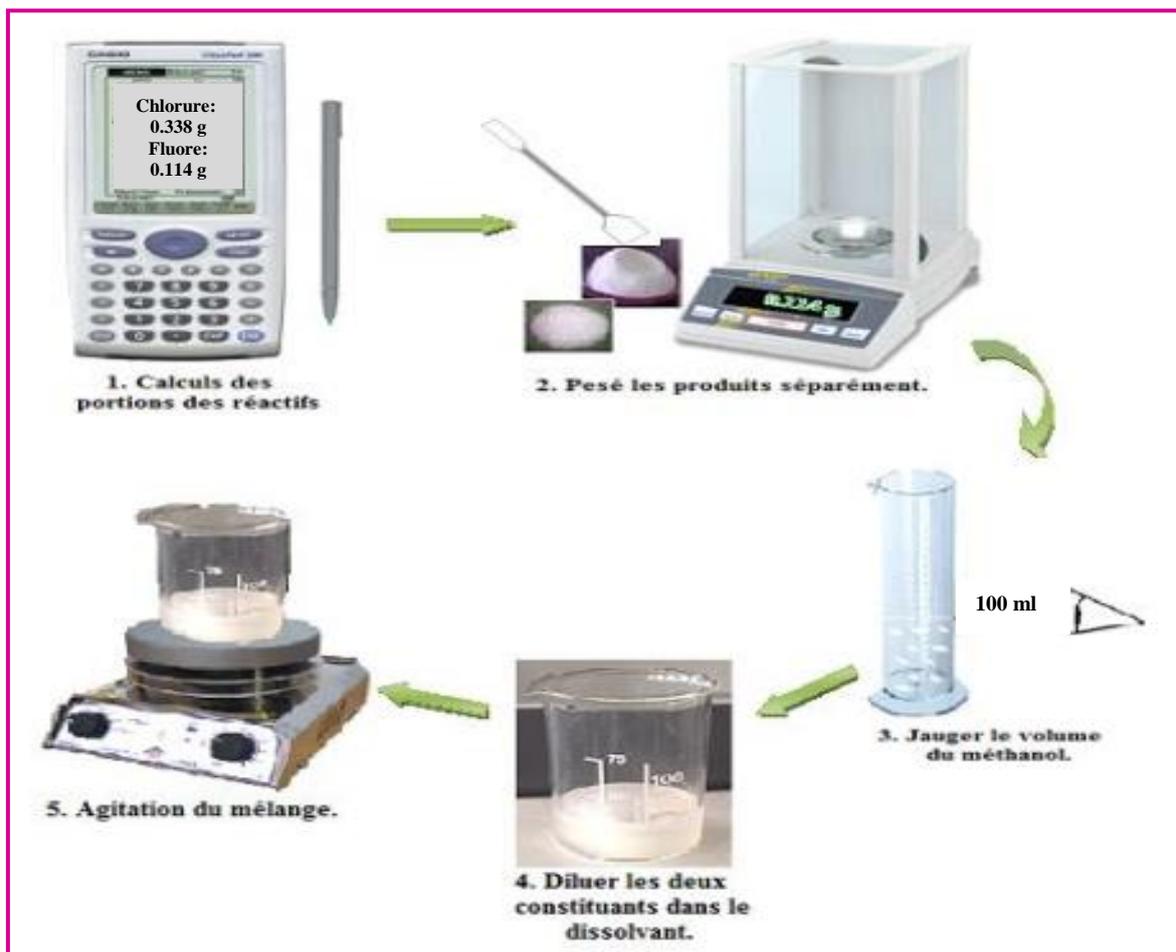


Figure II. 13: Etapes suivies pour préparer la solution a déposé.

Finalement la solution est prête pour qu'elle soit déposée.

II.2.3.3 Montage de la méthode de spray pyrolysis chimique

Dans le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC), Faculté des Sciences de Tunis, Département de Physique Université Tunis El Manar, 2092 Tunisie, nous avons réalisé un dispositif de la technique «Spray pyrolysis chimique» à partir des éléments simples, nous pourrions élaborer des couches minces de SnO_2 : (F, Co).

L'équipement typique de cette méthode comprend un atomiseur, une solution de précurseur, un dispositif de chauffage du substrat, un contrôleur de température et un gaz vecteur servant à la pulvérisation de la solution [55]. Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure II. 14 ci-dessous.

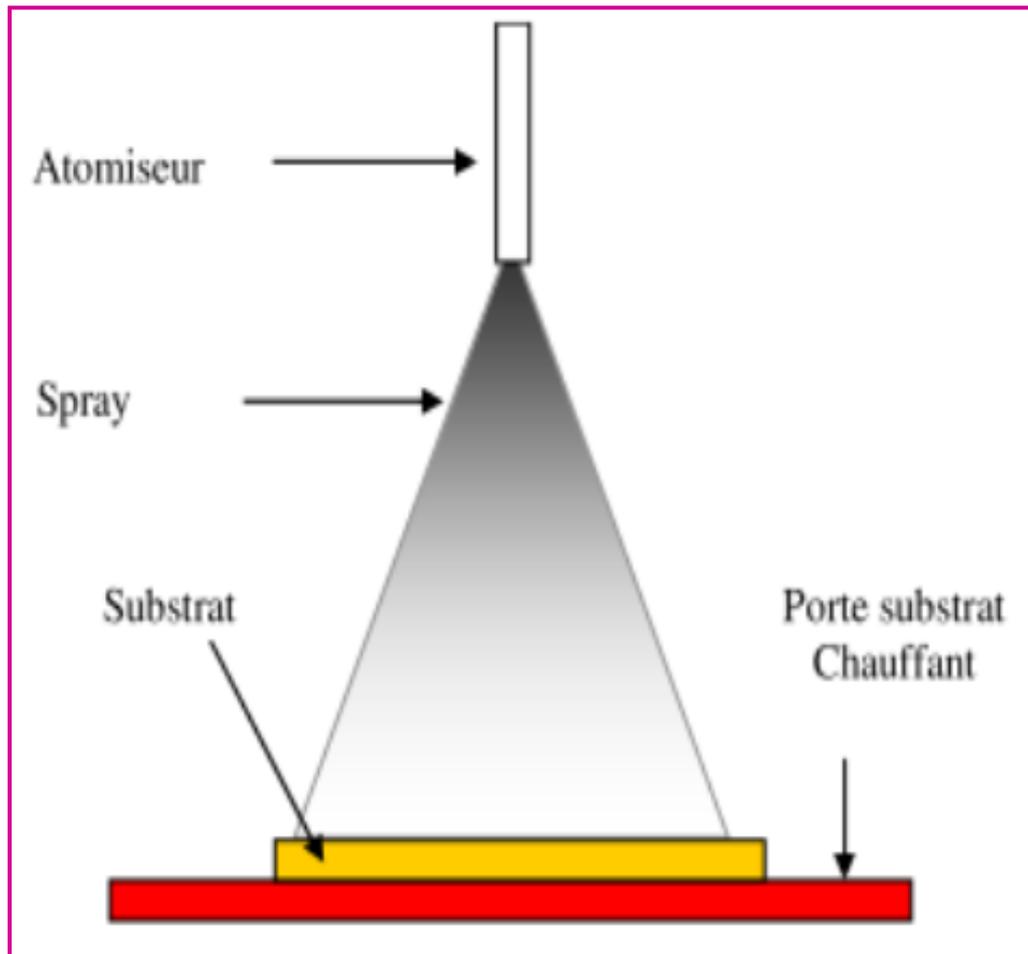


Figure II. 14: Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [56].

II.2.3.4 Conditions expérimentales et préparation des solutions

II.2.3.4.1 Préparation des couches minces du (SnO₂: F)

Nous déposons par la technique de pulvérisation chimique réactive avec air « spray » une couche transparente à la lumière visible et conductrice, sur des substrats en verre ordinaire des couche de fluor dopé le dioxyde d'étain (SnO₂: F).

Premièrement, la solution utilisée pour la pulvérisation consistait en 23 ml de tétrachlorure d'étain (SnCl₄), 970 ml de méthanol (CH₄O) et 7 ml d'eau bi-distillée (H₂O).

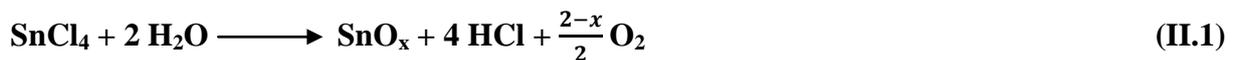
Le dopage au fluor a été obtenu en ajoutant du fluorure (NH₄F) avec une concentration molaire égale à 0,135 mol. L⁻¹, ce qui correspond à une masse de l'ordre de 5 g pour 1 litre de solution d'oxyde d'étain.

Les conditions expérimentaux utilisées pour la préparation de ces couches sont les suivantes (Tableau II. 2) [57, 58].

Composition de la solution	23cm³ SnCl₄ anhydre, 5g NH₄F, 7cm³ H₂O et 970 cm³ de méthanol. x = ([F²⁻] / [Sn⁴⁺])= 0.135 at. %
Débit (x)	20 mL. min ⁻¹
Volume pulvérisé	100 ml
Température du régulateur (T_r)	500 °C
Température de substrat (T_s)	400 °C
Hauteur gicleur-substrat (H)	27 cm

Tableau II. 2: Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des couches (SnO₂: F).

Le dépôt des couches minces de SnO₂ résulte de la réaction endothermique suivante [59]:



Dans le but d'augmenter la conductivité, nous avons dopé les couches minces de SnO₂ par le fluor puisque le rayon ionique de celui-ci (r (F⁻) = 0,136 nm) est inférieur à celui de l'oxygène (r (O²⁻) = 0.140 nm) afin de pouvoir engendrer une substitution selon la réaction suivante:



Dans ce cas, nous aurons une libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et donc la conductivité des couches augmente avec le nombre de porteur de charge.

II.2.3.4.2 Synthèse de la couche mince de SnO₂: (F, Co)

Le cobalt dopé (SnO₂: F) est effectué avec du (CoCl₂. 6H₂O) dissolvé dans la solution précédente et avec des concentrations du cobalt variables, c'est-à-dire le rapport atomique ($[Co^{2+}] / [Sn^{4+}]$) varie aux valeurs $y = 0, 1, 3$ et 5 at. % et les échantillons sont référés comme S0, S1, S3 et S5 respectivement.

Les couches minces du SnO₂: (F, Co) ont été formés sur des substrats en verre avec les mêmes conditions expérimentales que nous avons utilisées pour l'élaboration du couches (SnO₂: F) [42, 49]. Le dépôt des couches minces de SnO₂: (F, Co) s'effectuera sur les mêmes substrats, en respectant les mêmes conditions de préparations, sur des substrats en verre ordinaire chauffés à une température fixes de 400 °C qui est la température optimale de dépôt de ces couches [49].

Les conditions expérimentales utilisées pour la préparation de ces couches minces sont les suivantes (Tableau II. 3)

Composition de la solution	23cm³ SnCl₄ anhydre, 5g NH₄F, 7cm³ H₂O et 970 cm³ de méthanol, y =([Co²⁺] / [Sn⁴⁺])= 0, 1, 3 et 5 at. %
Débit (x)	20 mL. min ⁻¹
Volume pulvérisé	100 ml
Température du régulateur (T_r)	500 °C
Température de substrat (T_s)	400 °C
Hauteur gicleur-substrat (H)	27 cm

Tableau II. 3: Conditions expérimentales utilisées pour la préparation du couches minces du SnO₂:(F, Co).

Après le dépôt de ces couches minces, l'épaisseur des couches (t) a été évaluée en utilisant la méthode de double pesé avec la relation suivante [49]:

$$t = m / (\rho \cdot A) \quad (\text{II.3})$$

Où: m est la masse du couche déposé sur le substrat, ρ est la densité du matériau déposé et, A (en cm^2) est la surface effective sur laquelle la couche a été déposé.

II.2.4 Conclusion

Les études qui ont été faites sur les couches minces du SnO_2 : (F, Co) ont révélé que ce dernier jouit d'un certain nombre des propriétés physiques (structurales, optiques, et électriques.) importantes au niveau des applications photovoltaïques en particulier, quelque soit la technique d'élaboration adoptée dans la synthèse des matériaux.

La technique du spray pyrolysis chimique est peut être une technique simple et peu sophistiqué. Mais nous avons put avoir de très bon résultats, car cette technique nous a permis d'obtenir des couches minces de SnO_2 : (F, Co) de haute qualité. Les résultats obtenus sur les propriétés physiques du matériau SnO_2 : (F, Co) croissant en couches minces par spray pyrolysis chimique seront présentés dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques du chapitre II



- [1] A.B. Djuris'ic, C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H.S. Kwok, L.S. Man Lam and W.K. Chan, *Organic Optoelectronic, Devices Applied Optics*, 42 (2003) 44-52 .
- [2] D.C. Schnitzler and A.J. G. Zarbin, J. Braz, Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline, *Chem. Soc*, 15 (2004) 378-384.
- [3] Q.B. Ma, Z.Z. Ye, H.P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y.Z. Zhang and B.H. Zhao, Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO: Ga films, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 21-24.
- [4] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M.S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, Photoconductivity of undoped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Science et technologie A-N°23*, juin (2005) 11-16.
- [5] K. Badeker, Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907).
- [6] A. Thelen, H. König, Elektrische Leit fähigkeit und Strukturaufgestäubter Indium oxyds chichten, *Natur wissens chaften*, 43 (1956) 297.
- [7] G. Rahman, N. Ud Din and V.M. García-Suárez, Non-magnetic doping induced magnetism in Li doped SnO₂ nanoparticles, *Cond-mat. mtrl-sci*, 56 (2012) 1210-1217.
- [8] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation Infrarouge pour applications photo voltaïques, *Thèse de doctorat de l'école nationale d'art et métiers* (N°: 2009-ENAM-0030).
- [9] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics 85^{ème} édition*. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.

- [10] T. Arai, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par sprayultrasonique utilisées dans les cellules solaires, *Journal of Physics. Soc. Japan*, 15 (1960) 916.
- [11] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, *J. Phys. & Chem. Solids*, 25, (1964) 1465.
- [12] L.D. LOCH, *Journal of the Electrochem. Soc.* 110, 1081, (1963).
- [13] J.L. Jacquemin, *Journal de physique, Colloque C3*, Supplément au n°4, Tome 35, page C3-255, Avril (1974).
- [14] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), (1998) 2240,
- [15] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev, *Sensors and Actuators*, B: 55, (1999) 55.
- [16] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surface. Science*, 79 (2005) 47-154.
- [17] M. Alberto gsncnez-Garda, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, *Journal of Material Sciences Applied*, 3 (2012) 690-696.
- [18] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura Japanese, *Journal of Applied Physics*, 35 (1996) 722.
- [19] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques "Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [20] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, *Journal of Semiconductor*, 34 No (8) (2013).
- [21] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000)260-263.
- [22] J. Robertson, *Physical Review B*, 30 (1984) 3520-3522.
- [23] M.M. Franco, G. Pacchioni, *Surface Sciences*, 461(2000) 54-66.
- [24] A. Rahal, S. Benramache, and B. Benhaoua, *Journal of Semiconductors*, 34 (2013)
- [25] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure and C.H. Bhosale, *Physica B* 404 (2009) 1874-1877.
- [26] F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2192-2197.
- [27] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, *Superlattices Microstruct*, 70 (2014)61-69.
- [28] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 379-386.
- [29] D.B. Fraser, H.D. Cook, *J. Electro. Chem. Soc.* 119 (1972) 1368-1374.
- [30] J.L. Vossen, *Physics of Thin Films*, 9 (1977) p.1.
- [31] J.C. Manifacier, *Thin Solid Films*, 90 (1982) 297-308.

- [32] K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1-46.
- [33] R.G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, 426 (1996).
- [34] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks, *MRS Bulletin*, (2000) 45-51.
- [35] T. Minami, *MRS Bulletin*, (2000) 38-44.
- [36] A.M. Moulay, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, *mémoire de magister*, 2006
- [37] M. Powalla, M. Oertel und R. Menner, TCO in Solar modulen, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung, FVS Workshop.
- [38] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gassensor, *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 379-386.
- [39] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, Electrochromic systems and the prospects for devices, *Advanced Materials*, 13 (2001) 783-793.
- [40] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: Present and future, *Materials Chemistry and Physics*, 7 (2003) 117-133.
- [41] M. Bouderbala, Contribution à l'étude de couches minces de ZnO conductrices et transparentes, *Thèse de doctorat d'état, U.S.T.O.M.B.*, (2003).
- [42] T.N. Soitah, C. Yang, L. Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol-gel dip coating technique, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2010) 125-131.
- [43] Shadia J. Ikhmayies, The influence of annealing on the optical properties of spray-deposited SnO₂: F thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx (2016) 1-8.
- [44] D. Miao, Q. Zhao, Sh. Wu, Zh. Wang, X. Zhang, X. Zhao, Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation of SnO₂: F thin films spray-deposited on glass substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2557-2561.
- [45] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, M. Dahnoun, A. Saadi, Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik*, 127 (2016) 11055-11062.
- [46] M. Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais and M. A. El Khakani, Structure and photoluminescence of ultrathin films of SnO₂ nanoparticles synthesized by means of pulsed laser deposition, *Journal of applied physics*, 108 (2010) 063537.

- [47] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman, Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Coatings* 4, (2014) 732-746.
- [48] K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, B. Zaidi, B. Hadjoudja and A. Chibani, Synthesis and characterisation of tin sulphide thin films, *Surface Engineering*, 33 (2017) 567-572.
- [49] M. Ajili, M. Castagné, N. Kamoun Turki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO₂: F thin films for photovoltaic application, *optic*, 126 (2015) 708-714.
- [50] S. Abbas, A. Ben Haoua, B. Ben Haoua And A. Rahal, Optical and Structural Characterization of Fluorine-Doped SnO₂, Thin Films Prepared by Spray Ultrasonic, *Journal of New Technology and Materials*, 04 (2014)106-111.
- [51] A.E. Hassanien, H.M. Hashem, G. Kamel, S. Soltan, A.M. Moustafa, M. Hammam and A. A. Ramadan, Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 5 (2016) 55-65.
- [52] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *optic*, 127 (2016) 2653-2658.
- [53] M. Girtan, G.I. Rusu, S. Gurlui, Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films, *Applied Surface Science*, 2 (2000) 492-498.
- [54] M.M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, *Solid State Science*, 11 (2009) 233-239.
- [55] M. Ajili, M. Castagné, N. K. Turki, Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films, *Superlattice. Microst.* 53 (2013) 213-222.
- [56] H. Moualkia, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)», *Thèse de Doctorat*, Mentouri-Constantine, (2010).
- [57] M. Ajili, N. Jebbari, N. Kamoun Turki, M. Castagné, Effect of Al-doped on physical properties of ZnO Thin films grown by spray pyrolysis on SnO₂: F/glass, *EPJ Web of Conferences* 29 (2012) 00002p1-00002p9.
- [58] M. Ajili, N. Kamoun Turki, M. Castagné, Effect of Sn Concentration on Physical Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis on SnO₂:F/Glass, *Ceramic Transactions* 239 (2013) 245-254.
- [59] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, Characteristics of CuIn_{1-x}Ga_xS₂ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *Journal of luminescence* (2014).

Chapitre III:

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHE MINCES SnO₂: (F, Co)

« La liberté est pour la science ce que l'air est pour l'animal »

H.Poincaré

III.1 Introduction

Comme il est connu, L'identification des matériaux se fait généralement par la détermination des propriétés physiques de ces derniers et qui nécessite des moyens de caractérisations, on donne dans ce qui suit un aperçu sur les techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de SnO₂: (F, Co). En vue les techniques utilisées dans ce travail pour déterminer leurs propriétés structurales, optiques et électriques dans la raison de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présenter et discuté dans le prochain chapitre.

III.2 Caractérisations structurale des couches minces

III.2.1 Caractérisation cristallographique par l'utilisation de diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1.1 Introduction

La diffraction des rayons X est la première caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique expérimentale très importante qui a été pour longtemps l'outil essentiel aboutissant aux informations sur la structure cristalline des solides: l'identification des matériaux inconnus, les constantes et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux, l'orientation préférentielle des poly cristallins et les contraintes. La diffraction des rayons X a l'avantage d'être non destructive et n'exige pas une préparation spécifique de la couche à caractériser. Cette technique repose sur la loi de Bragg dont le principe est le suivant.

III.2.1.2 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Un diffractomètre est composé:

- ✚ d'une source de rayon X;
- ✚ d'un monochromateur;
- ✚ d'une platine goniométrique assurant le déplacement angulaire de l'échantillon;
- ✚ et d'un détecteur associé à la chaîne de mesure (figure III. 1).

Quand le faisceau de rayon X monochromatique est dirigé sur un matériau une partie de l'énergie est diffusée, c'est à dire qu'un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement incident est émis dans des directions différentes de celles du faisceau primaire. Ces rayonnements émis sont la source des informations à récolter sur le matériau en question.

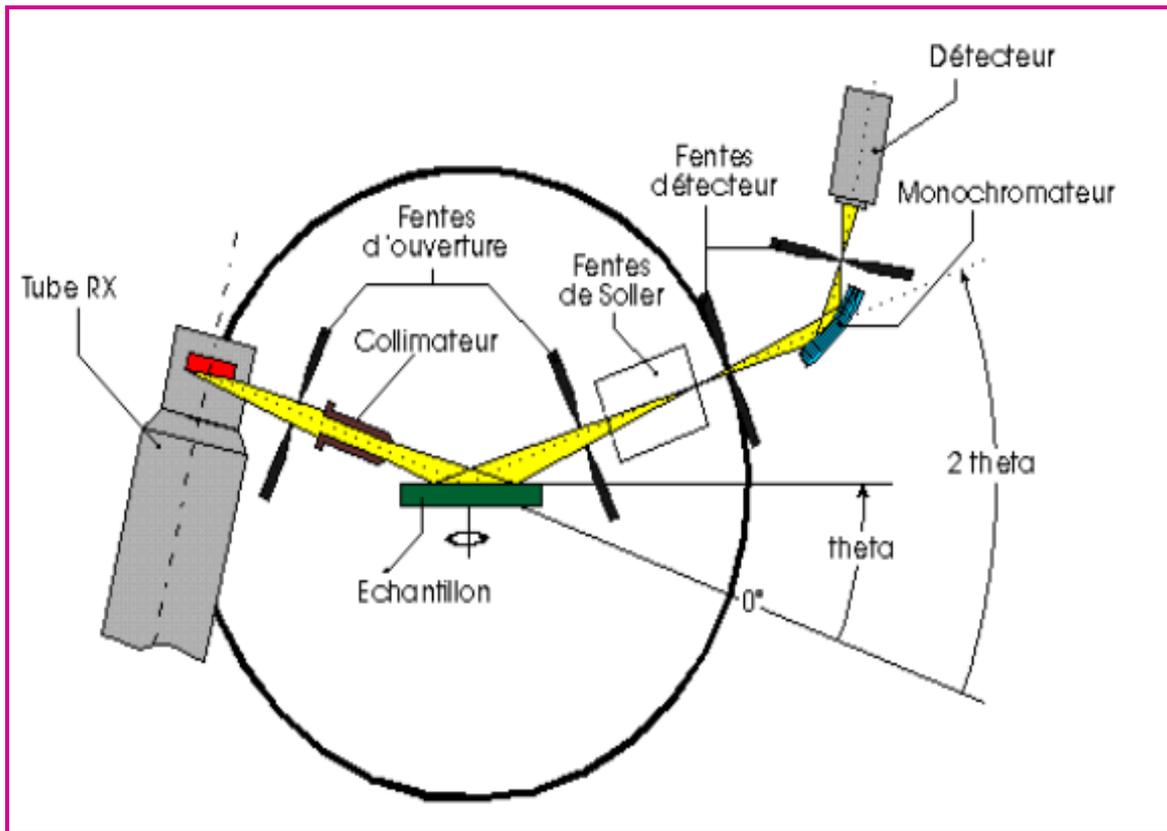


Figure III. 1: Schéma d'un diffractomètre [1].

Chaque atome va alors être la source d'un rayonnement diffusé. Toutes les sources sont cohérentes, donc susceptibles d'interférer. Le signal obtenu suivant une direction donnée sera la résultante des ondes émises par chaque atome. Si les atomes sont repartis irrégulièrement, comme dans le cas des couches amorphe, l'accord de phase entre les ondes diffusées ne peut être réalisé que partiellement. Au contraire, la régularité des dispositions des atomes dans les cristaux fait que cette condition d'accord peut être effective, d'où la possibilité d'obtenir des phénomènes de diffraction intenses avec les cristaux. Les ondes diffractées en phase donnent des amplitudes constructives des ondes détectables par le détecteur de l'appareil. L'état cristallin est caractérisé par une distribution périodique des atomes que l'on peut grouper en famille de plans réticulaires comme le montre la figure III. 2.

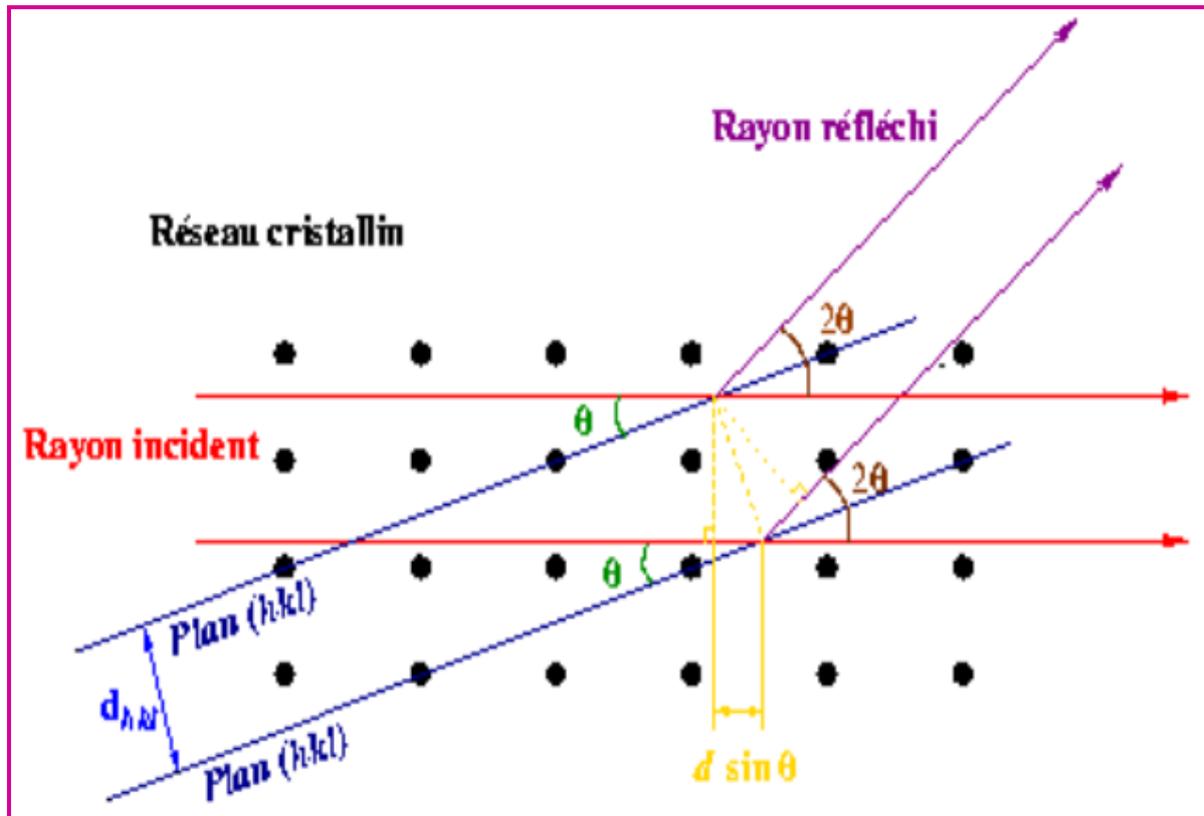


Figure III. 2: Principe de diffraction de rayons X [1].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La figure III.1 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

La diffraction est obtenue si la condition de Bragg est vérifiée:

$$2 \cdot d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Où: d , θ , λ et n sont respectivement la distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h , k , l), l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon, la longueur d'onde des photons X et en fin n est l'ordre de diffraction.

La distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h , k , l) de l'oxyde d'étain (rutile tétragonale) [2]:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.2})$$

III.2.1.3 Paramètres cristallographiques

III.2.1.3.1 Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (équation III-1) permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} (comme nous l'avons illustré dans le passage haut). Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a , b , c , α , β , γ et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille *inférieure au millième d'Angström*, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille [3].

III.2.1.3.2 Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [4]. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes h , k , l).

III.2.1.3.3 Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) de pic ou bien des pics les plus intenses (voir figure III. 3), alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [5, 6] qui s'écrit:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III. 3})$$

Où: D: représente la taille des cristallites,

λ : la longueur d'onde des rayons X,

θ : est l'angle de Bragg,

β : la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM).

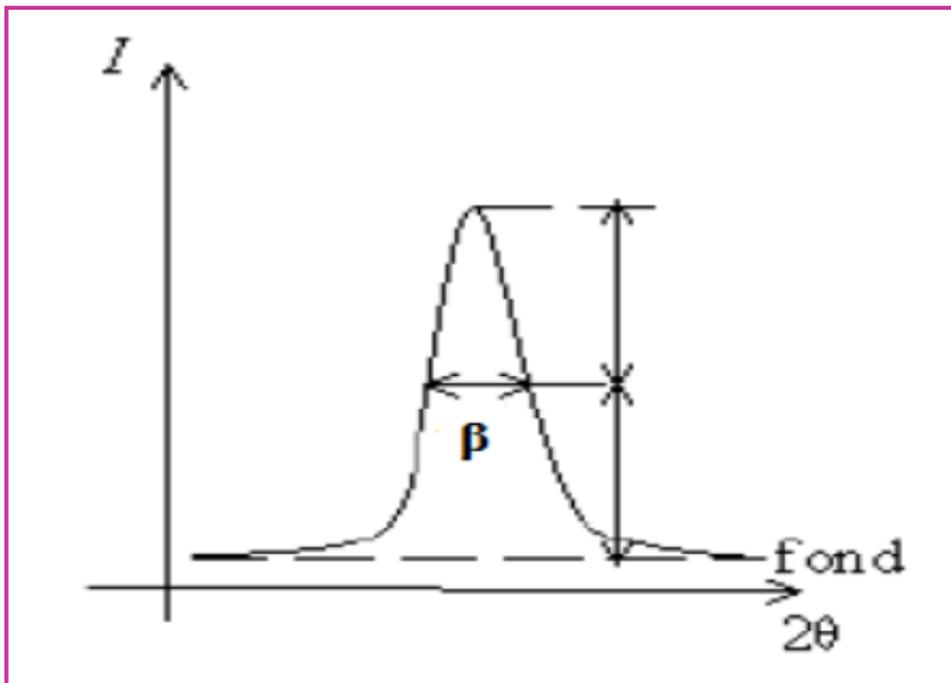


Figure III. 3: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [7].

III.2.1.3.4 La densité de dislocation (δ)

En utilisant la taille moyenne des cristallites, il est possible d'évaluer la densité de dislocation (δ) qui définit les défauts linéaires du réseau cristallin selon la formule suivante de Williamson et Smallman's [8, 9]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.4})$$

III.2.1.3.5 La micro contrainte(ϵ)

D'autre part, à partir de la distance inter-réticulaire on peut déterminer la micro-contrainte (ϵ), définie comme une mesure de la variation de la taille ou de la forme d'un corps référée à sa taille ou sa forme d'origine selon la formule suivante [8, 9]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.5})$$

Où:

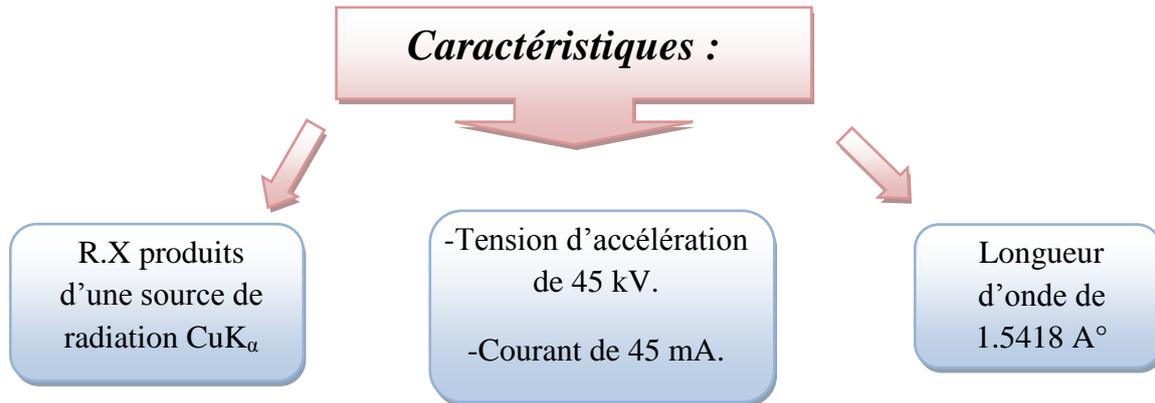
θ : l'angle de Bragg et;

β : la largeur à mi-hauteur de pic (FWHM).

III.2.1.4 L'appareillage utilisé dans cette étude

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 de l'université Tunis el Manar département de géologie, caractérisé par les paramètres suivant:

CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) dans la gamme de 20-70° avec une pas de 0,013° et un temps de balayage de 2s par pas.



Ce dernier est représenté sur la figure III. 4:



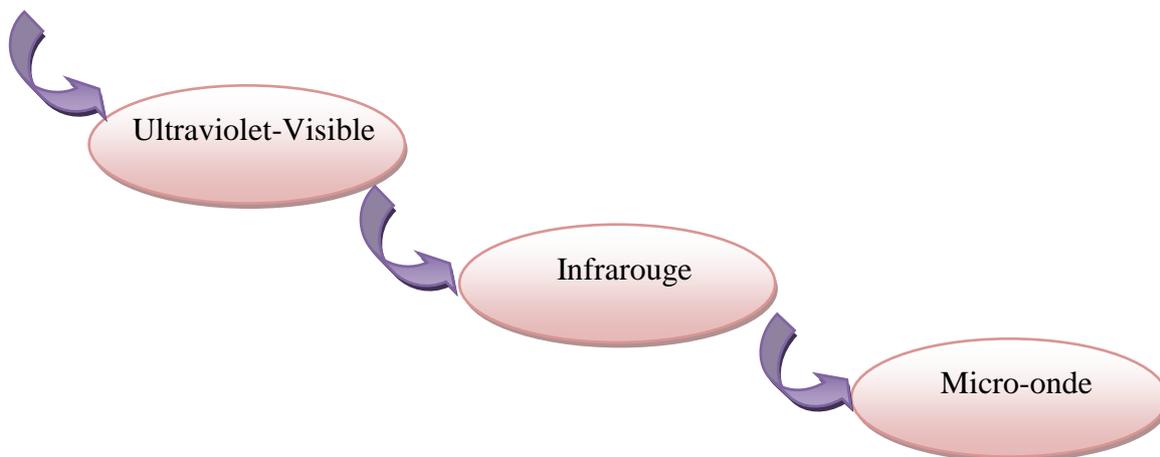
Figure III. 4: Appareil de diffraction aux rayons X.

III.3 Caractérisations optique

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs à connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

III.3.1 La spectroscopie UV-visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des couches étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées; telles que :



III.3.2 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est illustré par la figure suivante (figure III. 5).

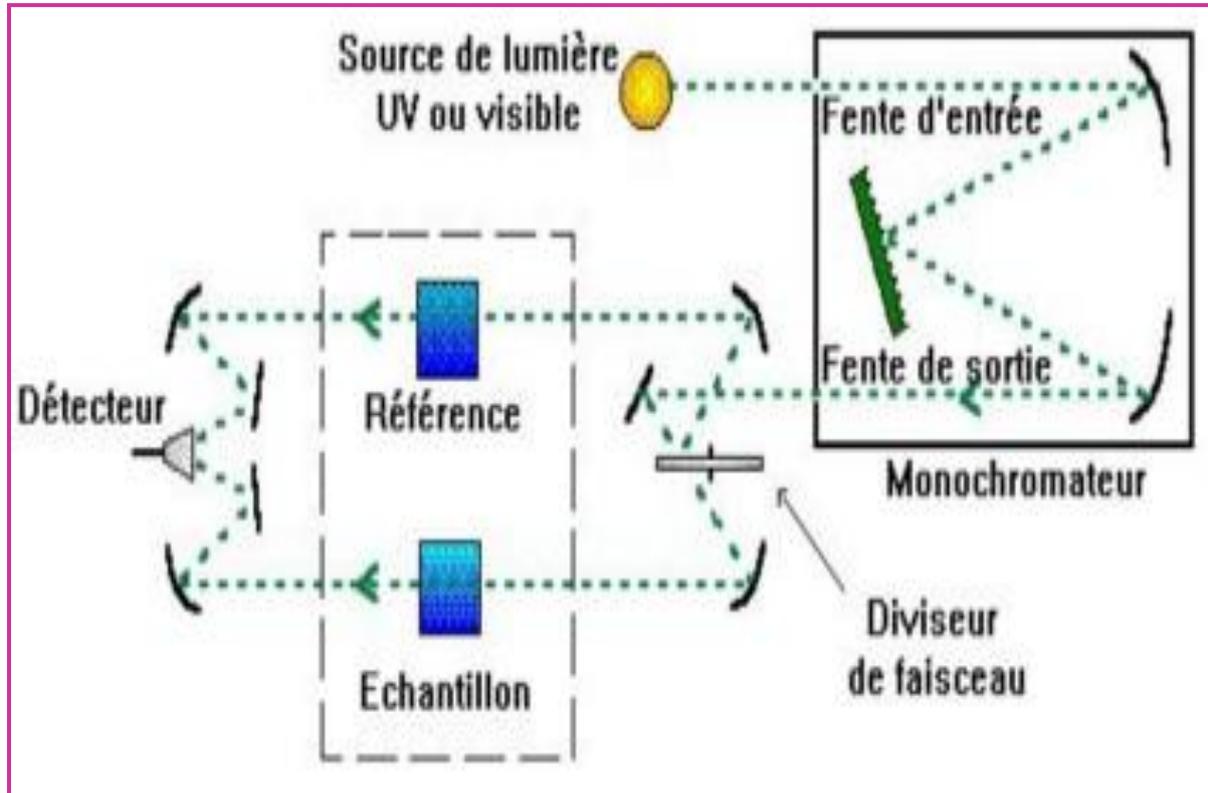


Figure III. 5: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

Ainsi, cet appareil fonctionne selon le principe de doubles faisceaux. A la sortie du monochromateur, un diviseur de faisceau envoie le faisceau incident alternativement dans le compartiment de mesure où est placé l'échantillon et dans le compartiment de référence. Ces deux faisceaux sont reçus alternativement par le détecteur qui fait le rapport entre leurs intensités, ce qui permet de s'affranchir de tous les effets spécifiques à l'appareil (en particulier les fluctuations d'intensité des lampes). Le Spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 950 est entièrement commandé par ordinateur, et permet de visualiser les spectres de transmission ou de réflexion pendant la mesure.

L'analyse des spectres de transmission $T(\lambda)$ et de réflexion $R(\lambda)$ à proximité du bord d'absorption intrinsèque nous a permis de déterminer le coefficient d'absorption α à partir de la relation suivante [10]:

$$\alpha = -\frac{1}{e} \text{Ln} \left[\frac{T}{1-R^2} \right] \quad (\text{III.6})$$

Où: e ; est l'épaisseur de la couche mince étudiée.

La représentation graphique de α en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) dans la région d'absorption fondamentale permet d'obtenir l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption optique α qui s'exprime en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) selon la relation [11]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.7})$$

Où:

- A est un paramètre qui dépend de la probabilité de transition,
- E_g est l'énergie du gap,
- n prend des valeurs particulières (1/2, 3/2, 2, 3) selon la nature de la transition électronique comme suit:
 - $n=1/2$: transition directe permise,
 - $n=3/2$: transition directe interdite,
 - $n=2$: transition indirecte permise,
 - $n=3$: transition indirecte interdite.

La détermination de E_g peut être obtenue en extrapolant à zéro la partie linéaire du spectre $(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$.

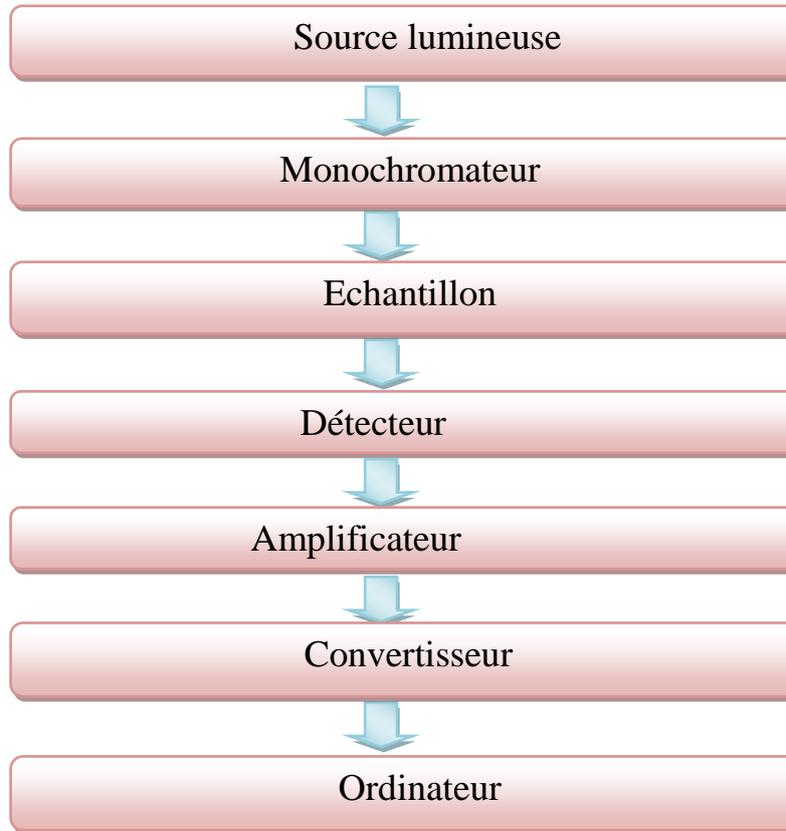
III.3.3 L'appareillage utilisé dans cette étude

Pour notre étude, un spectrophotomètre de type Perkin Elmer lambda 950 de laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) d'Université Tunis El Manar (figure III. 6) est utilisé pour effectuer des mesures de transmission (T) et de réflexion (R) des couches minces élaborées. Cet appareil peut balayer trois domaines: l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge et constitué a double faisceau l'un pour la référence (le verre), l'autre à l'échantillon (le verre + la couche); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 250$ à 3300 nm avec une résolution de 5nm.

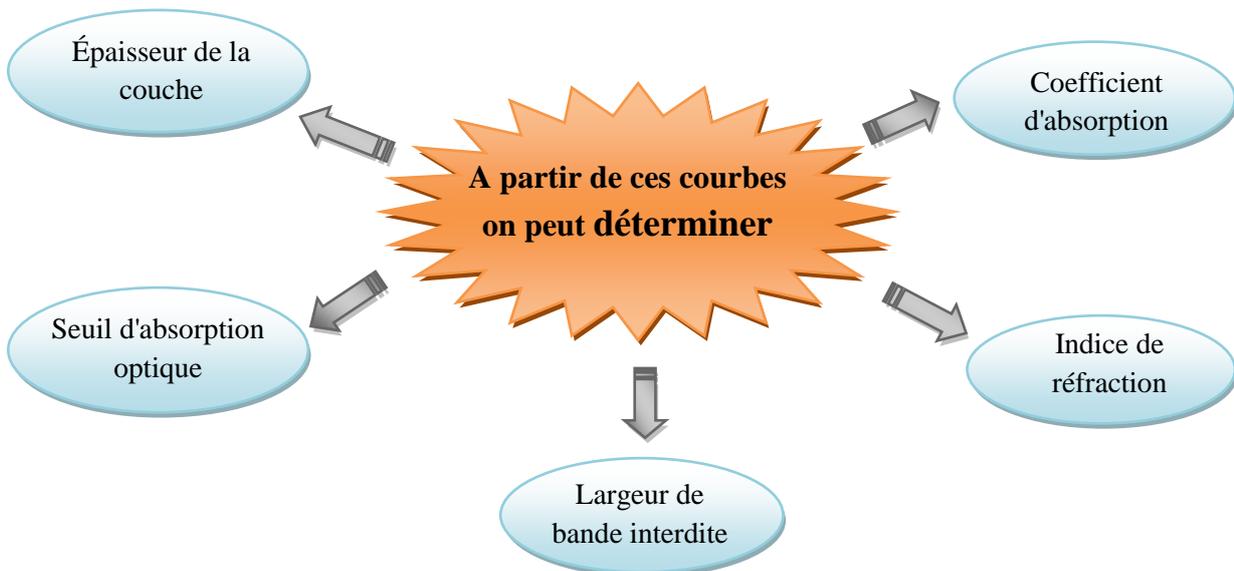


Figure III. 6: Spectrophotomètre «Perkin Elmer lambda 950».

L'analyse spectrophotométrique est très intéressante car elle est non destructive vis-à-vis de l'échantillon, elle se base sur la démarche suivante:



Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).



Et cela en utilisant les méthodes suivantes:

III.3.3.1 Méthode des enveloppes

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur.

Son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de la transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semi-conducteurs [12].

Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semi-conductrice, J. C Manificier et collaborateur [13] ont examiné le cas d'un faisceau en incidence normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.7.

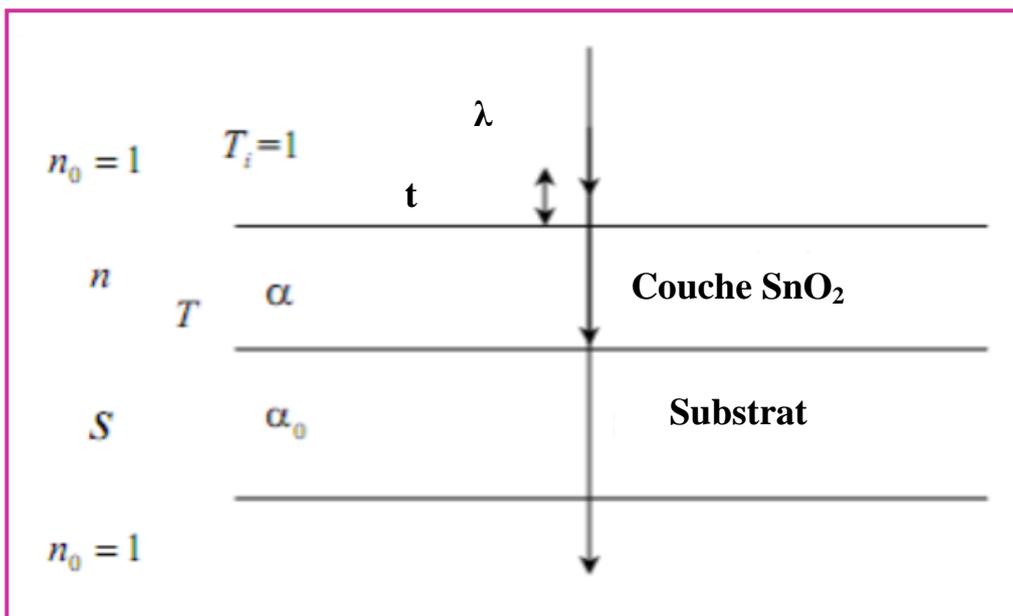


Figure III. 7: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Ou:

T: Coefficient de transmission;

α : Coefficient d'absorption du couche mince;

λ : Longueur de la lumière incidente;

n et s: Indices de réfraction du couche et de substrat respectivement;

t: L'épaisseur du couche.

Comme il à déjà été évoqué au début de cette partie, et en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III.7 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer les paramètres suivants:

✚ A. Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (voir figure III. 8). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [14]:

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)} \quad (\text{III.8})$$

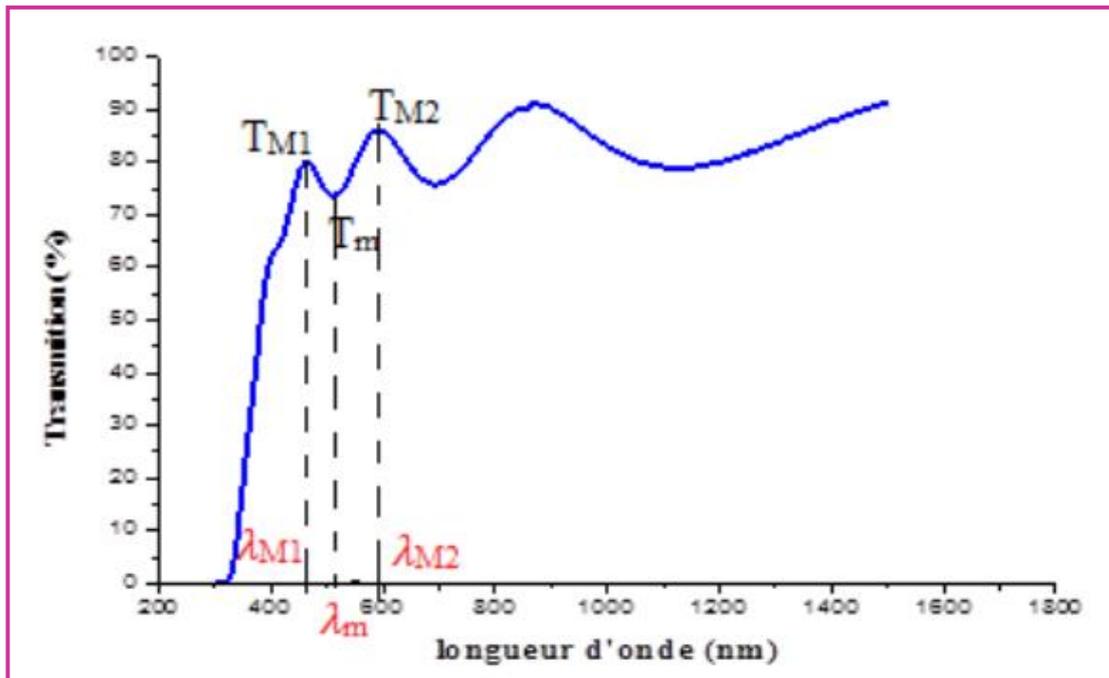


Figure III. 8: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

L'épaisseur "t" de la couche mince synthétisée est, estimée soit par la méthode d'enveloppe soit par la méthode de double pesée, selon l'expression suivante [8, 9].

$$t = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad (\text{III.9})$$

Avec: ρ est la densité volumique du matériau correspondant et S est la surface effective sur laquelle est déposée la masse m de ce dernier.

B. Gap optique

Nous avons utilisé deux méthodes pour évaluer l'énergie de bande interdite (E_g) de nos couches minces.

Premièrement, nous avons utilisé la formule de Tauc qui indique que la relation entre l'énergie de la lumière photonique incidente ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) est la suivante (III.10).

Deuxièmement, E_g est estimé par les spectres de réflexion différentielle des couches, ce qui est une méthode approximative.

1. Méthode utilisant la relation de Tauc

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui de dioxyde d'étain (SnO_2), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [11]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{(III.10)}$$

Avec:

A: une constante;

E_g : le gap optique en eV;

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ensuite, Nous traçons $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon E ($E = h\nu$ (eV) = $\frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$ (eV)

Et on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g comme il est illustré dans la figure III. 9.

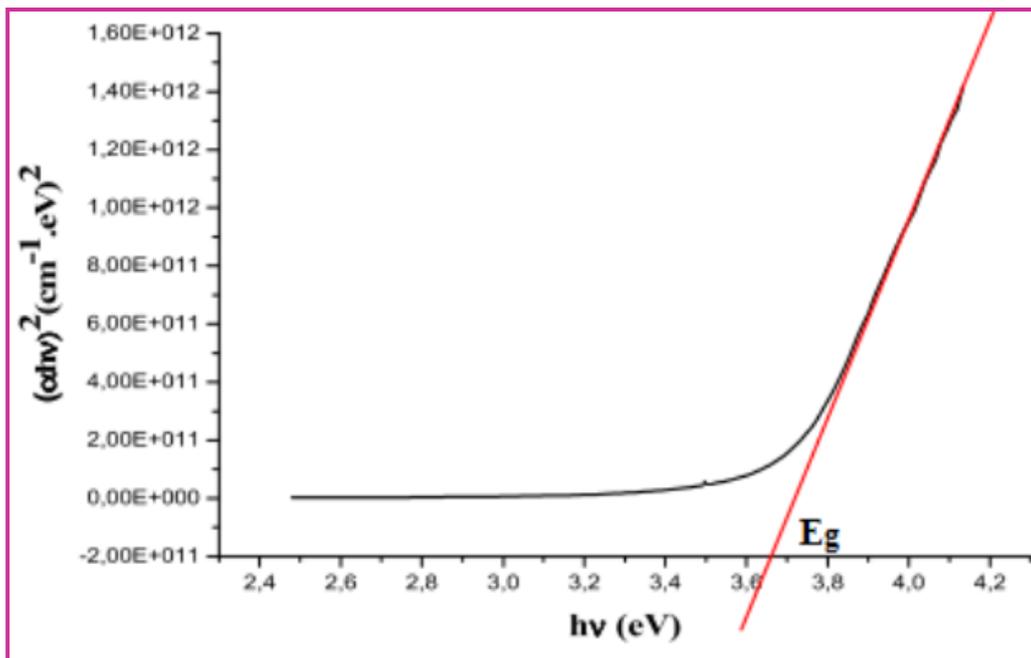


Figure III. 9: Détermination du gap d'énergie à l'aide de méthode de Tauc.

2. Méthode utilise le dérivé de Réflexion ($\frac{dR}{d\lambda}$)

L'énergie de la bande interdite (E_g) des couches minces est déterminée à l'aide des spectres de réflectance différentielle de ces couches comme il est illustré dans la figure III.10 [15].

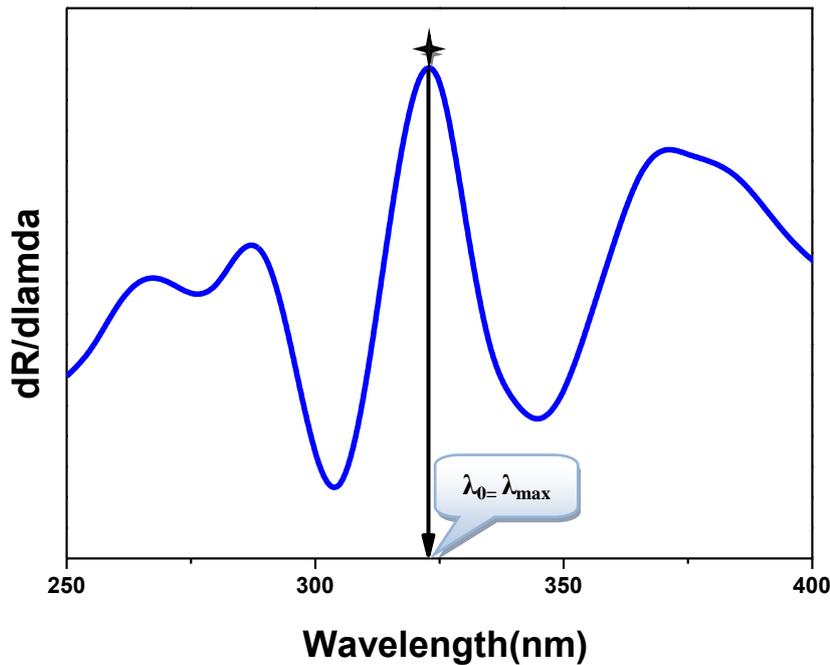


Figure III. 10: Détermination du gap d'énergie a l'aide de dérivé de R.

Nous pouvons estimer la valeur de E_g comme suit;

- ✚ en déterminant la ligne verticale de la courbe de $(dR / d\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde (λ), la jonction entre la longueur d'onde de la ligne de base (λ) et la ligne verticale de cette courbe donne une estimation de la valeur de la longueur d'onde (λ_0),
- ✚ un calcul mathématique est alors effectué selon la relation suivante:

$$E_g = \frac{hv}{\lambda_0} = \frac{1240}{\lambda_0(\text{nm})} \text{ (eV)} \quad \text{(III.11)}$$

Où

λ_0 : est la longueur d'onde en (nm) et;

hv : est l'énergie d'un photon.

Cette méthode offre un avantage par rapport à la méthode Tauc pour la détermination de la bande interdite d'énergie (E_g) avec une précision supérieure. Un pic dans cette courbe correspond donc à la bande interdite optique du matériau de la couche.

III.3.3.2 Le désordre

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}). D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.12})$$

Où: α_0 : est un constante du matériau;

$h\nu$: est l'énergie d'un photon.

E_{00} est l'énergie d'Urbach, qui correspond à la largeur de la bande située près des bandes de conduction ou de valence, à partir de ces équations, nous expliquons la transition optique entre les états occupés de la queue de la bande de cantonnement vers les états inoccupés de la bande de conduction [16, 17, 18].

L'occurrence de la queue d'Urbach est due au désordre structural causé par les défauts et le dopage dans les couches minces.

Les valeurs d'énergie d'Urbach sont déterminées à partir de la pente de $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$.

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est indiqué sur la figure suivante (III.11):

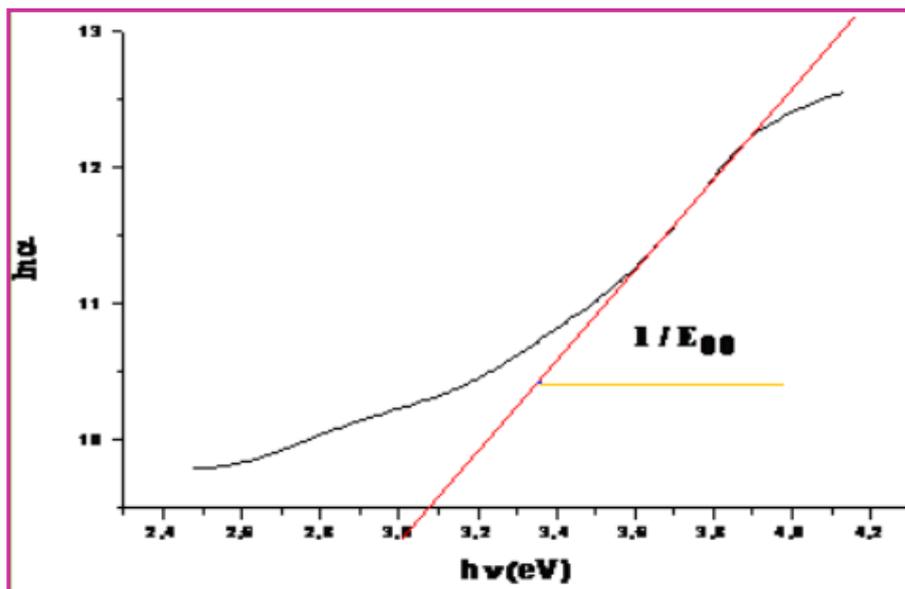


Figure III.11: Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

III.4 La photoluminescence

On définit la luminescence comme un processus au cours duquel est engendrée une émission d'un rayonnement électromagnétique (lumière) d'origine non thermique. Elle correspond à un phénomène qui peut s'observer dans toutes les formes de matière condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe. On classe les différents types de luminescence suivant la source d'énergie qui excite l'émission des photons (**figure III.12**):

- ❖ La cathodoluminescence issue de l'excitation par un faisceau d'électrons accélérés (rayons cathodiques).
- ❖ La thermoluminescence est l'émission sous excitation par l'énergie thermique.
- ❖ La chemiluminescence excitée par l'énergie d'une réaction chimique.
- ❖ La bioluminescence est l'émission suite à un processus biologique.
- ❖ L'électroluminescence excitée par un champ électrique.
- ❖ La radioluminescence produite par l'exposition aux rayons X ou gamma, ou à un flux de particules alpha ou beta.
- ❖ La sonoluminescence due à une excitation par les ultrasons.
- ❖ La cristalloluminescence, liée à la cristallisation d'un composé.
- ❖ La triboluminescence où l'excitation est de type mécanique (frottement, rupture ou déformation).
- ❖ **La photoluminescence** issue d'une excitation par la lumière. La photoluminescence se décompose en deux catégories (voir figure III.12):

- ✓ La phosphorescence: Si l'émission se produit au bout de quelques secondes après l'excitation.

- ✓ La fluorescence: Si l'émission est spontanée. La technique d'analyse correspondante est «la fluorimétrie». Dans ce cas, l'énergie émise ($h\nu'$) est en général inférieure à l'énergie d'excitation ($h\nu$). Cela provient du fait que la molécule retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité. L'énergie d'émission peut aussi être égale à l'énergie d'excitation c'est la fluorescence de résonance (figure III. 13). Selon la nature du fluorophore, l'émission se produit dans l'UV ou le visible [19]. En particulier, dans la science des matériaux, la fluorimétrie est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau: l'énergie de bande interdite, les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs, les donneurs et les impuretés qui présentent des transitions internes.

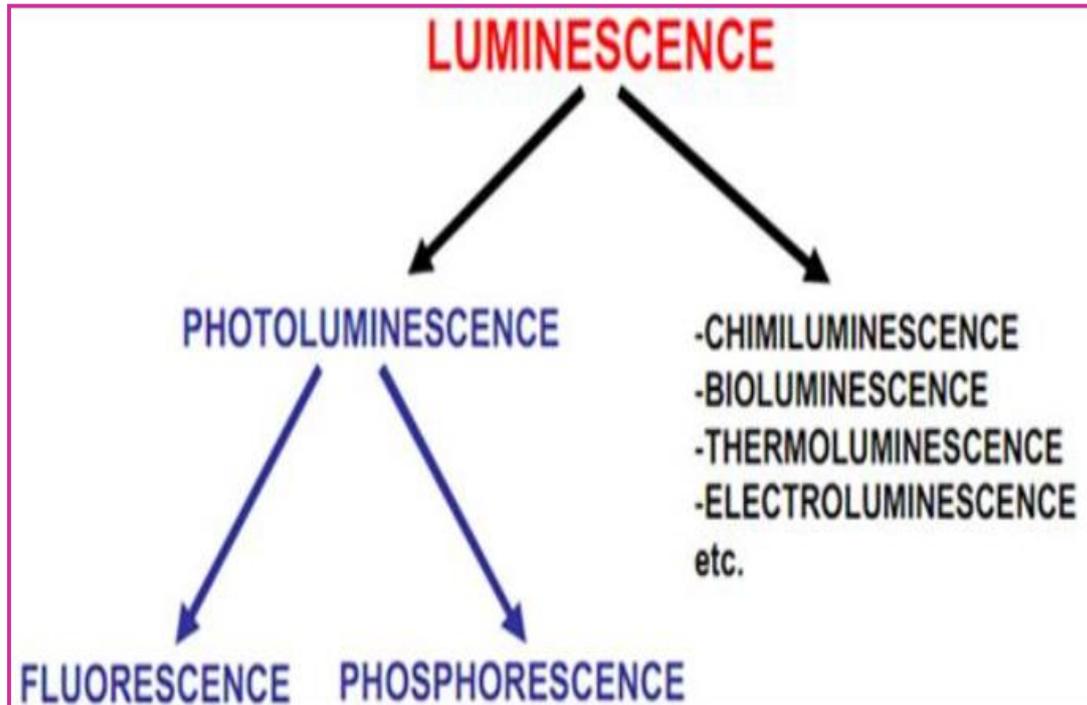


Figure III. 12: Différents types de luminescence.

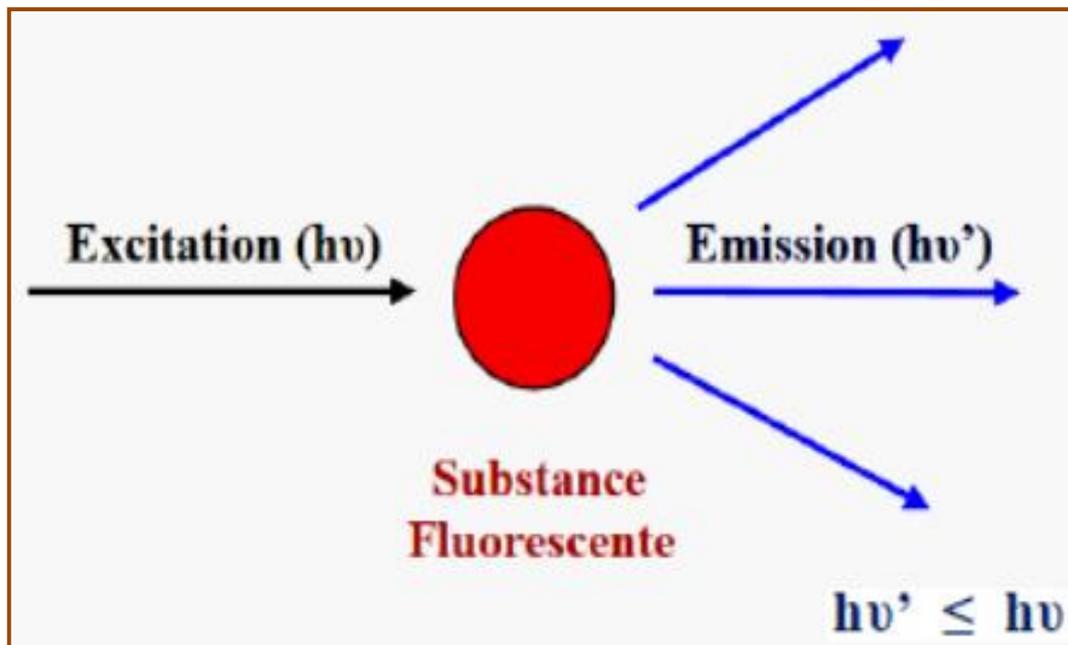
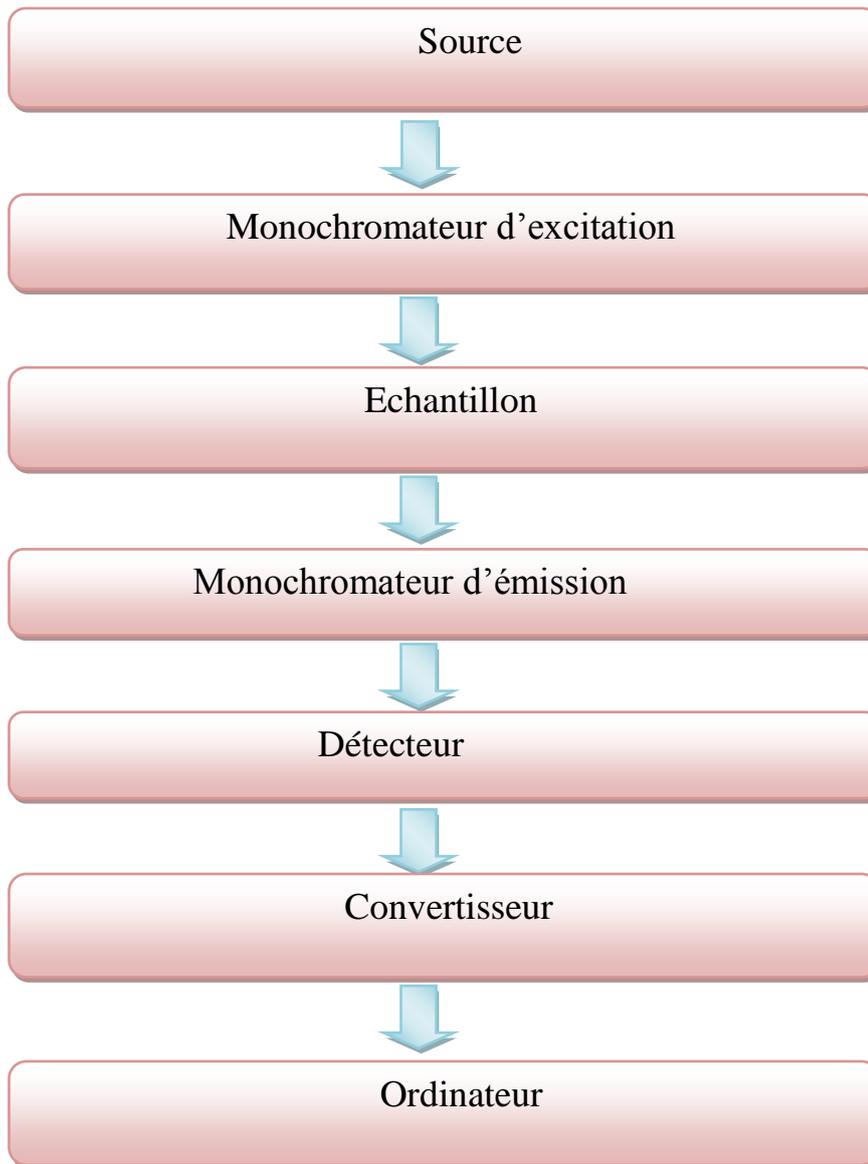


Figure II. 13: Principe de la fluorescence.

La méthode d'analyse par fluorimétrie est basée sur la démarche suivante :



Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de fluorescence sont les suivants : une source optique d'excitation, un monochromateur d'émission et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la figure III.4. En fait, le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon tout en traversant un monochromateur d'excitation. Puis, la lumière émise sera collectée par un monochromateur d'émission vers le détecteur.

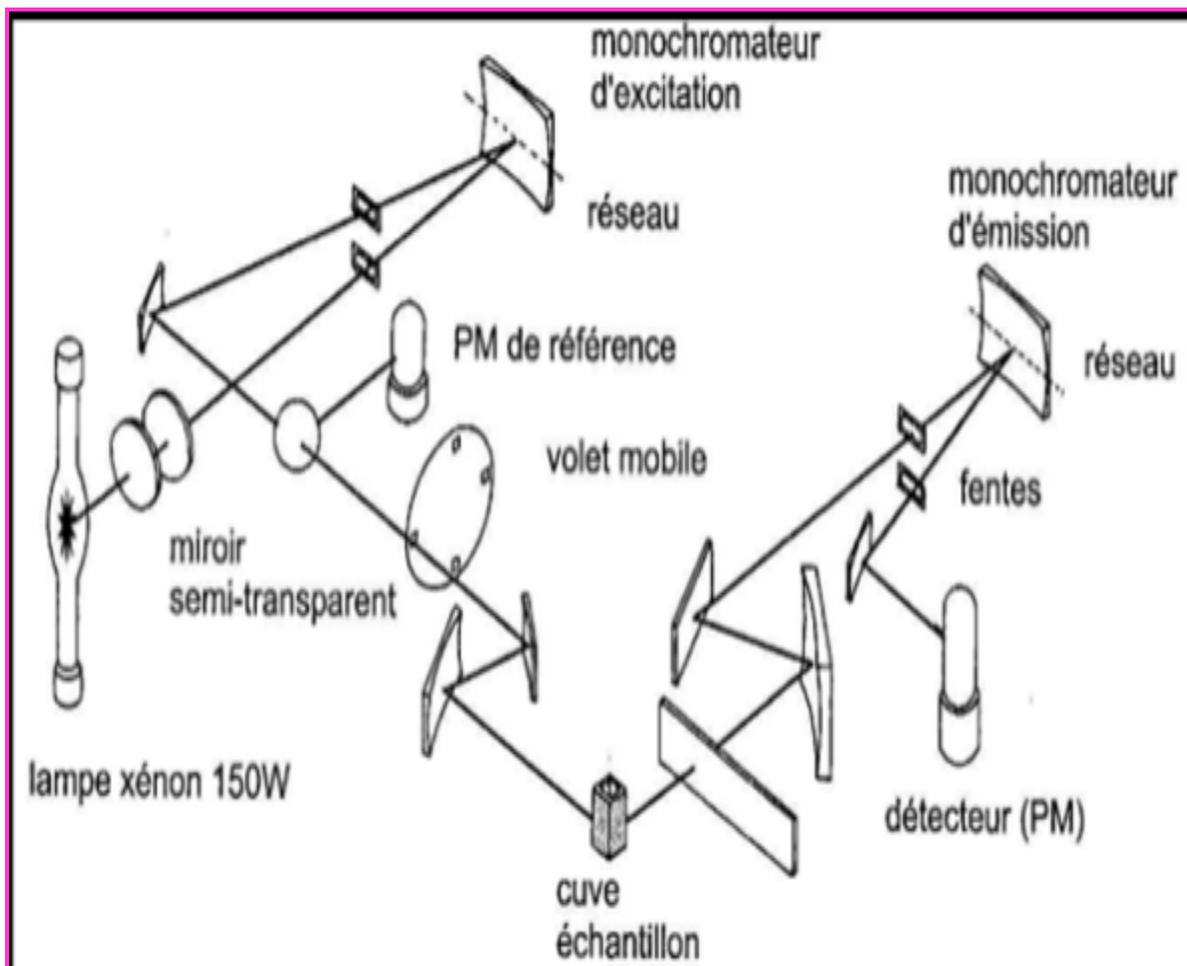


Figure III.14: Principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre.

III.4.1 L'appareillage utilisé dans notre étude

Afin d'évaluer les propriétés spectrales des couches minces, nous avons utilisé un spectrofluorimètre de type «Perkin Elmer LS 55» de laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) d'Université Tunis El Manar présenté sur la figure III. 15.



Figure III. 15: Spectrofluorimètre «Perkin Elmer LS 55».

III.5 Mesures électriques par l'effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_V ont été déterminées par les mesures d'Effet Hall dans la configuration de Van der Paw à la température ambiante. Les mesures sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique de 0.55 Tesla. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_S résulte de ces mesures. Le schéma de la figure III. 16 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts.

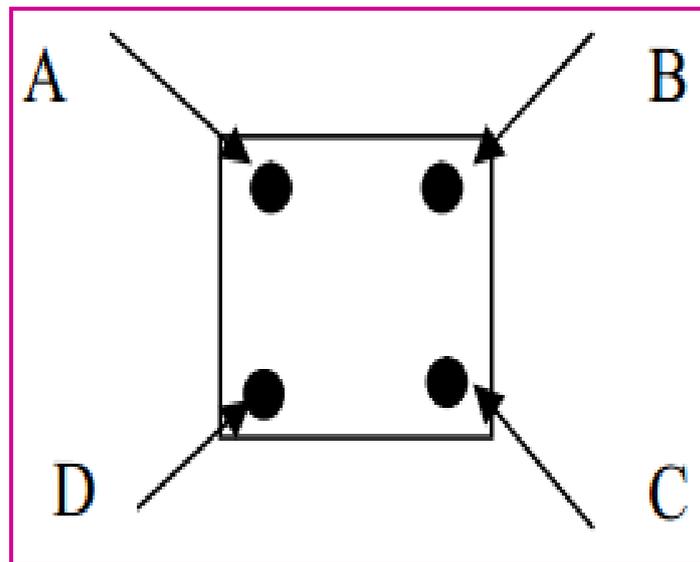


Figure III. 16: Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_s (cm⁻²) est calculée avec la relation (III. 13). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs électrons ou trous:

$$n_s = \frac{I.B}{q.V.y} \quad \text{(III.13)}$$

Où: I courant injecté,

B: champ magnétique,

q: la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} c,

V: la tension de Hall mesurée,

y: valeur géométrique de notre système.

La concentration de porteurs volumique n_V (cm⁻³) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur (w)

$$n_V = n_S/w \quad (\text{III.14})$$

La conductivité électrique est donnée par la relation suivant:

$$\delta = q n_V \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.15})$$

Finalement, avec les valeurs de n_S et R_S , la mobilité μ des porteurs est calculée suivant la relation suivante:

$$\mu = \frac{1}{q.n_S. R_S} \quad (\text{III.16})$$

III.5.1 L'appareillage utilisé dans notre étude

Afin d'évaluer les propriétés électriques des notre couches minces, nous avons utilisé une mesure d'Effet Hall (HMS-3000) Au niveau du laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) de département de physique de l'université Badji Mokhtar d'Annaba présenté sur la figure III.

17. Equipé d'un:

- + Source de courant constant;
- + Aimant permanent de 0.55 Tesla;
- + Logiciel d'exploitation.



Figure III. 17: Mesure d'Effet Hall (HMS 3000).

III.6 Conclusion

À la fin de ce chapitre on peut dire que nous avons essayé à partir de ce dernier de donner le principe de fonctionnement et les méthodes de calculs de chaque technique de caractérisation utilisée dans cette étude afin d'éclaircir la façon d'où on a eu nos résultats qui seront détaillés dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques du chapitre III



- [1] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120, 745, (1960).
- [2] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by Spray Ultrasonic, *Superlattices and Microstructures*, 70 (2014) 61-69.
- [3] M. Lifasaid, Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium Na₂Cu(C₂O₄)₂.2H₂O, et de l'acide oxalique 2[¹/₂(C₂H₂O₄)]C₂H₁O₄- (H₃O⁺)₂(H₂O) », *Mémoire de magister en chimie*, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [4] M.J. Buerger, *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, pp 235-273 (1963).
- [5] B. D. Cullity, 2nd edition, *Elements of X-Ray Diffraction*, vol. 99, Addison- Wesley publishing company Inc, Philippines, 1978 (Printed in U.S.A.).
- [6] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Optic xxx* (2015) xxx.
- [7] J. Verstraete; Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulat siliceux naturel, *Thèse de doctorat*; Université de Mulhouse, 2005.
- [8] M. Ajili, M. Castagné, N. Kamoun Turki, Characteristics of CuIn_{1-x}Ga_xS₂ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *Journal of Luminescence*, 150 (2014) 1-7.

- [9] B. Yahmadi, N. Kamoun, C. Guasch, R. Bennaceur, Synthesis and characterization of nanocrystallized In_2S_3 thin films via CBD technique, *Material Chemistry Physics*, 127 (2011) 239-247.
- [10] S. Belgacem, R. Bennaceur, *Rev. Phys. Appl.* 25 (1990) 1245.
- [11] Mihaela Girtan, G. Folcher, *Surface Coating Technology*, 172 (2003) 242-250.
- [12] A. Akkari, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques», *Thèse de doctorat*, Université de Montpellier, 2011.
- [13] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 1976 Volume 9 Printed in Great Britain 1976.
- [14] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*, 80 (2003) 438-445.
- [15] A. Jrad, T. Ben Nasr, N. Turki Kamoun, Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications, *Optical Materials*, 50 (2015) 128-133.
- [16] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis, *Optic*, 127 (2016) 2653-2658.
- [17] F. Urbach, *Physical Review*, 92 (1953) 1324.
- [18] M. Yilmaz, A Function of External Doping: Characteristics of Inorganic Nanostructure Based Diode, *Ceramics International*, 45 (2018) 665-673.
- [19] N. El Jouhari, *Matériaux Inorganiques Industriels et Ressources Minérales*, Chapitre 1: Phénomène de fluorescence origine et processus (2015).

Chapitre IV:

RESULTATS ET DISCUSSION

« Il ne faut conclure que quand on ne peut pas faire autrement »

L. Pasteur

IV.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO₂: (F, Co) déposées à 400° C par la méthode de spray pyrolysis chimique (CSP).

Nous présentons l'influence de concentration du cobalt sur les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches minces de SnO₂: (F, Co).

IV.2 Effet de la concentration du Co sur les propriétés physiques du matériau (SnO₂: F)

IV.2.1 Propriétés structurales

L'étude structurale a été faite à l'aide de diffractomètre (voir le chapitre précédent). Les diagrammes DRX des couches minces de SnO₂: (F, Co) élaborés sur des substrats en verre pour différentes concentrations de Co sont indiqués sur la figure IV.1. Ces spectres montrent un caractère poly-cristallin caractérisé par l'orientation principale suivante (200) indiquant une structure cristalline tétragonale de SnO₂ pure (carte JCPDS n°: 41-1445) quelle que soit leur concentration de Cobalt dans la solution.

De plus, cela signifie que l'absence de tout autre pic correspondant à l'oxyde de cobalt, tel que CoO, Co₃O₄, ...etc, révèle que les couches minces préparées sont exemptes d'impureté et indiquent que les ions Co²⁺ ont été incorporés avec succès dans le réseau hôte de Sn⁴⁺. Cependant, l'incorporation de Cobalt dans le réseau cristallin de SnO₂ modifiera quelque peu les pics.

En fait, d'après l'analyse DRX, nous remarquons que l'intensité maximale préférentielle de l'orientation principale (200) augmente jusqu'à y = 3 at. %, et lorsqu'il y dépasse cette valeur, cette intensité diminue. Ce résultat peut être expliqué par la substitution des ions Co²⁺ dans les ions Sn⁴⁺, de plus, le rayon ionique du Co²⁺ (0,58 Å) était inférieur à celui de Sn⁴⁺ (0,69 Å) [1]. Ce processus se poursuit tant que les sites de réseau d'étain sont disponibles. Cependant, après un certain niveau de dopage (y plus de 3 at. %), les atomes de cobalt ne peuvent pas occuper les sites du réseau et ont tendance à occuper les sites interstitiels où ils forment des défauts neutres. On peut donc dire que pour cette raison, l'intensité maximale préférentielle diminue lorsque y = 5 at. %. On constate que les couches minces ont tendance à se développer dans une orientation préférentielle (200). Cette intensité maximale augmente lorsque la concentration de cobalt augmente jusqu'à ce que y = 3 at. %, puis diminue pour y = 5 at. %. Par conséquent, la meilleure structure cristalline a été obtenue avec une concentration de

cobalt de $y = 3$ at. %. Les autres orientations telles que (110), (101), (211), (310) et (301) sont indiquées dans le diagramme DRX, mais avec des intensités inférieures à l'intensité préférentielle (200). Les résultats obtenus sont en accord à celui trouvés précédemment [2-6].

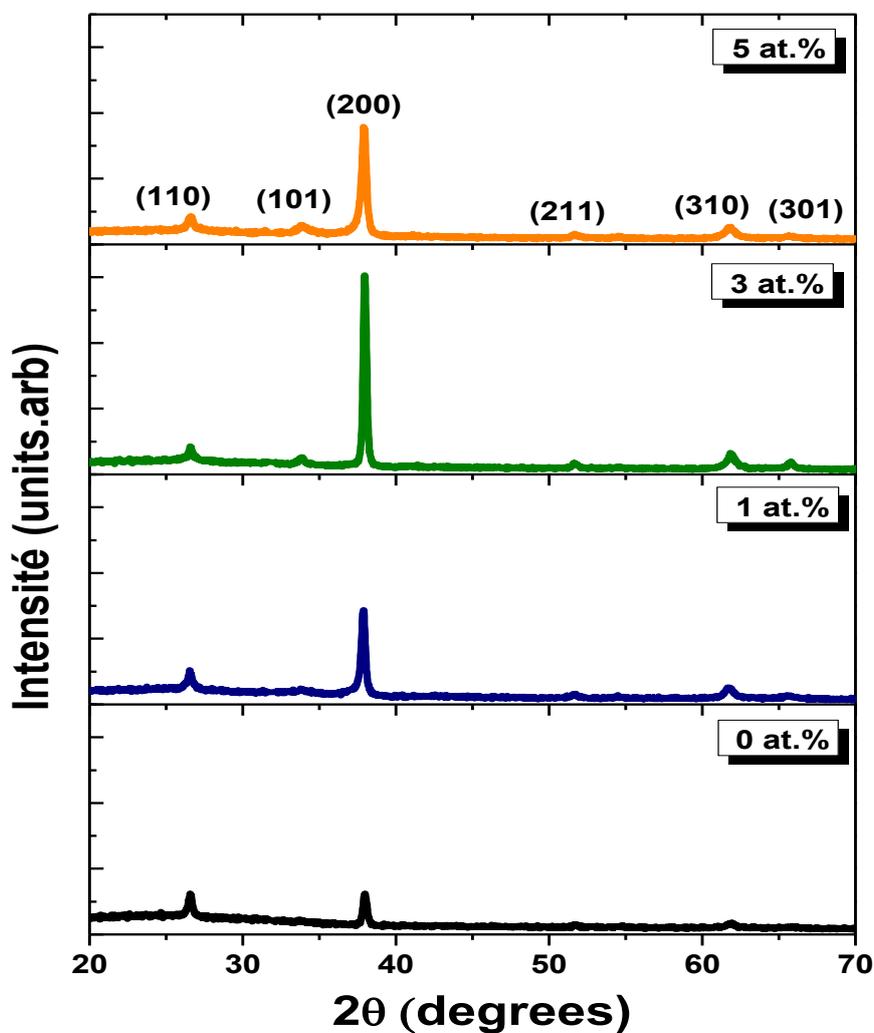


Figure IV. 1: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces du SnO₂: (F, Co) développés à différentes concentrations de co-dopage du cobalt ($y = [\text{Co}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]$).

IV.2.1.1 Taille des cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" dans les couches minces de SnO₂: (F, Co). Comme il a été noté dans le 3^{ème} chapitre, la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense, en utilisant la formule de Debye-Scherrer suivante [6-10]:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (\text{IV. 1})$$

Avec: D: est la taille des cristallites moyenne;

λ : est la longueur d'onde des rayons X du rayonnement CuK _{α} ($\lambda = 1,5418$ nm);

$k = 0,9$ est le facteur de forme;

θ : est l'angle de Bragg et;

β : est la largeur expérimentale à mi-hauteur du pic préférentielle (200).

Les valeurs des tailles de cristallites sont comprises dans l'intervalle [8,78 - 18,34] nm et sont similaires aux valeurs obtenues par Kou et al [11]. Nous avons également observé que la taille des cristallites (D) augmente dans l'intervalle de concentration de 0 à 3 at. %, puis il diminue pour $y = 5$ at. % comme il est indiqué sur la Figure IV. 2. La valeur maximale ($D = 18,34$ nm) est obtenue pour $y = 3$ at. % comme indiqué dans le tableau IV. 1, des résultats similaires ont été déjà rapportés par Parthibavarman et al. pour le développement d'un capteur de gaz éthanol haute sensibilité à base de nanoparticules de SnO₂ co-dopé par la technique d'irradiation par micro-ondes [1].

IV.2.1.2 Contraintes et micro- déformation

En utilisant les valeurs de la taille des cristallites (D), la densité de dislocations (δ_{dis}), définie comme la longueur des lignes de dislocations par unité de volume du cristal et qui est définie les défauts linéaires du réseau cristallin selon la formule de Williamson et Smallman standard [5].

$$\delta_{\text{dis}} = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV. 2})$$

La micro- déformation du réseau (ϵ) est calculée en utilisant la relation standard [12]:

$$\epsilon = \frac{(\beta \cdot \cos \theta)}{4} \quad (\text{IV. 3})$$

La variation de la micro-déformation du réseau (ϵ) avec l'incorporation de Co dans la solution à pulvériser est indiquée dans le tableau IV. 1, qui montre clairement que la micro-

déformation dans les couches est diminuée avec l'augmentation de y , la substitution des ions Sn^{4+} par des ions Co^{2+} dans la maille de SnO_2 est possible et par conséquent, il en résulte la diminution de la distance inter-réticulaire d_{200} des plans (200) ce qui peut être expliqué la compression de la maille de SnO_2 .

La Figure IV. 2 montre également la variation de la densité de dislocations (δ_{dis}) en fonction du rapport atomique ($[\text{Co}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]$) (y). Il est clair que δ_{dis} diminue de 13×10^{-3} à $2,97 \times 10^{-3}$ pour $y = 3$ at. %, puis il augmente à $12,90 \times 10^{-3}$ pour $y = 5$ at. %. Ce comportement peut être expliqué par le changement de la taille des cristallites (D) avec y .

En effet, l'expression (IV. 2) prouve que δ_{dis} est d'autant plus grande que D est d'autant plus faible. Les petites cristallites sont déposées en nombre relativement important ce qui donne éventuellement l'apparition de certains défauts linéaires (dislocations) et leur développement sur toute la structure en croissance. B. Yahmadi et al ont également rapporté des résultats similaires pour des couches minces de sulfure d'indium ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) déposés sur des substrats de verre par la technique de dépôt chimique en solution (CBD) [13].

Les paramètres du réseau cristallin $a = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,19 \text{ \AA}$ sont en bon accord avec la base de données (n° : 41-1445) du Comité mixte de la diffraction des poudres (JCPDS).

Les paramètres d'espacement ' d ' et les paramètres du réseau (a , b et c) ont été calculés à partir des données du modèle de DRX conformément aux équations données [2]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \text{ et } \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2} \quad (\text{IV. 4})$$

Les paramètres structuraux calculés, tels que les constantes du réseau, la taille de cristallite (D), la densité de dislocations (δ_{dis}) et la micro-déformation (ϵ) sont présentés dans le tableau IV-1.

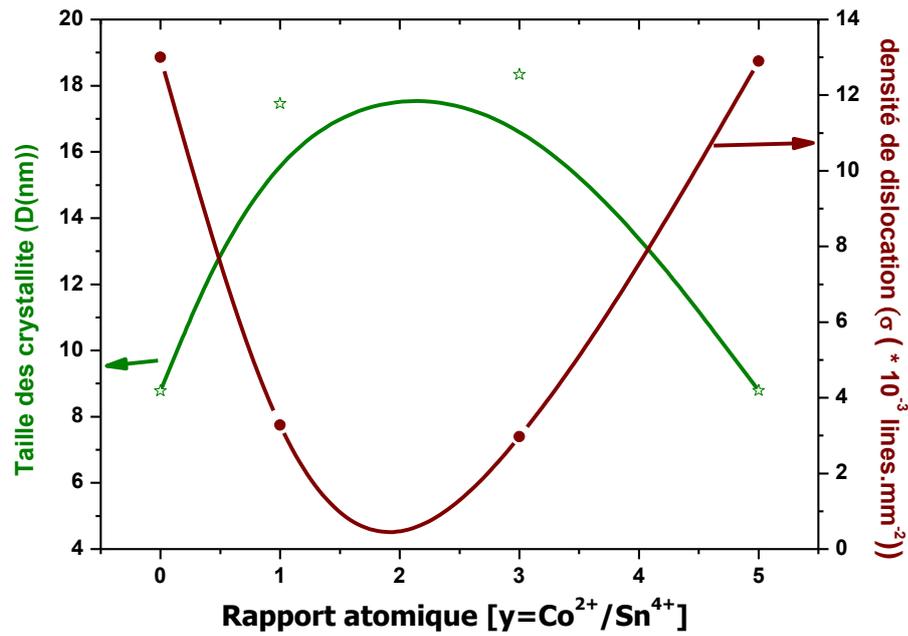


Figure IV. 2: Variation de la taille des cristallites (D) et de la densité de dislocation (δ) des couches minces de SnO_2 : (F, Co) en fonction de la concentration de co-dopage du Co ($y = [\text{Co}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]$).

Tableau IV.1: Paramètres structuraux des couches minces du SnO_2 : (F, Co) déposées à différentes concentrations du co-dopant de Co.

y (at. %)	Constante de maille (\AA)		d (\AA)	β (deg)	D (nm)	ε ($\times 10^{-2}$)	δ ($\times 10^{-3}$ N.mm $^{-2}$)	Structure cristalline
	a	c						
0 at. %	4.74	3.20	2.3720 ± 0.1	0.167 ± 8.10^{-3}	08.78 ± 0.4	3.95 ± 0.19	13.00 ± 0.65	Tétragonale
1 at. %	4.74	3.19	2.3722 ± 0.1	0.084 ± 4.10^{-3}	17.46 ± 0.8	1.98 ± 0.09	3.28 ± 0.16	Tétragonale
3 at. %	4.75	3.19	2.3745 ± 0.1	0.080 ± 4.10^{-3}	18.34 ± 0.9	1.89 ± 0.09	2.97 ± 0.14	Tétragonale
5 at. %	4.75	3.19	2.3690 ± 0.1	0.167 ± 8.10^{-3}	08.79 ± 0.4	3.94 ± 0.19	12.90 ± 0.64	Tétragonale

IV.2.2 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons étudier par spectrophotométrie optiques UV-VIS-NIR les propriétés des couches minces de SnO₂: (F, Co) élaborées à T = 400 °C, et y: (0, 1, 3 et 5 at. %) par spray pyrolysis chimique.

IV.2.2.1 Spectres de transmittance et de réflectance

Les mesures de transmission (T) et de réflexion (R) optiques dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 250 et 2500 nm, des couches minces SnO₂: (F, Co) déposées sur des substrats en verre avec différents co-dopant du cobalt (y) dans la solution de spray (y = 0, 1, 3 et 5 at. %) sont représenté sur la figure IV. 3 (a et b). Nous remarquons la présence des franges d'interférence dans les spectres de transmission et de réflexion, ce qui indique un bon état de surface et de volume et l'homogénéité de l'épaisseur des couches minces préparées [5, 14]. Ce résultat est en accord avec l'étude des propriétés structurales effectuées. La transmittance des couches SnO₂: (F, Co) augmente de la valeur de 77 % à 85 % dans le domaine de visible pour y = 0 - 3 at. %, puis elle diminue à 73 % pour y = 5 at. %.

Toutefois, dans la région de l'infrarouge (IR) ces couches minces ont une transmittance faible et une réflectance élevée. Premièrement, dans le domaine visible ([400-800] nm), toutes les couches minces ont une transmittance élevée de l'ordre de 80 %. Ce résultat peut nous permettre d'utiliser ces couches de SnO₂: (F, Co) dans les dispositifs photovoltaïques [15, 6]. Par contre, cette transmittance a légèrement changé avec le co-dopage du Co et la transmittance maximale a été obtenue pour y = 3 at. %. Deuxièmement, non seulement l'épaisseur des couches minces est responsable à la variation de la transmittance (T), mais aussi les propriétés structurales. En fait, quand y = 3 at. %, les couches minces ont une épaisseur minimale et une transmittance élevée. En effet, si l'épaisseur diminue, la diffusion de la lumière incidente arrivant à l'interface air-couche diminue, et par conséquent la lumière réfractée augmente, ce qui peut expliquer la légère augmentation de T (λ) pour y = 3 at. %. De plus, cette augmentation peut également être due à l'amélioration des propriétés structurales.

De plus, La réflectance dans le domaine IR de ces couches minces augmentent lentement lorsque la concentration du co-dopant du cobalt augmente de 0 à 3 at. %, et elle atteint une valeur maximale d'environ 30 % pour une concentration de co-dopage égale à 3 at. %. Cette augmentation de la réflectance R(λ) peut permettre d'utiliser les couches minces préparées de SnO₂: (F, Co) (y = 3 at. %) dans la région infrarouge comme réflecteurs infrarouges [5].

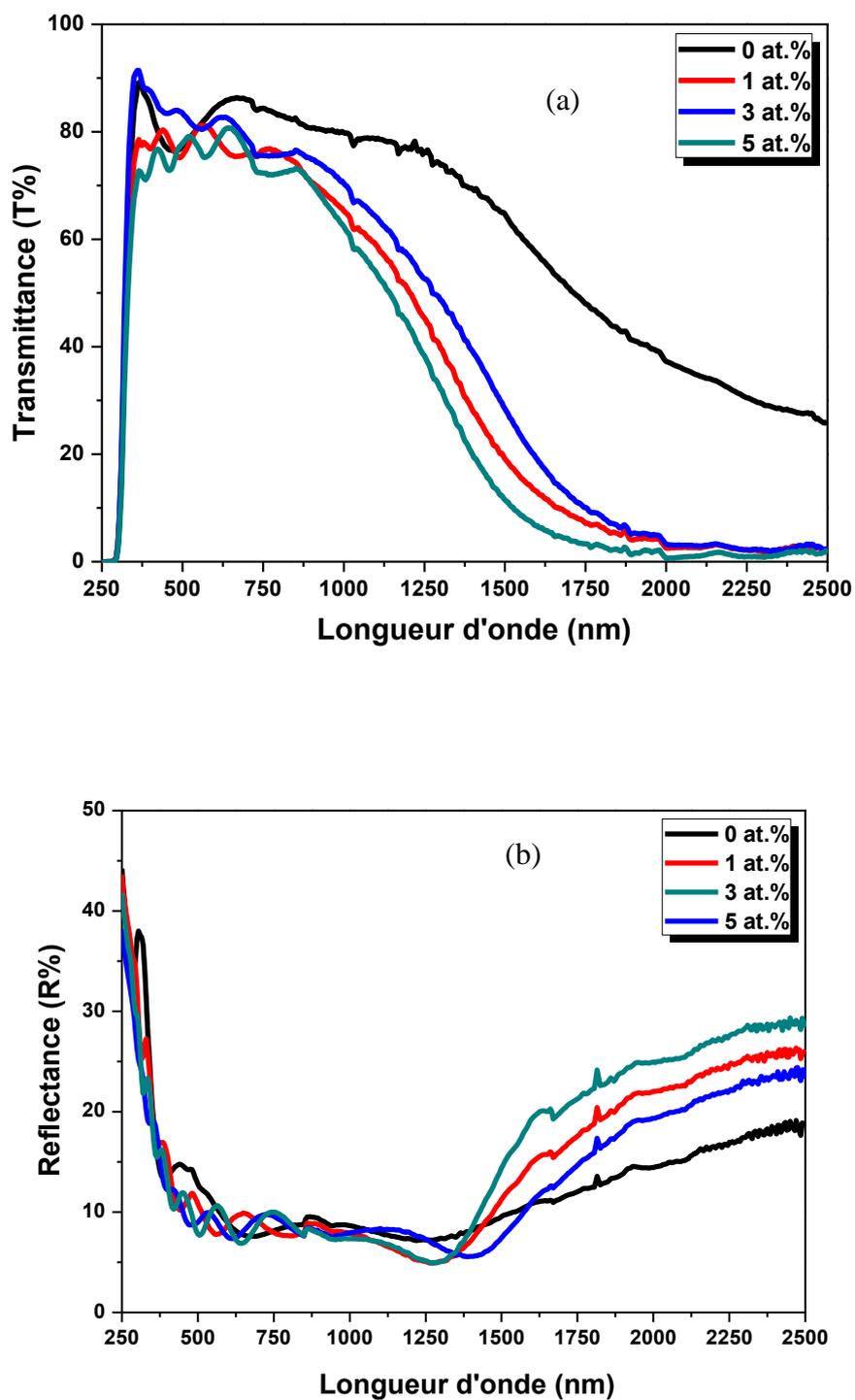


Figure IV. 3: Spectres de transmittance optique $T(\lambda)$ (a) et de réflectance optique $R(\lambda)$ (b) de couches minces de SnO_2 : (F, Co).

IV.2.2.2 Energie du gap (E_g)

Nous avons utilisé deux méthodes pour évaluer l'énergie de la bande interdite (E_g) des nos couches minces de SnO_2 : (F, Co).

✚ Premièrement, E_g est estimé par les spectres de réflexion différentielle ($dR/d\lambda$) ou par les spectres de transmittance différentielle ($dT/d\lambda$) de ces couches (Figure IV. 4), ce qui est une méthode approximative [12]. Cette méthode offre un avantage par rapport à la méthode de Tauc pour la détermination de l'énergie de la bande interdite (E_g) avec une précision supérieure. Un pic dans cette courbe correspond donc à la bande interdite optique du matériau de la couche.

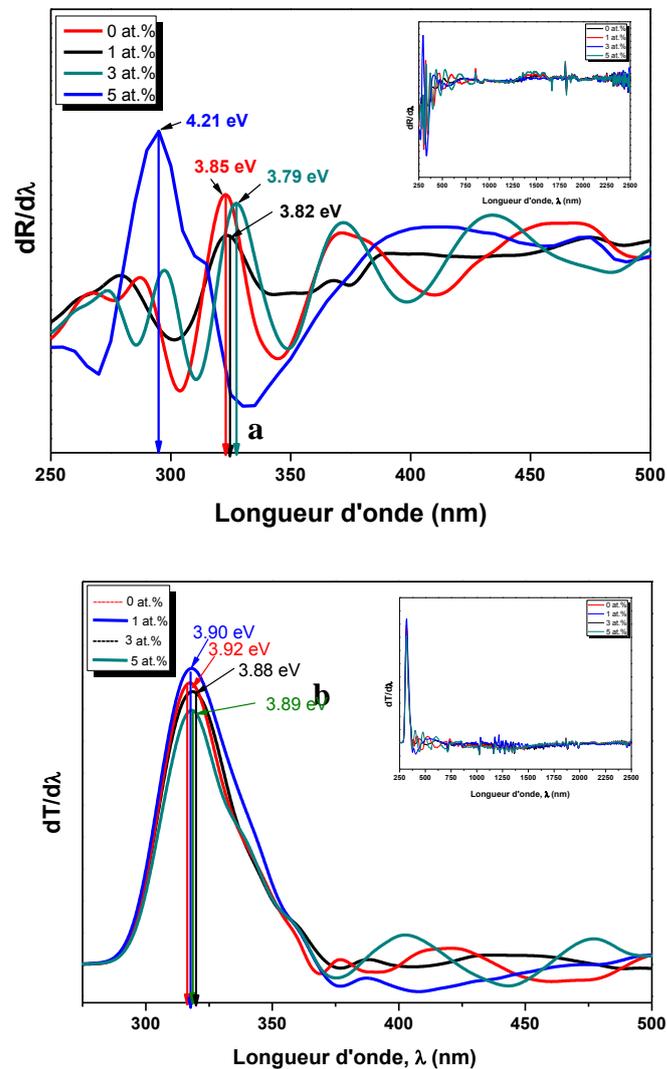


Figure IV.4: Spectres de ($dR/d\lambda$) (a) et de ($dT/d\lambda$) (b) de couches minces de SnO_2 : (F, Co).

✚ Deuxièmement, nous avons utilisé la formule de Tauc qui est indiquée que la relation entre l'énergie de la lumière photonique incidente ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) est la suivante [4]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g). \quad (\text{IV.5})$$

Où: α et E_g sont le coefficient d'absorption et l'énergie de la bande interdite, respectivement, A est une constante et $h\nu$ est l'énergie des photons absorbés.

La dépendance linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ sur $h\nu$ à des énergies de photons plus élevées indique que les couches minces de SnO_2 : (F, Co) obtenues sont essentiellement des semi-conducteurs de type à transition directe. L'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ à zéro donne la valeur de E_g [2].

De plus, il a été confirmé que les valeurs calculées des énergies de la bande interdite (E_g), par exemple, en utilisant les spectres de réflectance différentielle ($dR/d\lambda$) (Figure IV. 4, a) et les spectres de transmittance différentielle ($dT/d\lambda$) (Figure IV. 4, b) de toutes les couches minces sont proches de celles obtenues par la méthode de Tauc (Figure IV. 5). Ce résultat donc confirme la qualité et la fiabilité des mesures optiques réalisées [12].

En fait, on peut voir sur les figures IV. 4 (a) et IV. 4 (b) que les valeurs de l'énergie de la bande interdite (E_g) diminuent lorsque la concentration de co-dopage du cobalt augmente dans l'intervalle [0 - 3 at. %], puis E_g augmente pour $y = 5$ at. %. Le changement des valeurs de la bande interdite optique est lié à la densité des porteurs libres et au rangement du réseau des couches minces [16]. Les valeurs énergétiques estimées de la bande interdite sont indiquées dans le tableau IV.2.

La figure IV. 5 montre le graphe de l'énergie $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour la couche mince de SnO_2 : (F, Co) ($y = 5$ at. %). La dépendance linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ sur $h\nu$ à des énergies de photons plus élevées indique que les couches minces SnO_2 : (F, Co) obtenues sont essentiellement des semi-conducteurs de type à transition directe.

Il est clair que l'énergie de la bande interdite optique (E_g) diminue avec l'augmentation de la concentration de co-dopage du cobalt dans la solution dans la plage de 0 à 3. at %, Puis il augmente pour $y = 5$. % (comme il est indiqué dans l'encadré de la Figure IV. 5). Les valeurs obtenues de la bande interdite optique (E_g) des couches minces de SnO_2 : (F, Co) dans le présent travail sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [2, 4, 17, 18].

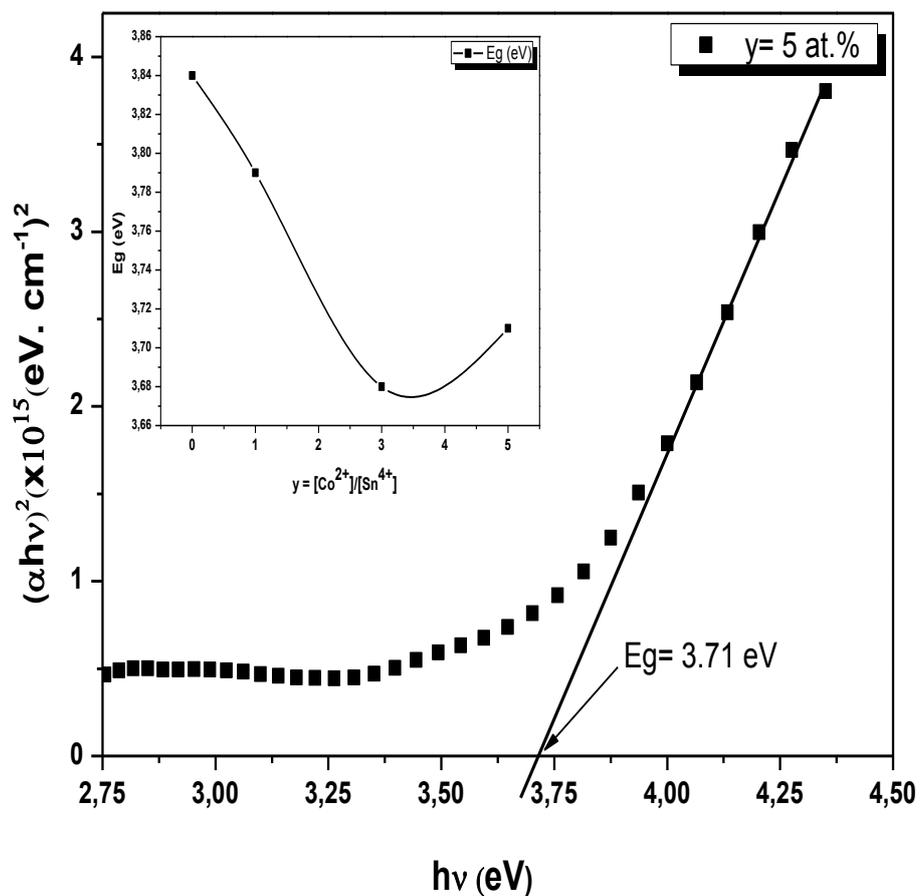


Figure IV. 5: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches SnO_2 : (F, Co) déposés avec $y = ([\text{Co}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]) = 5 \text{ at.}\%$ (L'encart montre l'évolution de la bande interdite en fonction de la concentration de co-dopage du cobalt dans la solution).

IV.2.2.3 Epaisseur (t) des couches minces SnO₂: (F, Co)

En utilisant les données optiques, la méthode de l'enveloppe est utilisée pour calculer l'épaisseur (t) des couches minces de SnO₂: (F, Co) à partir de deux maxima ou minima, en utilisant l'expression suivante [19, 20]:

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)} \quad (\text{IV. 6})$$

Avec: M est le nombre d'oscillations entre les deux extrema (M = 1 entre les deux maxima ou minima consécutifs), λ_1 , λ_2 et n_1 , n_2 sont les longueurs d'onde et les indices de réfraction correspondants.

L'épaisseur de nos couches minces de SnO₂: (F, Co) a été déterminée entre 0,32 μm et 0,92 μm . Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau IV. 2. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs évaluées précédemment [2, 21].

Une autre méthode qui peut être utilisée pour évaluer l'épaisseur (t) de nos couches minces est l'utilisation de la méthode de double pesée avec la relation suivante [5, 22]:

$$t = \frac{m}{(A \cdot \rho)} \quad (\text{IV. 7})$$

Avec: m est la masse de la couche déposée sur le substrat;

A: est la surface du substrat sur laquelle la couche mince a été déposée (en cm^2) et;

ρ : est la densité volumique du matériau développé constante égale à 2,23 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Nous utilisons le même processus et les mêmes paramètres de dépôt des couches minces mais la seule différence est la concentration molaire du cobalt dans la solution. En fait, quand y est inférieur à 3 at. %, les sites de réseau d'étain se substituent aux ions de cobalt et l'épaisseur de la couche diminue considérablement. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le rayon ionique de Co^{2+} (0,58 Å) est inférieur à Sn^{4+} (0,69 Å). Le remplacement par substitution de Sn entraîne donc une augmentation de l'angle de diffraction (200) et une diminution de l'espacement inter-réticulaire ($d_{(hkl)}$) qui entraîne la compression dans la maille du réseau cristallin. Mais, quand y dépasse à 3 at. %, les atomes de cobalt ne peuvent pas occuper des sites interstitiels où ils se trouvent défauts neutres. En fait, l'épaisseur de la couche recommence à augmenter fortement.

Le tableau IV. 2 montre les valeurs évaluées de l'épaisseur (t) des couches minces de SnO₂: (F, Co). Nous remarquons qu'il y a une diminution de l'épaisseur avec l'augmentation des concentrations de co-dopage du cobalt de 0 à 3 at. %, puis (t) il augmente pour la valeur de y = 5 at. %. La même évolution de la diminution de l'épaisseur (t) est observée par mazloom et

al pour la caractérisation spectroscopique, microscopique et électrique des couches minces de SnO₂: Co nanostructurées préparées par la technique de revêtement par centrifugation sol-gel [21].

Cette légère différence entre les deux méthodes de calculs de l'épaisseur des couches minces de nos couches minces peut être due à l'incertitude de calcul.

IV.2.2.4 Le désordre

Le coefficient d'absorption α des couches minces est donné par la relation suivante [23-25]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp [hv - E_0 / E_u] \quad (\text{IV. 8})$$

Où: α_0 et E_0 sont les constantes du matériau et E_u est l'énergie d'Urbach associée au désordre dans les couches minces de SnO₂: (F, Co).

Les valeurs de l'énergie d'Urbach sont déterminées à partir de la pente de $\ln(\alpha)$ par rapport à (hv) .

Les valeurs calculées de l'énergie d'Urbach E_u sont présentées dans le tableau IV. 2. Selon les résultats obtenus, les énergies d'Urbach (E_u) ont augmenté lorsque la concentration de co-dopage du Co augmente dans la gamme de concentration ($y = 0-3$ at. %), puis diminué pour $y = 5$ at. %. La bande interdite optique (E_g) diminue lorsque la concentration de co-dopage du Co augmente dans la plage ($y = 0-3$ at. %), puis il diminue pour $y = 5$ at. %.

Pour la variation de désordre, on voit clairement que le désordre est contrôlé par la variation du gap optique en fonction de la concentration du co-dopant. Le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande (valence et de conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux bandes de queue de bande. Par conséquent, une augmentation de désordre est accompagnée par une réduction du gap optique. Donc, Il existe une relation inverse entre la bande interdite optique (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) [21].

La figure IV. 6 montre la variation de la bande interdite E_g et de l'énergie Urbach E_u des couches minces SnO₂: (F, Co) avec différentes concentrations de co-dopage du Co (y).

À partir de cette figure, nous observons que la bande interdite optique (E_g) diminue avec l'augmentation de la concentration du co-dopant jusqu'à $y = 3$ at. %, puis il augmente pour $y = 5$ at. %, tandis que le désordre varie de manière inverse.

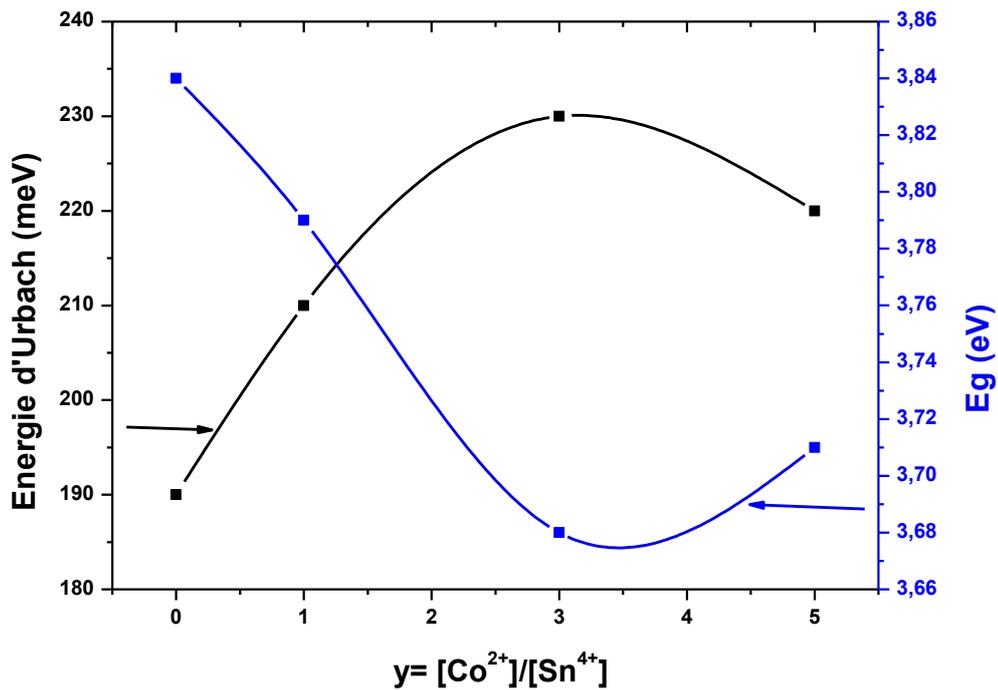


Figure IV. 6: Variation de l'énergie d'Urbach E_u et de la bande interdite optique E_g en fonction de la concentration de co-dopant ($y = [\text{Co}^{2+}] / [\text{Sn}^{4+}]$).

Tableau IV. 2: Valeurs de la bande interdite optique, de l'énergie d'Urbach et de l'épaisseur de couches de SnO_2 : (F, Co) pour différentes concentrations de co-dopage du cobalt (y).

y (at. %)	Eg (eV)			E_u (meV)	t (μm)	
	$\frac{dT}{d\lambda}$	$\frac{dR}{d\lambda}$	Tauc		Méthode de double pesée	Method d'enveloppe
0 at. %	3.92 ± 0.19	3.85 ± 0.19	3.84 ± 0.19	190	0.84	0.71 ± 3.10^{-2}
1 at. %	3.90 ± 0.19	3.82 ± 0.19	3.79 ± 0.18	210	0.61	0.62 ± 3.10^{-2}
3 at. %	3.88 ± 0.19	3.79 ± 0.18	3.68 ± 0.18	230	0.50	0.32 ± 3.10^{-2}
5 at. %	3.89 ± 0.19	4.21 ± 0.21	3.71 ± 0.18	220	1.03	0.92 ± 3.10^{-2}

IV.2.3 Photoluminescence

Il est bien connu que la photoluminescence (PL) est l'une des études importantes qui peuvent fournir des informations plus utiles sur la qualité du cristal et de la pureté de la matière. Les spectres d'émission (RT-PL) à la température ambiante ont été obtenus pour les couches minces de SnO_2 : (F, Co) et sous une excitation de longueur d'onde de 320 nm dans la plage spectrale de 300 à 900 nm sont illustrés dans la Figure IV. 7.

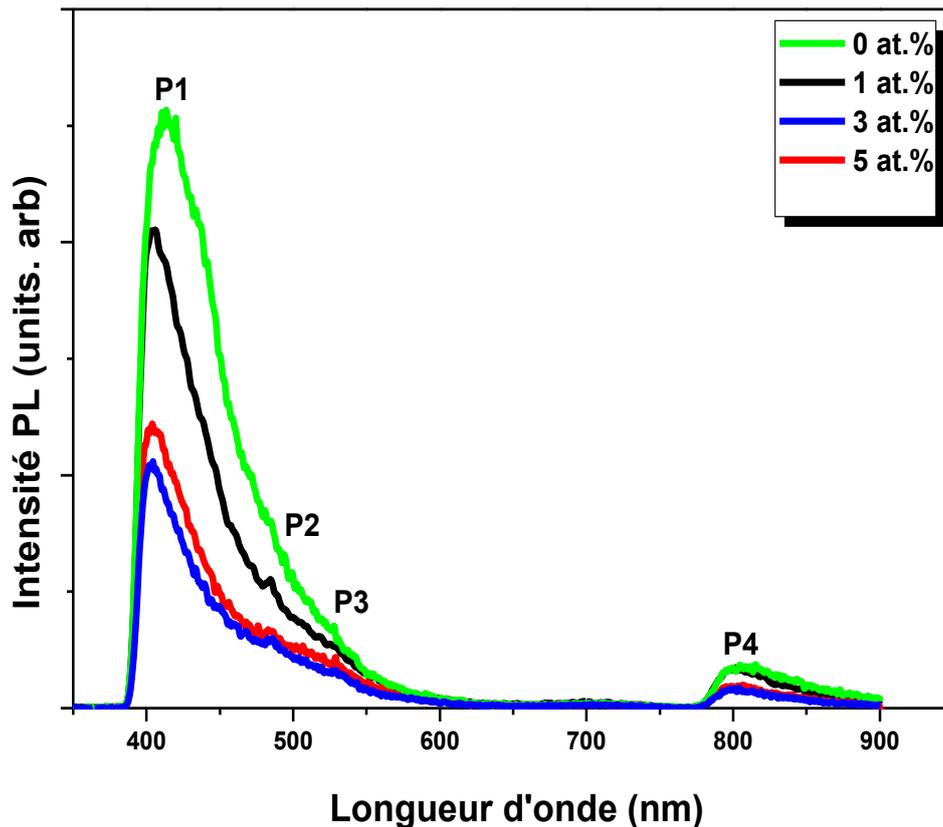


Figure IV. 7: Spectres de photoluminescence des couches minces de SnO_2 : (F, Co).

Les spectres PL consistent quatre pics d'émissions centrés à 410, 486, 528 et 802 nm. Comme l'énergie correspondant à l'ensemble des pics d'émission observés (3,02, 2,55, 2,35 et 1,55 eV) est inférieure à l'énergie de la bande interdite (E_g) de toutes les couches minces préparées, alors ces pics d'émission ne peuvent pas être attribués à la recombinaison directe des électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence [26-29].

Le pic (P1) centré à 410 nm correspond à la recombinaison donneur-accepteur (DAP) en raison de niveau des donneurs le plus proche de la bande de conduction et le niveau des accepteurs près du sommet de la bande de valence [26]. Le second ordre de cette bande PL est visible à 802 nm (P4). Les pics (P2 et P3) d'émission bleu-verte, peuvent être liés aux sites

vacants de l'oxygène qui agissent comme des donneurs profonds dans le semi-conducteur SnO₂. Cette émission est liée à la recombinaison d'un électron qui existe dans les sites vacants de l'oxygène et un trou dans la bande de valence [1, 27]. Une diminution de l'intensité des pics d'émission liés aux défauts lorsque la concentration du co-dopage augmente est observée dans la plage ($y = 0 - 3$ at. %). Ensuite, les pics liés aux défauts ont augmenté pour la valeur $y = 5$ at. %. Ce résultat montre une amélioration de la qualité cristalline des couches élaborés de SnO₂: (F, Co) lorsque les concentrations de co-dopage augmentent jusqu'à $y = 3$ at. %. Ainsi, les changements d'intensité du spectre de photoluminescence des couches SnO₂: (F, Co) avec différentes concentrations de cobalt suggèrent que le défaut et la taille des cristallites des particules sont affectés par le dopage de Cobalt. On peut donc en déduire que le dopage avec le Cobalt joue un rôle très important dans la photoluminescence [1]. Des variations similaires de PL ont été obtenues par mazloom et al pour la caractérisation spectroscopique, microscopique et électrique des couches minces nanostructurés SnO₂: Co préparés par technique de revêtement par rotation sol-gel [18].

IV.2.4 Propriétés électriques

La variation de la résistivité électrique (ρ), des concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) et la mobilité (μ) des couches minces synthétisées en fonction de concentration de co-dopant du cobalt, ont été déterminées à partir des mesures effectuées par l'effet Hall dans la configuration de Van der Paw à la température ambiante. Les résultats obtenus des mesures électriques pour ces couches minces de SnO_2 : (F, Co) sont résumés dans le tableau IV. 3 et illustré sur la figure IV. 8. On remarque tout d'abord que toutes les couches minces ont un coefficient de Hall négatif, ce qui confirme la conductivité électrique de type n.

Tableau IV. 3: Résistivité (ρ), concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) et la mobilité (μ) des couches minces de SnO_2 : (F, Co) déposées.

y (at. %)	ρ ($\times 10^{-2}$. Ω cm)	N_v ($\times 10^{18}$ cm^{-3})	N_s ($\times 10^{13}$ cm^{-2})	μ ($\times 10^2 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	Type de conductivité
0 at. %	1.55 ± 7.10^{-2}	1.62 ± 0.08	0.78 ± 0.03	2.49 ± 0.12	n
1 at. %	1.44 ± 7.10^{-2}	2.11 ± 0.10	1.98 ± 0.09	6.08 ± 0.30	n
3 at. %	1.16 ± 5.10^{-2}	5.59 ± 0.27	4.43 ± 0.22	15.13 ± 0.75	n
5 at. %	1.28 ± 6.10^{-2}	4.60 ± 0.23	2.38 ± 0.23	7.86 ± 0.11	n

Nous notons que la résistivité électrique (ρ) des couches minces de SnO_2 : (F, Co) diminue rapidement à partir de $1,55 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ à $1,16 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la concentration du co-dopage augmente de 0 à 3 at. %, puis ρ augmente à $1,28 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour $y = 5$ at. %. La diminution de la résistivité électrique des couches minces de SnO_2 : (F, Co) peut s'expliquer par l'amélioration des propriétés structurales. C'est pourquoi cette diminution est atteinte lorsque la concentration du co-dopant dépasse 3 at. %. Peut être due aux deux origines suivants: amélioration de l'oxydation des couches minces et compensation des porteurs liée au dopage du Cobalt [18, 30, 31, 32]. Ainsi, lorsque Sn^{4+} est remplacé par du Co^{2+} , le nombre d'électrons de liaison potentiels aux atomes d'oxygène voisins diminue et il augmente pour les trous localisés, car les atomes de Co ont une valence inférieure à celle de Sn. La valeur la plus basse de $1,16 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ a été obtenue pour une concentration de co-dopage égale à 3 at. %. Cette valeur peut permet d'utiliser les couches SnO_2 : (F, Co) comme contacts ohmiques dans les dispositifs photovoltaïques.

Les concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) de ces couches minces ont augmenté progressivement avec l'augmentation de la concentration du co-dopant du cobalt jusqu'à la valeur de $y = 3$ at. %, elles atteignant respectivement $4,43 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et $5,59 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, puis elles diminuent pour $y = 5$ at. %. La mobilité (μ) augmente également de manière significative et atteint un maximum ($15,13 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) à la même valeur du co-dopant dans la solution de spray ($y = 3$ at. %). Cependant, pour $y = 5$ at. %, la mobilité a diminué. Ce résultat peut être attribué à l'amélioration de la cristallinité. Les résultats comportementaux sont obtenus pour les couches minces $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ synthétisés par pulvérisation chimique [33].

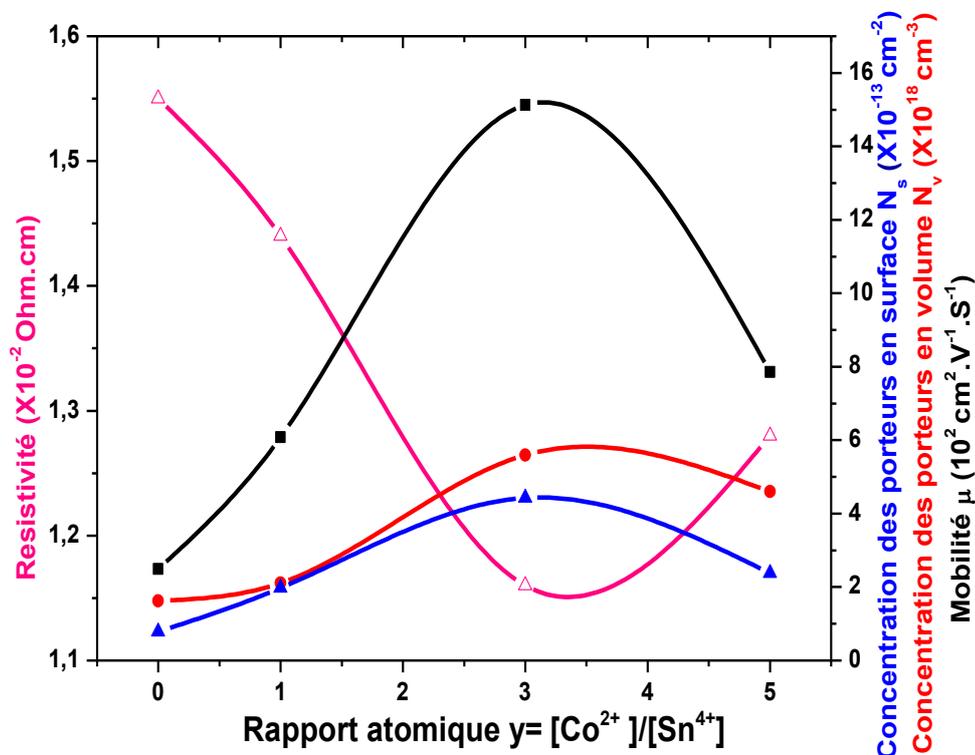


Figure IV. 8: Variation de la résistivité électrique (ρ), les concentrations de porteurs de charge surfaciques et volumiques (N_s et N_v) et la mobilité (μ) des couches minces de SnO_2 : (F, Co) élaborées par "spray" sur verre en fonction de la concentration de co-dopage Co (y).

IV. 3 Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une explication aux résultats obtenus, et de déterminer les meilleurs paramètres pour avoir la meilleure couche de SnO₂: (F, Co) pour l'appliquer dans les cellules solaires surtout. Aussi à partir de cette étude et des différents données accumulées on peut dire que:

✓ Le cobalt est un bon co-dopant pour avoir des meilleures couches minces de SnO₂: F et ainsi, cette couche peut être utilisée comme un contact ohmique dans les dispositifs photovoltaïques.

✓ Finalement on arrive à déduire que, la concentration de co-dopant la plus utile est pour $y = 3$ at. % est basée sur la comparaison de nos résultats expérimentaux avec la littérature et les différents résultats portés par des divers chercheurs.

Références bibliographiques du chapitre IV



- [1] M. Parthivarman, B. Renganathan, D. Sastikumar, Development of high sensitivity ethanol gas sensor based on Co-doped SnO₂ nanoparticles by microwave irradiation technique, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1537-1544.
- [2] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jalaci, Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by Spray Ultrasonic, *Superlattices and Microstructures*, 70 (2014) 61-69.
- [3] D. Miao, Q. Zhao, Sh. Wu, Zh. Wang, X. Zhang, X. Zhao, Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation of SnO₂: F thin films spray-deposited on glass substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2557-2561.
- [4] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West and J. Boardman, Electrical and Optical Properties of Fluorine doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Coatings*, 4 (2014) 732-746.
- [5] M. Ajili, M. Castagné, N. KamounTurki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO₂: F thin films for photovoltaic application, *Optic*, 126 (2015) 708-714.
- [6] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Optic*, 127 (2016) 2653-2658
- [7] M. Girtan, G.I. Rusu, S. Gurlui, Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films, *Applied Surface Science*, 2 (2000) 492-498.

- [8] M.M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties, *Solid State Science*, 11 (2009) 233-239.
- [9] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films, *SuperlatticeMicrost*, 53 (2013) 213-222.
- [10] Supriyono, H. Surahmana, Y. K. Krisnandi, and J. Gunlazuardi, Preparation and characterization of transparent conductive SnO₂-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties, *Procedia Environmental Sciences*, 28 (2015) 242-251.
- [11] X. Kou, C. Wang, M. Ding, C. Feng, X. Li, J. Ma, H. Zhang, Y. Sun and G. Lu, Synthesis of Co-doped SnO₂ nanofibers and their enhanced gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236 (2016) 425-432.
- [12] A. Jrad, T. Ben Nasr, N. Turki-Kamoun, Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications, *Optical Materials*, 50 (2015) 128-133.
- [13] B. Yahmadi, N. Kamoun, C. Guasch, R. Bennaceur, Synthesis and characterization of nanocrystallized In₂S₃ thin films via CBD technique, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 239-247.
- [14] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, and N. Kamoun-Turki, Structural, Optical, and Electrical Properties of SnS:Ag Thin Films, *Journal of Electronic Materials*, 44 (2015), 4392-4399.
- [15] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, M. Dahnoun, A. Saadi, Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik*, 127 (2016) 11055-11062.
- [16] E. Mekaripoor, M-M. Bagheri-Mohagheghi, Study of structural, electrical and photoconductive properties of F and P co-doped SnO₂ transparent semiconducting thin film deposited by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 400-405.
- [17] S. Abbas, A. Ben Haoua, B. Ben Haoua And A. Rahal, Optical and Structural Characterization of Fluorine-Doped SnO₂ Thin Films Prepared by Spray Ultrasonic, *Journal of New Technology and Materials*, 04 (2014) 106-111.

- [18] J. Mazloom, F.E. Ghodsi, Spectroscopic, microscopic, and electrical characterization of nanostructured SnO₂: Co thin films prepared by sol-gel spin coating technique, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1468-1476.
- [19] A. Jrad, T. Ben Nasr, N. Turki-Kamoun, Effects of Al content on physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 8854-8862.
- [20] B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, M.S. Aida, Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlattices and Microstructures*, 83 (2015) 78-88.
- [21] M. Fang, L. Zhang, X. Tan, X. Hu, W. Yan, P. Liu, Fabrication and photoluminescence property of SnO₂ microtowers with interstitial tin ions, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 9676-9680.
- [22] N. Beji, M. Souli, M. Ajili, S. Azzaza, S. Alleg, N. Kamoun Turki, Effect of iron doping on structural, optical and electrical properties of sprayed In₂O₃ thin films, *Superlattices Microstructures*, 128 (2015) 81-114.
- [23] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Optic*, 127 (2016) 2653-2658.
- [24] F. Urbach, *Physical Review*, 92 (1953) 1324.
- [25] M. Yilmaz, A Function of External Doping: Characteristics of Inorganic Nanostructure Based Diode, *Ceramics International*, 45 (2018) 665-673.
- [26] S. Bansal, D.K. Pandya, S.C. Kashyap, D. Haranath, Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering, *J. Alloys Compd*, 583 (2014) 186-190.
- [27] K. Thirumurugan, K. Ravichandran, R. Mohan, S. Snega, S. Jothiramalingam, R. Chandramohan, Effect of solvent volume on properties of SnO₂: Al films, *Surface Engineering*, 29 (2013) 373-378.
- [28] L. Dua, P.K. Biswas, Synthesis and characterization of nanostructured Mn(II) doped antimony-tin oxide (ATO) films on glass, *Appl. Surf. Sci*, 280 (2013) 33-41.
- [29] M. Fang, L. Zhang, X. Tan, X. Hu, W. Yan, P. Liu, Fabrication and photoluminescence property of SnO₂ microtowers with interstitial tin ions, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 9676-9680.

- [30]N. Fadhil Habubi, G.H. Mohamed, S.F. Oboudi, S.S. Chiad, Structural and electrical properties of cobalt doped SnO₂ thin films, *Physical Chemistry An Indian Journal*, 9 (5), (2014) 169-174.
- [31]H.H. Jr, T.H. Wu, C.L. Hsin, K.M. Li, L.J. Chen, Y.L. Chueh, L.J. Chou, Beaklike SnO₂ nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties, *Small*, 2 (1), (2006) 116-120.
- [32]A. Awada, D. Menzel, H. Dierke, J. Schoenes, F. Ludwig, M. Schilling, Free-carrier compensation in ferromagnetic ion-implanted SnO₂: Co, *Journal of Applied Physics*, 103, 07D106 (2008).
- [33]M. Ajili, M. Castagné, N. KamounTurki, Characteristics of CuIn_{1-x}Ga_xS₂ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *Journal of Luminescence*, 150 (2014) 1-7.

CONCLUSION GENERALE

« Ce qui crée par l'esprit est plus vivant que la matière »

C. Baudelaire

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de SnO_2 : (F, Co) à 400 °C sur des substrats de verre. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique de spray pyrolysis chimique (CSP). Cette technique nous a permis d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Nous avons effectué des dépôts en variant la concentration de cobalt dans la solution, afin d'étudier leurs effets sur les propriétés des couches minces réalisées.

Afin d'étudier les effets de ces paramètres sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches de SnO_2 : (F, Co), ils ont été caractérisés par des méthodes variées. Tel que; la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques, la photoluminescence pour l'étude des défauts existants dans la couche, et enfin la méthode des quartes pointes pour déterminer la résistivité électrique de nos couches.

Il a été observé que les propriétés physiques des couches minces de SnO_2 : (F, Co) dépendaient fortement du niveau de dopage.

L'étude structurale des couches minces par DRX a montré que tous les dépôts ont un caractère poly-cristallin caractérisé par l'orientation préférentielle (200) indiquant une structure cristalline tétragonale de SnO_2 pure quelle que soit leur concentration de cobalt dans la solution. La meilleure structure cristalline est obtenue avec une concentration de co-dopage égale à 3 at. %.

De plus, cela signifie que l'absence de tout autre pic correspondant à l'oxyde de cobalt, révèle que les couches minces préparées sont exemptes d'impureté et indiquent que les ions Co^{2+} ont été incorporés avec succès dans le réseau hôte de Sn^{4+} . Cependant, l'incorporation de cobalt dans le réseau cristallin de SnO_2 modifiera quelque peu les pics.

Les caractéristiques optiques des couches SnO_2 : (F, Co) sont modifiées par la concentration de cobalt. La transmittance de ces couches augmente de 77 % à 85 % dans le domaine de visible pour $y = [0 \text{ at. \%} - 3 \text{ at. \%}]$, puis ces valeurs diminuent à 73 % pour $y = 5 \text{ at. \%}$. Comme on pouvait s'y attendre, la transparence optique la plus élevée est une conséquence directe de leur large bande interdite. Cette valeur indique que les couches minces SnO_2 : (F, Co) possèdent de bonnes propriétés optiques favorables aux applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Pour l'étude de photoluminescence il ya une diminution de l'intensité des pics d'émission liés aux défauts lorsque la concentration du co-dopage augmente est observée dans la gamme ($y = 0 - 3$ at. %). Ensuite, les pics liés aux défauts ont augmenté pour la valeur $y = 5$ at. %. Ce résultat montre une amélioration de la qualité cristalline des couches élaborés de SnO_2 : (F, Co) lorsque les concentrations de co-dopage augmentent jusqu'à $y = 3$ at. %. Ainsi, les changements d'intensité du spectre de photoluminescence de ces couches avec différentes concentrations de cobalt suggèrent que le défaut et la taille des cristallites des particules sont affectés par le dopage de cobalt. On peut donc en déduire que le dopage avec le Cobalt joue un rôle très important dans la photoluminescence

Finalement pour la caractérisation électrique, elle nous à permis d'obtenir une conductivité de type-n pour tous les couches minces déposés. De plus, une résistivité électrique avec une valeur minimale de $1,16 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ et une mobilité avec une valeur maximale de $15,13 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été obtenues pour une concentration de cobalt égale à 3 at. %. Ces bonnes qualités propriétés optoélectroniques permettent l'utilisation de ces couches comme un contact ohmique dans des dispositifs d'applications photovoltaïques.

Abstract: The aim of this work is the production of thin films (SnO_2 : (F, Co)) with appropriate optoelectronic properties which are required for application as ohmic contacts in photovoltaic application. Transparent conducting Cobalt-fluorine co-doped tin oxide (SnO_2 : (F, Co)) thin films have been deposited onto preheated glass substrates using the chemical spray pyrolysis method with various concentration of cobalt in the spray solution. The $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$ atomic concentration ratio (y) values were: 0, 1, 3 and 5 at. %. The structural, electrical, optical and photoluminescence properties of these films have been studied. It is found that the thin films are polycrystalline with a tetragonal crystal structure corresponding to SnO_2 phase having preferred orientation along the (200) plane. Transmission and reflection spectra reveal the presence of interference fringes indicating thickness uniformity and surface homogeneity of the deposited thin films. Photoluminescence behaviour of SnO_2 : (F, Co) thin films were also studied. Electrical resistivity, volume carrier concentration, surface carrier concentration and Hall mobility were determined from Hall Effect measurements and the following results were obtained: n-type conductivity in all deposited films, a low resistivity of $1.16 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, and high Hall mobility of $15.13 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained for Co concentration equals to 3 at. %. These obtained results show that the electrical properties of these thin films were greatly improved making them suitable as ohmic contacts in photovoltaic applications.

Keywords: SnO_2 : (F, Co); Chemical spray pyrolysis; Optoelectronic properties; structural properties; Photoluminescence properties

Résumé: Le but de ce travail est la préparation de couches minces de (SnO_2 : (F, Co)) avec des propriétés optoélectroniques appropriées pour les utiliser comme contact ohmique dans d'application photovoltaïques. Des couches minces transparentes conductrices d'oxyde d'étain co-dopées au cobalt (SnO_2 : F, Co)) ont été déposées sur des substrats en verre préchauffés en utilisant la méthode de spray pyrolyse chimique avec des concentrations du cobalt qui sont variables dans la solution de pulvérisation. Le rapport de la concentration atomique (y) = $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$ possède les valeurs suivantes : 0, 1, 3 et 5 at. %. Les propriétés structurales, optiques, photo luminescentes et électriques de ces couches minces ont été étudiées. On constate que les couches minces sont poly-cristallines avec une structure cristalline tétragonale correspondant à la phase SnO_2 ayant une orientation préférentielle selon le plan (200). Les spectres de transmission et de réflexion révèlent la présence des franges d'interférence indiquant l'uniformité de l'épaisseur et l'homogénéité des surfaces des couches minces déposées. Le comportement en photoluminescence de couches minces de SnO_2 : (F, Co) a également été étudié. La résistivité électrique, la concentration des porteurs en volume, la concentration des porteurs en surface et la mobilité ont été déterminées à partir des mesures de l'Effet Hall et les résultats suivants ont été obtenus avec une conductivité de type- n dans toutes les couches déposées. Une résistivité minimale de $1,16 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité élevée de $15,13 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été obtenues avec une concentration de Co égale à 3 at. %. Ces résultats montrent que les propriétés électriques de ces couches minces ont été considérablement améliorées, ce qui permet leurs utilisation comme contacts ohmiques dans des dispositifs photovoltaïques.

Mots-clés: SnO_2 : (F, Co); Spray pyrolysis chimique; Couches minces; Propriétés optoélectroniques; photoluminescence.

ملخص الهدف من هذا العمل هو تحضير أغشية رقيقة من ثاني أكسيد القصدير المخدر بالفلور والكوبالت ذات خصائص إلكترونية- ضوئية مطلوبة لاستخدامها كجهة اتصال أوم في التطبيقات الكهروضوئية. تم ترسيب الأغشية الرقيقة أكسيد القصدير المخدر بالكوبالت و الفلور على ركائز زجاجية مسخنة مسبقا باستخدام (ي) طريقة الانحلال الحراري الكيميائي للرش بتركيزات الكوبالت المتغيرة في محلول الرش = $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$

نسبة التركيز الذي لها القيم التالية: 0% ، 1 ، 3 و 5
تمت دراسة الخواص الإنشائية والضوئية والكهربائية لهذه الطبقات الرقيقة. يمكن ملاحظة أن الطبقات الرقيقة متعددة الكريستالات لها بنية بلورية رباعية تتوافق مع مرحلة ثاني أكسيد القصدير ذات اتجاه تفاضلي على طول المستوى (200). تكشف أطراف الإرسال والانعكاس عن وجود هامش التداخل الذي يشير إلى اتساق سماكة وتجانس أسطح الأغشية الرقيقة المودعة. تمت دراسة سلوك التلاؤ الضوئي للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد القصدير المخدر بالكوبالت والفلور تم الحصول على نوع ن في جميع الطبقات المقدمة و الحصول على الحد الأدنى للمقاومة الحركية العالية من أجل تركيز للكوبالت يساوي إلى 3 %
تبين هذه النتائج أن الخواص الكهربائية لهذه الطبقات الرقيقة قد تحسنت بشكل كبير ، مما يسمح باستخدامها كأطراف اتصال أومية في الأجهزة الكهروضوئية
الكلمات المفتاحية SnO_2 : (F, Co) رذاذ الانحلال الكيميائي. طبقات رقيقة. الخصائص الضوئية. لمعان ضوئي