



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

SPECIALITE : Physique

Option :

Physique des Matériaux Métalliques et non Métalliques

Présenté Par

Souhir SEMMARI

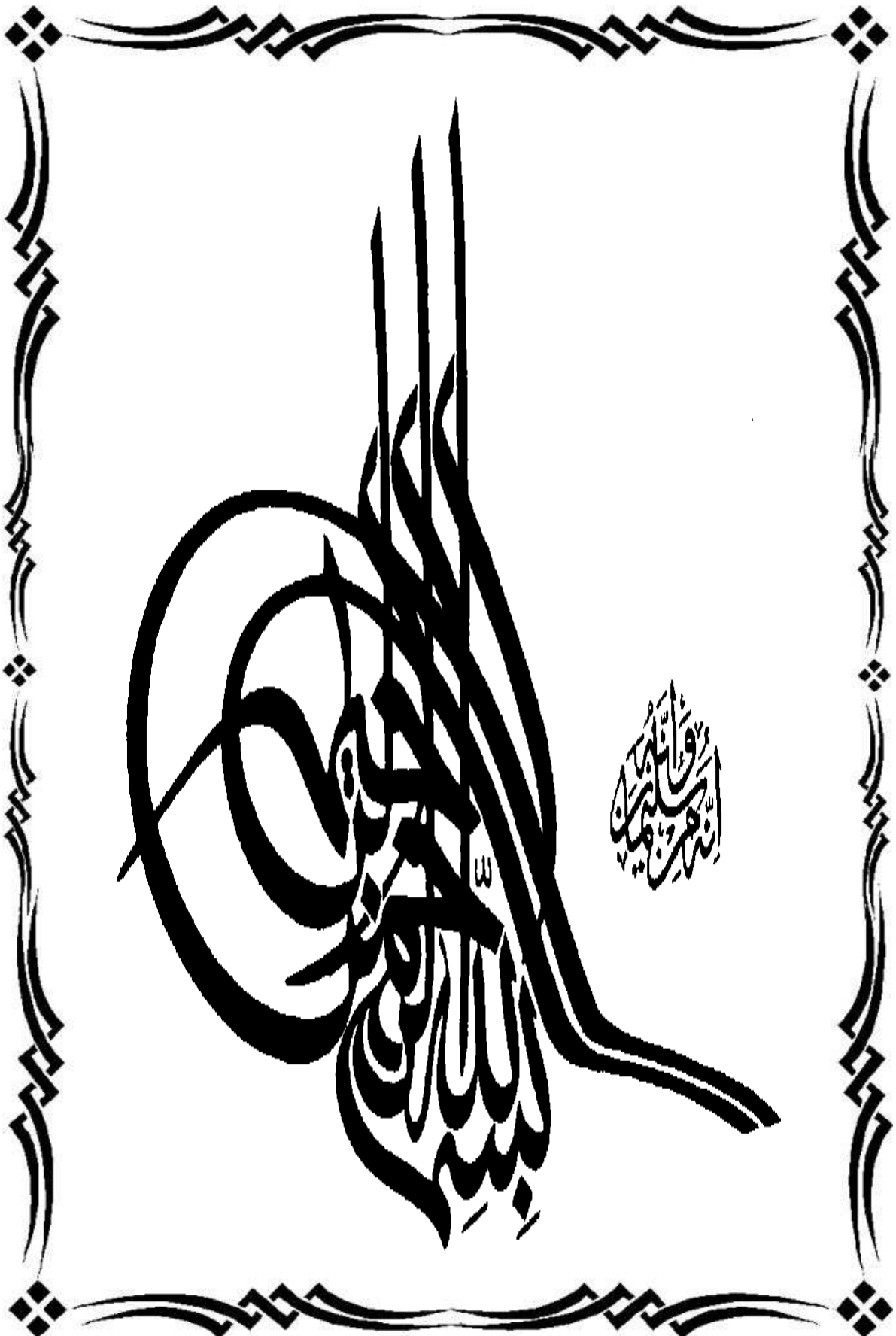
Thème :

L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) déposées par spray Ultrasonique

Soutenu le : 09 / 02 / 2012

Devant le Jury :

A. ZERARKA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Président
A. ATTAF	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Rapporteur
A. CHALA	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Examineur
N. ATTAF	Professeur	Univ. Mentouri Constantine	Examineur
AM. MEFTAH	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra	Examineur



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ
الَّذِي يُخْرِجُ الْمَوْتَىٰ
وَيُدْخِلُهُمْ فِي الْأَرْوَاقِ

Remerciements

*Avant tout je remercie **ALLAH** le tout puissant car sans à lui je ne serai pas là.*

*Je veux manifester ici ma reconnaissance la plus profonde à **M. ATTAF Abd-Allah** professeur à l'université de Biskra ; l'encadreur de mon mémoire, pour les conseils précieux et la remarquable patience qu'il m'a accordés tout au long de ce travail qui était réaliser au sein de laboratoire LMSM de l'UMK Biskra.*

*Je remercie vivement **M^r. Zerarka. Abdelouhab** professeur au département des Sciences de la Matière à l'Université de Mohamed Kheidher – Biskra pour ces efforts et ces conseils durant mes années des études, qui m'a fait l'honneur d'en assurer la présidence du jury.*

*J'exprime mes remerciements les plus sincères à **Mr. Chala. Abdelouhad** professeur au département des Sciences de la Matière à l'Université de Mohamed Kheidher – Biskra, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyé.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **M^{lle}. Amdjed. Meftah**, maître de conférences A, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Nadhir. Attaf**, professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui a accepté à participer à mon jury, qui est collaborés pour caractériser nos échantillons.*

*Je remercie aussi particulièrement **L. Nadia, Ami. Omer, Ch. Hichem, S. Nadia** pour sa compassion, sa disponibilité et son soutien toujours chaleureux et efficace.*

*Je remercie aussi mes camarades et tous mes amis pour leurs encouragements et leur présence très motivante ; surtout : **M^{elle}.Ch.Aicha, M.B.Hamza, M^{elle}.B.Rahma et Sabrina.M.***

*Je voudrais également témoigner ma reconnaissance à tous les enseignants du département des sciences de la matière de l'Université de Mohamed Kheider pour la formation qu'ils m'ont donnée. Je remercie particulièrement, **M.S .Rahmane, M.N Ouhbab,** pour leur soutien et leurs conseils inestimables.*

Je tiens enfin à remercier toutes les personnes qui ont collaborés pour caractériser nos échantillons :

***Ibrahim.B** de l'Université Biskra, **Ramzi, Fayssal YNINEB** et Monsieur **Ammar MOSBAH** de l'Université Mentouri-Constantine .*



Dédicace

Je dédie ce travail :

*À mon Père (**Ahmed**) que dieu avec
toute mon identification*

*À ma Mère (**Meriem**) avec toute mon
affection protégé*

À mon oncle Omar

*À mes frères Saif-Eddine, Mohamed el
Amin, fethi et Noufel .*

À mes sœurs : Djahida, sa fille

*Omeyma et sa mari Salim, Bouchera,
hadjer et Marwa*

À toute ma famille

À tous mes amis

SOUVIR

Sommaire

Remerciement	i
Dédicaces.....	iii
Sommaire.....	iv
Introduction général	1

Chapitre I: Couches Minces de SnO₂ et Techniques de Dépôts

Introduction.....	4
I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	4
I.2. Propriétés et applications des couches minces d'oxyde d'étain.....	5
<i>I.2.1. Propriétés d'oxyde d'étain.....</i>	<i>5</i>
I.2.1.1. Structure cristallographique.....	5
I.2.1.2. Structure électrique.....	6
I.2.1.2. Structure optique.....	7
<i>I.2.2. Applications des couches minces de SnO₂.....</i>	<i>7</i>
I.3. Définition d'une couche mince.....	9
I.4. Les étapes pour déposer une couche mince	9
I.5. les méthodes de dépôt des couches minces	11
<i>I.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur.....</i>	<i>13</i>
I.5.1. 1. Dépôt par voie chimique (CVD).....	13
I.5.1.2. Sol Gel.....	14
I.5.1.3. Procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD).....	15
I.5.1.4. Spray CVD.....	16
<i>I.5.2. Dépôts physiques en phase vapeur.....</i>	<i>18</i>
I.5.2.1. La pulvérisation cathodique.....	18

I.5.2.2. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).....	19
I.5.2.3.Ablation Laser.....	21
I.5.2.4.Evaporation thermique.....	22
I.6.La technique Spray ultrasonique.....	23
<i>I.6.1.principe.....</i>	<i>24</i>

Chapitre II : Réalisation et Caractérisation des Dépôts SnO₂

Introduction.....	27
II.1. Procédé de spray ultrasonique	27
<i>II.1.1. Montages expérimental utilisé.....</i>	<i>27</i>
<i>II.1.2. Elaboration des films</i>	<i>28</i>
II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	28
II.1.2.2. Préparation des substrats.....	28
II.1.2.3. Préparation des solutions.....	29
II.1.2.4 Etapes d'élaboration des films.....	32
II.2. Les méthodes de caractérisation.....	34
<i>II.2.1.Caractérisations structurales.....</i>	<i>34</i>
II.2.1.1.Diffraction de rayons X.....	34
II.2.1.1.1 .Taille des grains.....	37
II.2.1.1.2 .Détermination des contraintes.....	38
II.2.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
II.2.1.2.1. Mesure d'épaisseur par MEB	41
II.2.1.2.2.L'analyse EDS.....	41
<i>II.2.2.Caractérisations optiques.....</i>	<i>42</i>
II.2.2.1.La spectroscopie UV-visible.....	42
II.2.2.1.1. Mesure de l'épaisseur par la méthode d'enveloppe (swanepoel).....	44

II.2.2.1.2. Gap optique.....	46
II.2.2.1.3. Désordre (énergie d'Urbach).....	47
II.2.3. Caractérisations électrique.....	49
II.2.3.1.La technique de deux pointes.....	49
II.2.3.1.1.Conductivité électrique.....	50
II.2.3.2.La mesure par l'effet de HALL.....	51
II.2.3. 3.La mesure des 4 pointes	55

Chapitre III : l'Effet de la Molarité et de la Température sur les Propriétés du Couches Minces

Introduction.....	57
III.1. Variation de la molarité.....	57
III.1.1. Propriétés structurales et morphologiques.....	57
III.1.1.1.Taille des grains.....	61
III.1.1.2.l'épaisseur.....	63
III.1.1.3.Caractérisation EDS.....	64
III.1.1.4.Etude des contraintes.....	65
III.1.2. Les propriétés optiques.....	66
III.1.2.1. coefficients d'absorption.....	67
III.1.2.2. Gap optique.....	68
III.1.2.3. Désordre (énergie d'Urbach).....	69
III.1.2.4. Indice de réfraction.....	69
III.1.3. Les propriétés électriques.....	71
III.1.3.1. Résistivité électrique.....	72
III.1.3.2.La mesure par l'effet de HALL	73
III.2. Variation de la température.....	74

III.2.1. Propriétés structurales	74
III.2.1.1. Taille des grains.....	77
III.2.1.2. l'épaisseur.....	79
III.2.1.3. Caractérisation EDS.....	80
III.2.1.4. Etude des contraintes.....	81
III.2.2. Les propriétés optiques	82
III.2.2.1. Gap optique.....	83
III.2.2.2. Désordre (énergie d'Urbach).....	83
III.2.2.3. Indice de réfraction.....	84
III.2.3. Les propriétés électriques	85
III.2.3.1. Conductivité électrique.....	86
III.2.3.2. Résistivité électrique.....	87
III.2.3.3. La mesure par l'effet de HALL.....	88
 Conclusion générale.....	 89

Introduction générale

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestant une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulière dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure ou elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (TCO). Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à Plusieurs techniques comme, pulvérisation de magnétron de fréquence par radio, dépôt pulsé de laser (PLD), pyrolyse de jet (PS), et pulvérisation cathodique, Néanmoins, la technique de spray ultrasonique est le meilleur marché, plus simple et économique et plus souples que les autres et les laisse obtenant des films avec les propriétés requises pour des applications optoélectroniques.

Depuis quelques années, des travaux ont été réalisés au sein laboratoire des couches minces de l'Université de Biskra par des chercheurs sous la direction de **M^r Attaf**, concernant l'élaboration des films d'oxydes de Zinc.

Ce mémoire est un complément de ces travaux précédents, qui est basé sur la technique Spray Ultrasonique mais nous voulons déposées un nouveau matériau c'est ***l'Oxyde d'Étain***. Ce choix a été conduit par les propriétés chimiques (notamment en terme de détection gazeuse et comme couches transparentes et conductrices sur les cellules solaire) mais également physiques de SnO_2 , puisqu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur à grand gap.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques ; il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui

ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...)

Ce travail de mémoire étudie en détails les couches minces d'Oxyde d'Etain, qui est déposées par la technique spray ultrasonique; l'objectif de ce mémoire est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de SnO₂ par la technique de Spray Ultrasonique.

Nous avons étudié l'influence de la molarité de solution et l'influence de la température du substrats sur les propriétés des films SnO₂, qui nous avons caractérisées leurs propriétés structural, optique et électrique.

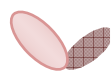
Notre travail est divisé en trois chapitres :

Dans le premier nous avons présenté les propriétés essentielles (cristallographiques, électriques et optiques), quelques données sur les applications potentielles d'oxyde d'Etain. Et puis, nous présentons quelques techniques de dépôts qui permettent d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de montage expérimentale utilisé, préparation des substrats et la solution utilisé pour les dépôts et les méthodes de caractérisations des couches minces de SnO₂.

Le troisième chapitre nous avons étudié l'effet de la molarité et de la température sur les propriétés structurales, optiques et électriques sur nos films, qu'ils ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La micrographie MEB pour mettre en évidence la surface du nos couches et mesurer leurs épaisseurs. La microanalyse EDS pour déterminer la composition chimique. La transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales : le gap optique, désordres et l'indice de réfraction. Les techniques des deux pointes, quatre pointes et l'effet HALL pour déterminer la conductivité électrique, la concentration des porteurs de charge et le type de semi conducteur.

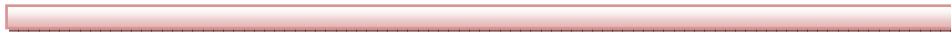
Enfin, nous présentons une conclusion générale à partir des résultats obtenus dans ce travail.



Chapitre I



*Couches minces de SnO₂ et techniques de
dépôts*



Introduction

Dans ce chapitre nous avons exposé, en premier lieu une revue sur les propriétés essentielles (cristallographiques, électriques et optiques) puis quelques données sur les applications potentielles de cet oxyde. En dernier lieu, nous présentons quelques techniques de dépôts qui permettent d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

La découverte des OTC remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: SnO₂, In₂O₃, ZnO, Cd₂SnO₄, CdSnO₂, In₂O₃:Sn (ITO), ZnO:Al, SnO₂:Sb, SnO₂:Cd, SnO₂:F, CdInO_x et In₂O₃:F...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux.

Les trois oxydes métalliques comme SnO₂, ZnO et In₂O₃ sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.

L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires [3].

I.2. Propriétés et applications des couches minces d'Oxyde d'Etain

I.2.1. Propriétés d'Oxyde d'Etain

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV) le tableau suivant résumé les propriétés physiques de ce matériau :

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

Tableau I.1. Propriétés physiques de SnO₂. [3]

I.2.1.1. Structure cristallographique

La structure du d'Oxyde d'Etain est de type rutile (figure I.1). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mnm) donnée par $(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ avec $u = 0,31$. L'étain occupe la position 2a, $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm [4].

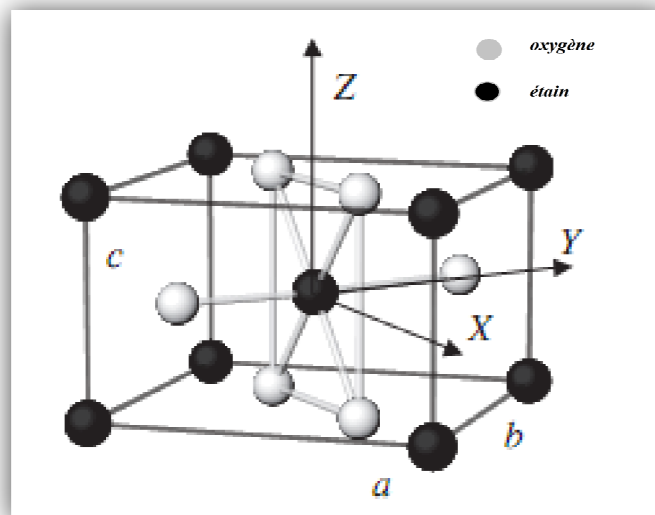


Fig.I.1 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [5,6].

I.2.1.2. Structure électrique

Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV [7, 8] (pour méthode spray $E_g=3,9$ [9]). Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I.2).

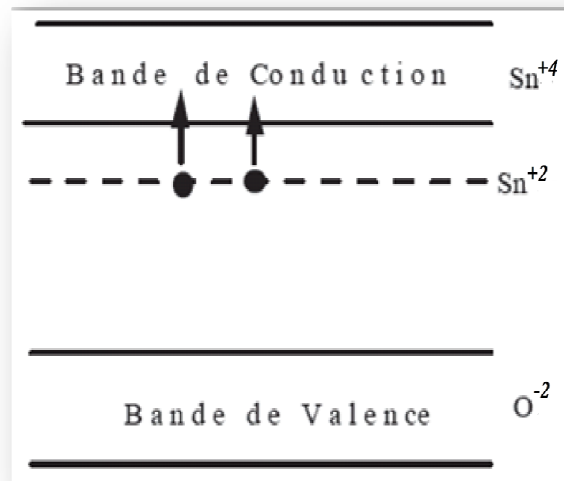


Fig.I.2 : Diagramme énergétique de SnO₂.

Dans la gamme de température 200-1350°C, ont mis en évidence dans SnO₂, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at.

La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en $P_{O_2}^{-1/6}$. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier et al [10] ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

Enfin, les propriétés électriques des couches de SnO₂ semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres.

En conclusion, toutes les études portant sur l'influence de la taille des grains, attribuent l'augmentation de la sensibilité, à une augmentation de la surface d'adsorption accessible aux gaz lorsque la taille de grain diminue [4].

I.2.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [3].

I.2.2. Applications des couches minces de SnO₂

L'oxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose) [11]. L'oxyde d'étain présente de nombreux avantages en comparaison avec les autres TCO. Préparé en couche mince, l'oxyde d'étain dopé au fluor a la propriété remarquable d'être à la fois transparent sur toute l'étendue du spectre solaire et très bon conducteur électrique. Cette propriété fait du SnO₂ dopé au fluor un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique en particulier pour les cellules photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en électricité. Saint-Gobain a[12], par exemple, breveté un substrat transparent en verre, recouvert d'un empilement de couche dont un film de SnO₂:F rugueux, constituant une électrode, déposé par CVD à une

température supérieure à 600°C . Sa rugosité permet de diminuer les pertes par réflexion et donc d'augmenter l'absorption de la lumière par le silicium qui constitue la partie active de la cellule solaire. L'oxyde d'étain sert d'électrode transparente dans la fabrication de cellule photovoltaïque à base de Si amorphe, mais également dans le cas des cellules CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium) [13].

Des films plus épais (1 µm) fournissent des couches électriquement conductrices qui, après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres)[11]. Les films d'oxyde d'étain occupent également une grande place dans la fabrication de vitrages et de miroirs. Une cellule électrochimique est par exemple introduite entre deux électrodes de SnO₂ :F pour obtenir un miroir électrochrome (rétroviseur anti éblouissement), Les principales caractéristiques de l'oxyde d'étain utilisé dans cette application sont : une grande transparence, une inertie chimique, une faible rugosité. Il est également utilisé pour sa grande réflectivité dans l'infrarouge, afin de fabriquer des vitres destinée à améliorer l'isolation thermique[13]. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile . Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C.

Enfin, grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO₂ est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [14]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité. L'addition de palladium améliore la

détection de CH₄ à 400-450°C et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrO_x/SnO₂ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [11].

I.3. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [15, 16]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites 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 plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [16].

I.4. 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.3.

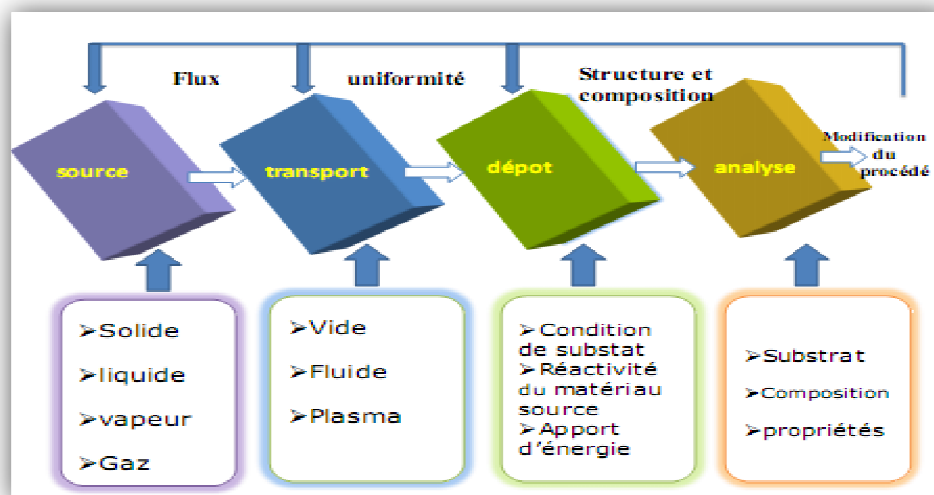


Fig.1.3 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

- ***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'autre 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 connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemical vapor deposition " .

- ***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 du 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

- ***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"

- ***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 [17].

I.5. Les méthodes de dépôt des couches minces :

De nombreuses méthodes sont utilisées pour le dépôt des films minces d'Oxyde d'Etain. Parmi elles, on distingue les méthodes physiques (PVD : physical vapor deposition) et chimiques (CVD : chemical vapor deposition) [13,18].

Les méthodes physiques consistent la formation du film à déposer par une évaporation puis condensation du matériau. L'évaporation peut se faire par effet Joule, ou à

partir d'un canon à électron, et peut être assistée par un bombardement ionique, ou par plasma (pulvérisation cathodique ou sputtering).

Les méthodes chimiques font, quant à elle, intervenir des réactions chimiques pour la formation du dépôt. Les précurseurs sont dans ce cas généralement introduits sous forme gazeuse, et réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour former le dépôt. La CVD peut être assisté par une excitation extérieure comme un plasma, ou des micro-ondes. Nous allons brièvement présenter quelques uns de ces procédés [13].

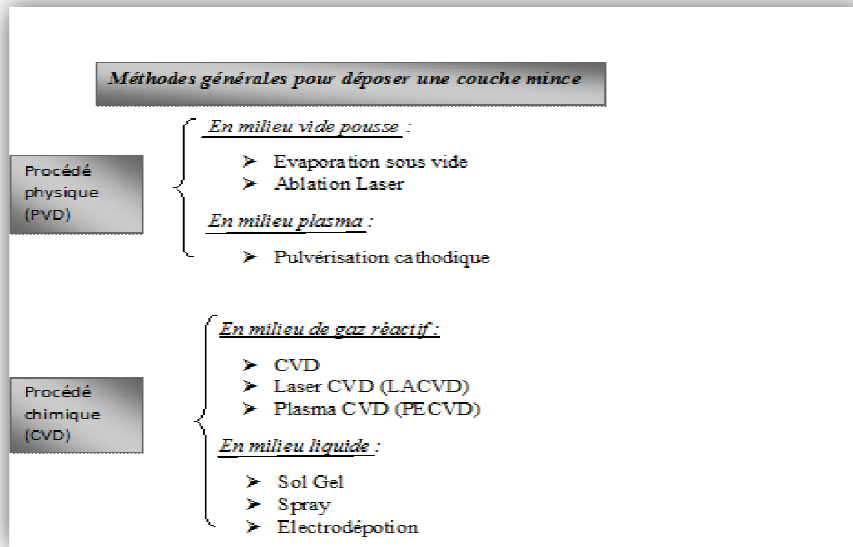


Fig.1.4 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés :

Procède	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> -nombre élevé de matériaux a déposé y compris les matériaux diélectriques. -densité des films élevée. -moins de contamination. -contrôle facile du processus. 	<ul style="list-style-type: none"> -faible vitesse de dépôt. -difficulté du traitement simultané des couches.
CVD	<ul style="list-style-type: none"> -réalisation des dépôts sélectifs. -bonne qualité des couches. 	<ul style="list-style-type: none"> -faible densité -contamination. -difficulté de contrôle du processus

Tableau I.2 : les avantages et les inconvénients de PVD et CVD [17].

1.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts de SnO₂ [19,20], à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ✓ le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [21].
- ✓ le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de étain ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale
- ✓ le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE;
- ✓ le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD, et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils »

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [22].

1.5.1.1. Dépôt par voie chimique (CVD)

La technique de dépôt par voie chimique encore appelée Chemical Vapor Deposition (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles).

L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure (typiquement, 6 µm/h). Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique du diamant, ils sont très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées.

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est

en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma [23].

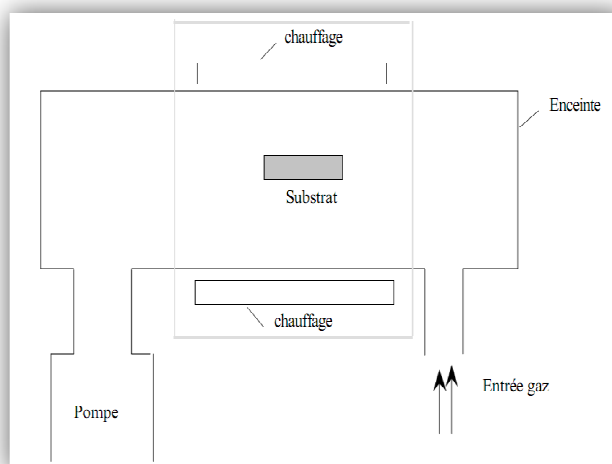


Fig.1.5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD réaction à parois chaudes.

I.5.1. 2.Sol Gel

L'une des techniques de dépôts des Films minces de SnO₂ est et la technique Sol Gel [24], La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [25,26], l'électronique [27], les biomatériaux [28]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [29].

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.

Il est nécessaire de rappeler quelques définitions [30,31] :

Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un **gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique.

Un **précipité** est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

I.5.1.3. Procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD)

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique,
- soit des plasmas « froids », tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radio-fréquence ou micro-onde. Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (< à 300°C). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté.

La limitation principale du procédé PECVD est :

- la difficulté de déposer des matériaux purs.
- La température des substrats étant relativement basse .

- les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche.

Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [31].

I.5.1.4. Spray CVD

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

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.6 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [32].

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

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

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

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

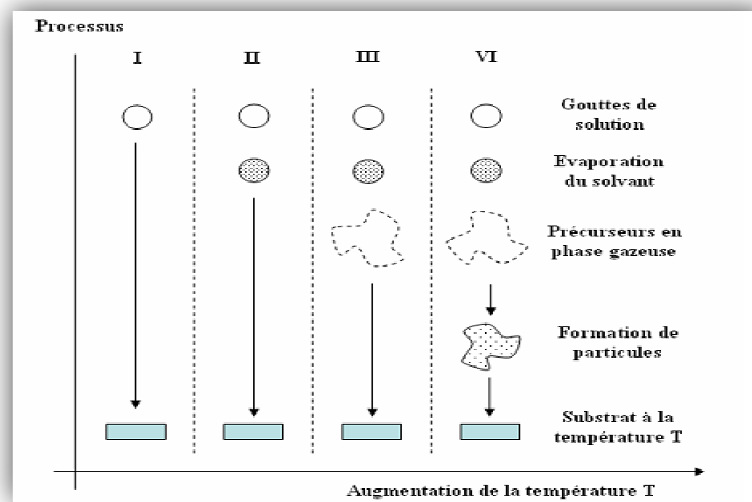


Fig.1.6 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [32].

1.5.2. Dépôts physiques en phase vapeur

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

- ✓ la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- ✓ le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ✓ le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [33].

1.5.2.1. La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Pour l'étude de la magnétorésistance géante où il est nécessaire de synthétiser un grand nombre de multicouches à épaisseur de l'espaceur variable, la pulvérisation cathodique a été la technique la plus souvent utilisée pour cette raison. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux [34].

Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [35].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

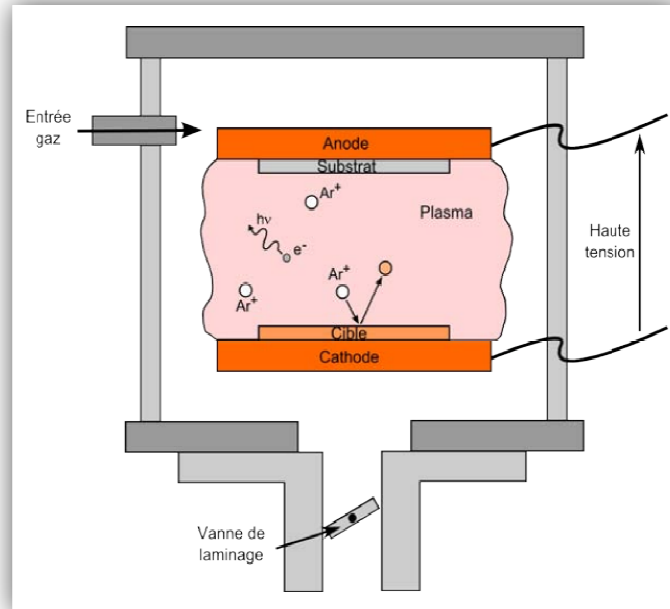


Fig.1.7 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique [36].

I.5.2.2. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV pour Ultra-High-Vacuum, à savoir 10^{-10} torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 10^6 m à 10^{10} torr !), ce qui

implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. On ne peut donc pas parler de pression d'un gaz dans une chambre sous UHV. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [37].

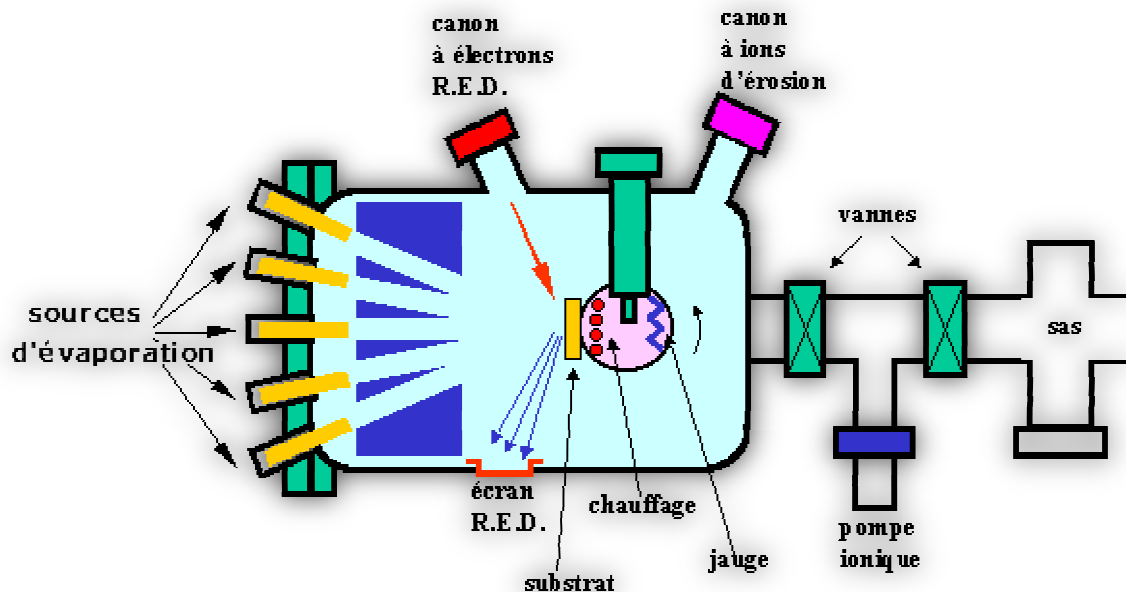


Fig.1.8 :: Schéma de la technique de Epitaxie par Jets Moléculaires.

I.5.2.3. Ablation Laser

Cette technique est proche de l'EJM différence importante avec l'EJM : en EJM l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer, il existe une autre uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en EJM et en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance[34].

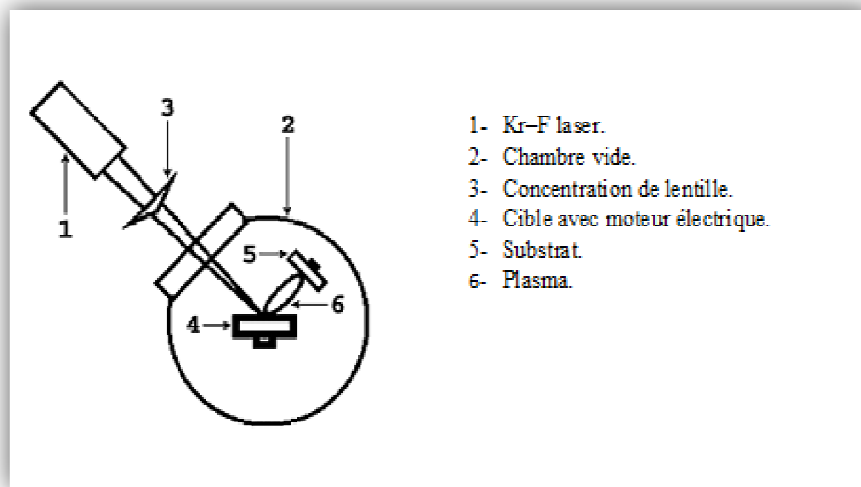


Fig.1.9 : Arrangement d'appareil pour Ablation Laser[38].

- Principe :

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.10 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

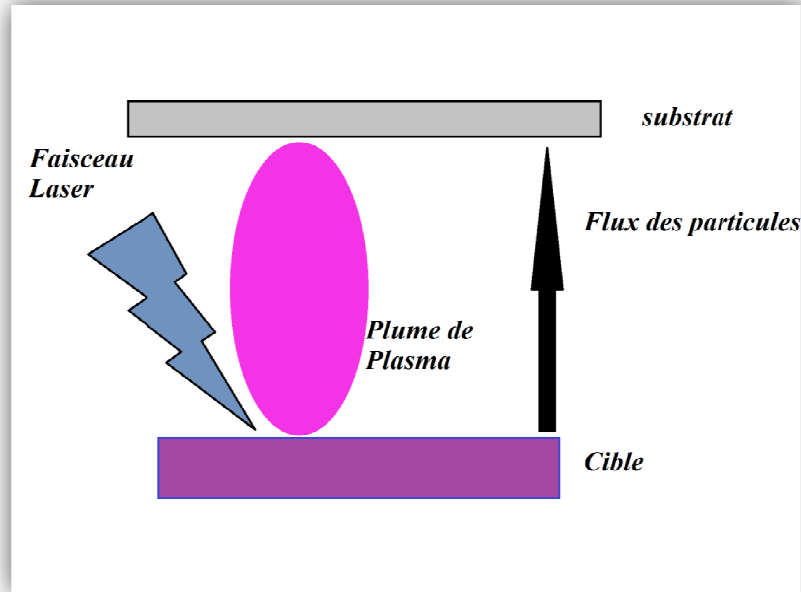


Fig.I.10 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser [39].

Les avantages de cette technique . C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs . La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères . Une des applications très prometteuses du procédé d'ablation laser est la production de films DLC résistant à l'usure [40].

I.5.2.4. Evaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure I.11 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans la cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la

modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur la quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

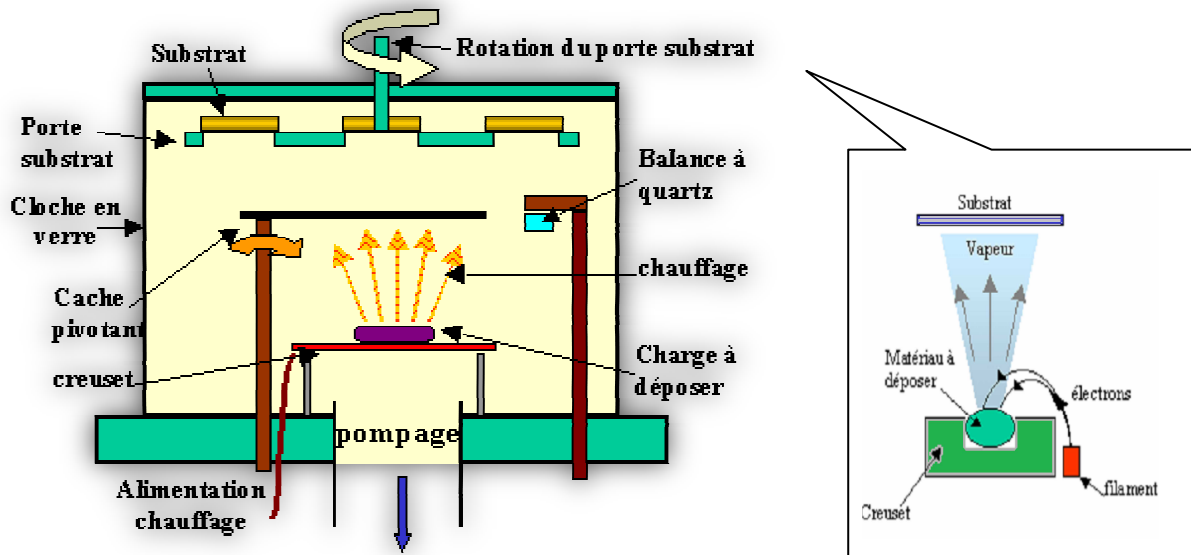


Fig.I.11 : Bâti de dépôt par évaporation thermique.

I.6. La technique Spray pyrolyse ultrasonique :

« *Spray pyrolyse ultrasonique* » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de: spray, pyrolyse et ultrasonique.

Spray : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pyrolyse : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température

du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs [17].

Ultrasonique : ce mot est lié au générateur des ondes ultrasonique, ces dernières décomposent la solution de départ en fine gouttelettes.

I.6.1. Principe

Dans notre travail on utilise cette technique parce qu'elle nous permet de déposer des couches minces d'oxyde d'étain dans des conditions ordinaires.

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffés, à une température, comprise entre 300 et 500°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde d'étain) qui se dépose sur le substrat.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- ✓ distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- ✓ possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- ✓ possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- ✓ grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- ✓ très faible consommation d'énergie.

Les étapes principales pour former couche mince de SnO₂ par Spray Pyrolyse ultrasonique :

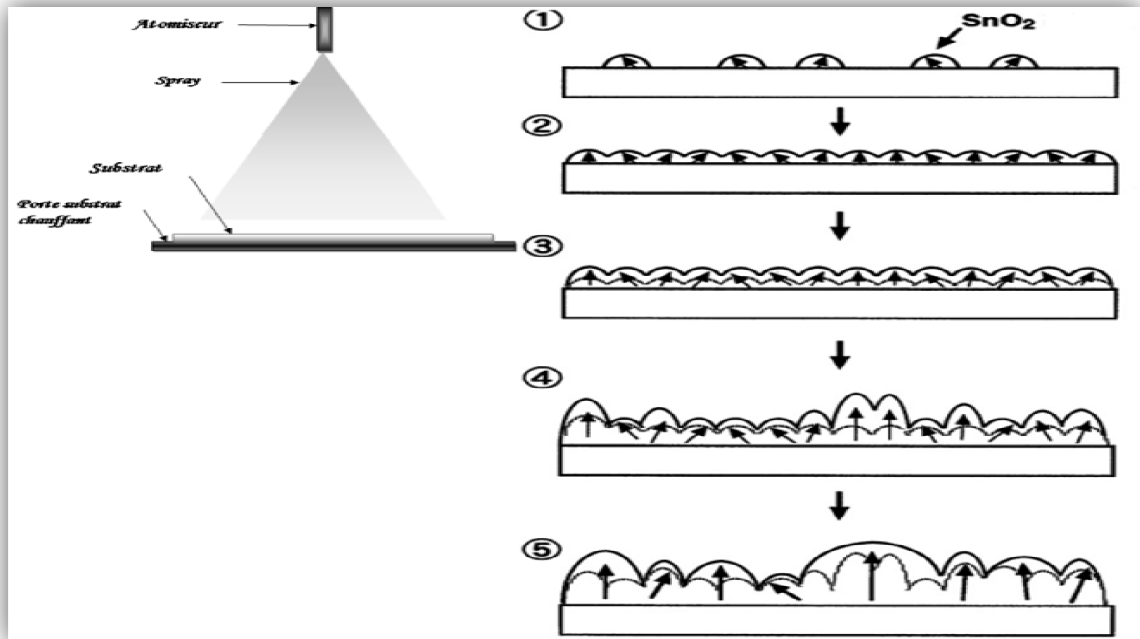
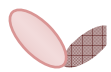


Fig.I.12 : schéma du modèle de croissance de SnO₂ par la méthode Spray Ultrasonique [41] .

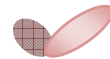
On peut résumer que la croissance des couches minces de SnO₂ formées par la méthode Spray Ultrasonique est décrit comme suit et illustré dans Fig (I.12) :

- (1) Les grains isolés sont formés sur le substrat de verre.
- (2) L'augmentation de la densité des grains.
- (3) Chaque grain devient plus grand avec le même taux et la grossièreté superficielle presque constante,
- (4) Le taux de croissance des grains devient différent avec une différence de grossièretés superficielles.
- (5) Le film accroît avec le temps de dépôt [41].



Chapitre II

*Réalisation et caractérisation des dépôts
 SnO_2*



Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique ainsi les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.

II.1. Procédé de spray ultrasonique :

L'avantage principal de La méthode spray ultrasonique sur d'autre méthodes est la qualité de couche obtenu [42, 43]. L'objectif de notre travail est la réalisation d'un système de dépôt des couches minces par la technique de Spray ultrasonique et l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

II.1.1. Montages expérimental utilisé:

Dans laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques (LMSM) de l'université de Biskra, nous avons réalisé un dispositif de la technique « spray pyrolyse ultrasonique ». À partir des éléments simples, nous pourrions élaborer des films d'oxyde d'étain.

Le système de dépôts est montré sur la figure II.1 :

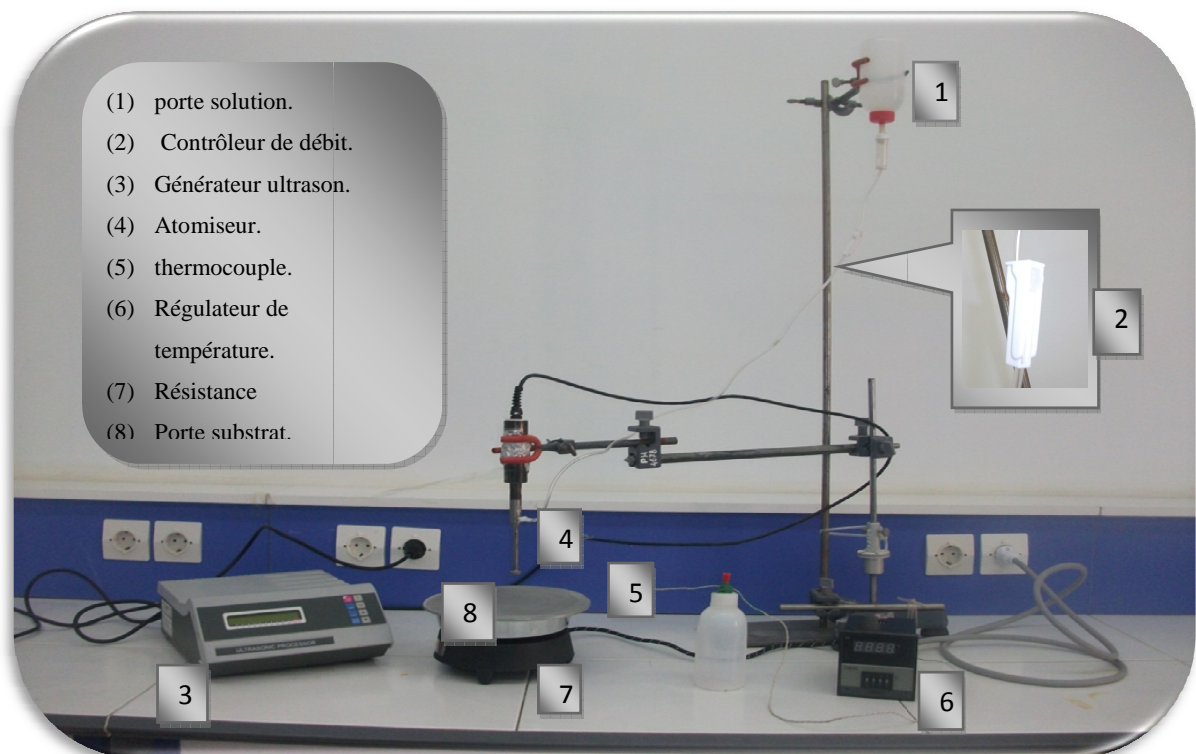


Fig.II.1 : Le dispositif complet de technique spray ultrasonique.

Les principaux éléments du montage sont:

- ✓ **un porte substrat:** c'est un plateau métal de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température qui régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple.
- ✓ **Un flacon porte solution:** alimente un atomiseur à faible débit par la solution.
- ✓ **Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz:** qui permet de transformer la solution au niveau du l'atomiseur à des gouttelettes très fine à l'aide des ondes ultrasonique produite.
- ✓ **Un atomiseur:** l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes.
- ✓ **Résistance:** pour chauffer le substrat.
- ✓ **Régulateur de température:** il sert contrôler la température.

II.1.2. Elaboration des films :

II.1.2.1. Choix du substrat de dépôt:

Les couches de SnO₂ étudiés sont déposées sur un seul type de substrats. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = -45.10^{-7} \text{C}^{-1}$) [2] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.1.2.2. Préparation des substrats:

Pour obtenir un dépôt de couches minces de SnO₂ propres, il faut passer par une étape très important (nettoyage des substrats) car les caractéristiques des films (optiques, électrique...) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface, 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 autres. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence couche-substrat.

Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés par un stylo à pointe diamant, leur dimensions (13 mm x 13mm).

- ✓ Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'acétone (5 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée (5 min).
- ✓ Séchages à l'aide d'un séchoir.

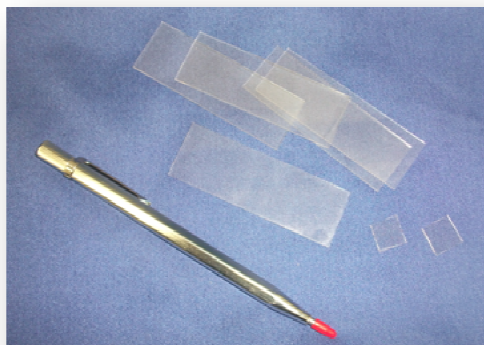


Fig.II.2 : les substrats de dépôt.

II.1.2.3. Préparation des solutions:

Nous avons utilisé le Chlorure d'Etain Hydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (figure II.3) comme source de l'Etain qui est préparé avec le méthanol (CH_3OH) (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans notre travail nous avons préparé nos couches avec deux séries, la première série concerne les solutions avec différentes molarités (0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.2 , 0.3 mol/l), dont le volume de méthanol (CH_3OH) utilisé est 40 ml , la température utilisée 400°C et la distance atomiseur-substrat est 4.5cm, et dans la deuxième série nous avons changé la température du substrat (300, 350, 400, 450, 500°C), et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité de la solution et le temps de dépôt(0.1 mole/l,10min) respectivement (voir Tableau .II.1).

<i>La solution</i>	<i>échantillons</i>	<i>Température du substrat (°C)</i>	<i>La molarité (mol/l)</i>	<i>La quantité de la solution (ml)</i>	<i>Temps de dépôt (min)</i>	
<i>Chlorure d'étain Hydrate SnCl₂.2H₂O</i>	<i>La série de molarité</i>	<i>S1</i>	<i>400</i>	<i>0.05</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S2</i>	<i>400</i>	<i>0.075</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S3</i>	<i>400</i>	<i>0.1</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S4</i>	<i>400</i>	<i>0.2</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S5</i>	<i>400</i>	<i>0.3</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
	<i>La série de température</i>	<i>S6</i>	<i>300</i>	<i>0.1</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S7</i>	<i>350</i>	<i>0.1</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S8</i>	<i>450</i>	<i>0.1</i>	<i>40</i>	<i>10</i>
		<i>S9</i>	<i>500</i>	<i>0.1</i>	<i>40</i>	<i>10</i>

Tableau. II.1 : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de SnO₂

Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de chlorure d'Etain Hydrate et Méthanol :

Nom: chlorure d'Etain Hydrate, appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain.

Apparence: solide cristallin Blanc inodore.

La formule moléculaire: SnCl₂.2H₂O.

Masse moléculaire: 225,63g/mole.

Masse volumique: 2,71 g·cm⁻³.

Densité:2,71.

PH = 1-2.

Point d'ébullition:652°C.

Point de fusion: 38°C

Solubilité: 1187 g/l dans l'eau à 20°C.

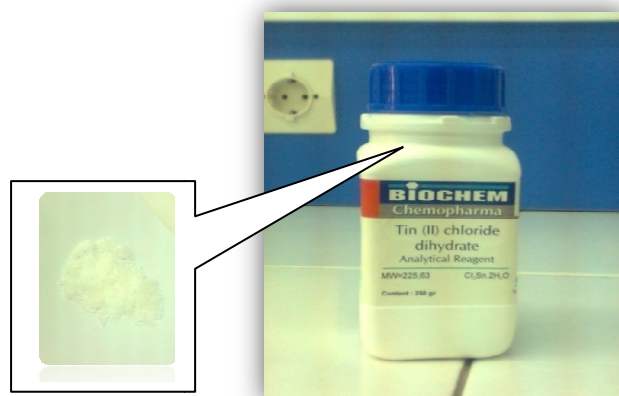


Fig. II.3 : Chlorure d'Etain Hydrate

Méthanol :

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carburol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène d'oxygène, sa formule chimique : CH₃OH. C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). A température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant, et comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de trans-estérification

- ✓ **Masse molaire** : La masse molaire du méthanol est de 32.041905 g/mol, sa formule brute est CH₃OH
- ✓ **Masse volumique** : La masse volumique ρ de méthanol dans l'état vapeur à la température 20°C est 0,16 Kg/ m³
- ✓ **Point de fusion et de vaporisation** : Les valeurs des points de fusion et de vaporisation du méthanol généralement admise sont : -97.8°C et 647°C respectivement
- ✓ **Indice de réfraction** : L'indice de réfraction du méthanol pour trois différentes températures est : 1.33066 à 15°C, 1.32840 à 20°C et 1.32652 à 25°C
- ✓ **Conductivité électrique** : La conductivité électrique de méthanol à 25°C est $5.10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [17]



Fig. II.4 : Methanol (CH₃OH)

II.1.2.4. Etapes d'élaboration des films:

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrats est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque par pyrolyse et conduit à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique.

A la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.

En peut résumer les étapes d'obtenir un couche mince de SnO₂ dans la figure suivante :

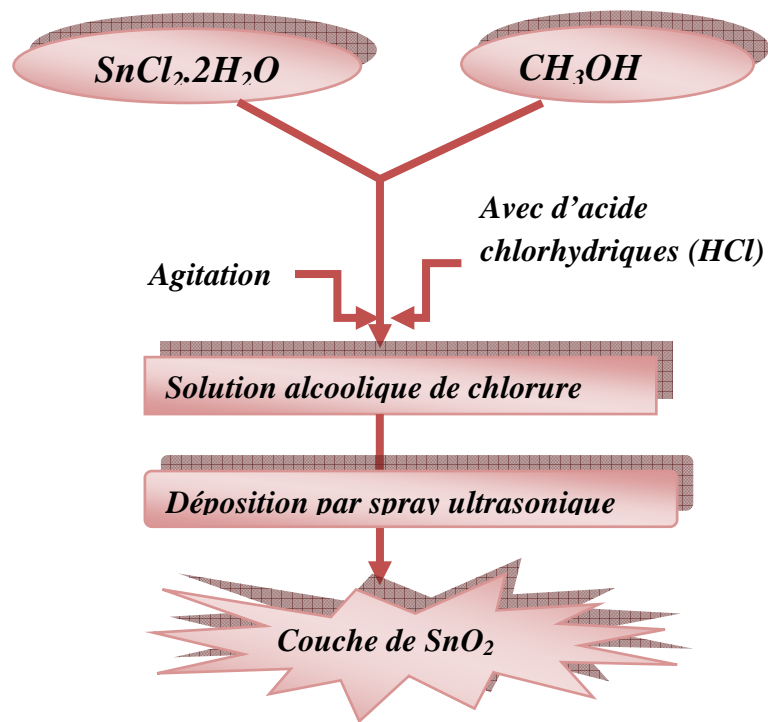


Fig. II.5 : les étapes d'obtenir un couche mince de SnO₂.

II.2. Les méthodes de caractérisation :

Pour l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films SnO₂ déposés sur des substrats en verre, par spray Ultrasonique, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts. Nous avons caractérisé nos couches minces par les méthodes suivantes :

- ✓ **DRX (la diffraction de rayons X)** : Pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains.
- ✓ **MEB (la microscopie électronique à balayage)** : Pour la caractérisation morphologique et.
- ✓ **EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)** : Pour l'étude quantitative.
- ✓ **La spectroscopie UV-visible** : Pour la déterminer des différents paramètres optiques.
- ✓ **La technique de deux et quatre pointes et la mesure par l'effet HALL** : pour étudier les propriétés électriques.

II.2.1. Caractérisations structurales**II.2.1.1. Diffraction de rayons X :**

La caractérisation structurelle de films minces a été effectuée par analyse de (DRX) qui permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches d'oxyde d'étain [39].

➤ Principe :

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction: $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

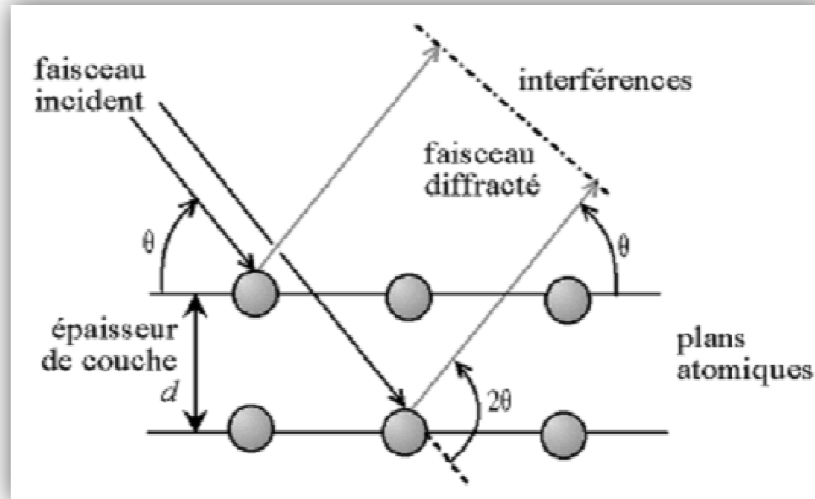


Fig II.6: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interarticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et l'intensité des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [33].

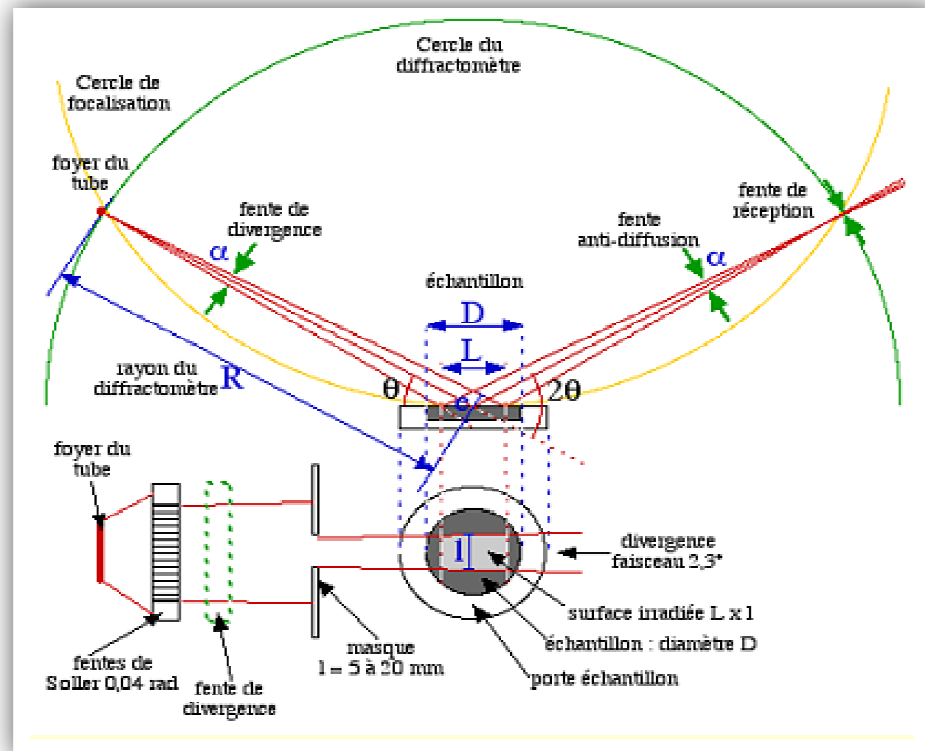


Fig II.7 : Schéma de principe du diffractomètre [22].

Dans notre étude, ont été utilisés : diffractomètre **BRUKER-D8 ADVANCE** (figure II.7); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.



Fig II.8: diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE AXS (XRD)

II.2.1.1.1 .Taille des grains :

La taille moyenne des grains calculée par l'équation de Scherrer [23, 44,45].

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\Delta\theta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

- ✓ **D** : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).
- ✓ **β** : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.8); en anglais FWHM (Full width half maximum).
- ✓ **θ** : est l'angle de diffraction en degrés.
- ✓ **λ** : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

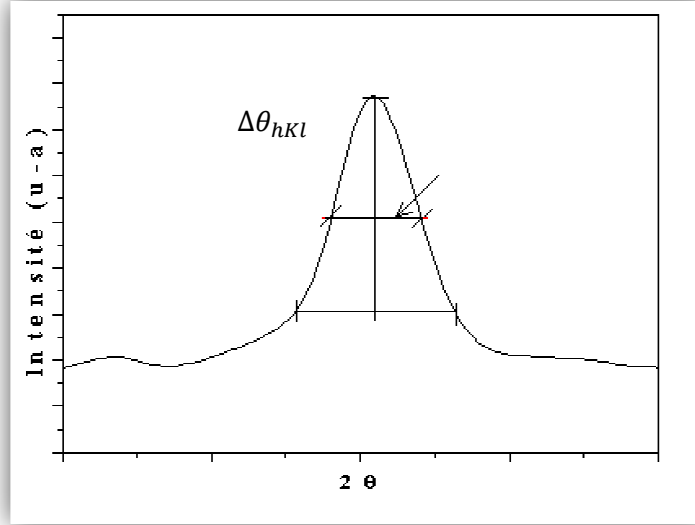


Fig II.9 : Détermination de la taille des grains à partir de la mesure de la largeur à mi hauteur $\Delta\theta_{hkl}$ d'une raie de diffraction X selon la méthode de Scherrer.

II.2.1.1.2 .Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur le diffractogramme par un déplacement des pics de diffraction, où C_0 est le paramètre de maille pour un cristal de SnO₂ non contraint qui devient C pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes

$$\sigma = \left[2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right] e_{zz},$$

$$avec : c_{33}^{couche} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } : e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c} \tag{II.3}$$

Pour les constantes d'élasticité de SnO₂ n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varie d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos couches,

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ϵ_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijk}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \cdot \epsilon_{kl} \tag{II.4}$$

La Contraintes « \mathcal{E} » a été calculée par la formule suivante [3]:

$$\mathcal{E} = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (\text{II.5})$$

II.2.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation des tranches après clivage des couches minces [46].

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues sur un appareil « JEOL, model JSM 6301F Scanning Microscopy ». Les grossissements vont de 20 à 200000 fois.



Fig .II.10 : JEOL, model JSM 6301F Scanning Microscopy

Le principe de fonctionnement est le suivant :

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons secondaires, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathodo-luminescence et des rayons X (figure II.11).

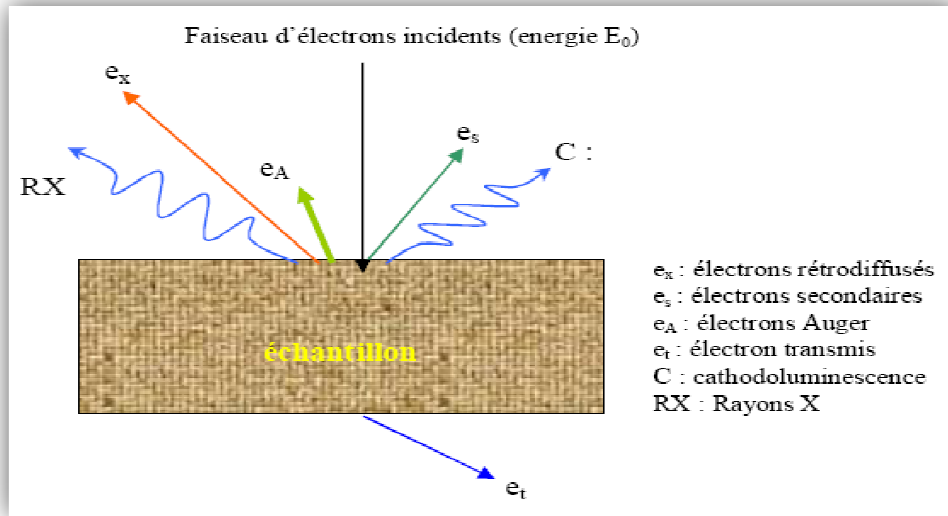


Fig. II.11: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique). Pour l'observation du PZT, une légère métallisation est nécessaire afin d'évacuer les charges.

Description du microscope:

- ✓ Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG Field Effet Gun). La Colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- ✓ La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le Faisceau sur l'échantillon.
- ✓ Système de pompage: 3 pompes ioniques (vide de la colonne), une pompe à diffusion Équipée d'une pompe à palettes (vide de la chambre) et une pompe à palette pour le Sas.
- ✓ Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- ✓ Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques.

- ✓ Tensions d'accélération : entre 5 et 30 KV.
- ✓ Taille de spot moyenne : 12 nm.
- ✓ Distance de travail : entre 5 et 8 mm
- ✓ Courant d'émission : 10 μ A

II.2.1.2.1. Mesure d'épaisseur par MEB :

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été déterminées par deux méthodes différentes : mesure par la microscopie électronique à balayage et mesure par la méthode d'enveloppe (méthode swanepoel) [47,48]. Pour notre étude on a choisi les mesures de l'épaisseur directement à partir des Photos MEB (Jeol, modèle JSM 6301F scanning microscopy), à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre.

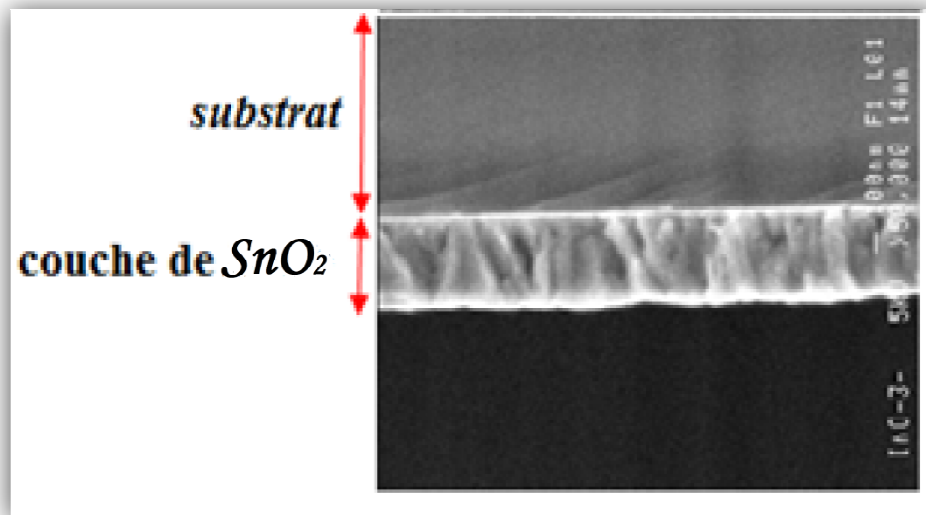


Fig II.12 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de SnO₂ à partir l'image obtenue par MEB.

II.2.1.2.2. l'analyse EDS

Dans notre travail en utilisant la spectroscopie à sélection d'énergie EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) d'université Mohamed Khider - Biskra pour réaliser une analyse quantitative des éléments chimiques du composé de SnO₂ obtenu. Cette analyse nous a montré que ce composé présente une bonne stœchiométrie. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus.

Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

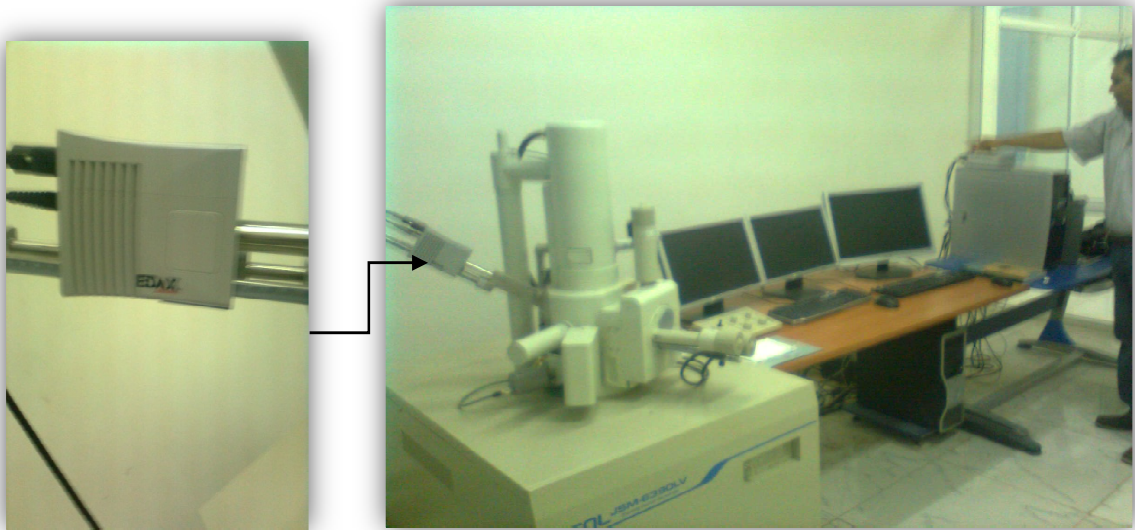


Fig. II.13: Le système EDS qui est associé au Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.

II.2.2.Caractérisations optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, l'absorbance, le gap d'énergie,.....).

Il ya deux types de méthodes :

- ✓ Les méthodes qui étudies la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- ✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

II.2.2.1.La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un

spectrophotomètre UV-Vis-NIR d'université Rennes1 en France de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de Oxyde d'étain); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 1500 nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm).



Fig II.14 : le spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU)

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.15, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-1500nm). D'après l'exploitation de ces courbes on peut déterminer :

- ✓ l'épaisseur du film.
- ✓ le seuil d'absorption optique.
- ✓ le coefficient d'absorption.
- ✓ Le désordre (énergie d'Urbach).
- ✓ l'indice de réfraction.

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure suivante :

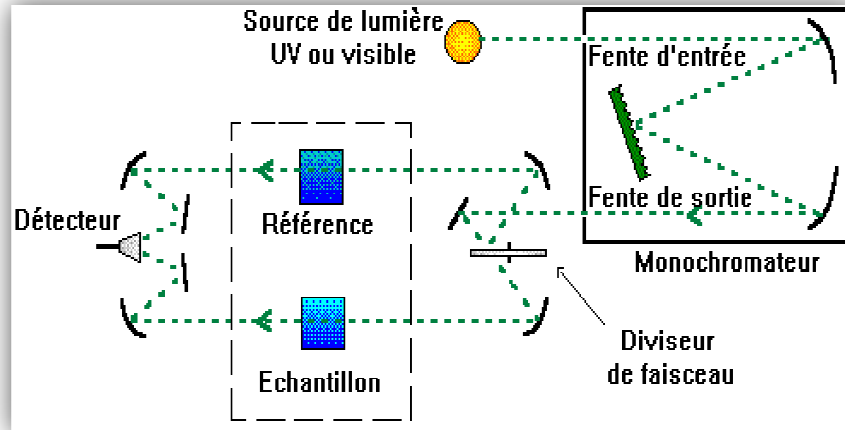


Fig II.15 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre pour déterminer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons utilisé deux méthodes :

II.2.2.1.1. Mesure de l'épaisseur par la méthode d'enveloppe (swanepoel) :

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 (figure II.17).

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.16

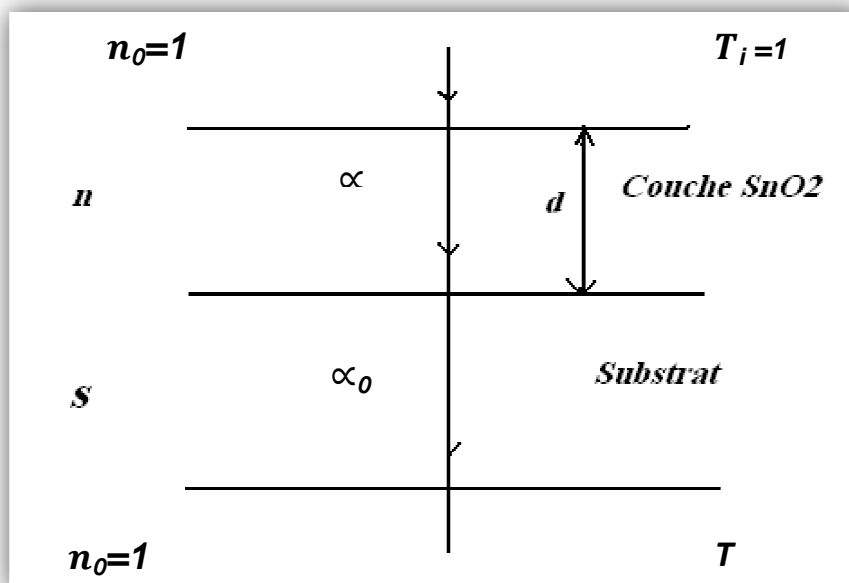


Fig. II.16 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Où :

T : est le coefficient de transmission.

α : est le coefficient d'absorption du film.

λ : est la longueur de la lumière incidente.

n et **s** : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

d : représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.16 et à l'aide le spectre de transmission on peut déterminer l'épaisseur de la couche comme suit:

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences 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 (Figure II.17). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{II.6})$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = \left(N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{II.8})$$

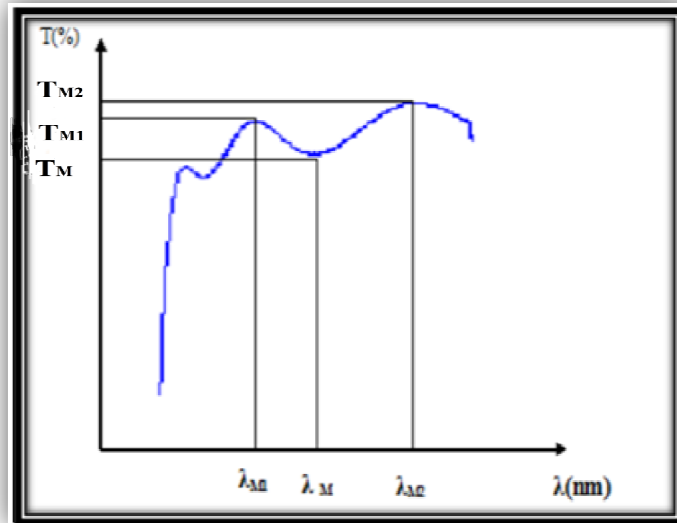


Fig II.17: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique E_g .

Selon la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha d} \tag{II.9}$$

Où:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \tag{II.10}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

II.2.2.1.2. Gap optique

Pour un gap direct tel que celui du SnO₂, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation Tauc [49] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Où:

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ (sachant que

$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda \text{ (eV)}}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des

abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (figure II.18)

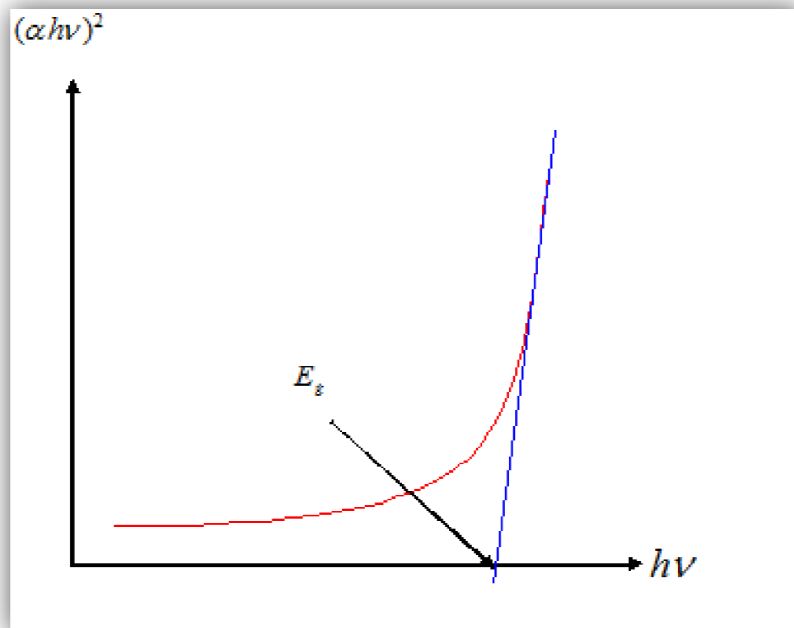


Fig II.18 : détermination du gap d'énergie

II.2.2.1.3. Désordre (énergie d'Urbach)

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent

se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Sn-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.19). Par ailleurs, la largeur de queue appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

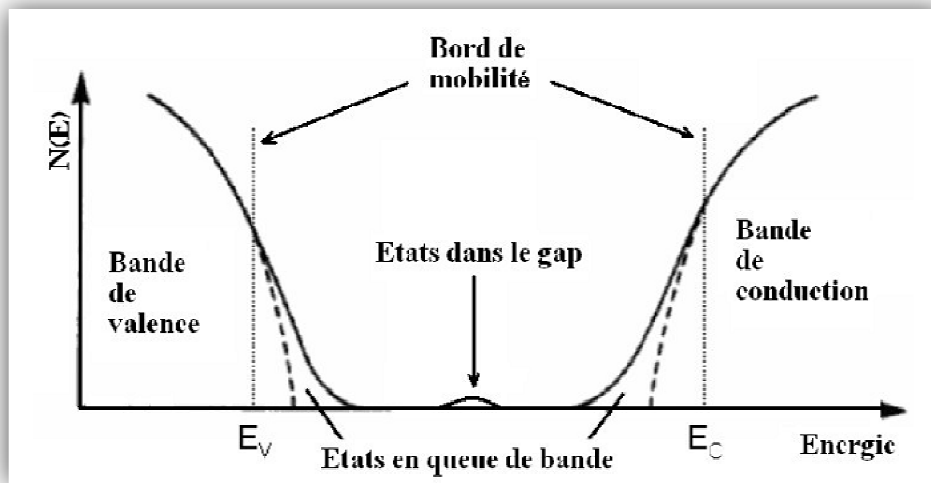


Fig. II.19 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [3].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [37]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.12})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de hv (figure II.19), on peut accéder à la détermination de la valeur de l'énergie d'Urbach E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{II.13})$$

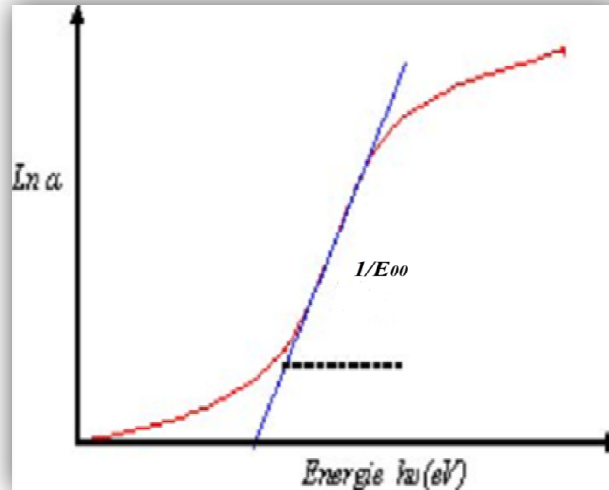


Fig . II.20: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO₂

II.2.3. Caractérisations électrique

II.2.3.1. La technique de deux pointes

Les mesures des propriétés électriques ont été menées pour déterminer le type des porteurs la conductivité électrique, la mobilité et la concentration des porteurs des films.

Deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couche, la structure résultante est appelée sandwich. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat de verre, nous avons déposé par pulvérisation DC deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter électrodes valant 2mm, figure (II.21).

La différence de potentiel V entre les deux points est donnée par la loi d'Ohm:

$$V=R.I \quad (II.14)$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I: le courant qui passe entre les points.

R: la résistance de la couche.

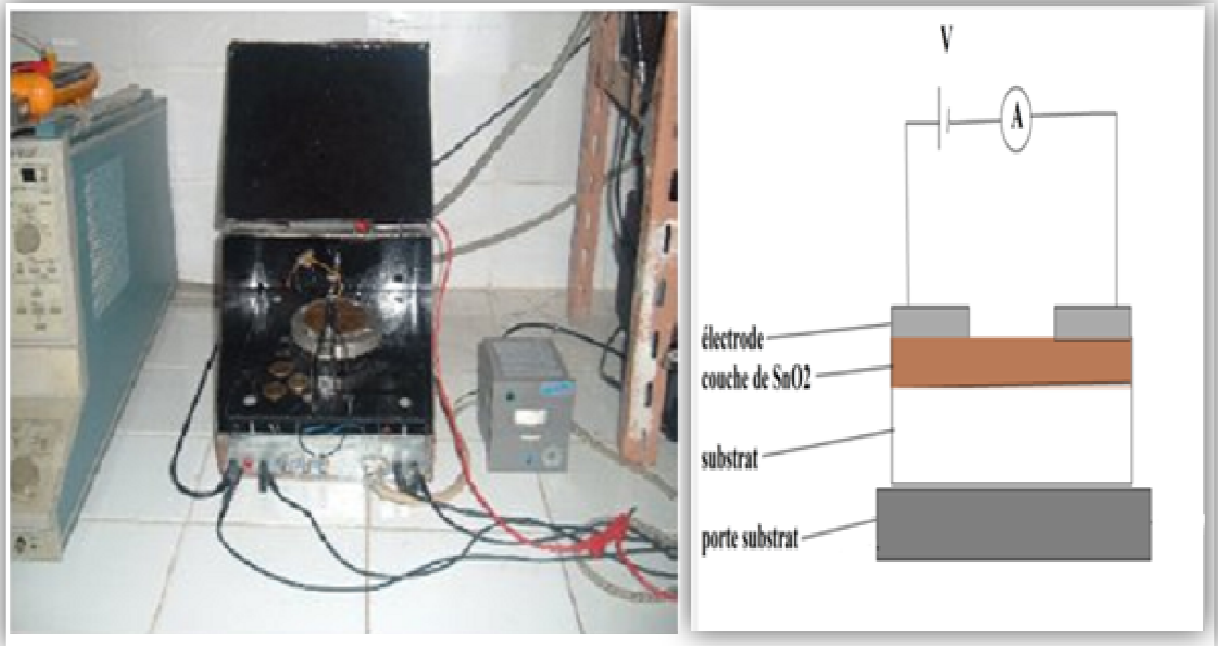


Fig. II.21 : schéma électrique du système deux pointes.

II.2.3.1.1. Conductivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I(V)). En variant la tension de polarisation de 0-4V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre (Kheitly - 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de notre couche à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) (figure II.22). Le calcul de la conductivité électrique [50].

$$\sigma = \left(\frac{W}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II} . 15)$$

Avec : $S=L \cdot d$

σ : La conductivité du film.

R : la résistance.

L : la hauteur de l'électrode.

d : épaisseur du film à caractériser.

w : distance entre les deux électrodes (2 mm)

S : la section du conducteur.

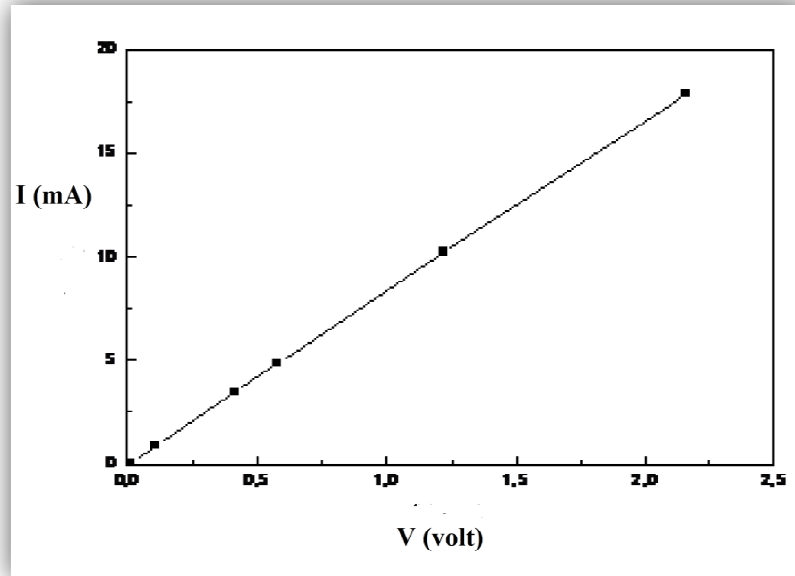


Fig II.22: Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

II.2.3.2. La mesure par l'effet de HALL

Cette mesure permet de déterminer directement la concentration des porteurs de charge (N_H) et le type de semi conducteur (N ou P).

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [51] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la Figure II.23[52].

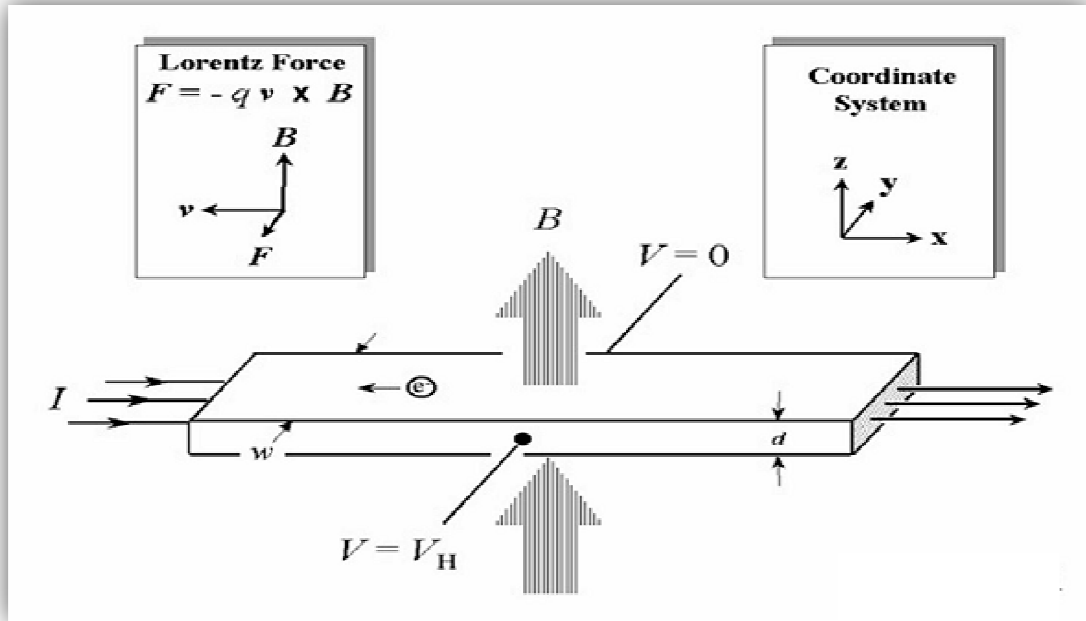


Fig II.23: Schéma descriptif de l'effet Hall [46]

Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II . 16):

$$V_H = I.B / (q.N_H.d) \quad (\text{II . 16})$$

q : charge de l'électron.

d : l'épaisseur de la couche (conducteur).

A partir de le montage présenté dans la page suivante on peut mesurer V_H et N_H en connaissant les valeurs de I et B .

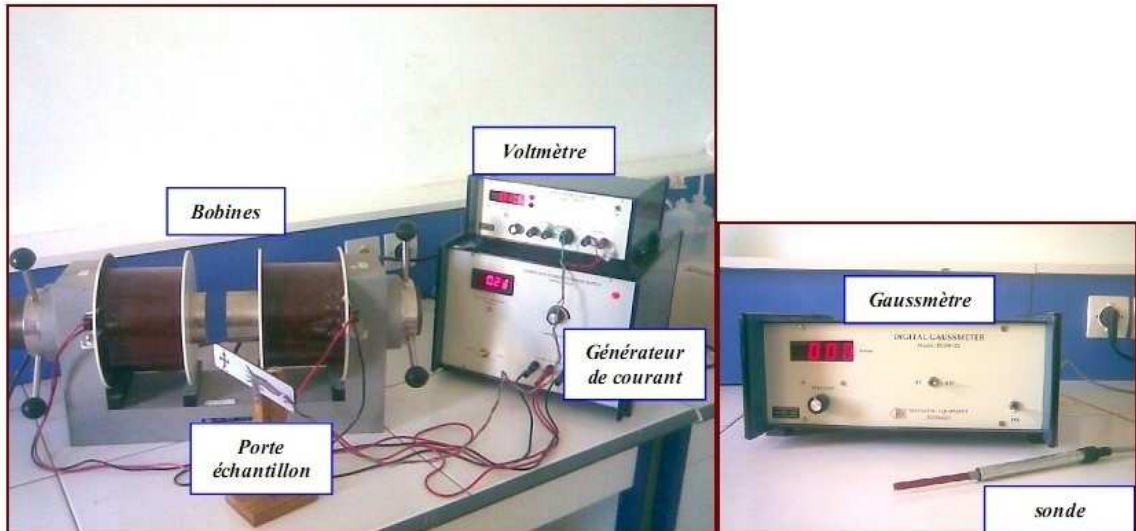


Fig II.24 : montage utilisé pour les mesures de l'effet Hall.

Nos échantillons sont reliés comme suite :

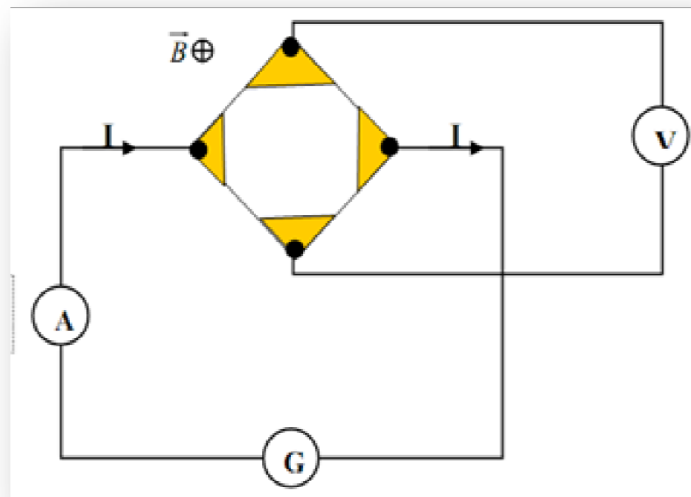


Fig II.25 : les contacts sur l'échantillon pour mesurer V_H .

La variation de V_H avec B ($\Delta V_H = f(B)$) donne le graphe présenté sur la figure II.25, l'exploitation de la pente permet d'obtenir la densité des porteurs de charges N_H

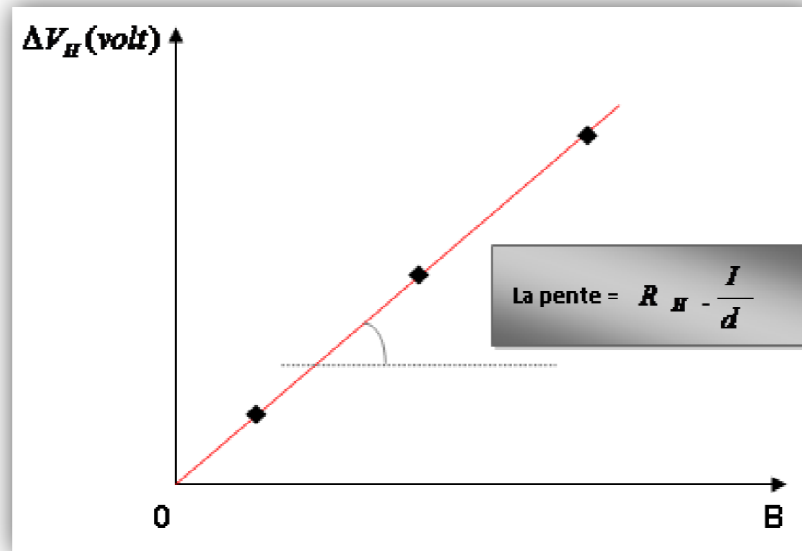


Fig II.26: La variation de V_H avec B

$$\Delta V_H = \frac{I}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B ; R_H = \frac{1}{N_H \cdot q} \quad (\text{II} . 17)$$

$$\text{la pente} = R_H \cdot \frac{I}{d} \quad (\text{II} . 18)$$

Et la densité des porteurs de charges:

$$N_H = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{II} . 19)$$

On peut, aussi, connaître le type de semi conducteur (n ou p) par le signe du produit $B \cdot R_H$, ou

Pour $(B \cdot R_H) < 0 \longrightarrow$ on a semi conducteur de type n

Pour $(B \cdot R_H) > 0 \longrightarrow$ on a semi conducteur de type p [53]

II.2.3. 3. La mesure des 4 pointes

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{sq} très rapidement ; une sonde composée de 4 contacts métalliques, alignés ou croisés, est appliquée sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (U) est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.

L'équation (II.20) suivante permet de déduire ρ à partir de R_{sq} et d [54].

$$\rho = R_{sq} \cdot d \tag{II.20}$$

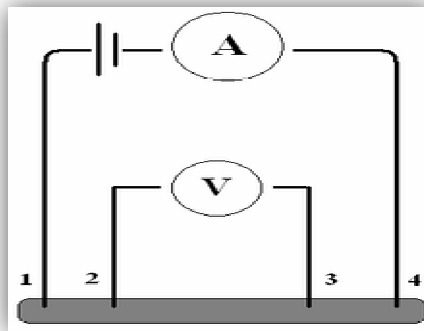


Fig II.27 : Schéma représente la technique de 4 pointes.

Où

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right) = 1 \tag{II.21}$$

Et le schéma suivant présente comment on peut calculer R_A et R_B

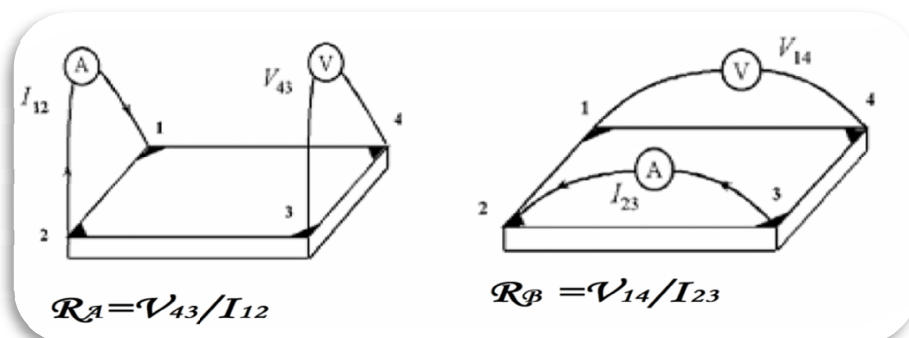
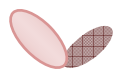


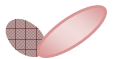
Fig. II.28 : schéma du configuration Van Der Pauw pour déterminer R_A et R_B [55].



Chapitre III



*L'effet de la molarité et de la température sur
les propriétés du couches minces*



Introduction

Au laboratoire des matériaux semiconducteur et métallique (LMSM), nous avons réalisé deux séries de dépôts d'Oxyde d'Etain par Spray Ultrasonique, dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de la molarité et de la température sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les couches obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La micrographie MEB pour mettre en évidence la surface de nos couches, mesurer leurs épaisseurs, et la microanalyse EDS pour déterminer la composition chimique. La transmission optique dans l'UV-Visible-NIR pour la détermination des propriétés optiques fondamentales : le gap optique, l'indice de réfraction...etc. La technique des deux pointes, 4 pointes et l'effet HALL pour déterminer la conductivité électrique et la concentration des porteurs de charge et le type de semi conducteur.

III.1. Variation de la molarité

Dans cette série cinq échantillons ont été préparé avec différentes concentration de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la solution de départ, la molarité est variée (0.05,0.075,0.1,0.2,0.3 mol/l), ce pendant que la température de substrat est fixée à 400°C,

III.1.1. Propriétés structurales et morphologiques

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

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de SnO_2 . Ces spectres montrent que nos échantillons sont polycristallins avec des différentes orientations dont l'intensité varie selon la molarité.

Nous avons comparé nos spectres avec le fichier ASTM (American Society for Testing and Materials) de SnO_2 pour savoir les indices de Miller (hkl), ce fichier est présenté dans la figure. (III.1)

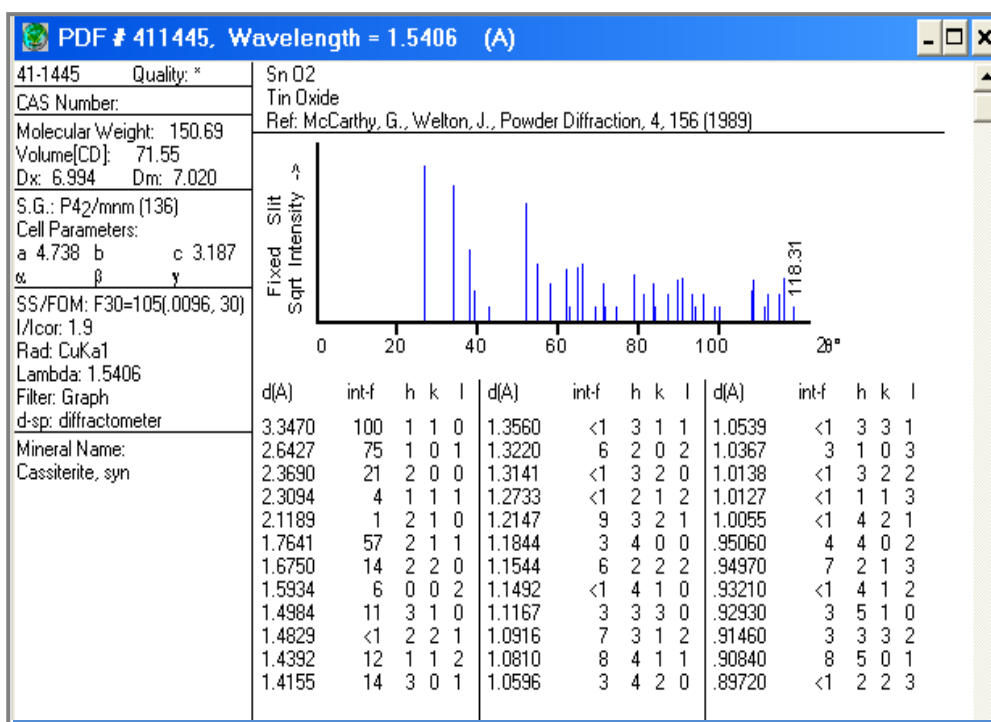


Fig.III .1: Fichier ASTM de SnO₂ représente un spectre DRX

Les figures suivantes, montrent les différents pics caractéristiques de la structure

D'Oxyde d'Etain

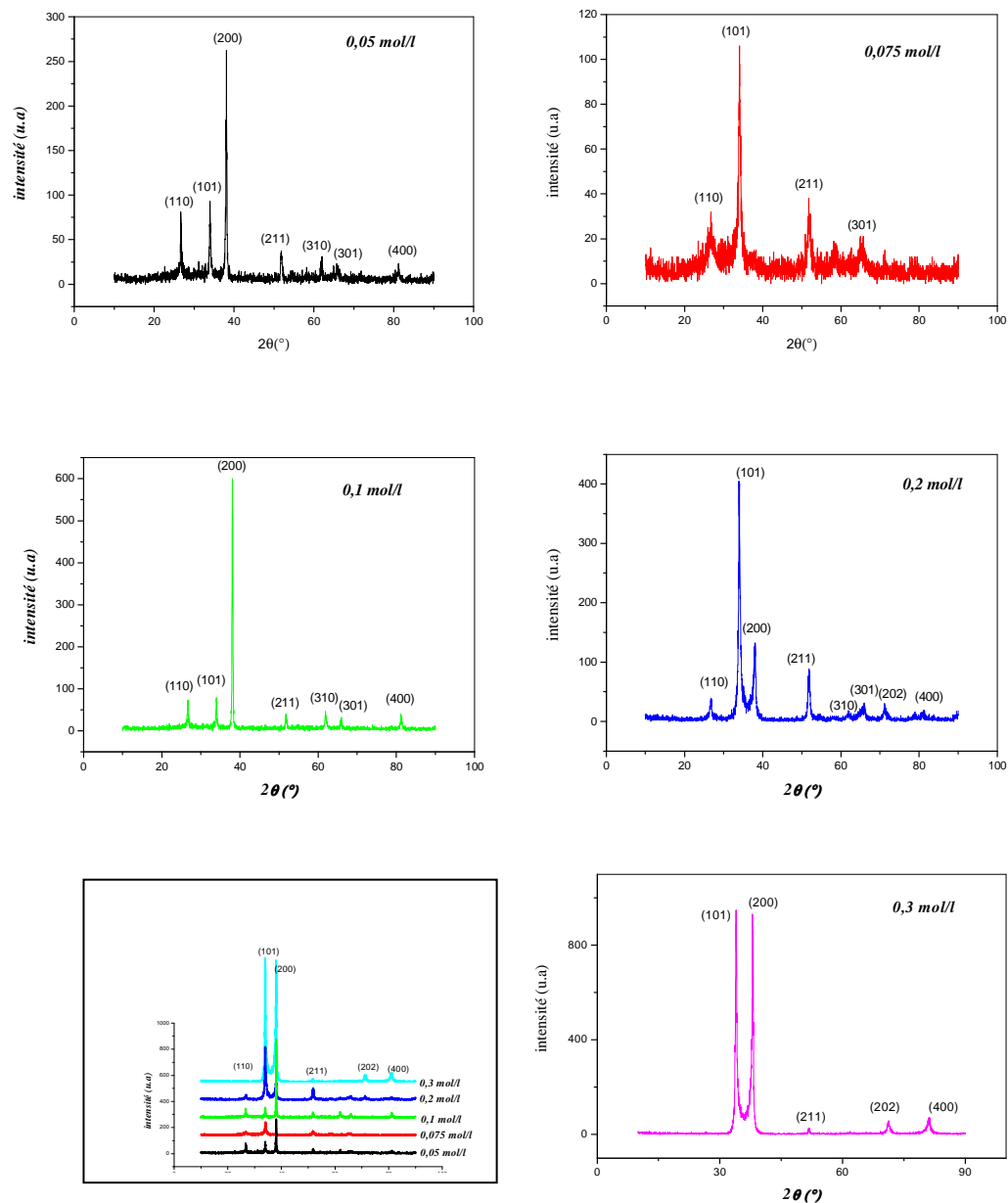


Fig. III.2 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus dans le film préparé avec une température constante 400°C et avec différentes molarités.

Nous avons résumé les différents pics caractéristiques de la structure d'Oxyde d'Etain dans le tableau suivant :

		Nos échantillons									
<i>M (mol/l)</i>		0,05		0,075		0,1		0,2		0,3	
<i>2θ(°)</i>											
<i>(hkl)</i>	<i>Fiche</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I(u a)</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I(u a)</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I(u a)</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I(u a)</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I(u a)</i>
<i>ASTM</i>											
<i>(110)</i>	<i>26,60</i>	<i>26,68</i>	<i>81</i>	<i>26,74</i>	<i>32</i>	<i>26,74</i>	<i>60</i>	<i>26,68</i>	<i>37</i>	<i>/</i>	<i>/</i>
<i>(101)</i>	<i>33,80</i>	<i>34,00</i>	<i>92</i>	<i>34,06</i>	<i>106</i>	<i>33,97</i>	<i>79</i>	<i>34,06</i>	<i>401</i>	<i>33,97</i>	<i>944</i>
<i>(200)</i>	<i>37,80</i>	<i>38,08</i>	<i>262</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>38,05</i>	<i>600</i>	<i>37,90</i>	<i>126</i>	<i>37,99</i>	<i>931</i>
<i>(211)</i>	<i>51,80</i>	<i>51,79</i>	<i>35</i>	<i>51,76</i>	<i>38</i>	<i>51,73</i>	<i>40</i>	<i>51,85</i>	<i>88</i>	<i>51,76</i>	<i>25</i>
<i>(310)</i>	<i>61,80</i>	<i>62,02</i>	<i>31</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>61,90</i>	<i>46</i>	<i>61,87</i>	<i>18</i>	<i>/</i>	<i>/</i>
<i>(301)</i>	<i>65,80</i>	<i>65,74</i>	<i>23</i>	<i>65,65</i>	<i>20</i>	<i>65,98</i>	<i>32</i>	<i>65,95</i>	<i>31</i>	<i>/</i>	<i>/</i>
<i>(202)</i>	<i>71,28</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>71,15</i>	<i>30</i>	<i>71,35</i>	<i>57</i>
<i>(400)</i>	<i>81,14</i>	<i>81,16</i>	<i>23</i>	<i>/</i>	<i>/</i>	<i>81,13</i>	<i>40</i>	<i>81,25</i>	<i>18</i>	<i>81,22</i>	<i>71</i>

Tableau III.1: Les résultats de DRX pour toutes les molarités.

On peut dire que les résultats de nos échantillons sont plus proche à-peu-près au fiche ASTM de SnO₂, ça signifie que nos films étaient cristallisés sous Tétragonal (quadratique).

Les pics les plus intenses pour nos échantillons sont déterminés à partir des deux plans (101) et (200).

Nous avons pris Les micrographes MEB des surfaces pour deux échantillons sont représentées sur la figure(III.3) pour donner l'effet de la molarité sur les films de SnO₂ par notre technique.

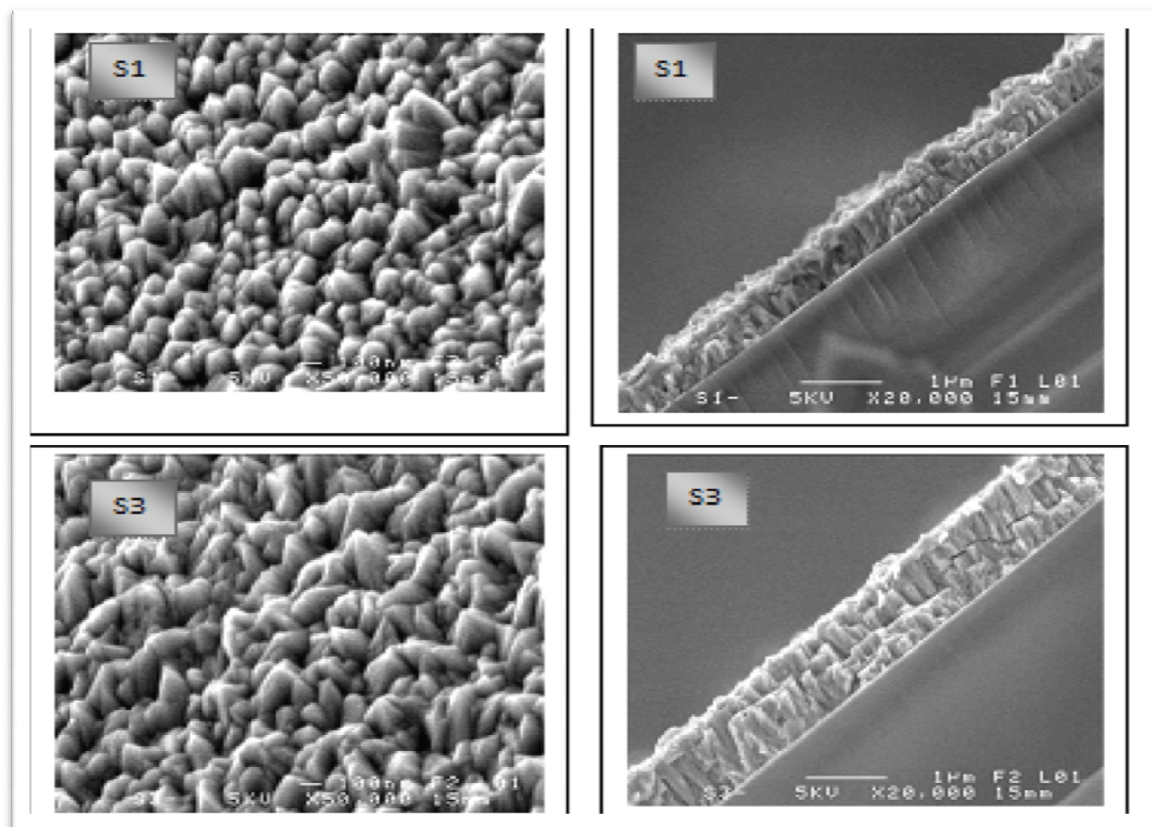


Fig III.3 : Micrographes MEB des films SnO₂

- S1 : $M=0,05\text{mol/l}$ - $T=400^{\circ}\text{C}$
- S3 : $M=0,1\text{mol/l}$ - $T=400^{\circ}\text{C}$

D'après ces images nous remarquons que les surfaces sont rugueuses et aussi compactes (moins de porosité), pour deux échantillons représentés nous avons observé que la taille de grain et l'épaisseur augmentent avec l'augmentation de molarité

III.1.1.1. Taille des grains

La taille des grains est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur des pics (200), (101) en utilisant la formule de Scherrer. Nous avons utilisé le pic le plus intense de chaque échantillon. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

$T(^{\circ}\text{C})$	la molarité $M(\text{mol/l})$	Taille des grains $D(\text{nm})$	(hkl)
400	0,05	42,483	(200)
	0,075	18,374	(101)
	0,1	49,560	(200)
	0,2	24,495	(101)
	0,3	36,734	(101)

Tableau.III.2 : Représente la taille des grains de la couche de SnO_2

Sur la figure (III.3) nous avons rapporté la variation de la taille des grains en fonction de la molarité du précurseur.

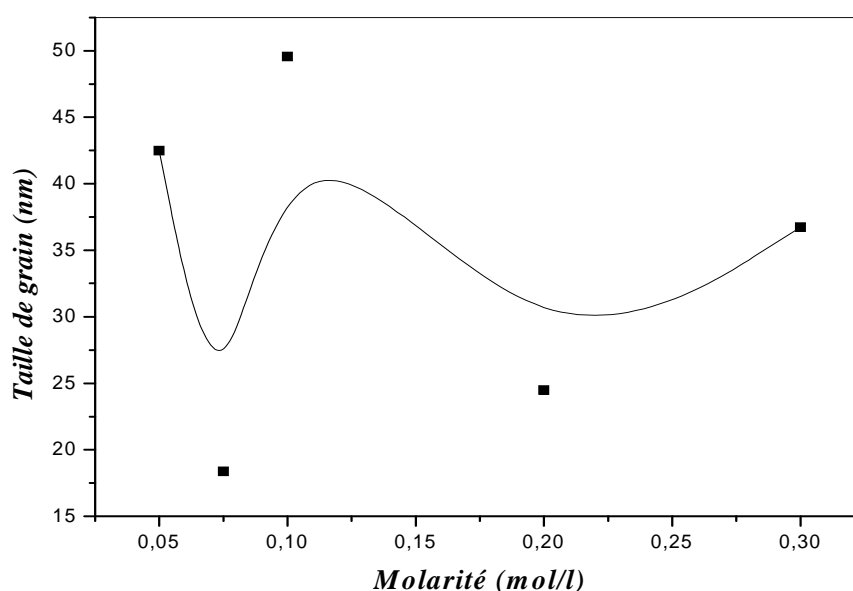


Fig.III.4: La taille des grains en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Étain de température 400°C .

A [0,05. 0,1] on observe que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la molarité car la plupart des atomes de l'étain liés avec l'oxygène.

A [0,1. 0,3] on remarque la taille de grains diminue avec l'augmentation de la molarité car les atomes de Sn prennent position de défauts c'est pour cela on observe cette diminution.

Sauf pour $M=0,075\text{mol/l}$ reste à vérifier à la future.

III.1.1.2. l'épaisseur :

Nous avons utilisé le Visiomètre pour mesurer l'épaisseur à partir des images MEB de nos échantillons. La variation en fonction de la molarité est représentée sur la figure III.5 suivante :

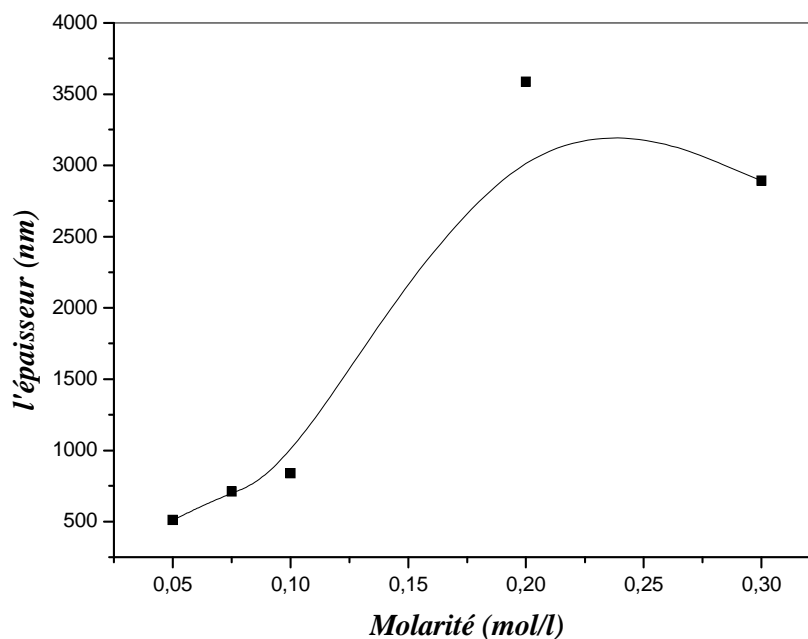


Fig. III.5 : Variation de l'épaisseur en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Etain de température 400°C.

Sur la figure III.5 nous montrons la variation de l'épaisseur en fonction de la molarité du précurseur dans la solution à température constante (400°C)

L'épaisseur passe de 510 à 3585 nm lorsque la molarité augmente de 0,05 à 0,2 mol/l, à partir de cette concentration on observe une saturation, ces résultats sont comparable à celle de littératures [56]. Cependant, la concentration de Sn est un paramètre fondamental qui commande l'épaisseur.

III.1.1.3. Caractérisation EDS :

La figure III.6 représente les différents spectres EDS, cette technique nous permet de déterminer la composition chimique des éléments constituant les couches élaborées.

On remarque à partir de ces spectres que nos films se composent d'une grande proportion de Sn (76.21-61.36At%) et de O (23.79-19.06At%) selon la variation de la molarité, à coté de ces éléments on trouve aussi d'autres éléments avec une faible quantité comme le Si qui vienne du verre de substrat, et le Cl qui vienne de la solution de départ.

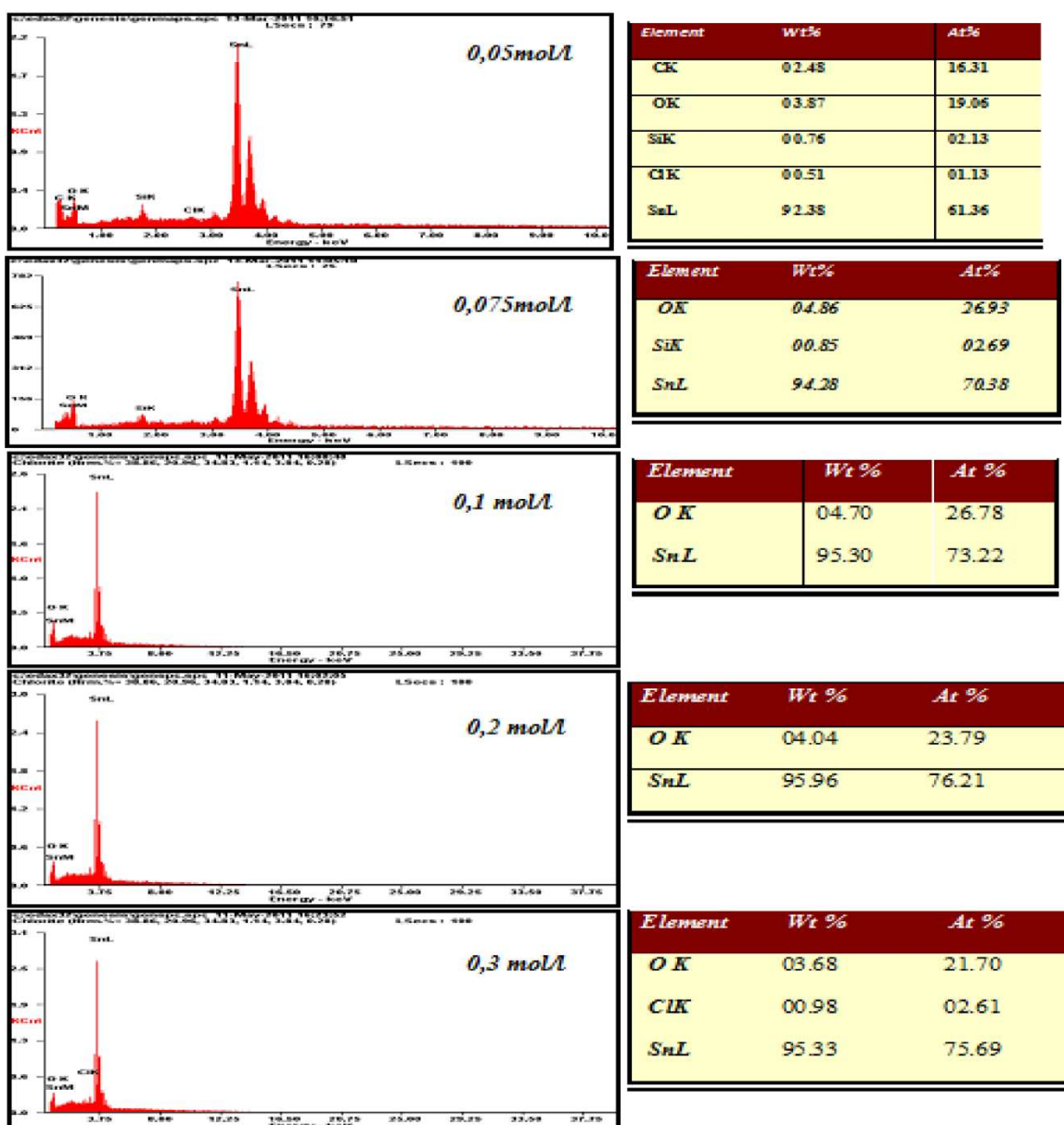


Fig. III.6: Spectres EDS des couches de SnO₂ pour différentes molarités.

III.1.1.4. Etude des contraintes :

L'étude des contraintes est déterminée à partir des spectres de DRX. La figure suivante représente la variation des contraintes en fonction de la molarité.

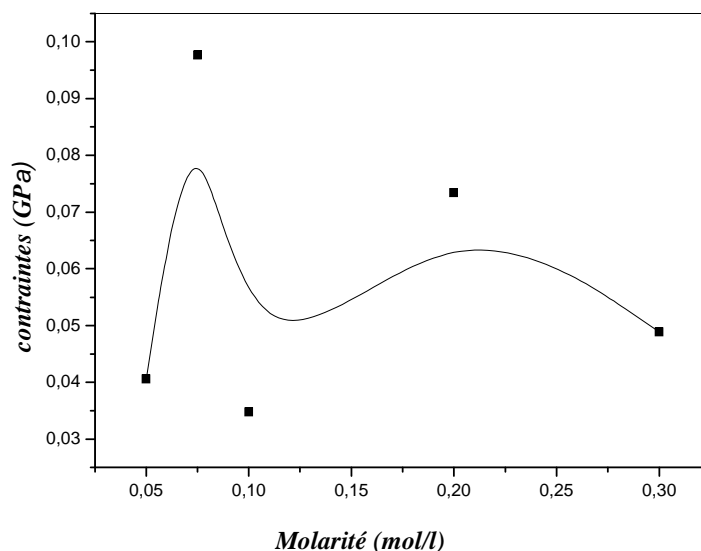


Fig. III.7: Variation des contraintes en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Etain de température 400°C.

On observe sur cette figure, que les contraintes se varient en fonction de la molarité. Les contraintes atteintes à une grande valeur (0.0977GPa) pour une molarité de 0.075 mole/l, cette valeur est liée à la taille des grains car, ces dernière apparaissent petites ce qui permet l'existence des joint de grains avec grande proportion, cette existence est la raison de l'augmentation des contraintes. Après cette valeur, on remarque une diminution des contraintes en fonction de molarité, c'est à cause de la variation de la taille des grains. A la molarité de 0.1 mole/l, les contraintes reste assez bas (0.0348GPa), ce qui illustre le choix de ce point à la série de température comme une molarité fixée.

III.1.2. Les propriétés optiques :

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

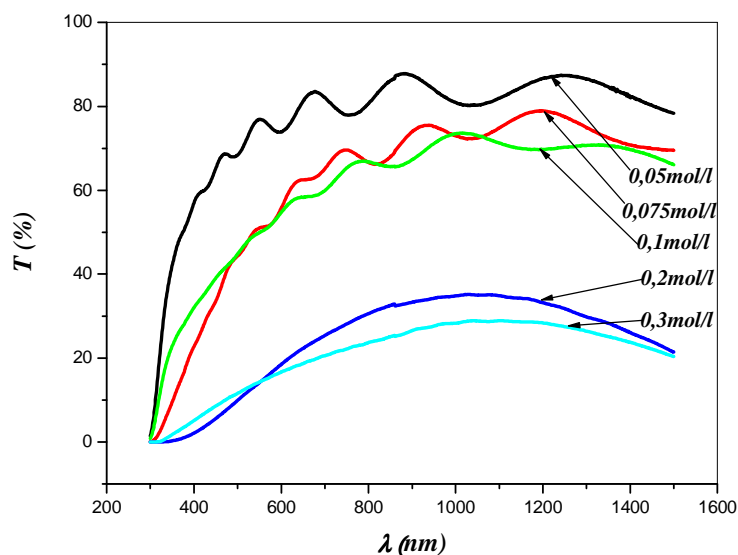


Fig. III.8 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde

La figure III.8 présente la transmittance des couches déposées avec différentes molarité de (SnCl₂·2H₂O) en fonction de la longueur d'onde. On peut constater, la molarité augmente, la transmittance diminue.

On peut expliquer ces résultats par la croissance de l'épaisseur des films provient de l'augmentation de nombres des molécules de Sn (Loi de Beer-Lambert) [55].

III.1.2.1. coefficients d'absorption

On présente la variation de coefficient d'absorption d'un échantillon comme un exemple (voir la Figure III.9)

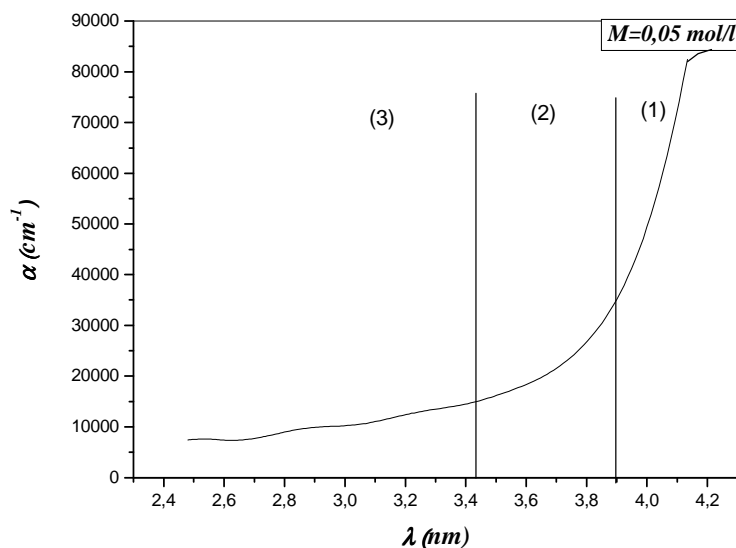


Fig. III.9 : Variation de coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre consiste trois intervalles [57] :

- ✓ Le premier intervalle sera employé pour calculer le gap optique (E_g) ;
- ✓ Le deuxième intervalle sera employé pour calculer le désordre (E_{00});
- ✓ Nous ne sommes pas intéressants le troisième intervalle, parce qu'il décrit des défauts profonds.

III.1.2.2. Gap optique

A partir des spectres de transmissions nous extraire les valeurs de gap pour différents échantillons de SnO₂ suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Sur la figure III.10 nous avons présenté la variation du gap optique en fonction des différentes molarités :

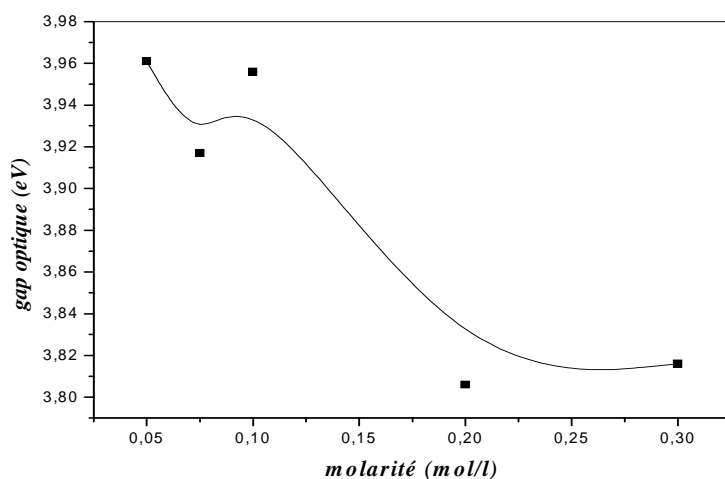


Fig III.10. Variation du gap optique en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Etain de température 400°C.

Dans nos échantillons de SnO₂ les valeurs du gap optique se situent entre 3,806 et 3,961 eV. Nous pouvons noter une variation de cette dernière avec l'augmentation de molarité est régulière avec la taille des grains.

III.1.2.3. Désordre (énergie d'Urbach)

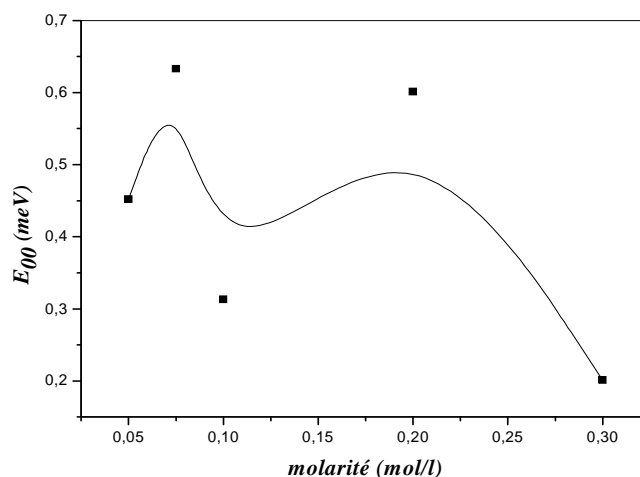


Fig. III.11 : Variation de désordre en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Etain de température 400°C.

La figure III.11 présente la variation de désordre avec l'augmentation de la molarité, on remarqué que le désordre augmente, car la taille de grain est diminuée. Et l'inverse c.-à-d le désordre diminue puisque la taille de grain augmente, donc il y a une relation inverse.

III.1.2.4. Indice de réfraction

Le dioxyde d'étain est un matériau dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 1.8 et sous la forme de couche mince, son indice de réfraction et varie en fonction des conditions d'élaboration.

La variation de l'indice de réfraction de nos couches, en fonction de la molarité est montrée sur la figure III.12 :

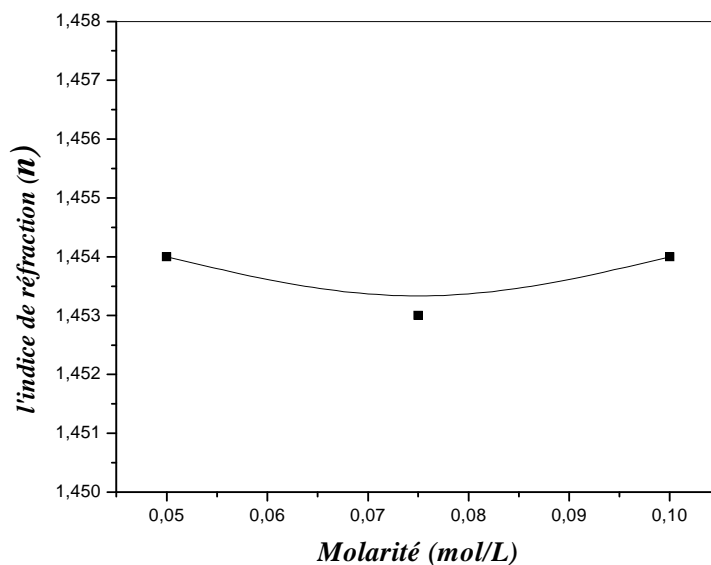


Fig. III.12 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la molarité pour l'Oxyde d'Etain de température 400°C.

Pour les échantillons de molarité 0.2 et 0.3 mol/l, nous ne pouvons pas déterminer les indices de réfraction correspondant car nous n'avons pas obtenu les franges d'interférence, et pour les autres échantillons nous avons observé une légère variation avec l'augmentation de la molarité.

III.1.3. Les propriétés électriques

On peut résumer les propriétés électriques de nos échantillons avec la variation de molarité par la technique 2 points, 4 points et l'effet Hall dans les deux tableaux suivants :

Par la technique de 2 points :

Molarité M (mol/l)	Résistivité ρ (Ωcm). 10^{-2}	Conductivité σ (Ωcm) $^{-1}$. 10^2	Concentration de porteur n (cm^{-3}). 10^{20}	Mobilité μ (cm^2/vs). 10^{-1}	Coefficient de Hall R_H (cm^3/c). 10^{-4}
0,05	1,140	0,88	2,45	22,44	255
0,075	1,171	0,58	1,76	20,59	355
0,1	4,537	0,22	1,49	09,24	420
0,2	6,398	0,16	0,35	28,68	1792,6
0,3	26,07	0,04	0,43	05,78	1445

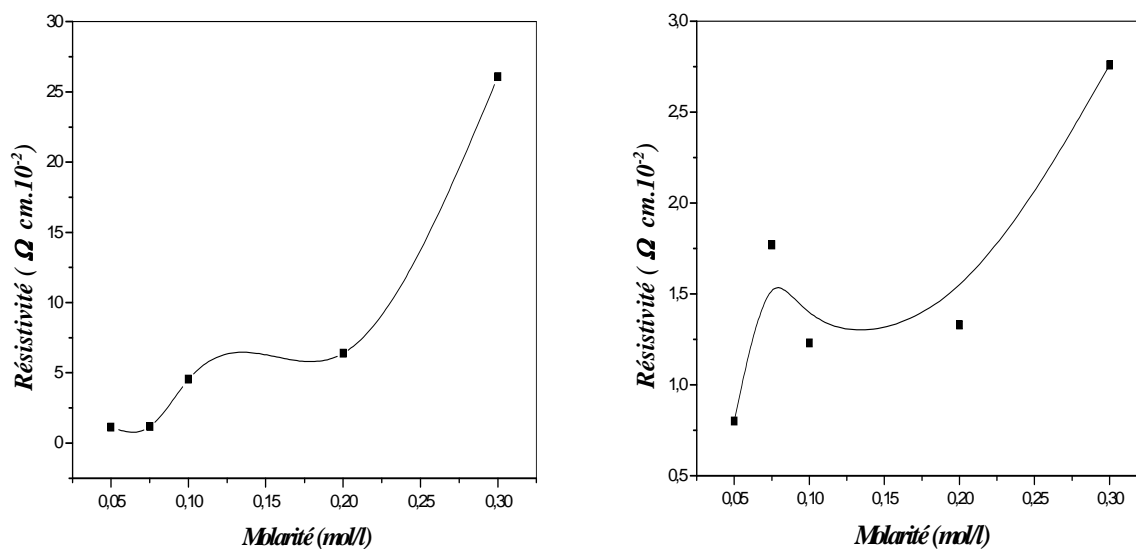
Tableau III.3 : les paramètres électrique obtenus par la technique des 2 points en fonction de molarité.

Par la technique de 4 points :

M (mol/l)	Résistances Caractéristique (Ω)		Résistance carrée $R_s(\Omega)$	Résistivité ρ (Ωcm). 10^{-2}	Conductivité σ (Ωcm) $^{-1}$. 10^2	Concentration de porteur n (cm^{-3}). 10^{20}	Mobilité μ (cm^2/vs). 10^{-1}	Coefficient de Hall R_H (cm^3/c). 10^{-4}
	R_A	R_B						
0,05	08,69	09,80	157,82	0,805	1,24	2,45	31,62	255
0,075	16,30	12,96	249,74	1,77	0,56	1,76	19,90	355
0,1	09,16	08,07	147,06	1,23	0,81	1,49	34,02	420
0,2	02,63	01,72	037,13	1,33	0,75	0,35	134,45	1792,6
0,3	04,80	06,42	095,76	2,76	0,36	0,43	52,02	1445

Tableau III.4 : les paramètres électrique obtenus par la technique des 4 points en fonction de la molarité.

III.1.3.1. Résistivité électrique :



2 points

4 points

Fig. III.13 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la molarité par les techniques 2points et 4 points.

La figure III .13 présente la variation de la résistivité électrique avec la molarité par les deux techniques (2 points, 4 points) on remarque que :

La résistivité électrique diminue avec la diminution de la molarité, car les porteurs libres augmente avec la diminution de la molarité, alors que le Sn prendre la position des lacunes ou des interstitiels, car l'oxygène dans les couches diminue (voir les résultats de EDS), il se produit l'augmentation de la résistivité électrique.

III.1.3.2. Les mesures par l'effet de HALL

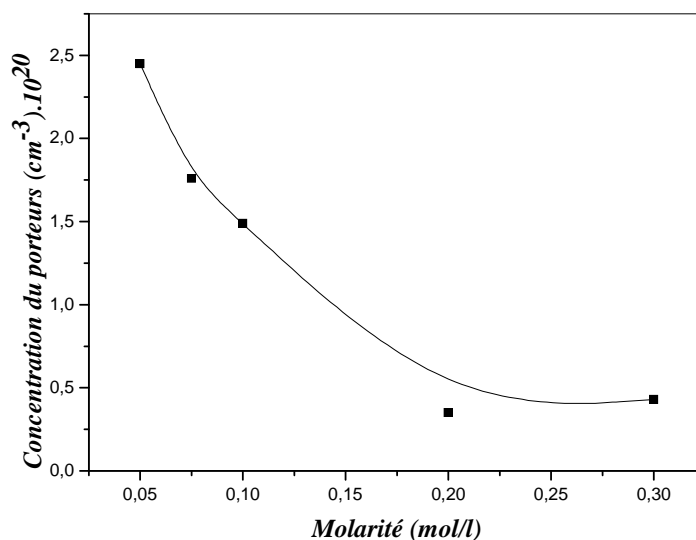


Fig. III.14 : Variation de la concentration des porteurs en fonction de la molarité.

A partir de la figure III.14, on remarque que la concentration des porteurs diminue avec l'augmentation de la molarité. On peut corrélérer cette variation de la concentration des porteurs avec le degré de cristallisation qui, dans notre analyse par DRX, est traduit par la taille des grains. Il y a donc plus de joints de grains qui sont un facteur limitant de μ (agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport) [55].

III.2. Variation de la température

La température de la surface de substrat est un 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 fissure à structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du Spray Ultrasonique [54].

III.2.1. Propriétés structurales

Les spectres sont obtenus par un diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5404 \text{ \AA}$ (voir la figure III.15).

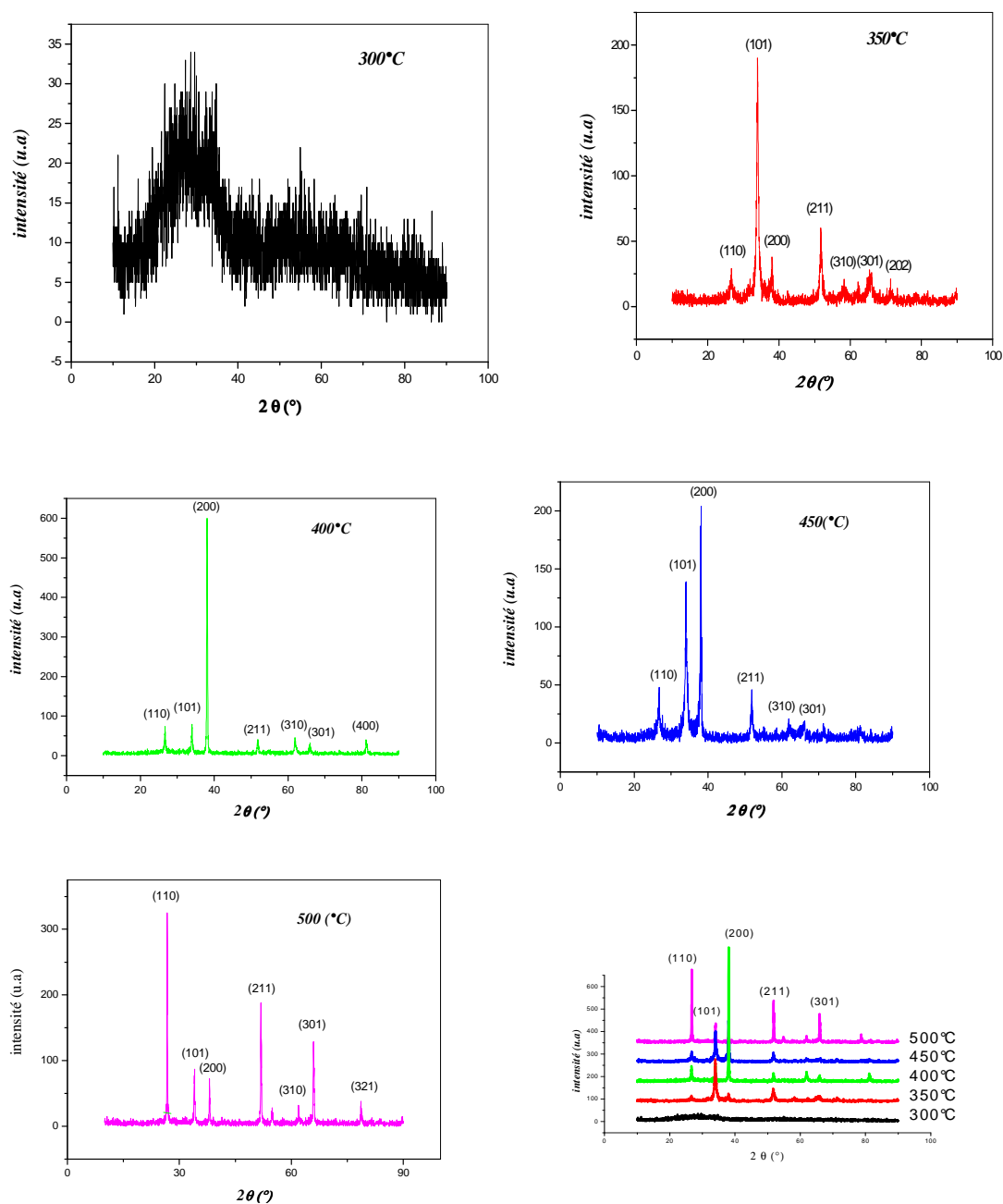


Fig. III.15 : Spectres des rayons X des couches SnO₂ pour différentes Températures.

Le tableau suivant résumer les différents pics caractéristiques de la structure d'Oxyde d'Etain :

		Nos échantillons									
T(°C)		300		350		400		450		500	
(hkl)	2θ(°)	I(u a)		I(u a)		I(u a)		I(u a)		I(u a)	
Fiche	2θ(°)	2θ(°)		2θ(°)		2θ(°)		2θ(°)		2θ(°)	
ASTM											
(110)	26,60	/	/	26,68	29	26,74	60	26,74	48	26,74	325
(101)	33,80	/	/	33,97	190	33,97	79	34,06	139	34,06	87
(200)	37,80	/	/	38,02	38	38,05	600	38,14	204	38,05	72
(211)	51,80	/	/	51,73	60	51,73	40	51,82	46	51,85	188
(310)	61,80	/	/	62,23	19	61,90	46	61,72	17	61,93	32
(301)	65,80	/	/	65,71	25	65,98	32	66,16	19	65,95	129
(202)	71,28	/	/	71,45	20	/	/	71,19	17	/	/
(321)	78,71	/	/	/	/	/	/	/	/	78,80	37
(400)	81,14	/	/	/	/	81,43	40	81,20	15	/	/

Tableau III.5 : Les résultats de DRX pour différentes températures.

Nos films étaient cristallisés sous la structure Tétragonal puisque les résultats de nos échantillons sont plus proche à celles de fiche ASTM de SnO₂ qui confirme ces résultats.

Concernant la couche préparée dans 300°C, nous avons répété sa préparation plusieurs fois et le spectre DRX obtenu montre que la couche est amorphe toujours. Donc on peut dire que cette température est insuffisante pour obtenir une couche cristalline.

Les pics les plus intenses pour nos échantillons sont déterminés à partir du deux plans (101) et (200) sauf pour T=500°C, nous avons noté l'apparition un nouveau pic suivant l'axe (110).

Les micrographie MEB des surfaces pour deux échantillons à des différentes sont représentées sur la figure(III.16).

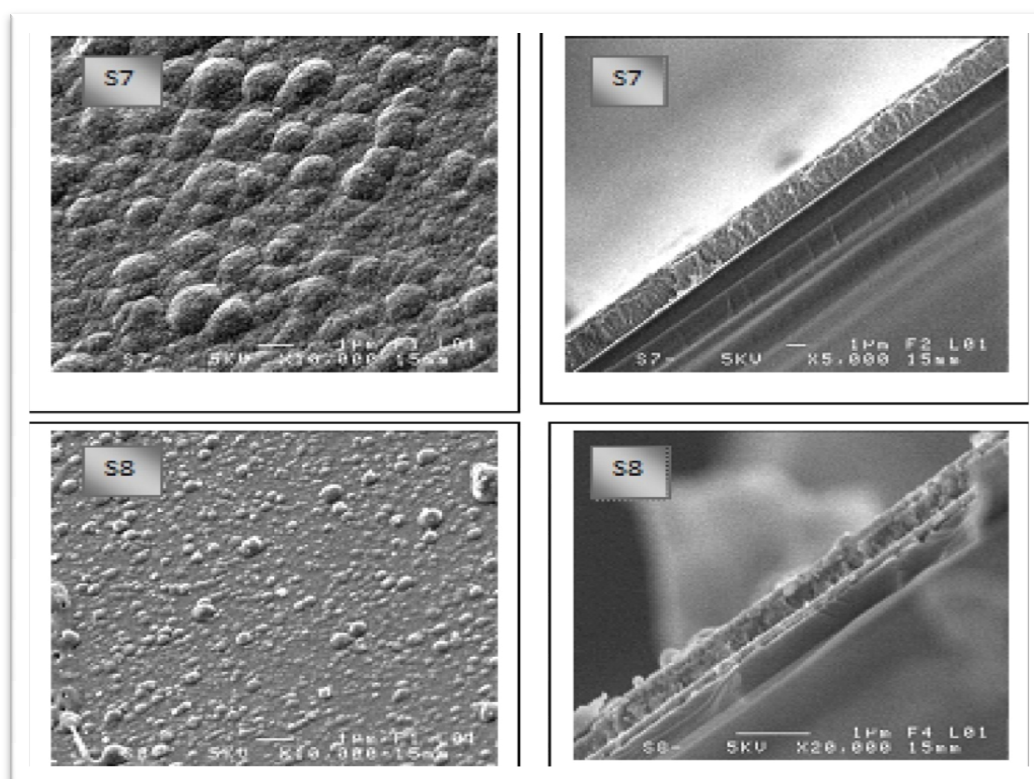


Fig III.16 : Micrographes obtenus par le MEB des films SnO_2

- S7 : $M=0,1\text{mol/l}$ - $T=350^\circ\text{C}$
- S8 : $M=0,1\text{mol/l}$ - $T=450^\circ\text{C}$

III.2.1.1. Taille des grains

La taille de grain est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur des pics (200), (101) et (110). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

la molarité $M(\text{mol/l})$	$T(^{\circ}\text{C})$	Taille des grains $D(\text{nm})$	(hkl)
0,1	300	/	/
	350	20,990	(101)
	400	49,560	(200)
	450	47,955	(200)
	500	72,211	(110)

Tableau III.6 : Les valeurs des tailles des gains en fonction de la température pour l'oxyde d'Etain de molarité 0.1 mol/l.

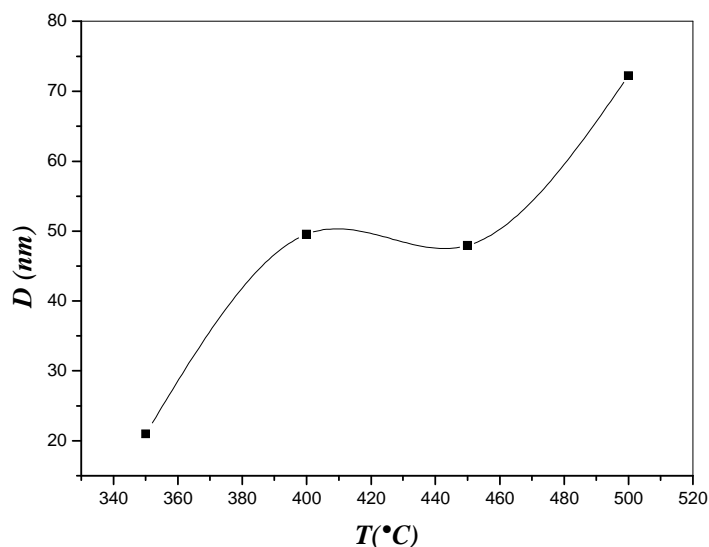


Fig. III.17 : Variation de la taille des grains en fonction de la température pour l'Oxyde d'Etain de molarité 0.1mol/l.

Sur la figure (III.17) nous avons remarqué que il ya une relation entre la taille des grains et la température. On peut le voir que, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Ceci est logique car l'augmentation de la température est toujours accompagnés par l'augmentation de la taille de grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée [50], on peut dire aussi que l'augmentation de la température jouent un rôle dans l'élimination des défauts structurale, donc il y a une amélioration de la cristallinité des couches et l'organisation du réseau cristallin avec l'augmentation de la température .

III.2.1.2.1'épaisseur

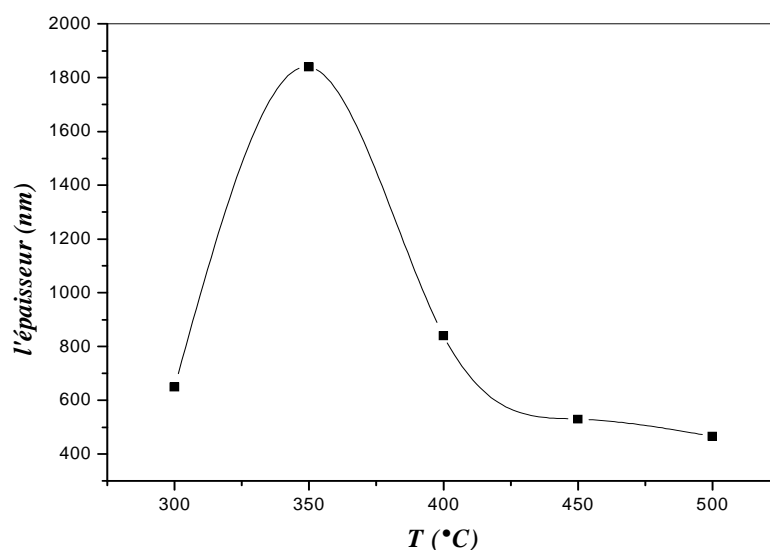


Fig. III.18 : Variation de l'épaisseur en fonction de la température pour l'Oxyde d'Etain de molarité 0.1mol/l.

A partir la figure III.18 on remarque que :

La température de substrat est basse (c'est-à-dire, <350 °C), l'épaisseur augmente régulièrement avec l'augmentation de température. Cette augmentation de l'épaisseur probablement due à cette température n'est pas suffisante pour décomposer les gouttelettes pulvérisées dans La solution[58]

Avec l'accroissance de la température de dépôt à partir 350°C, On constate une diminution du l'épaisseur est ce malgré le fait que la cinétique de la réaction formant le SnO₂ devrait augmenter avec la température car l'énergie thermique disponible augmente avec la température et a pour effet d'accélérer les réactions chimiques cela peut être expliqué par diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées[59,55], Cette diminution de l'épaisseur est provoquée par l'accroissement avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelette de leur trajectoire vers le substrat, et augmente aussi leur taux de ré-évaporation d'où cette chute de l'épaisseur [55].

III.2.1.3. Caractérisation EDS :

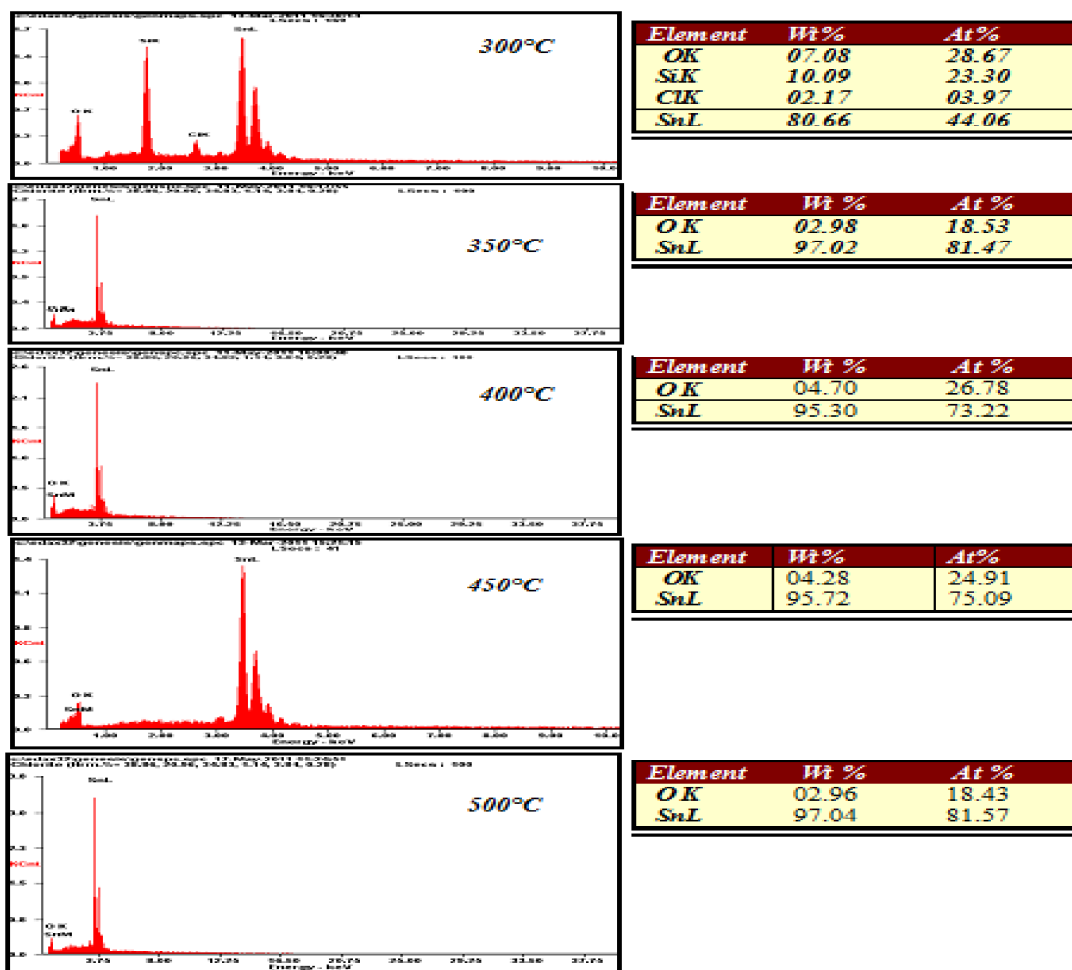


Fig. III.19 : Spectres EDS pour l'Oxyde d'Etain de différentes températures et molarité 0,1mol/l.

A partir de la figure III.19 on remarque que les spectres de nos films se composent d'un grand taux de Sn, cette dernière est augmentée selon l'augmentation de la température. Pour la température 300°C on observe l'existence d'autres éléments avec une faible quantité de Si appartenant au substrat, et le Cl qui est venu de la solution de départ.

III.2.1.4. Etude des contraintes :

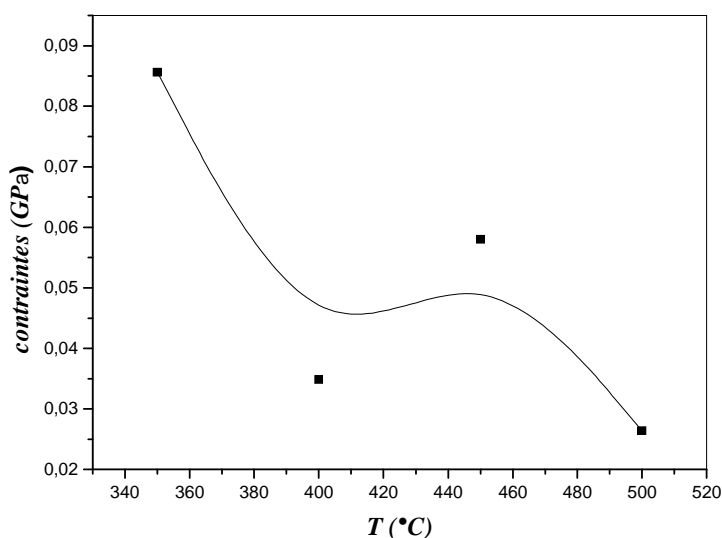


Fig. III.20 : Variation des contraintes en fonction de la température pour l'Oxyde d'Etain de molarité 0.1 mol/l.

La figure (III.20) présente la variation des contraintes qui existent dans les films SnO_2 avec la température. Les contraintes ont été calculées à partir des spectres de diffraction. Dans le chapitre précédent nous avons présentés les détails du calcul.

Les premières couches sont toujours désordonnées et renferment un fort taux de contraintes donc le matériau déposé sera désordonné quelque soit la nature du technique de dépôt adoptée. C'est pour ça, on remarque une diminution des contraintes avec l'élévation de la température du substrat, car avec l'augmentation de l'épaisseur le matériau commence à s'organiser bien que l'augmentation de la température peut conduire à la relaxation du réseau cristalline, on remarque aussi une relation entre la diminution des contraintes et l'augmentation de la taille de grain [54].

III.2.2. Les propriétés optiques :

Les mesures optiques peuvent être employées pour déterminer le gap d'énergie et le type de transition, aussi bien que le degré de transparence d'une couche mince.

La caractérisation optique est accomplie en mesurant d'abord la transmittance optique du film et en calculant ensuite le coefficient optique d'absorption

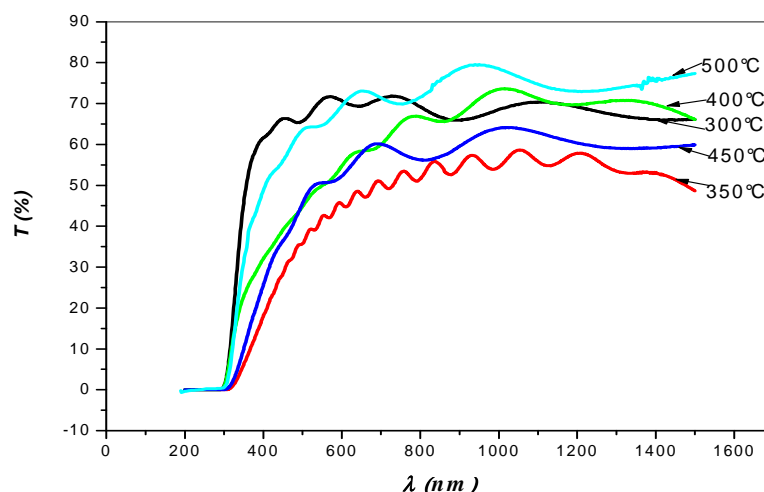


Fig.III.21 : Spectres de transmission en fonction de longueur d'onde pour l'Oxyde d'Etain de différentes températures molarité 0.1mol/l.

Les spectres de transmission optique pour les couches minces de SnO₂ qui sont déposées entre 300°C et 500°C, sont illustrées dans la figure (III.21), la transmittance du couches varient sur la gamme (59%-80%) dans la région 400nm-1200nm est une région transparente du couches.

Les variations de la transmission sont dues principalement aux phénomènes d'interférence, cette interférence optique dans les spectres de transmittance peut être seulement observée dans les couches très homogènes qui sont comparable avec ceux obtenus par des techniques sophistiquées comme CVD . . . etc. [59].

III.2.2.1. Gap optique

A partir des spectres de transmission nous avons déduis les gaps des films SnO₂ suivant La méthode décrite dans le chapitre précédent.

Sur la figure III.22 nous avons présenté la variation du gap optique en fonction des différentes températures :

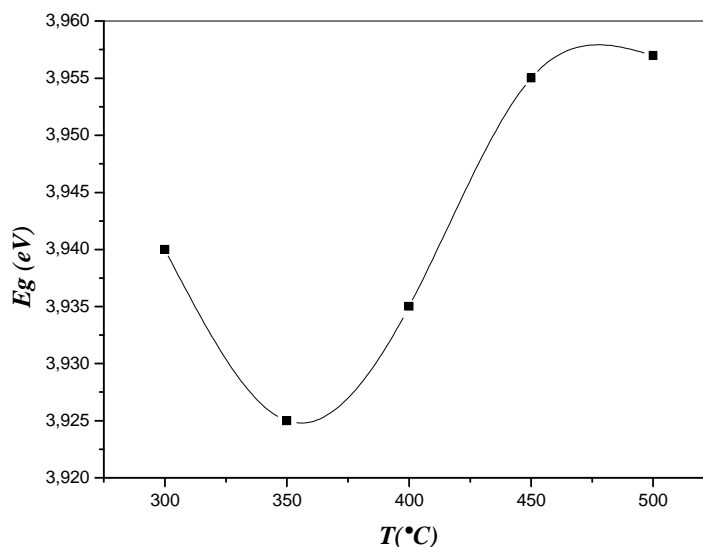


Fig. III.22 : Variation du Gap optique en fonction de la température pour l'Oxyde d'Etain de molarité 0.1mol/l.

Nous avons remarqué que le gap optique est minimal (3,925) pour l'échantillon à 350°C a cause de la diminution de la concentration des porteurs des charges, et fur et à mesure de l'augmentation de la température le gap augmente jusqu'à la valeur (3,957) pour l'échantillon à 500°C puisque les porteurs sont plus haut pour cet échantillon [59].

III.2.2.3. Indice de réfraction

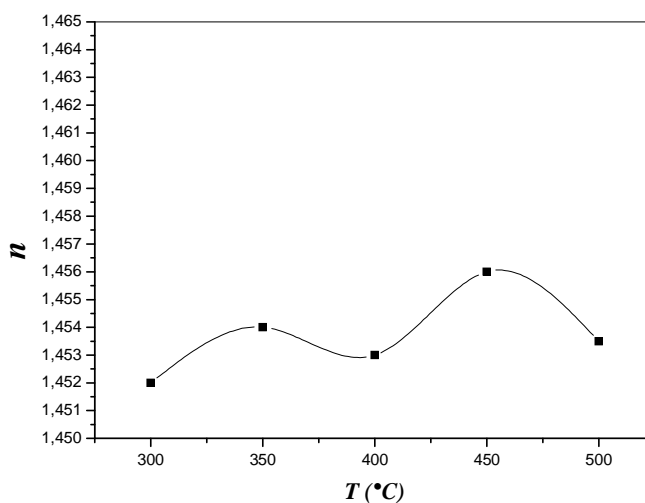


Fig. III.23: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température pour l'Oxyde d'Etain de molarité 0.1mol/l.

Sur la figure III.23 nous avons présenté la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température, on constate une légère variation de l'indice de réfraction alors on peut dire que la température n'a pas une influence considérable sur le changement de l'indice de réfraction.

III.2.3. Les propriétés électriques

On peut résumer les propriétés électriques de nos échantillons avec la variation de température à l'aide de trois techniques ; la technique des deux pointes, la technique des quatre pointes et les mesures par la technique de l'effet de Hall dans les deux tableaux ci-dessous :

La technique des deux pointes:

T (°C)	Résistivité ρ ($\Omega\text{cm}\cdot 10^{-2}$)	Conductivité σ ($\Omega\text{cm}^{-1}\cdot 10^2$)	Concentration de porteur n ($\text{cm}^{-3}\cdot 10^{20}$)	Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{vs}\cdot 10^{-1}$)	Coefficient de Hall R_H ($\text{cm}^3/\text{c}\cdot 10^{-4}$)
300	/	/	1,923	/	325
350	4,30	0,23	1,358	10,58	460
400	4,537	0,22	1,49	09,24	420
450	1,57	0,64	2,358	16,96	265
500	5,92	0,17	2,682	3,96	233

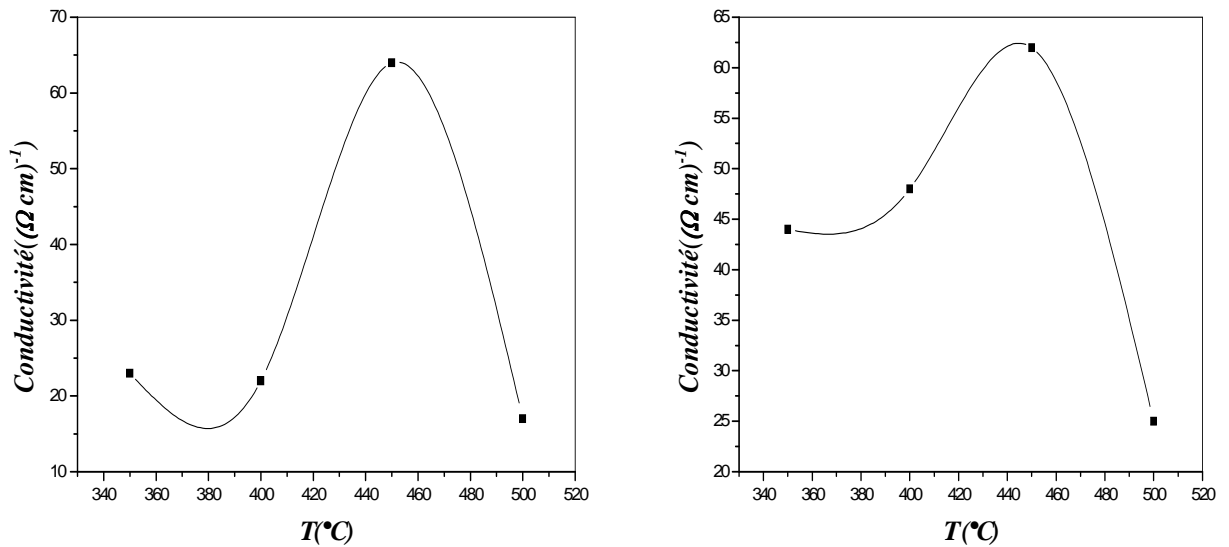
Tableau III.7 : les paramètres électrique obtenus pour les couches de SnO₂ par 2 pointes en fonction de température.

La technique des quatre pointes:

	Résistances Caractéristique (Ω)		Résistance carrée $R_s(\Omega)$	Résistivité ρ ($\Omega\cdot\text{cm}\cdot 10^{-2}$)	Conductivité σ ($\Omega\cdot\text{cm}^{-1}\cdot 10^2$)	Concentration de porteur n ($\text{cm}^{-3}\cdot 10^{20}$)	Mobilité μ (cm^2/vs) $\cdot 10^{-1}$	Coefficient de Hall R_H ($\text{cm}^3/\text{c}\cdot 10^{-4}$)
	R_A	R_B						
300						1,923		325
350	6,11	08,34	123,34	2,27	0,44	1,358	20,24	460
400	9,16	08,07	147,06	2,09	0,48	1,488	20,16	420
450	10,38	26,55	315,21	1,60	0,62	2,358	16,43	265
500	44,30	56,55	860,80	4,00	0,25	2,682	5,82	233

Tableau III.8 : Les paramètres électrique obtenus pour les couches de SnO₂ par 4 pointes en fonction de température.

III.2.3.1. Conductivité électrique



2points

4points

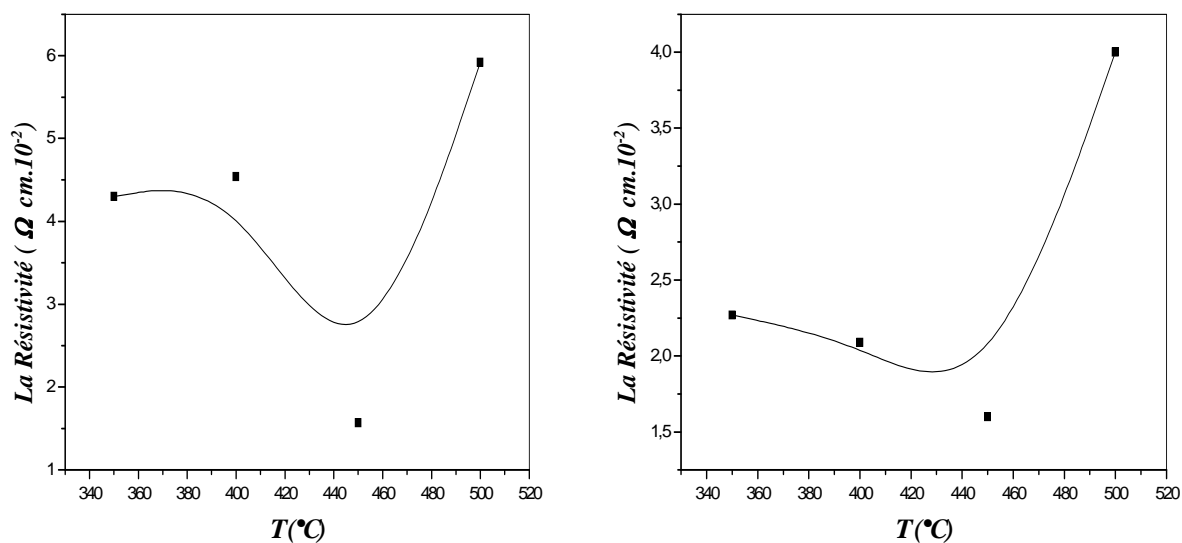
Fig. III.24 : Variation de la conductivité en fonction de la température par les techniques 2 points et 4points.

Sur la figure III.24 nous avons étudié la variation de la conductivité électrique pour nos films minces de SnO₂ avec la température du substrat. La variation de la conductivité est reliée par les désordres dans les films et la mobilité des électrons.

L'influence de la température peut se diviser en deux intervalles :

- $T < 450^{\circ}\text{C}$: La conductivité augmente due à l'augmentation des porteurs libres (voir la fig III, 26).
- $T > 450^{\circ}\text{C}$: Nous avons remarqué que la conductivité est diminuée, car la mobilité des électrons est diminuée.

III.2.3.2. Résistivité électrique



2 pointes

4 pointes

Fig. III.25 : Variation de la Résistivité en fonction de la température par les techniques 2 pointes et 4pointes.

La figure III.25 présente la variation de la résistivité en fonction de la température par les deux méthodes 2 pointes et 4 pointes, on observé :

- la diminution de la résistivité pour les basses températures ($< 450^{\circ}\text{C}$) peuvent être dues aux défauts stœchiométries des films ou/et la taille de grain est diminué.
- L'augmentation de Résistivité pour les hautes températures ($> 450^{\circ}\text{C}$) au-dessus de température du seuil peut être corrélée au changement de la texture de films [58].

III.2.3.3. Les mesures par l'effet de HALL

Sur la figure III.26 présente la variation de la concentration des porteurs avec l'accroissement de température.

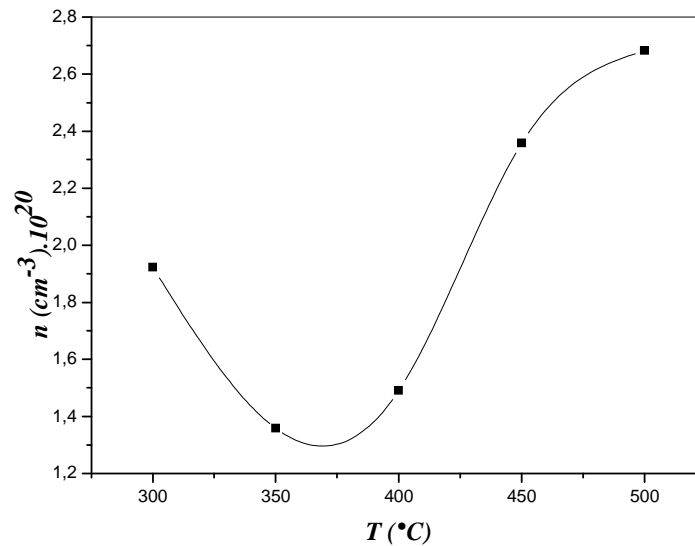


Fig. III.26 : Variation de la concentration des porteurs en fonction de la température

Cette variation on peut diviser en deux régions :

- $T \in [300-350^{\circ}\text{C}]$: avec l'augmentation de la température, la structure de nos échantillons passe d'une phase amorphe à une phase cristalline nous donne une diminution des défauts, ce qu'il explique la réduction de la concentration des porteurs.
- $T \in [350-500^{\circ}\text{C}]$: la concentration des porteurs élevée en raison d'une part la méthode Spray pyrolyse ultrasonique , cette dernière qui produire les lacunes de l'oxygène, et d'autre part car la solution du départ est Chlorure d'Etain Hydrate, la contamination de chlorure est également prévue [59].

Conclusion générale

Notre étude entrant dans le cadre de la science des matériaux, l'objectif est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO₂ par la technique Spray Ultrasonique, le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité et son efficacité.

Après la réalisation des couches minces d'Oxyde d'Etain sur des substrats de verre, nous avons caractérisé nos films minces par des différentes techniques pour comprendre et évaluer les propriétés physiques de SnO₂ sous les conditions de préparation.

Notre intérêt s'est porté, en premier temps, sur l'influence de la molarité de solution et de la température de substrats. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par la molarité et la température.

Pour la réalisation de nos films on a fait deux séries principales :

- ✓ Dans la première série la molarité est variée (0,05-0,075-0,1-0,2-0,3 mol/l) cependant que la température est fixée à 400°C.
 - L'étude structurale des films par DRX de cette série montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de SnO₂ obtenus sont polycristallines avec une structure Tétragonal.
 - D'autre part, l'analyse par EDS est aussi montre que les couches obtenus ce sont des couche de SnO₂.
 - Les caractéristiques optiques de nos films avec la variation de molarité entre (24% et 84%) selon l'épaisseur et la largeur de la bande interdite est variée entre (3.8et3.96eV).
 - Les caractéristiques électriques montrent que nos films sont des semi conducteurs de type n par l'effet de Hall, la conductivité et les concentrations des porteurs de charge sont diminué avec l'augmentation de la molarité.
- ✓ Dans la deuxième série, la température est variée (300-350-400-450-500°C)et la molarité est fixée à 0,1mol/l
 - L'étude structurale a montré que les films déposés avec toutes les températures ont une structure polycristallines sauf à 300°C, elle était amorphe.

- Nous avons noté que l'épaisseurs des films de SnO₂ est diminuée avec l'augmentation de la température.
- La caractérisation optique de nos couches avec la variation de température est entre (59%, 80%) et le gap optique varié entre (3.877,3.993eV).
- La caractérisation électrique montre aussi que nos couches sont des semi-conducteurs de type n par l'effet de Hall, la conductivité et les concentrations des porteurs de charge sont variés avec l'augmentation de la température.

Références

- [1] K. Bädeker, ann. Phys. (Leipzig) 22 (1907) 746.
- [2] K. Doudi, élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 20 mai 2003.
- [3] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 16/05/2010.
- [4] 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, institut national polytechnique de Grenoble, 13 septembre 1999 .
- [5] Leonardo A. Errico, Physica B 389 (2007) 140–144
- [6]] Yue Chen, Jianmin Zhu , Xinhua Zhu, Guobin Ma, Zhiguo Liu, Naiben Min, Materials Science and Engineering B99 (2003) 52-55
- [7]] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Magister, université de limoges , Le 14 décembre 2009
- [8] M. Batzill, U. Diebold, Progress in Surface Science 79 (2005) 47–154
- [9] S. Belgacem et R. Bennaceur, Revue Phys. Appl. 25 (1990) 1245-1258.
- [10] J. Maier et W. Gopel, J. Solid. State Chem, 72 (1988) 293.
- [11] N. Sergent, dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application a la catalyse de no_x, Thèse de doctorat, école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 29 janvier 2003.
- [12] Le Bellac, D., & Kuhn, B. (2006). Brevet n° 20080314442.
- [13] M. Jubault, Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD, Thèse doctorat, université pierre et marie curie ,17 Mar 2010.

- [14] N. Tagushi, Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [15] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [16] 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).
- [17] S. Guitouni, Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray, Mémoire de magister, université mentouri constantine, 2010
- [18] R. Snyders, M. Wautelet, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot, M. Hecq, Surface and Coatings Technology 142144 (2001) 187191
- [19] A. Babin, A. Maialov and D. Nicolaenko, Department of Mathematics Arizona State University, Tempe, AZ 85287-180-1. U.S.A, p. 593-598, 1997
- [20] Gorotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Dibattista A. Vasitiev, Sensors and Actuators B,77(2001) 244-252.
- [21]] S. Zhao, P. Wei, S. Chen, Sensors and Actuators B 62 (2000) 117–120
- [22] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascale, 25 novembre 2004.
- [23] A.Sophie Loir, élaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomateriaux implantables, Thèse doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 13 février 2004.
- [24] H. Huang, O.K. Tan, Y.C. Lee, M.S. Tse, Journal of Crystal Growth 288 (2006) 70–74.
- [25] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J. P. Galaup, Des hybrides organo-minéraux pour l'optiques ,Images de la Physique, 1998, p. 44-51.
- [26] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-desce, Novel photorefractive sol-gel materials, Optical Materials, 1998, vol. 9, n 1-4, p.265-270.
- [27] d.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M. Whitesides, Appl. Phys. Lettres. 2002, vol 80, n 12, p.2222-2224.

- [28] Zhang J, Li B, Wang Z., Cheng G., Dong S., Functionalized inorganicorganic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 388, n 1-2, p.71-78.
- [29] C.J Brinker, G.W Scherer, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, San Diego:Academic press, 1990.
- [30] C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [31] C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions Septima, Paris (1992).
- [32] J.Garnier, élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2 décembre 2009
- [33] A. Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, université mentouri-constantine, 2007
- [34] S. Andrieu, introduction aux couches minces et aux réseaux, Laboratoire de Physique des Matériaux – UMR7556 CNRS / Université H. Poincaré, BP239 54506 Vandoeuvre France (2003)
- [35] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [36] F.D.S. MOREIRA, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz, thèse de doctorat , Université Henri Poincaré - Nancy 1 , 15 Novembre 2007.
- [37] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 (2003), 438-445.
- [38] Andrey S. Ryzhikov, Anatoly N. Shatokhin, Felix N. Putilin, Marina N. Rumyantseva, Alexandre M. Gaskov, Michel Labeau, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 387–391
- [39] M. Othmane , Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010 .
- [40] J. Schwan, S. Ulrich, H Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn, *Journal of Applied Physics* 79 (3), pp 1416-1422, 1996.
- [41] K. Murakami, K. Nakajima, S. Kaneko, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8632–8636

- [42] D. Jadsadapattarakul, C. Euvananont, C. Thanachayanont, J. Nukeaw, T. Sooknoi, *Ceramics International* 34 (2008) 1051–1054
- [43] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films* 1983, 102-105.
- [44] W. Hamd, Y.C. Wu, A. Boulle, E. Thune, R. Guinebretière *, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1–5
- [45] Y. Huang, G. Li, J. Feng, Q. Zhang, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1892–1896
- [46] J. Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 9 octobre 2002
- [47] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2010)7267-7270.
- [48] R. Swanepoel, *J.Phys. E :Sci.Instrum*, vol16, 1983.
- [49] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [50] O. Daranfah, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, université mentouri constantine, 2010.
- [51] E. Putley, *The Hall Effect and Related Phenomena* (Butterworths, London,1960).
- [52] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, thèse de doctorat,2003
- [53] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par Spray Pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010 .
- [54]A. Mosbah, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde zinc, thèse de doctorat, Université mentouri-constantine, 14-07-2009.
- [55]S. Rahmane, élaboration et caractérisation de couches minces par Spray Pyrolyse et Pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed kheider-Biskra,18-12-2008.
- [56] A. Eneșca et A. Duță, *Thin Solid Films* 519 (2010) 568–572.

[57] ع. عطف، ترسيب و تشخيص شرائح نيتريد السيليسيوم اللامتبلور المحضرة بطريقة الرش المهبطي، محمد خيضر بسكرة، 2005.

[58] R.R. Kasar, N.G. Deshpande , Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma, Physica B 403 (2008) 3724–3729.

[59] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma , Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 209–215 .

تأثير المولارية و درجة حرارة المسند على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير الموضوعة بطريقة الرش الفوق الصوتي

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير، حققنا هذه الأخيرة بتقنية جهاز الرش فوق الصوتي، اخترنا هذه التقنية لأنها سهلة و بسيطة التحضير، من أجل ترسيب شرائح أكسيد القصدير (SnO_2) قمنا بتقسيم الشرائح إلى سلسلتين:

- ✓ السلسلة الأولى: تغيير تركيز المحلول المرسب من 0.05 مول/ل إلى 0.3 مول/ل مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند و مدة الترسيب (400°م ، 10د)
 - ✓ السلسلة الثانية: تغيير درجة حرارة المسند الزجاجي من 300°م إلى 500°م مع تثبيت باقي الوسائط مثل تركيز المحلول المرسب و مدة الترسيب (0.1مول/ل ، 10د)
- و ذلك من أجل معرفة أي الشروط أفضل لترسيب شرائح رقيقة لأكسيد القصدير بواسطة هذا الجهاز، و التي تعطي نتائج و خصائص أحسن.

الكلمات الدالة: أكسيد القصدير، الرش الفوق الصوتي، خصائص الشرائح الرقيقة، انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، المطيافية فوق البنفسجية- المرئية- تحت الحمراء القريبة، مفعول هول.

Molarity and Substrates' Temperature effect on the Properties of Tin Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Technique

Abstract

In this work we studied the structural properties, optical and electrical to tin oxide precipitator in the form of thin films, where we have used in the deposition of tin oxide (SnO_2) the way Ultrasonic Spray, we choose this ethnic because it is simple and easy to prepare, where we have used this device for the preparation of two series samples of altering the following arguments:

- ✓ Change the concentration of the solution deposited ranging from 0.05mole/l to 0.3mole/l, with the fixing of the rest of the factors, such as substrate temperature and duration of deposition. (400°C, 10min)
- ✓ Change substrate temperature ranging from 300 to 500 °C, with the fixing of the rest of the factors, such as solution concentration deposited and the duration of deposition(0.1mole/l, 10min).

In order to know what the best condition of deposition of thin films of tin oxide by

this way, gives the best results and properties.

Key words: Tin Oxide, Ultrasonic Spary, Thin film properties, XRD, SEM, UV-VIS-NIR, Hall effect.

L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO_2) par spray Ultrasonique

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurelles, optiques et électriques au précipitant d'oxyde d'étain dans la forme de films minces, nous avons réalisé un system de dépôt par la technique de Spray Ultrasonique, nous choisissons cet technique parce que c'est simple et facile de se préparer, pour déposer des couches minces d'Oxyde d'étain(SnO_2), et en divisant les lames à deux séries:

- ✓ la première série : variation de la concentration de la solution à 0.05 mole/l jusqu'à 0.3mole/l en même temps on fixe les autres paramètres, également la température et le temps de dépôt(400°C, 10min).
- ✓ la deuxième série: Changement de la température du substrat verre à 300°C jusqu'à 500°C, et on fixe les autres paramètres, tels que la concentration de la solution et le temps de dépôt(0.1mole/l, 10min).

Il s'agit d'étudier les caractéristiques de la structure, optiques et électriques de ces films minces, et afin de savoir ce que les meilleures conditions pour le belles dépôt d'oxyde d'étain par cette technique, qui donne meilleurs résultats et bonne propriétés.

Mots clés : Oxyde d'étain, Spray Ultrasonique, propriétés des couches minces, DRX, MEB, UV-VIS-NIR, effet Hall.