

Dédicaces

Je dédie ce travail:

A la pensée de mon cher père

*Je remercie du fond du cœur et avec un grand respect ma mère
qui n'a jamais cessé de croire en moi pendant toutes mes années
d'étude*

À mes frères : Abdlouahad, Mouloud, Zohir

*Et spécialement mon cher frère Badis pour son suivi continu
tout au long des années d'étude*

À ma sœurs: Noura

À toute ma grande famille

Mon encadreur : Saâd Rahmane

À tous mes amis et collègues

Et à tous ceux qui m'ont Soutenu et encouragé

Remerciements

Nos remerciements vont Premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude.

La grand merci à notre encadreur **Dr Saâd RAHMANE** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je remercie Monsieur **Gassmi Ibrahim**, pour sa gentillesse et son aide pour réaliser des mesures avec le diffractomètre.

Je remercie également mes camarades de laboratoire **Allg Abd Karim, Thabet Abdelazize**, et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou loin, à accomplir ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur **AbdAllah ATTAF**, Professeur à l'université de Biskra, qui bien voulu accepter de faire partie du jury et Président mon travail.

Mes remercier chaleureusement **M. Ch. Said**, MCB à l'Université de Biskra, d'avoire bien voulu sxaminer ce travail et faire partie du jury.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de *physique*.

Enfin je tien à exprimer mes reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutient moral et matériel...

Sommaire

Dédicaces.....	
Remerciement.....	
Sommaire.....	
Introduction générale.....	

Chapitre I: Recherche bibliographique

I.1.Les oxydes Transparent conducteur (TCO).....	3
I.1.1. Définition d'un matériau TCO.....	3
I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....	3
I.1.2.a. Propriété électriques des TCO.....	3
I.1.2.b. Propriété optiques des TCO.....	5
I.1.3. Application des TCO.....	6
I.2. Dioxyde d'étain SnO ₂	7
I.2.1. Structure cristallographique.....	7
I.2.2. Structure électronique.....	9
I.2.3. Propriétés optique.....	10
I.3. Couche mince.....	11
I.3.1. Définition d'une couche mince.....	11
I.3.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	11
I.3.3. Les étapes pour déposer une couche mince.....	14
I.3.4 Techniques de dépôt des couches minces.....	16

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des films SnO₂

II.1.Technique de spray.....	18
II.1.1.Choix de la technique.....	18
II.1.2. Définition.....	18
II.2.Principe général du procédé du spray.....	18
II.2.1. Pulvérisation.....	19

II.2.2. La pyrolyse.....	20
II.2.3. Génération de gouttelettes.....	21
II.3. Procédure expérimental.....	22
II.3.1.Montage expérimental utilisé.....	22
II.3.2. Description du rôle des éléments du montage.....	22
II.4. Elaboration des films.....	23
II.4.1. Choix du substrat de dépôt.....	23
II.4.2. Nettoyage des substrats.....	23
II.4.3. Préparation des solutions.....	24
II.5. Conditions expérimental.....	24
II.6. Déposition des couches.....	25
I.7. Les méthodes de caractérisation.....	26
I.7.1. Diffraction de rayon X.....	26
I.7.1.1. Principe d'analyse.....	26
I.7.1.2. Détermination de la taille des grains.....	28
I.7.1.3. Détermination les contraintes.....	29
I.7.2. Caractérisation optique.....	30
I.7.2.1. La spectroscopie (UV. Visible).....	31
I.7.2.1.a. Mesure d'épaisseur.....	32
I.7.2.1.b. Mesure des propriétés optiques.....	34
I.7.2.1.b.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	35
I.7.2.1.b.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	35

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des couches minces de SnO ₂	38
III.1.1. Propriété structurales.....	38
III.1.1.a. La taille des grains et déformation.....	42
III.1.2.Propriété optiques.....	43
III.1.2.a. Transmittance.....	43
III.1.2.b. Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach.....	44

Conchusion générale.....

Référence.....

Introduction générale

Le dioxyde d'étain (SnO_2) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile est un important semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite, est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé.

Et aussi c'est un matériau important dans la famille des matériaux d'Oxyde Transparent Conducteur (TCO), L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque, microélectronique, optoélectronique, détecteur à gaz et autres.

Pour obtenir des films de TCO plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple et permette la possibilité d'obtention des couches minces de SnO_2 avec les propriétés requises pour différentes applications et aussi quand le grand secteur des films est nécessaire.

L'objectif de notre travail est de maîtriser l'élaboration des films d'oxyde d'étain par une technique simple et économique "spray pyrolyse" et d'étudier ses propriétés structurales et optiques.

Pour cela nous allons étudier l'influence de la molarité de la solution sur les propriétés optiques, structurales des couche mince d'oxyde de d'étain afin de la optimiser.

Après avoir élaboré les échantillons, nous passons à les caractériser optiquement par la technique de spectroscopie UV-Visible, structuralement par la diffraction des rayons X.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres:

- ✓ **Chapitre I:** dans ce chapitre on commence par la définition des TCO, notamment SnO_2 , et couche mince, puis on cite quelque technique de dépôt de SnO_2 .

- ✓ **Chapitre II** : ce chapitre est consacré à la description de la technique d'élaboration des couches minces "spray pyrolyse": la description du montage expérimental utilisé, préparation des substrats et la solution utilisée pour les dépôts, ainsi que les méthodes de caractérisations des couches minces utilisées dans ce travail.
- ✓ **Chapitre III**: présente les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail concernant les propriétés structurales (DRX) et optiques (transmission) et la discussion des résultats.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1. Les Oxyde Transparent Conducteur (TCO)

I.1.1. Définition d'un matériau TCO

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [1]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, C'est-à-dire que leur niveau de fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons de à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~3-4eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure a ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et avons citées quelques applications tels que: Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours,...), Miroirs et fenêtres électro chromiques, Ecrans de contrôle tactile, protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et cellules solaires [2].

I.1.2. Propriétés des Oxyde Transparents Conducteurs (TCO)

I.1.2.a Propriété électriques des TCO

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes transparents conducteurs sont étudiés depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [3,4].

- **La largeur de la bande interdite des TCO**

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3.01 et 4.6 eV (tableau I.1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée leurs dépôts [3].



Figure (I.2) : Quelques Application des TCO [10].

I.2. Dioxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain est un transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [11]. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement; il résiste aux hautes températures et est stable vis-à-vis de l'atmosphère [12].

I.2.1. structure cristallographique

L'oxyde d'étain SnO_2 cristallise dans le système tétragonal rutile (figure I.3) représenté avec les paramètres suivants : $a=b=4.737 \text{ \AA}$ et $c=3.186 \text{ \AA}$.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome, est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [4].

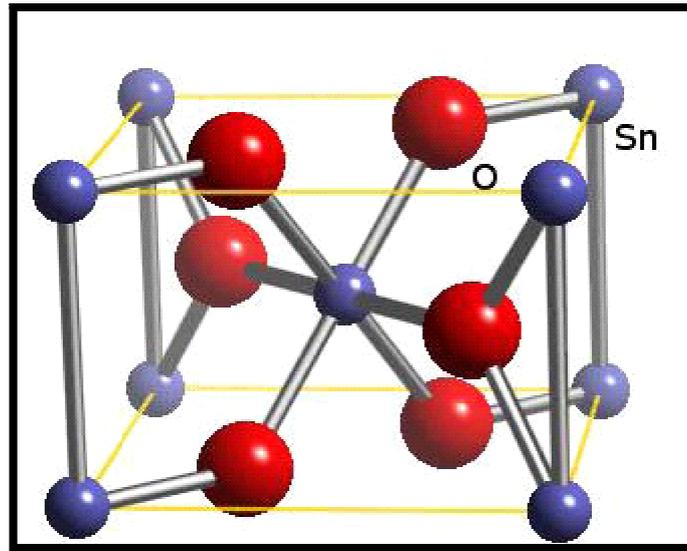


Figure (I.3): maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [12].

Le gap du SnO_2

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs $k \rightarrow$ (figure I.4) ($k \rightarrow$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [12].

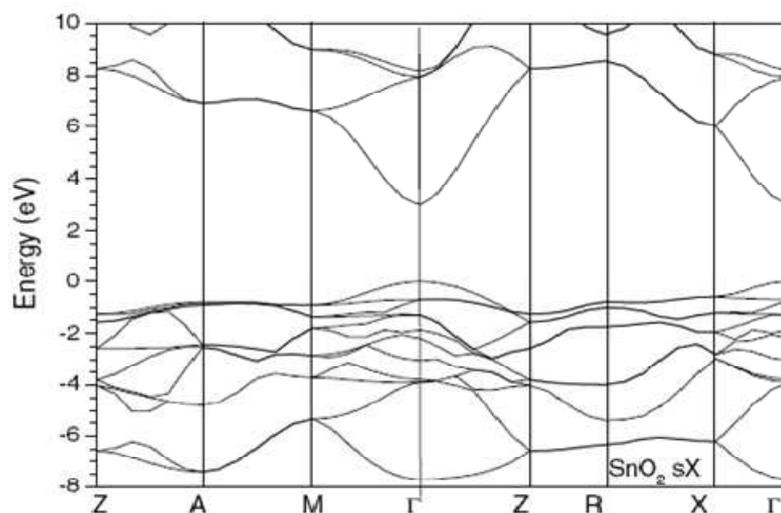


Figure (I.4): Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [12].

La concentration d'électrons dans SnO_2 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 $\text{PO}_2^{-1/6}$. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures.

Enfin, les propriétés électriques des couches de SnO_2 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'absorption accessible aux gaz lorsque la taille grain diminue [13].

I.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 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 (400nm à800nm). Une bonne transparence dans toute le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV.

Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [10].

*Chapitre II: Elaboration et caractérisation
des films SnO₂*

