

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :161/Ds/2018

Série :12/Phy/2018

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE
SPECIALITE : Sciences des matériaux

THEME

Elaboration et étude des couches
minces d'oxyde d'étain

Par :

KHECHBA Mourad

SOUTENU LE : 27/09/2018

Devant le jury :

Président	M. MAHTALI	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	A. BOUABELLOU	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineurs	A. DJELLOUL	Prof	Université Abbès Laghrour Khenchela
	H. FARH	M.C.A	Université Larbi Tébessi Tébessa

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Frères Mentouri Constantine 1,

Je remercie en premier lieu **Allah**, de m'avoir donné la force, la santé, la patience et la volonté durant toutes ces longues années.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **A. BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire LCMI de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je tiens à remercier monsieur **M. MAHTALI**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs **A. DJELLOUL**, Professeur à l'Université Abbès Laghrour Khenchela et **H.FARH**, Maître de Conférence A à l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs le professeur **K. BOUKHEDDADEN** de l'université de Versailles (France) pour les mesures d'ellipsométrie. *Je ne saurais oublier de remercier Messieurs M. BOUAFIA et S. AMARA* du Département d'Optique et de Mécanique de Précision - Université de Sétif pour les observations AFM,

Je remercie en particulier mes collègues **F. HANINI, F. KERMICHE, A. TAABOUCHE, C. SEDRATI, Y. BOUACHIBA** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

À mon très cher père AHMED, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis, j'exprime mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices qu'il avait consentis pour mon instruction et mon bien être. Je lui dois ce que je suis aujourd'hui grâce à sa patience et ses innombrables sacrifices.

À ma très chère mère, Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et m'aider à rester un sujet de fierté à tes yeux avec l'espoir de ne jamais te décevoir.

Merci à vous ma chère épouse et mes chers frères et sœurs; vous qui m'avez toujours poussé vers l'avant et cru en moi.

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Table des matières



Table des matières

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Contexte bibliographique

I.1.Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	03
I.1.1.Définition des TCOs	04
I.1.2.Critères du choix des TCOs.....	05
I.1.3.Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	06
I.1.3.A.TCOs intrinsèques	06
I.1.3.B. Dopage des TCOs	06
I.2.Le dioxyde d'étain (SnO ₂) : Propriétés et Applications.....	07
I.2.1.Propriétés structurales.....	07
I.2.2.Différentes phases de SnO ₂	09
I.2.3.Propriétés physico-chimiques.....	09
I.2.4.Structure électronique.....	10
I.2.5.Propriétés optiques	11
I.2.6.Intérêt des couches minces d'oxyde d'étain	12
I.2.6.A. Vitrage à isolation thermique	12
I.2.6.B. Electrodes.....	12
I.2.6.C. Piles au lithium.....	13
I.2.6.D. Capteurs chimiques.....	13
I.2.6.E. Applications photovoltaïques	14
I.2.6.F. Application photo-catalytique.....	15
I.2.7. Dopage du dioxyde d'étain.....	16

Chapitre II : Synthèse d'oxyde d'étain en couches minces

II.1. Elaboration du dioxyde d'étain en couche mince	17
II.2. Procédé Sol-Gel.....	20
II.2.1. Historique	20
II.2.2. Principes physico-chimiques.....	20
II.2.3. Précurseurs.....	21
II.2.4. Mécanismes réactionnels.....	21
II.2.4.A. L'hydrolyse.....	21
II.2.4.B. La condensation.....	22
II.2.5. Transition Sol-Gel	23
II.2.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	24
II.2.7. Réalisation de films minces cristallisés.....	26
II.2.7.A. Spin-Coating (ou centrifugation).....	27
II.2.7.B. Dip-Coating (ou trempage-tirage).....	27
II.2.8. Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel.....	29

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

III.1. Procédures d'élaboration des couches minces de SnO ₂	30
III.1.1. Choix du substrat de dépôt	30
III.1.2. Nettoyage des substrats	30
III.1.3. Dépôt des couches minces par Dip-Coating.....	31
III.1.4. Préparation des solutions	32
III.1.5. Séchage et traitement thermique	35
III.2. Techniques de caractérisation	35
III.2.1. Diffraction des rayons X	36
III.2.2. Spectroscopie RAMAN.....	38
III.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	40
III.2.4. Spectroscopie UV-Visible	41
III.2.5. Ellipsométrie spectroscopique UVISEL	44

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Couches minces d'oxyde d'étain non dopé	47
IV.1.1. Effet de la température de recuit.....	47
IV.1.1.1. Propriétés structurales.....	47
IV.1.1.2. Propriétés optiques	49
IV.1.2. Effet du nombre de couches.....	52
IV.1.2.1. Propriétés structurales.....	52
IV.1.2.2. Propriétés optiques.....	53
IV.2. Couches minces d'oxyde d'étain dopé au Cadmium (Cd) et à l'Aluminium (Al) ...	56
IV.2.1. Propriétés structurales	57
IV.2.2. Analyse AFM.....	61
IV.2.3. Propriétés optiques.....	67
IV.2.4. Propriétés diélectriques	72
Conclusion générale	73
Références	76
Liste des publications.....	84

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
I.1	Figure de mérite de quelques TCOs.	5
I.2	Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	9
II.1	Différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.	29
III.1	Conditions expérimentales du dépôt des couches minces de dioxyde d'étain SnO ₂ .	33
III.2	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de SnO ₂ par voie Sol-Gel.	33
IV.1	Les valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO ₂ en fonction de la température de recuit.	51
IV.2	Valeurs du gap optique et du désordre obtenues pour les échantillons des couches minces d'oxyde d'étain en fonction du nombre de couches (1-5 couches).	55
IV.3	Valeurs de la taille des grains des échantillons SnO ₂ :Cd et SnO ₂ :Al.	61
IV.4	Valeurs de la rugosité RMS de différents échantillons.	64

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	Nombre de publications en relation avec les TCO "Transparent Conducting Oxide" pour différentes périodes.	3
I.2	Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.	4
I.3	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur: (A) de type n, (B) de type p.	6
I.4	Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	8
I.5	Structures cristallines des trois polymorphes de SnO ₂ à des pressions inférieures à 50 GPa.	8
I.6	Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂ .	10
I.7	Présentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain.	11
I.8	Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor.	12
I.9	Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.	15
II.1	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	17
II.2	Les trois modes de croissance d'une couche mince.	19
II.3	Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.	19
II.4	Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.	22
II.5	Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, tg correspond à la transition Sol-Gel.	24
II.6	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.	25
II.7	Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.	26
II.8	Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.	27
II.9	Représentation schématique de la méthode de dépôt par Dip-Coating.	27
II.10	Etat d'équilibre schématique du procédé de dip-coating.	28
III.1	Principe du dépôt de couches minces par dip-coating.	31

III.2	Dispositif expérimental de tirage des couches fabriquées au Laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI), Université des frères Mentouri constantine 1.	32
III.3	Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.	34
III.4	Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.	35
III.5	Principe de la loi de Bragg.	36
III.6	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	38
III.7	Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion.	39
III.8	Un schéma de l'appareillage de la spectroscopie Raman.	39
III.9	Dispositif expérimental de mesure spectroscopique Raman.	40
III.10	Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).	40
III.11	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	42
III.12	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO ₂ .	43
III.13	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO ₂ .	44
III.14	Lumière réfléchie de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .	45
IV.1	Spectres Raman des films minces constitués de 05 couches SnO ₂ sur du verre recuits à différentes températures.	48
IV.2	Evolution du pic situé à 638.04 cm ⁻¹ de la phase rutile de SnO ₂ avec la température de recuit.	48
IV.3	Spectres de transmission optique de films constitués de 05 couches SnO ₂ sur du verre en fonction de la température de recuit.	50
IV.4	Evolution du gap optique des films minces constitués de 05 couches SnO ₂ sur du verre avec la température de recuit.	51
IV.5	Variation du gap optique et du désordre des films minces constitués de 05 couches SnO ₂ sur du verre en fonction de la température de recuit.	52
IV.6	Spectres Raman des films de SnO ₂ recuits à 500°C en fonction du nombre de couches.	53

IV.7	Spectres de transmission optique des films minces d'oxyde d'étain recuits à 500°C en fonction du nombre de couches.	54
IV.8	Variation du gap optique en fonction du nombre de couches minces de SnO ₂ après recuit à 500°C.	55
IV.9	Evolutions du gap optique et du désordre en fonction du nombre de couches minces de SnO ₂ après recuit à 500°C.	56
IV.10	Spectres de diffraction des rayons X des films constitués de 03 couches SnO ₂ dopés Cd et déposés sur des substrats de verre (A) et de Si (100) (B), après recuit à 500°C.	58
IV.11	Spectres de diffraction des rayons X des films constitués de 03 couches SnO ₂ dopés Al et déposés sur des substrats de verre (A) et de Si (100) (B), après recuit à 500°C.	59
IV.12	Images AFM des films minces constitués de [03 couches SnO ₂] déposés sur des lames de verre et recuits à 500°C, (a) SnO ₂ non dopé, (b) dopé 6 % at. Cd et (c) dopé 10 % at. Cd.	62
IV.13	<i>Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO₂ déposés sur des substrats de Si(100) et recuits à 500°C, (a) SnO₂ non dopé, (b) dopé 6% at. Cd et (c) dopé 10 % at. Cd.</i>	63
IV.14	Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO ₂ déposés sur des lames de verre et recuits à 500°C, (a) SnO ₂ non dopé, (b) dopé 4% at. Al et (c) dopé 6% at. Al.	64
IV.15	Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO ₂ déposés sur des substrats de Si(100) et recuits à 500°C, (a) SnO ₂ non dopé, (b) dopé 4% at. Al et (c) 6 % at. Al.	65
IV.16	Evolution de la rugosité des couches minces de SnO ₂ en fonction de la concentration en cadmium.	66
IV.17	Evolution de la rugosité des couches minces de SnO ₂ en fonction de la concentration en aluminium.	67
IV.18	Spectres de transmission optique des films minces constitués de 03couches SnO ₂ non dopées et dopées 06 et 10 % at. Cd.	68
IV.19	Spectres de transmission optique des films minces constitués de 03 couches SnO ₂ non dopées et dopées 04 et 06 % at. Al.	68

IV.20	Evolution de l'indice de réfraction n de $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE	69
IV.21	Evolution de l'indice de réfraction n de $\text{SnO}_2:\text{Al}$ en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE.	69
IV.22	Variation de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage.	70
IV.23	Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage.	71
IV.24	Evolutions des constantes diélectriques réelle des films minces $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ et $\text{SnO}_2:\text{Al}$ en fonction de l'énergie.	72

Introduction générale



Introduction générale

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine du développement des couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCOs), motivés grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières. Le dioxyde d'étain (SnO_2) est l'un de ces oxydes conducteurs transparents (TCOs) les plus utilisés dans la technologie. En effet, il connaît durant ces dernières décennies un intérêt scientifique et industriel de plus en plus grandissant sous forme de couches minces en raison de ses remarquables propriétés physiques, plus particulièrement son caractère semi-conducteur de type n et sa bonne transparence optique dans le domaine du visible. Ces propriétés font aussi de ce matériau un candidat idéal pour plusieurs applications pratiques telles que les capteurs de gaz, les cellules photovoltaïques, la photocatalyse et autres.

Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain dépendent du procédé utilisé pour le dépôt et les conditions d'élaboration. Pour réaliser des couches minces SnO_2 d'une haute qualité, caractérisées par une transparence optique élevée et une conduction électrique forte, et avec un coût de fabrication réduit, une attention particulière est portée surtout sur les conditions de fabrication, les traitements thermiques, les effets de la nature des substrats et le dopage atomique.

Plusieurs méthodes connues sont couramment utilisées pour préparer des couches minces de SnO_2 . Il s'agit de méthodes de déposition par voie physique (évaporation thermique, pulvérisation cathodique) et par voie chimique (Sol-Gel, spray pyrolyse). Parmi les méthodes d'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain, notre choix s'est porté dans le cadre de ce travail de thèse sur le procédé Sol-Gel. Les nombreux avantages offerts par ce procédé (disponibilité du dispositif de déposition au niveau du Laboratoire LCMI, simplicité, moindre coût, bonne homogénéité des films fabriqués) justifient largement le choix de cette méthode.

Dans ce contexte, la thèse porte essentiellement sur d'une part l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain SnO_2 à l'aide de la méthode Sol Gel et, d'autre part, l'étude de l'influence de la température de recuit, du nombre de couches et du dopage atomique avec le cadmium (Cd) et l'aluminium (Al), comme paramètres physiques, sur les propriétés microstructurales, structurales et optiques des couches SnO_2 . Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la

microscopie à force atomique pour les caractérisations structurale et morphologique, l'ellipsométrie spectroscopique, la spectrophotométrie UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques.

En plus de l'introduction, de la conclusion et des références bibliographiques, le contenu du manuscrit est présenté sous forme de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les TCOs d'une manière générale, et sur les couches minces SnO₂ en particulier (structure cristalline, principales propriétés physico-chimiques et diverses applications technologiques).

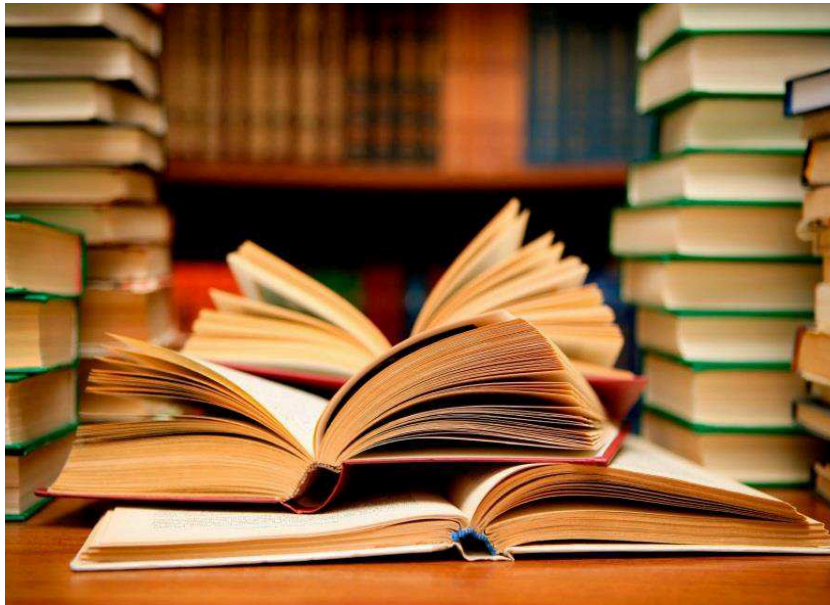
Dans le deuxième chapitre, une attention particulière est dédiée au procédé de déposition sol-gel utilisé pour l'élaboration des couches minces SnO₂.

Le procédé utilisé pour le dépôt des couches minces de SnO₂ et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches soumises à l'étude sont présentés et décrits dans le troisième chapitre..

Les principaux résultats obtenus expérimentalement relatifs aux propriétés structurales et optiques des couches minces de SnO₂ sont regroupés dans le quatrième et dernier chapitre. Leurs analyse et interprétation y sont données en fonction de l'influence des traitements thermiques, du nombre de couches et du dopage atomique Cd et Al.

CHAPITRE I

Contexte bibliographique



Le but de ce chapitre est de présenter d'abord une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs) et ensuite les propriétés et les applications du dioxyde d'étain SnO_2 en couches minces.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Historiquement [1], les premières mentions de matériaux à la fois transparents et conducteurs datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker. Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb PbO , l'oxyde cuivreux Cu_2O et l'oxyde de cadmium CdO . L'oxyde de cadmium avait les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Si quelques sources éparses mentionnent de tels matériaux depuis lors, il a fallu attendre les années 90 pour que véritablement un essor soit constaté, comme le montre la figure I.1. Le nombre de publications croît exponentiellement depuis les années 80. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010. Au rythme actuel, nous pouvons par extrapolation s'attendre à ce que leur nombre serait environ le double pour la décennie 2011-2020 par rapport à la décennie 2001-2010, ce qui atteste de l'intérêt grandissant pour ce type de matériaux [2].

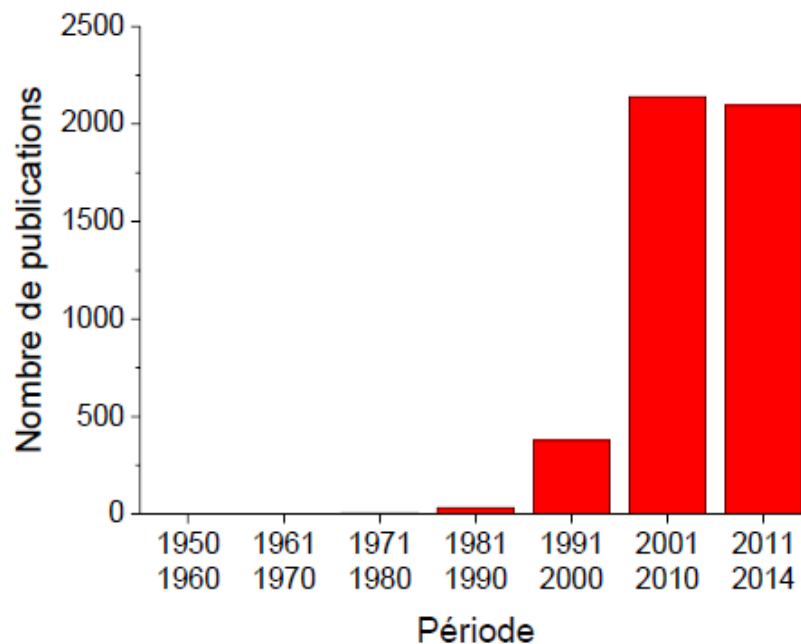


Figure I.1: Nombre de publications en relation avec les TCO "Transparent Conducting Oxide" pour différentes périodes [2].

Actuellement, les recherches sur les TCOs se sont concentrées sur l'étude, la synthèse et l'amélioration des propriétés physiques de tels oxydes: notamment le dioxyde d'étain (SnO_2) [3], l'oxyde de zinc (ZnO) [4], le dioxyde de titane (TiO_2) [5], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O [6]. En plus, pour arriver à d'excellents résultats de TCOs, le dopage et le traitement thermique constituent les solutions les plus sollicitées [7-9].

I.1.1. Définition des TCOs

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur (figure I.2). Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons, Le semi-conducteur a, quant à lui, une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_{OPT} . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide [10].

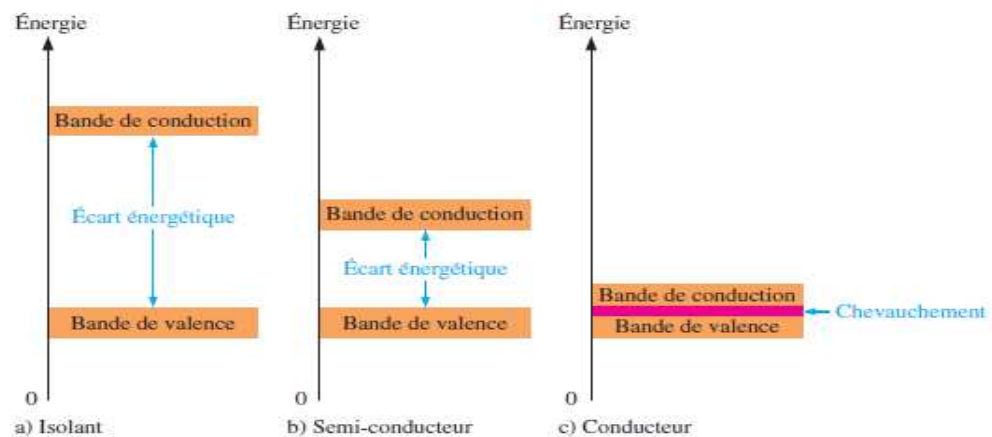


Figure I.2: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [11].

Un matériau, avec une transparence optique dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs, tels que les métaux, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible [12].

I.1.2. Critères du choix des TCOs

Les TCOs les plus convenables pour une application sont ceux qui montrent une bonne conductivité avec une bonne transparence, et ceux aussi qui montrent un bon facteur de qualité. Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite F_m) d'un TCO - qui est suggéré par G. Haacke en 1976 -, est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCOs. Il est défini comme étant le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible, il est donné par l'équation (I.1) [13]:

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{r \cdot \ln(R + T)} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où : σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] est la conductivité électrique, α [cm^{-1}] est le coefficient d'absorption, r [Ω/\square] est la résistance carré, T [%] est la transmission totale dans le visible, et R [%] est la réflectivité totale dans le visible.

Les valeurs de cette figure de mérite sont reportées dans le tableau I.1 pour quelques TCOs. Ceux-ci ont été élaborés par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur sous pression atmosphérique excepté pour le Cd_2SnO_4 obtenu par pulvérisation cathodique magnétron, et pour l'oxyde d'indium qui est un produit commercial. Il apparaît que le choix du matériau, mais aussi celui du dopant, est crucial afin d'atteindre le meilleur compromis entre la transparence et la conductivité [14].

Tableau I.1: Figure de mérite de quelques TCOs .

TCOs	ZnO:F	Cd_2SnO_4	ZnO:Al	In_2O_3 :Sn	SnO_2 :F	ZnO:Ga	ZnO:B	SnO_2 :Sb	ZnO:In
Q (Ω^{-1})	7	7	5	4	3	3	2	0.4	0.2

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a aussi d'autres paramètres qui jouent un rôle important dans le choix des TCOs, tels que les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, la préparation peu coûteuse et la toxicité.

I.1.3. Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

I.1.3.A. Les TCOs intrinsèques

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. la conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement à la non stœchiométrie de ces matériaux sous forme de couches minces dans lesquelles apparaissent des lacunes d'oxygène lors de leur synthèse. Ces lacunes augmentent la conduction du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCOs non dopés [15].

I.1.3.B. Dopage des TCOs

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence comme le montre la figure I.3.

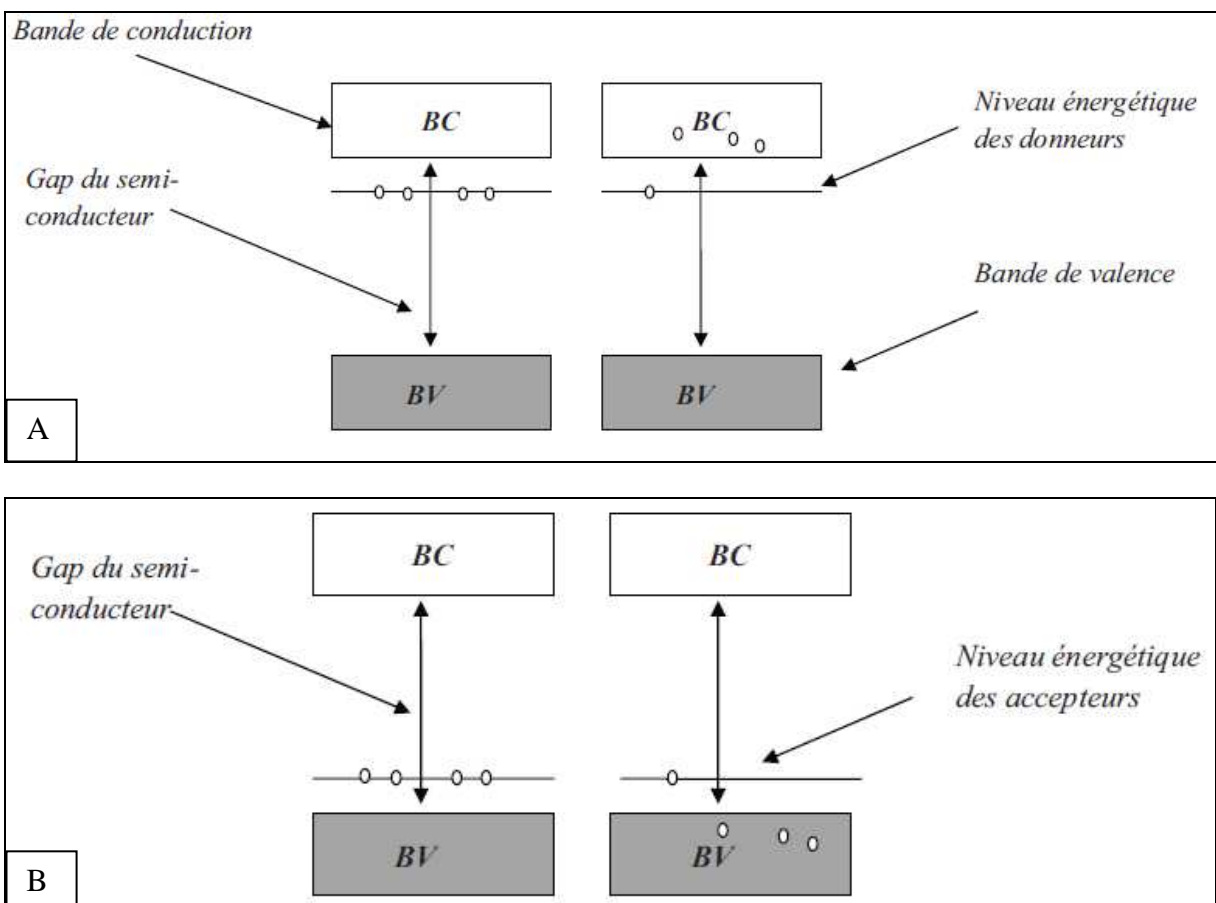


Figure I.3: Diagramme énergétique d'un semi-conducteur: (A) de type n, (B) de type p

Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie

nécessaire pour que les électrons migrent dans la bande de conduction est plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction [16]. Par contre, lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. Le dopage de type p est actuellement un challenge important et une des clefs du développement des composants optoélectroniques. Ce type de dopage n'a été effectué que par les méthodes de dépôt physiques [16].

Selon la littérature, les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont été dopés avec plusieurs éléments tels que: l'aluminium (Al) [17], le cuivre (Cu) [18], le niobium (Nb) [19], le nickel (Ni) [20], l'antimoine (Sb) [21], l'indium (In) [22], le lithium (Li) [23], le fluor (F) [24], le fer (Fe) [25] et le cobalt (Co) [26].

I.2. Le dioxyde d'étain (SnO₂) : Propriétés et Applications

L'oxyde d'étain ou «oxyde stannique» se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [27].

I.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain (SnO₂), la cassitérite, est le principal minerai d'étain (figure I.4). Il cristallise dans une structure de type rutile. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,4737$ nm et $c = 0,3186$ 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). Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'étude des propriétés de ce composé a suscité récemment un intérêt croissant. L'oxyde d'étain IV, les stannates IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solides qui possèdent des propriétés physiques intéressantes. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau [28].

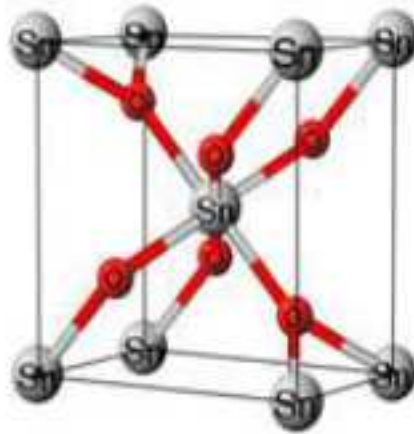


Figure I.4: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [28].

Différentes observations expérimentales montrent que SnO_2 subit des changements de phases à des pressions élevées [29]. Une transition de type rutile au type CaCl_2 s'effectue à 11,8 GPa. Une deuxième transition vers une structure de type $\alpha\text{-PbO}_2$ commence à apparaître à partir de 12 GPa. Les deux phases $\alpha\text{-PbO}_2$ et CaCl_2 se transforment en phase cubique de type fluorine à une pression supérieure à 21 GPa et à température ambiante. Lors de la diminution de la pression, une transformation inverse est observée et l'échantillon récupéré dans les conditions ambiantes se compose d'un mélange de deux phases, rutile et $\alpha\text{-PbO}_2$. Pour des pressions inférieures à 50 GPa, l'ordre de transition de phases en fonction de la pression appliquée est donc le suivant :

rutile ($P42/mnm$) \rightarrow type $\text{CaCl}_2(Pnmm)$ \rightarrow type $\alpha\text{-PbO}_2(Pbcn)$ \rightarrow phase cubique de type Pa

La structure cristalline des phases obtenues après la transformation de la phase rutile est représentée dans la figure I.5.

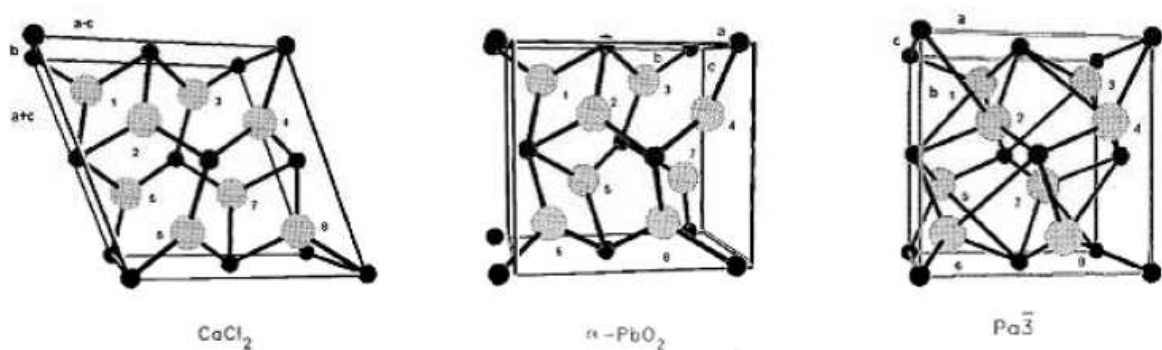


Figure I.5 : Structures cristallines des trois polymorphes de SnO_2 à des pressions inférieures à 50 GPa [30].

Notons finalement que pour des pressions supérieures à 50 GPa et allant jusqu'à 117 GPa, il apparaît deux autres phases de type zircon orthorhombique I (Pbca) et du type cotunnite (Pnam) [29].

I.2.2. Différentes phases de SnO₂

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO₂ et Sn à une température de recuit de 450°C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO₂. La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes et se transforme en SnO₂ après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure [31].

I.2.3. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I.2, nous avons regroupé les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [32]:

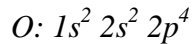
Tableau I.2: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.

Masse moléculaire	150,70 g.mol ⁻¹
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Résistivité à l'état pur	3.10 ⁸ Ω.cm
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm ⁻³

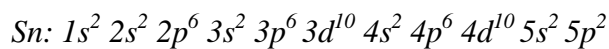
I.2.4. Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 – 4,2 eV [33-34]. La structure de bandes est caractérisée par :

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



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



Sur le diagramme correspondant au SnO_2 (Figure I.6), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain [35].

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 Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons [36].

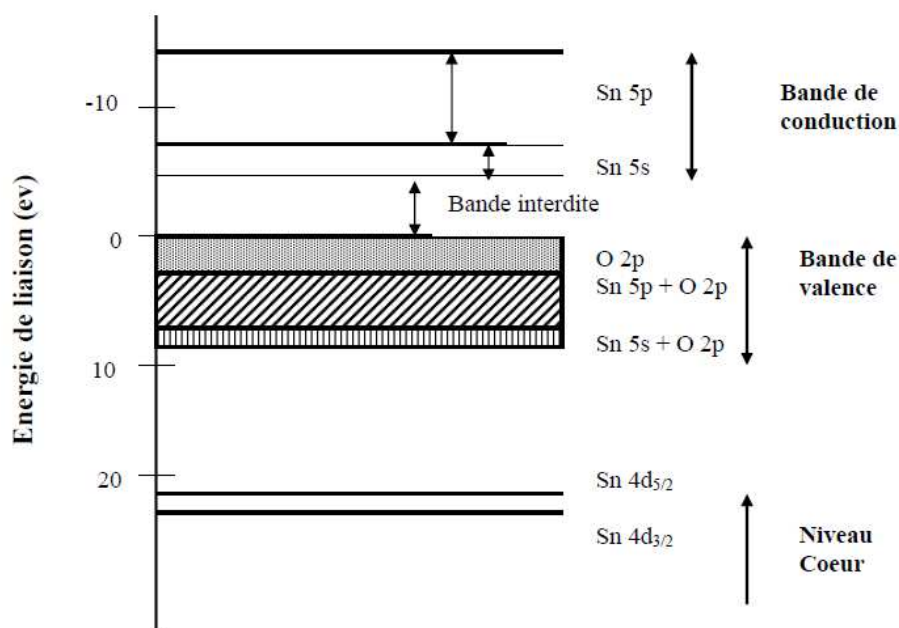


Figure I.6: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2 [35].

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusakiet *al.* ont mis en évidence l'existence dans SnO₂ 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. [36].

I.2.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique [16].

Comme nous l'avons mentionné auparavant, le dioxyde d'étain est un oxyde transparent et conducteur. Il est considéré comme un semi-conducteur de type n ayant un large gap direct dont la valeur varie entre 3.6 et 4.2 eV. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.7) (\vec{k} 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 [37].

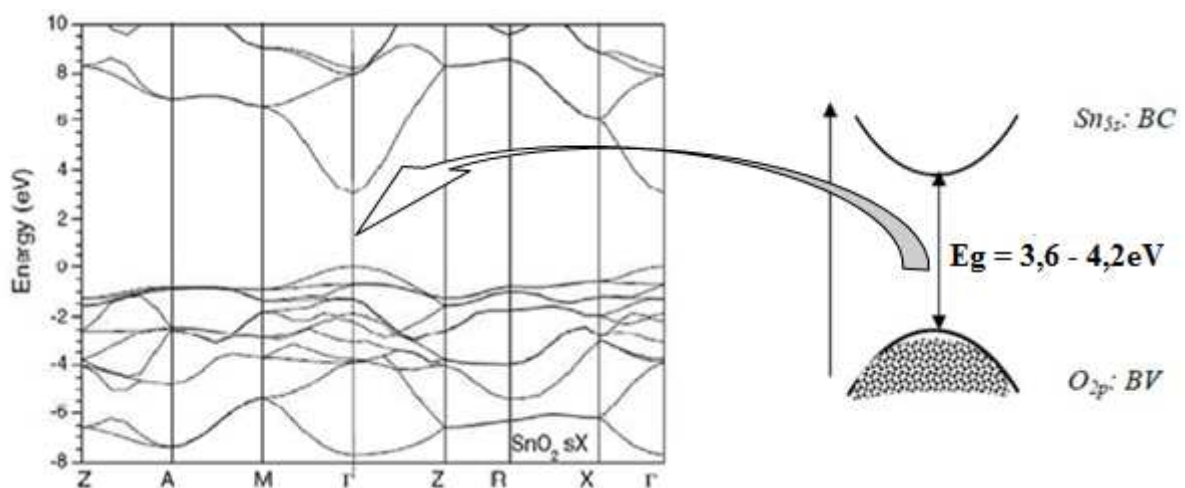


Figure I.7: Représentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain [37].

Du fait de sa grande énergie de gap, SnO₂ possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 85%, comme le

montre la figure I.8. Cette dernière illustre la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde dans des couches minces de dioxyde d'étain dopé fluor [38]. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

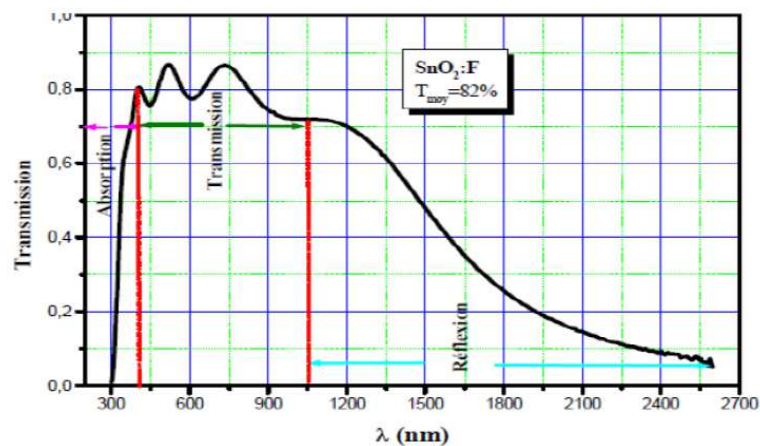


Figure I.8: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [38].

I.2.6. Intérêt des couches minces d'oxyde d'étain

Les propriétés de dioxyde d'étain évoquées précédemment permettent d'envisager l'emploi de ce matériau dans de nombreuses applications. Dans ce qui suit, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

I.2.6.A. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence, mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge, soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [39]. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm d'épaisseur) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il est préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques relativement moindres [40].

I.2.6.B. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme une anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique

(Na_2SO_4 -0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en très faible quantité et sont plus rapidement détruits [39].

1.2.6.C. Piles au lithium

Au milieu des années 1990 une attention toute particulière a été accordée par les chercheurs à l'utilisation d'alliage binaire avec le lithium comme matériau alternatif d'électrode négative. Un grand intérêt a été réservé à SnO_2 au vu de ses capacités importantes, puisqu'il a été qualifié depuis 1997 comme le remplaçant potentiel du graphite à cause de sa haute capacité spécifique et son faible coût. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et de diminuer l'encombrement qui lui est lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain sous forme de composé mixte Li_2SnO_3 / LiMn_2O_4 , ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [41].

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge. Le groupe du chimiste James Tour a révélé une anode aux propriétés remarquables, présentant les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions de lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode fabriquée à partir de dioxyde d'étain seul. D'autres travaux ont été menés par Lupo et al. en utilisant un composé formé à partir de nano-particules de SnO_2 avec des sphères de carbone commandées (SnO_2/MCS) utilisé comme anodes, et les résultats expérimentaux obtenus montrent une capacité spécifique de l'ordre de 500 mAh g^{-1} . Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Ayorinde Hassan et al. aboutissant à une capacité spécifique de 604 mAh g^{-1} , ce qui a validé expérimentalement l'approche de l'utilisation du SnO_2 comme anode. Peichao Lian et al. ont procédé à la synthèse du composé $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ dont les performances électrochimiques montrent une importante capacité spécifique de 1304 mAhg^{-1} . Ils ont conclu que le composé $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ peut être utilisé comme anode pour les batteries d'ion de lithium [41].

1.2.6.D. Capteurs chimiques

L'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de

conduction [40]. Ce processus se fait en trois étapes [42]. Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O^- (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche. Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique au prorata du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface. Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

1.2.6.E. Applications photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_{opt}), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente, par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente. Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (figure I.9) [42].

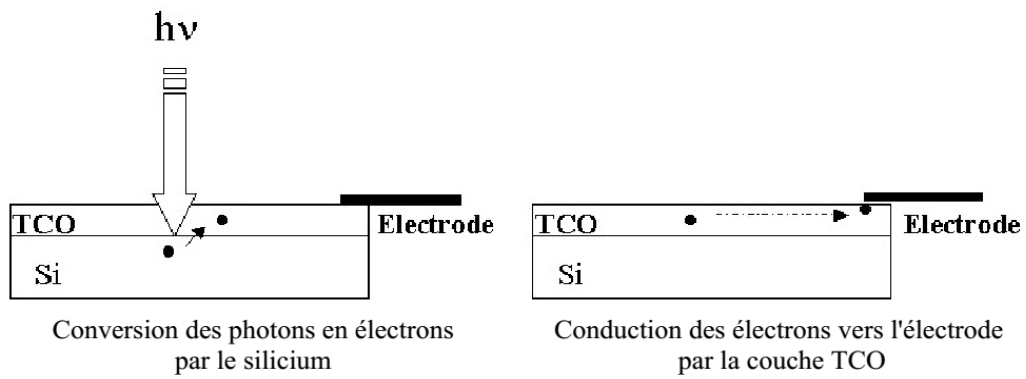


Figure I.9: Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes [43]:

- ✓ couche conductrice : forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO_2 dopé fluor ou antimoine.
- ✓ couche barrière de protection chimique : En effet, le silicium déposé sur du verre se heurte aux problèmes d'oxydation, alors que l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- ✓ couche antireflet/anticouleur.

1.2.6.F. Application photo-catalytique

La photo-catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les catalyseurs 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. Ces oxydes sont également actifs dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C . Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non dopé possède des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x . Teraoka et al. ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même, un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO_2 est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence de molécules O_2 à 180°C [27].

I.2.7. Le dopage du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain SnO_2 peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage améliore ses propriétés structurales, optiques et électriques. Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les différentes propriétés des couches minces d'oxyde d'étain obtenues par différentes méthodes [44-46]. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de la technique et des conditions de préparation.

Plusieurs travaux ont montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés structurale, optique et électrique des couches minces de dioxyde d'étain SnO_2 par dopage avec différents éléments tels que : l'aluminium (Al) [47], l'antimoine (Sb) [48], l'indium (In) [49], le lithium (Li) [50], le niobium (Nb) [51], le fluor (F) [52], le cuivre (Cu) [53], le fer (Fe) [54], le cobalt (Co) [55] et le cadmium (Cd) [56].

CHAPITRE II

Synthèse d'oxyde d'étain en couches minces



Ce chapitre est consacré à la présentation des mécanismes de formation des couches minces, des méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées, et aussi des notions sur la technique de déposition Sol-Gel utilisée dans le cadre de ce travail pour élaborer nos couches minces de dioxyde d'étain.

II. 1. Elaboration du dioxyde d'étain en couche mince

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince adhère parfaitement au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier a un grand effet sur les propriétés de la couche [57].

Le dépôt des couches minces sur différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la fabrication technologique moderne de matériaux qui peuvent être semi-conducteurs, métaux, isolants, oxydes [58]. Il existe plusieurs techniques d'élaboration de couches minces solides qui traditionnellement sont réparties en deux grandes méthodes: méthodes physiques et méthodes chimiques (figure II.1) :

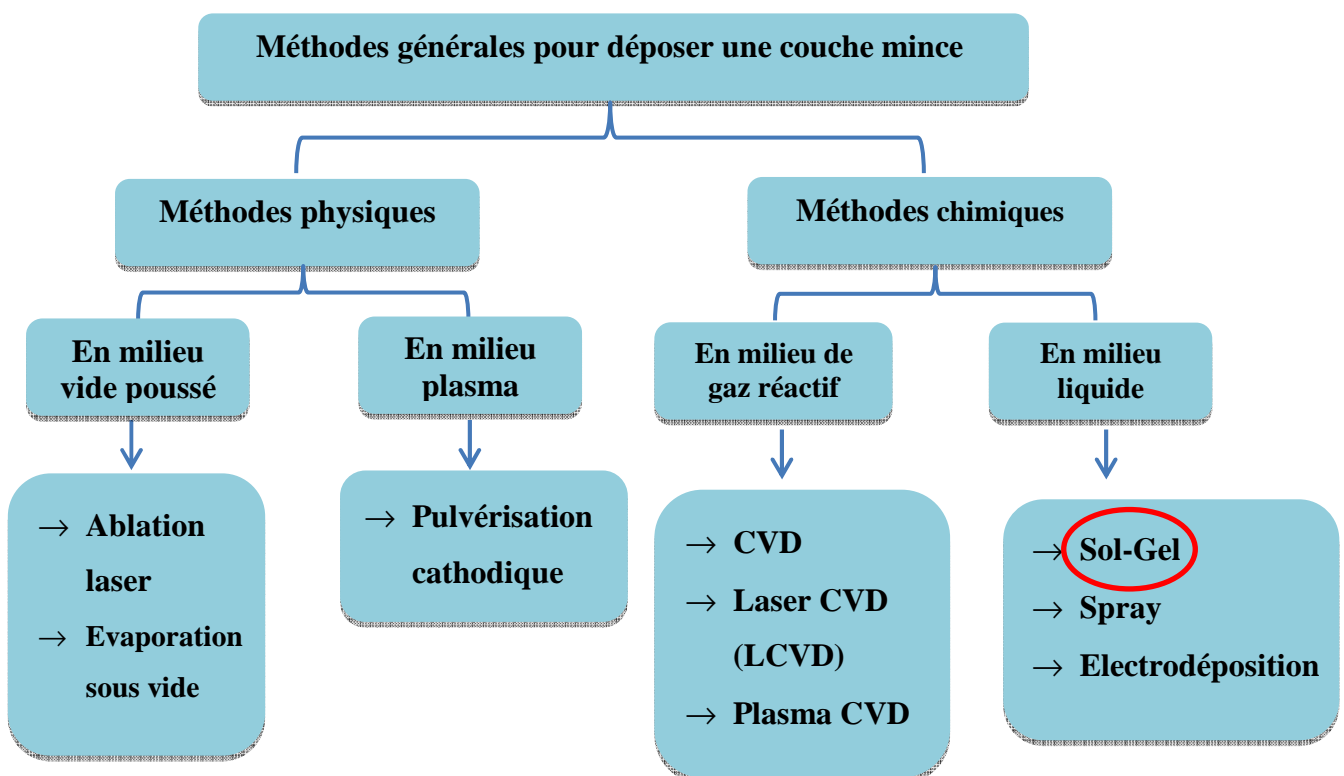


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

Les méthodes chimiques sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase liquide ou la phase vapeur, et les méthodes physiques se répartissent en deux grandes catégories : la pulvérisation cathodique et l'évaporation. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces, car chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés. Dans le cadre de ce travail de thèse, la méthode de dépôt choisie pour la croissance des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 est le procédé Sol-Gel

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases: une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance [57].

✓ Nucléation

Quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur, arrivent à la surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber. Au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres pour former des amas (clusters). Par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation [59].

✓ Croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois modes schématiquement illustrées sur la figure II.2 (a, b, c) :

- a. mode îlots (appelé Volmer-Weber)
- b. mode couche (appelé Frank-van der Merwe)
- c. mode mixte (appelé Stranski-Krastanov)

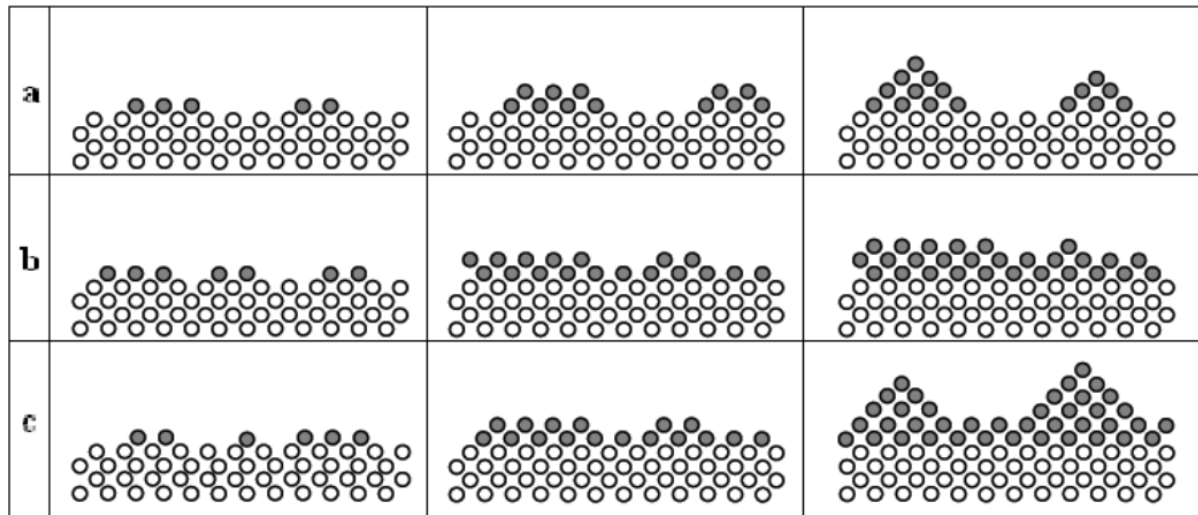


Figure II.2: Les trois modes de croissance d'une couche mince [60-61].

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence du film à la surface du substrat [62].

En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins refermant beaucoup de défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (Figure II.3). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince [63].

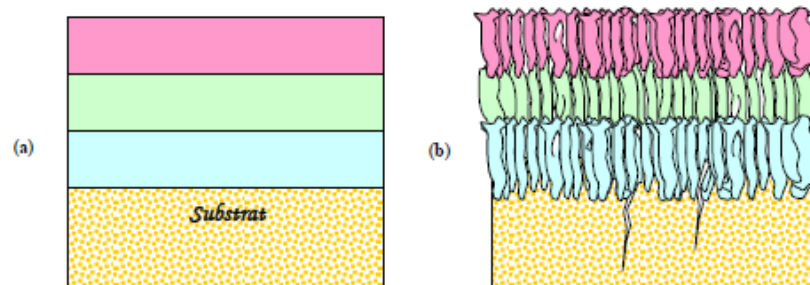


Figure II.3: Structure des couches minces : (a) idéale (théorique), (b) réelle [63].

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions expérimentales de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [62].

II.2. Procédé Sol-Gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel 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 [64].

II.2.1. Historique

Historiquement, la synthèse de gels polysilicates à partir de précurseurs alkoxydes suit de près la première préparation de tetrachlorure de silice (SiCl_4) en 1824. En 1845, J.J. Ebelmen, un chimiste français, fit réagir SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tetraéthoxysilane (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisés de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel. Ses publications décrivent l'hydrolyse du TEOS pour élaborer des silicates. Dans les années 1850, Mendeleïev propose l'explication suivante : l'hydrolyse de SiCl_4 engendre $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui subit des réactions répétées de condensation pour former des polysiloxanes de haute densité moléculaire. Le procédé « sol-gel » est alors rationalisé, mais il a fallu attendre près d'un siècle pour qu'il soit repris et utilisé par l'industrie verrière. Le premier brevet basé sur la technologie « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements anti-reflets (Essilor, Thalès), des vitrages auto-nettoyants (Philips, Saint-Gobain), des revêtements résistants à la rayure ou à la corrosion (Ford, Toyota, Honda, EADS). Ainsi, le procédé sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines comme les céramiques, les biomatériaux ou encore les hybrides organiques-inorganiques [65].

II.2.2. Principes physico-chimiques

L'appellation Sol-Gel est une contraction des termes "Solution-Gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du

matériau lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel) [66].

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général, un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier constitue le composé central de la solution [31].

II.2.3. Précurseurs

Il y a deux natures de précurseurs utilisés pour constituer la solution [67]:

- ✓ Les précurseurs inorganiques : souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel.
- ✓ Les précurseurs organométalliques : Ce sont les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie Sol-Gel, appelés alkoxydes et notés $M(OR)_x$ (M: métal, OR: Groupe alkoxyde). Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

II.2.4. Mécanismes réactionnels

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation sol-gel (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions: l'hydrolyse et la condensation des alkoxydes [62,67].

II.2.4.A. L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles $-OH$. La réaction d'hydrolyse est présentée sur la figure II.4.

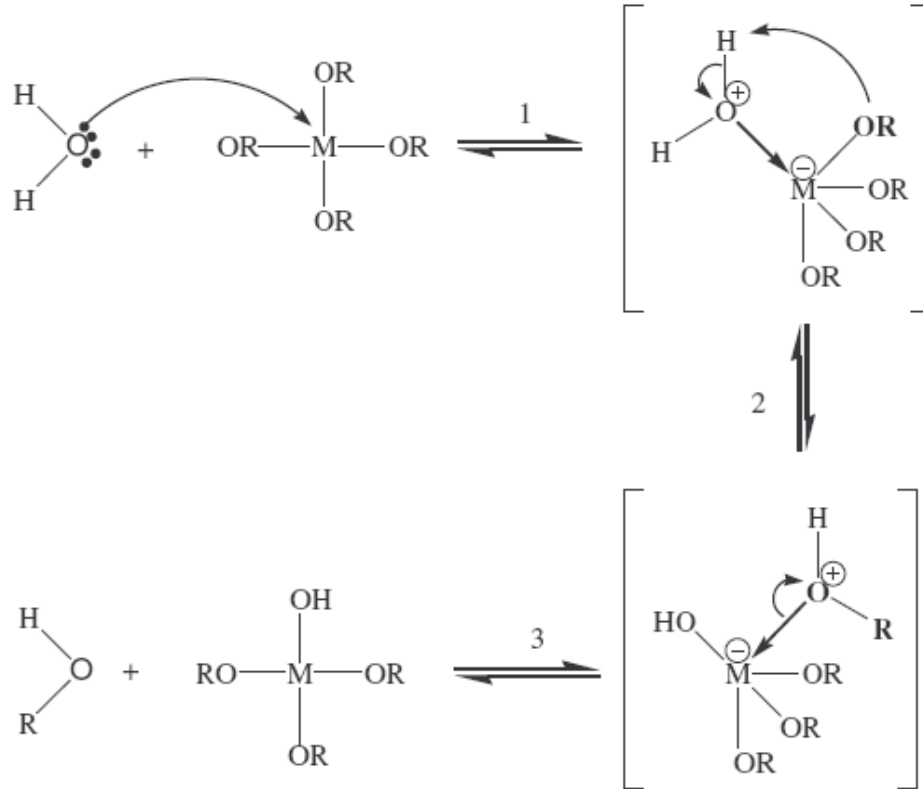


Figure II.4: Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.

Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

II.2.4.B. La condensation

La polycondensation, autrement dit la polymérisation, commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation et la formation d'un pont M-O-M. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

Tout d'abord, le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse [31,68].

✓ Alcoxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse



✓ Oxolation

La réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés :



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

✓ L'alcoolation

Cette réaction ne dépend pas de l'hydrolyse. Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques comme le montre la réaction suivante :



C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant l'ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

✓ L'olation

Contrairement à l'alcoolation, l'olation nécessite une hydrolyse préalable d'un alkoxydémétallique. Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle comme le montre la réaction suivante :

**II.2.5. Transition Sol-Gel**

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [67]. D'un point de vue macroscopique, on voit une transition mécanique du sol, c'est-à-dire de l'état liquide à l'état gel par augmentation de la viscosité, et donc une croissance des modules élastiques [69]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité de la phase gel, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.5, en fonction du temps.

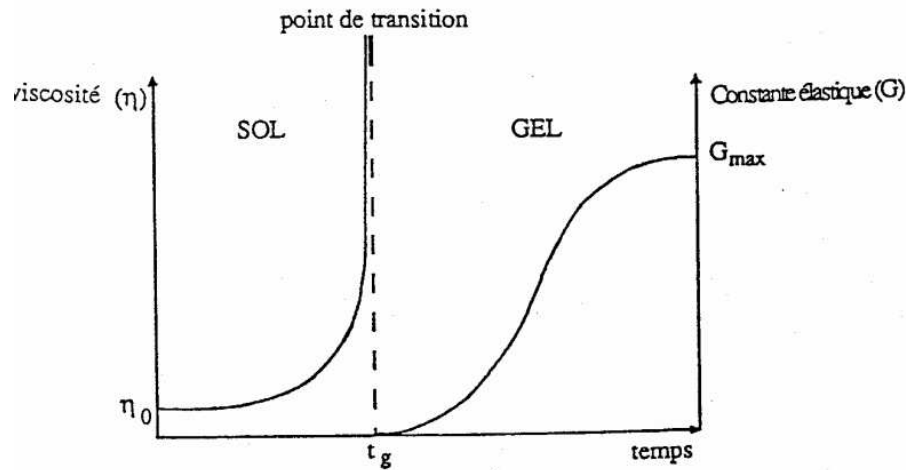


Figure II.5: Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, t_g étant le temps correspondant à la transition Sol-Gel [69].

A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale correspondant au solide (gel). L'amas solide (gel opaque) obtenu est formé à partir de la solution de base et l'imbrication des chaînes polymériques qui donnent une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées, leurs éliminations se fait par évaporation [70].

II.2.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces ainsi obtenues [71].

- ✓ **La température** : C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol [31,71].
- ✓ **Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration** : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus cette concentration est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [72].
- ✓ **Le solvant** : les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de

l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [73].

- ✓ **Le pH du sol (choix du catalyseur) :** Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters). Un exemple d'assemblages d'amas polymériques est donné par la figure II.6 [62].

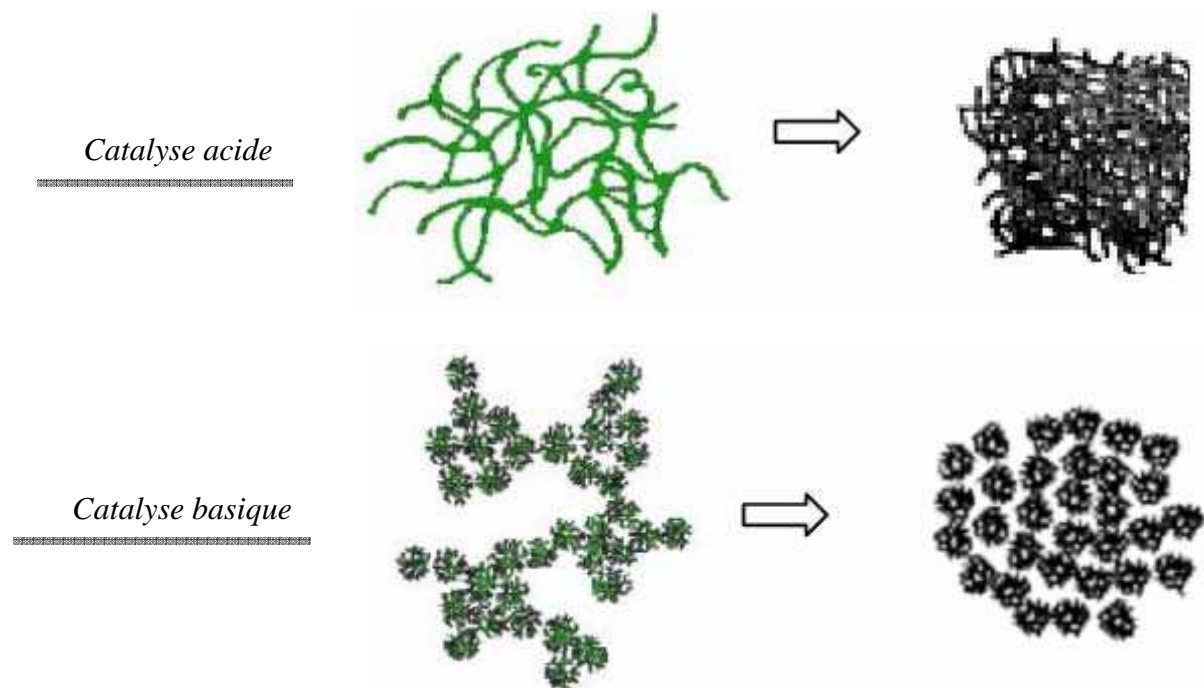


Figure. II.6: Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse : - Une catalyse acide favorisant l'hydrolyse conduit à la formation d'amas longitudinaux. - Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

II.2.7. Réalisation de films minces cristallisés

La méthode sol-gel permet de réaliser un grand nombre de matériaux sous diverses formes comme le montre la figure II.7. A partir de gels polymériques, il est possible d'obtenir des aérogels ou des xérogels en fonction de la vitesse du séchage. Dans le premier cas (aérogels), la structure du gel est conservée après un séchage supercritique. Dans le second cas (xérogels), la structure du gel s'effondre pendant l'étape du séchage, le gradient de pression développé pendant le séchage induit des contraintes capillaires importantes dans le gel. A partir d'un xérogel, il est possible de fabriquer un échantillon massif polycristallin dense par pression et traitement thermique (frittage). Des xérogels massifs d'assez grande taille peuvent aussi être réalisés par séchage lent sous une atmosphère humide [74-75]. A partir de sols, il est possible de réaliser des fibres par coulage dans une gaine et des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons polycristallins denses correspondants sont également obtenus par traitement thermique.

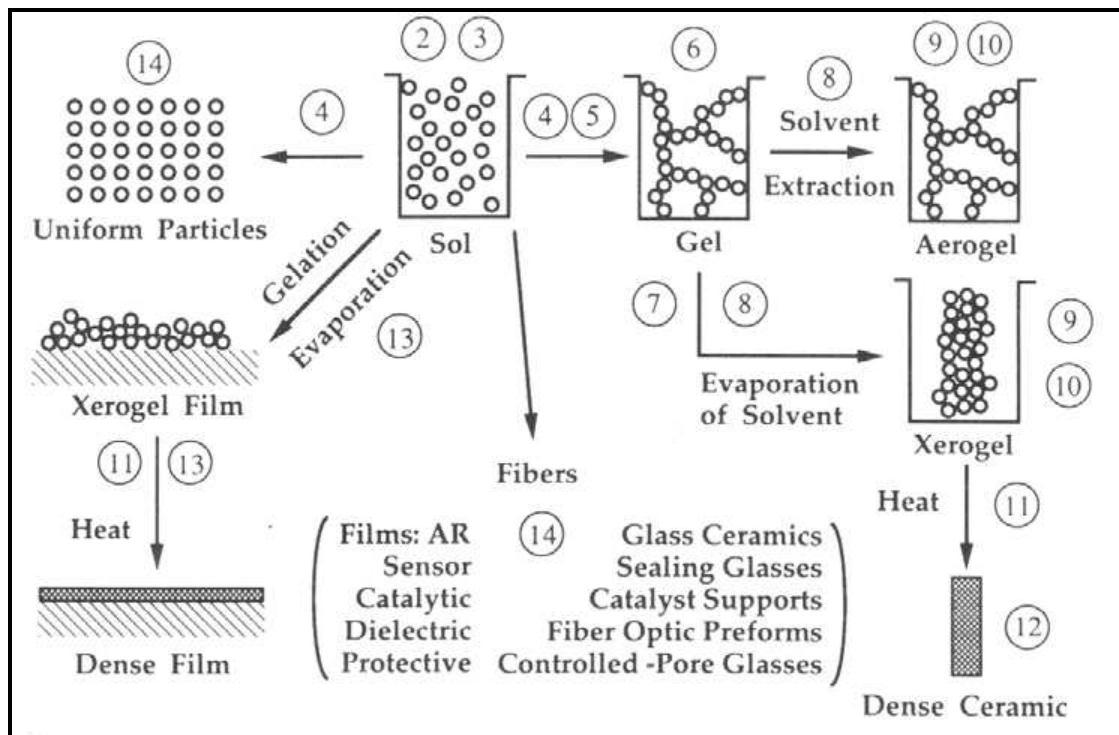


Figure II.7: Divers matériaux dérivés du procédé sol-gel [74].

Les couches minces peuvent être obtenues à partir de la méthode sol-gel soit par centrifugation (« spin-coating ») qui consiste à déposer des gouttes de sol précurseur sur un substrat tournant, soit par trempé (« dip-coating »). La méthode du trempé est celle que nous avons utilisée dans ce travail et elle sera détaillé ultérieurement.

II.2.7.A. Spin-Coating (ou centrifugation)

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases qui sont schématisées sur la figure II.8 [76]:

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

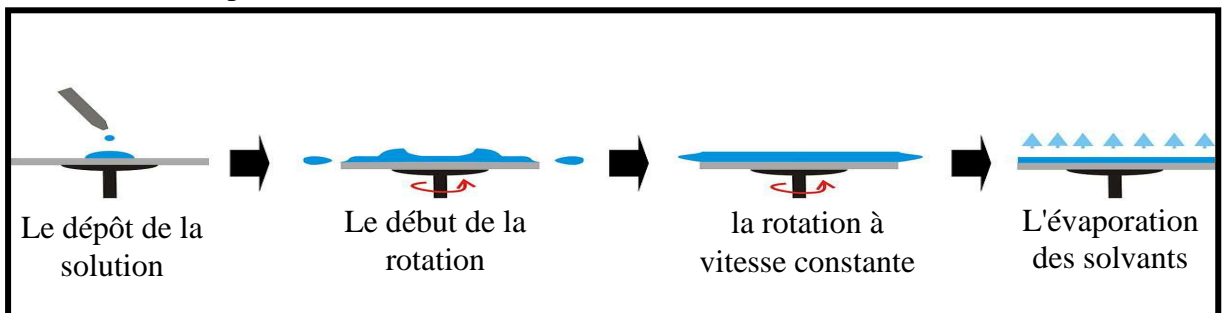


Figure II.8: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

II.2.7.B. Dip-Coating (ou trempage-tirage)

Cette méthode consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme (Figure II.9) [77].

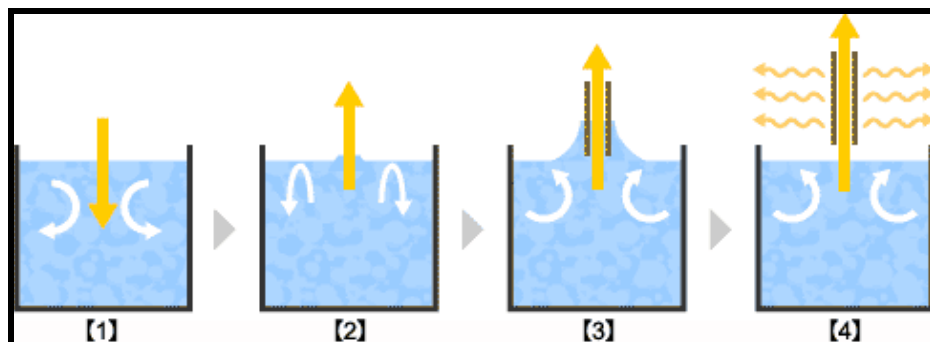


Figure II.9: Représentation schématique de la méthode de dépôt par Dip-Coating.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage). A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé peut se diviser en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, le drainage, et l'évaporation.

La figure II.10 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément.

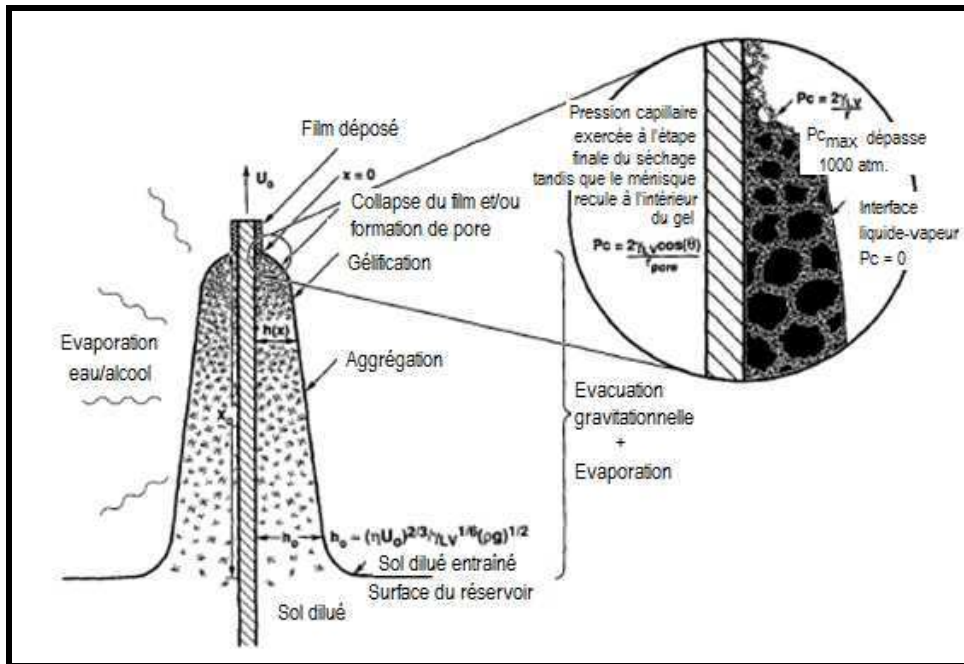


Figure II.10: Etat d'équilibre schématique du procédé de dip-coating [77-78].

L'épaisseur du film augmente avec la vitesse de tirage. Elle est fonction de la compétition de quatre forces principales :

- la force de tirage,
- la force de pesanteur,
- la résultante des forces de tension superficielle dans la concavité du ménisque,
- le gradient de tension de surface.

Cependant, quand la viscosité η du liquide et la vitesse de tirage v_0 sont suffisamment élevées pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur déposée d est celle qui correspond à l'équilibre entre la force de tirage et la force de pesanteur g :

$$d = C \sqrt{\frac{\eta \cdot v_0}{\rho \cdot g}} \dots \dots \dots (II.1)$$

ρ est la masse volumique et C est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens. En fait, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est modulé par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle γ selon la loi :

$$d = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v_0)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \dots \dots \dots (II.2)$$

II.2.8. Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel

Les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.

Avantages [79-81]	Inconvénients [35,82]
La synthèse se fait à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres. Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible,	La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres,
Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.	Coût des précurseurs alcoxydes élevé,
Dépôt de couches minces sur les deux faces du substrat en une seule opération,	Manipulation d'une quantité importante de solvants,
Facilité d'obtention de dépôts multicouches.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

CHAPITRE III

Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation



Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes du procédé d'élaboration des échantillons ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation.

III.1. Procédures d'élaboration des couches minces de SnO₂

III.1.1. Choix du substrat de dépôt

La nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physiques de la couche mince déposée par rapport à celles du même matériau massif. Les propriétés physiques d'une couche mince varient selon que cette dernière est déposée sur un substrat isolant amorphe (structure atomique désordonnée, comme le verre) ou un substrat monocristallin (structure atomique ordonnée, comme un monocristal de silicium). Une couche mince est anisotrope par construction (ses propriétés varient suivant la direction considérée).

Les couches faisant l'objet de cette étude sont SnO₂, SnO₂:Al, SnO₂:Cd et elles sont déposées sur deux types de substrats différents, en l'occurrence des substrats en verre et des substrats de silicium monocristallin Si(100).

✓ Substrats en verre

Pour effectuer une bonne caractérisation optique des films, on utilise des substrats sous forme de lames de verre de surface environ 2cm x 5cm, après le dépôt des couches les échantillons sont découpés à l'aide d'une pointe diamant. Ce sont les substrats que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires et pour la transmittance optique. Ils sont de faible coût et caractérisés par un indice de réfraction égal à 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

✓ Substrats de silicium monocristallin

Ces substrats monocristallins Si (100) sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Ce sont des plaquettes commercialisées qui présentent un excellent état de surface. Dans notre étude, nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie spectroscopique.

III.1.2. Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante destinée à

éviter la contamination de la surface et le décollement des couches déposées. Un nettoyage adéquat élimine toute trace de graisse et la poussière. Aussi, l'état de la surface du substrat ne doit comporter ni rayure, ni défaut de planéité [67].

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Rinçage à l'eau distillée,
- ✓ Lavage à température ambiante sous ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes puis dans un bain de méthanol pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite nettoyage dans un bain d'eau distillée sous ultrason,
- ✓ Séchage avec un papier optique.

Les substrats réactifs à l'air, cas du silicium, sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique dilué afin d'éliminer la couche d'oxyde native. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

III.1.3. Dépôt des couches minces par dip-coating

La technique que nous avons utilisée pour élaborer nos couches minces est la technique de dip-coating (trempage-tirage) dont le principe est schématisé sur la figure III.1. Cette technique est décrite en détail dans le chapitre précédent.

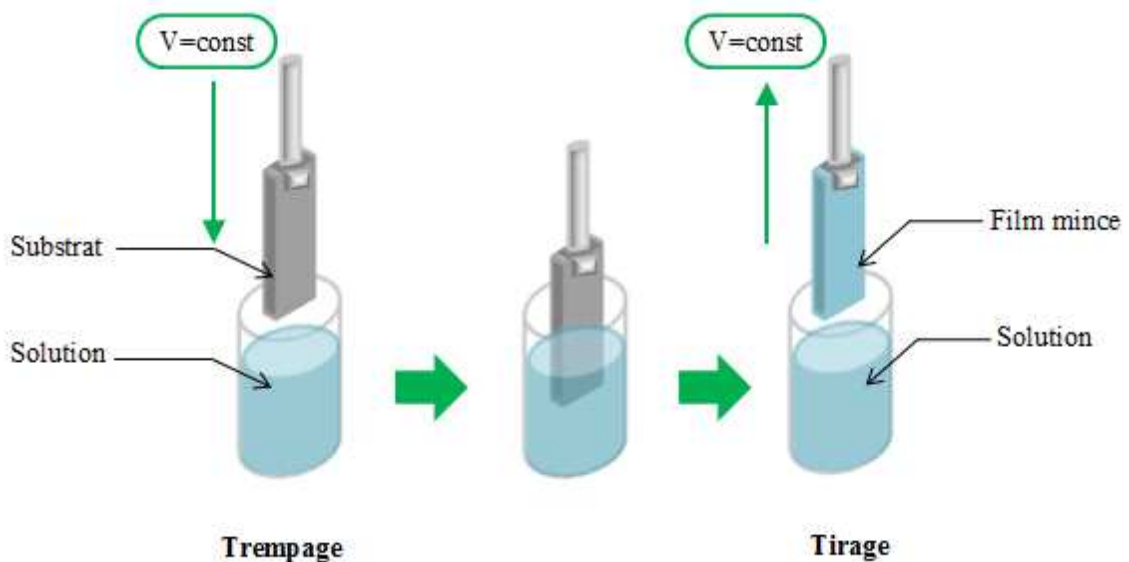


Figure III.1: Principe du dépôt de couches minces par dip-coating.

L'élaboration des couches minces SnO_2 par la voie Sol-gel est réalisée au niveau du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1. Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la figure III. 2.

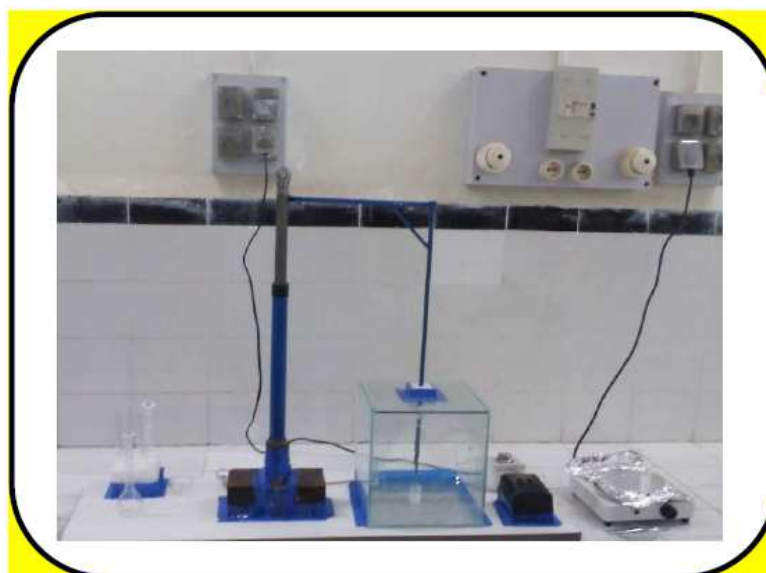


Figure III.2: Dispositif expérimental de tirage des couches fabriquées au Laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI), Université des frères Mentouri constantine 1.

Le substrat est disposé soigneusement au-dessus de la solution contenue dans un récipient (adhésion minimale de la solution au récipient). On fait descendre alors le substrat fixé à une pince, à une vitesse constante. Lorsque le substrat est immergé dans la solution, on laisse pendant quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à une vitesse constante.

La stabilité de la surface est très importante pour éviter la formation de stries sur le substrat. Les stries sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces étapes est effectué sous une boîte en plexiglas pour éviter la contamination des couches par les poussières extérieures.

Une procédure monocouche (un trempage-tirage) et multicouche (plusieurs trempages-tirages) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (de 01 couche à 05 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché à 100°C pendant 10 min. A la fin du dépôt, l'échantillon est traité thermiquement.

III.1.4. Préparation des solutions

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux, tels que la température de recuit, le nombre de couches et le dopage atomique avec le Cadmium (Cd) et l'Aluminium (Al), sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxydes d'étain SnO₂ élaborées par voie Sol Gel Dip-Coating (SGDC). Pour cela, nous avons préparé

des séries d'échantillons des films minces de SnO₂ non dopés et dopés. Les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de SnO₂ pour toutes les séries sont résumées ci-dessous (tableau II.1).

Tableau II.1: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂.

Séries	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
Nombre de couches	5	1-5	3	3
Vitesse de descente (µm/min)	1200	1200	1200	1200
Temps d'émersion (min)	01	01	01	01
Vitesse de tirage (µm/min)	1200	1200	1200	1200
Dopage en Al (% at.)	////////	////////	04 et 06	////////
Dopage en Cd (% at.)	////////	////////	////////	06 et 10
Température de séchage (°C)	100	100	100	100
Temps de séchage (min)	10	10	10	10
Température de recuit (°C)	300–500	500	500	500
Temps de recuit (heures)	02	02	02	02

Pour élaborer les couches minces de SnO₂, nous avons utilisé les réactifs mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de SnO₂ par voie Sol-Gel

Produit	Formule	Pureté (%)
Dichlorure d'étain hydraté	$SnCl_2 \cdot 5H_2O$	99.99
Ethanol	C_2H_5OH	99
Acide acétique	CH_3COOH	99
Nitrate d'aluminium nonahydrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99.99
Dichlorure de cadmium hydraté	$CdCl_2 \cdot 5H_2O$	99.99

La solution apte à subir une transformation Sol-Gel à SnO_2 a été préparée selon le protocole schématisé ci-dessous (figure III.3) :

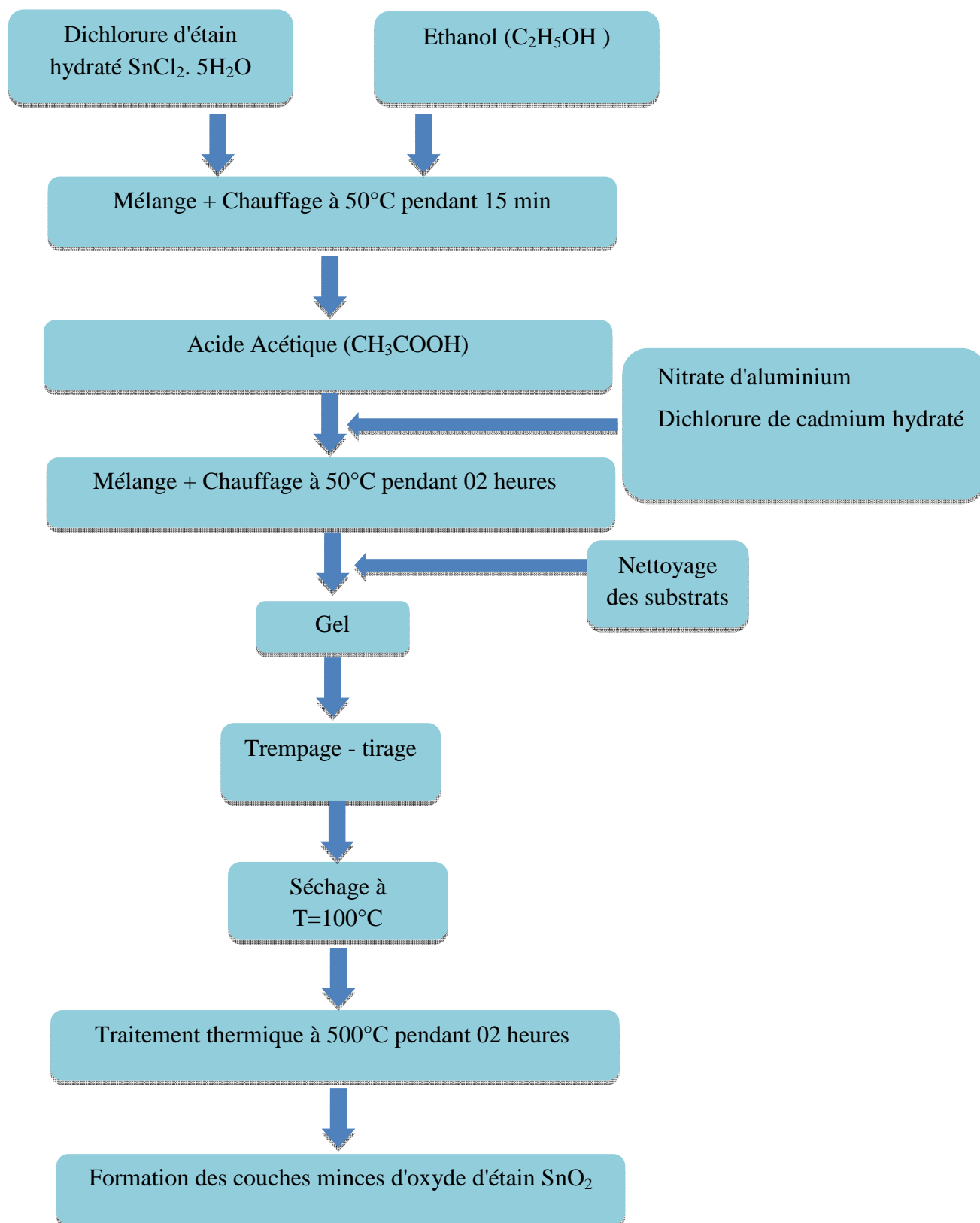


Figure III.3: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.

III.1.5. Séchage et traitement thermique

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Figure III.4). Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 10 min et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un recuit thermique destiné à éliminer la porosité du film à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, agissent sur les propriétés structurales des films. C'est pourquoi, une étude approfondie de ces opérations a été réalisée en vue d'obtenir les meilleures structures possibles [31,83]. Si le séchage se fait à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durée de maintien variables [83].

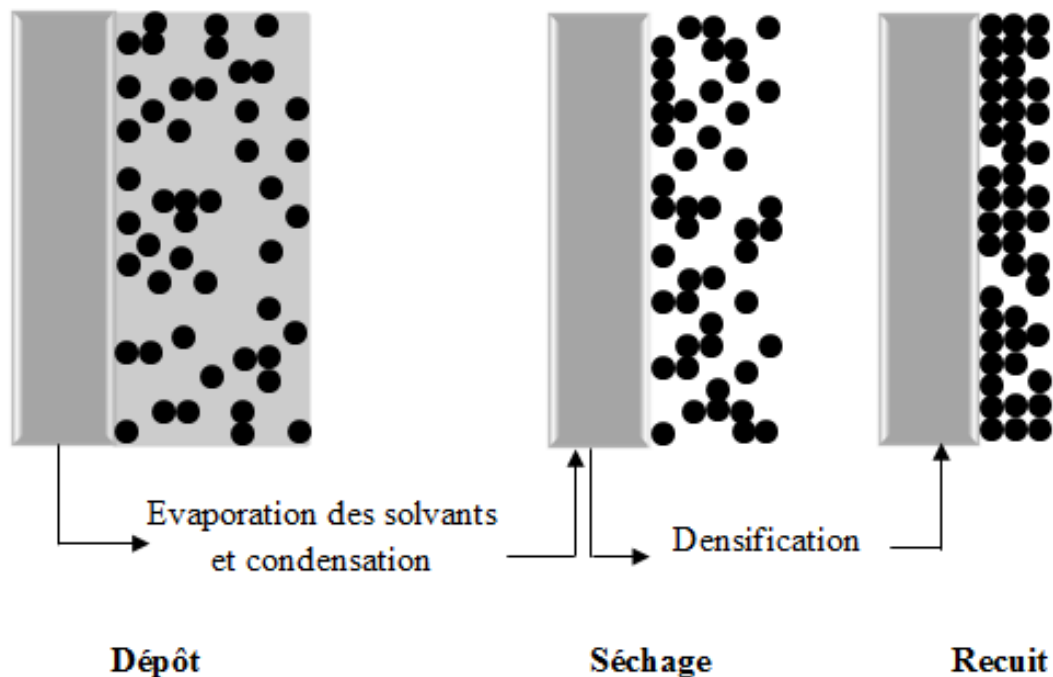


Figure III.4: Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

III.2. Techniques de caractérisation

Après la réalisation des films minces d'oxyde d'étain SnO₂, ces derniers sont ensuite analysés par différentes techniques de caractérisation structurale et optique. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Vis et l'ellipsométrie spectroscopique.

III.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X par le réseau cristallin permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [84].

A. Principe

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance interréticulaire (Figure.III.5). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés sous forme de réseau cristallin. Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes à la même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté [85].

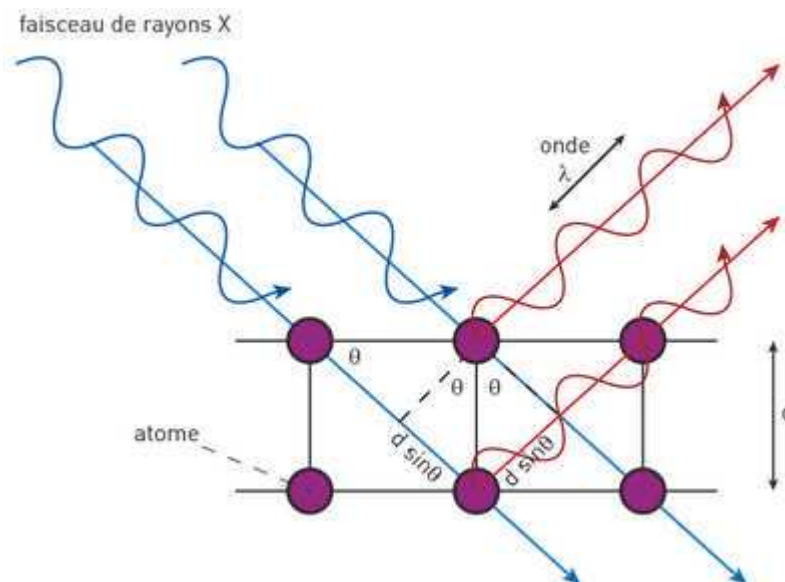


Figure III.5: Principe de la loi de Bragg [85].

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg [86] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (\text{III.1})$$

Où :

- ✓ d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs,
- ✓ θ : angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire,
- ✓ λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.
- ✓ n : ordre de diffraction (nombre entier).

L'enregistrement des spectres, autrement dit l'intensité I diffractée en fonction de l'angle 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de poudre, automatisé Siemens de type (BRUKER-AXS type D8) opérant en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes:

- ✓ La source des rayons X est produite par une anticathode en cuivre, alimentée par un générateur de tension - courant de 40 kV–40 mA.
- ✓ Le rayonnement X utilisé est $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenu par un monochromateur de germanium monocristallin.
- ✓ L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.
- ✓ Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de 0.02° .
- ✓ L'identification des phases à travers les raies de diffraction présentes dans les spectres de DRX a été rendue possible en utilisant les fichiers **JCPDS**.

B. Détermination de la taille des gains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [87] donnée par la relation III.2. Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions d'élaboration optimisées, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (III.2)$$

Où :

- ✓ β : est la largeur, exprimée en radian, à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ (figure III.6) ; en anglais FWHM (Full Width Half Maximum).
- ✓ D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).
- ✓ θ : est l'angle de diffraction en degré.
- ✓ λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

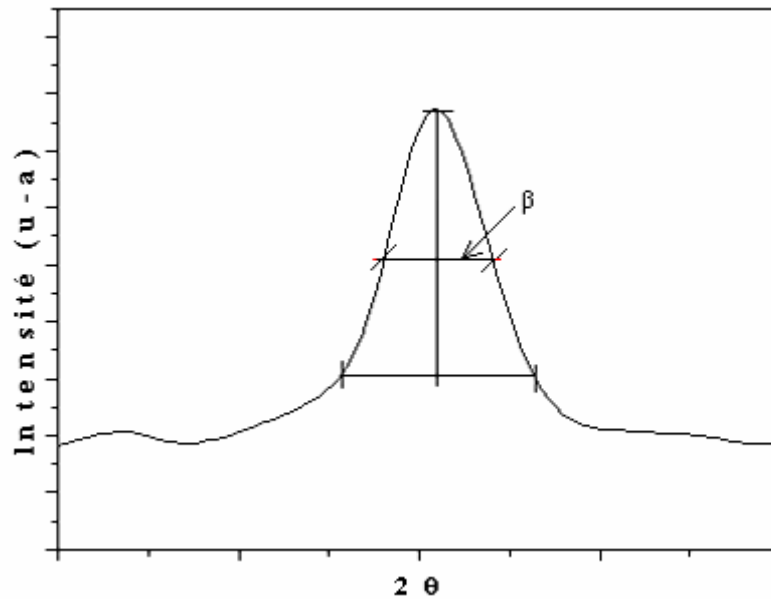


Figure III.6: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.2.2. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnelles et rotationnelles de molécules (ou groupe d'atomes) et fournit des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Cette méthode est basée sur l'effet Raman qui est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. En effet, lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique (Rayleigh), ou avec une fréquence différente, c'est la diffusion *Raman* [71]. La figure III.7 montre une illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [88].

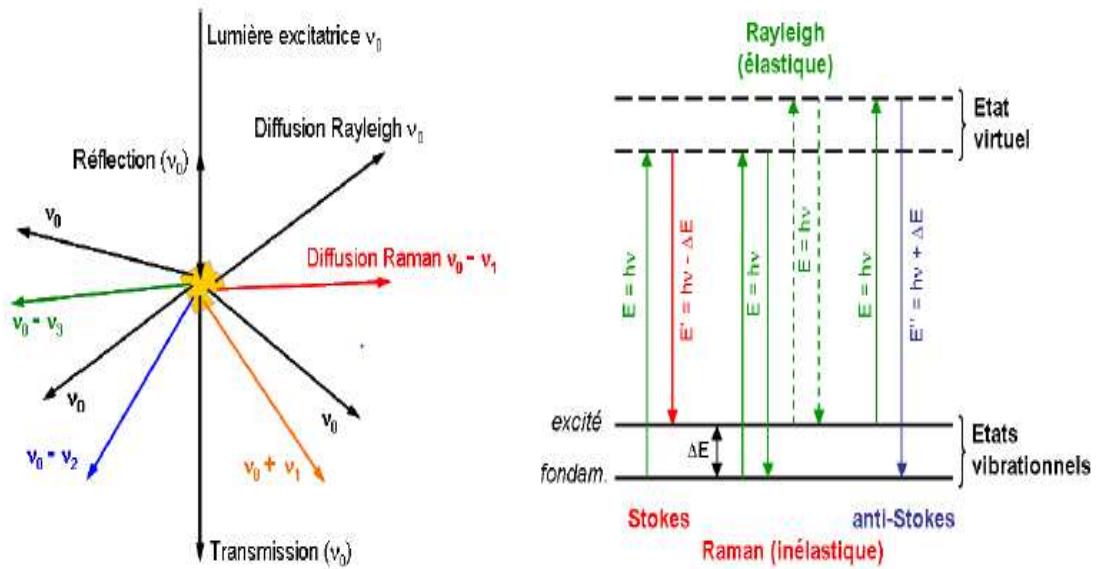


Figure III.7: Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et analyser la lumière diffusée. En effet, la diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules entraîne l'apparition de radiations de faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incident. Ces changements de fréquence, liés aux énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules, sont propres à chaque molécule et donc l'intensité du rayonnement diffusé est caractéristique du matériau [89]. La figure III.8 représente un schéma du dispositif de la spectroscopie Raman [90].

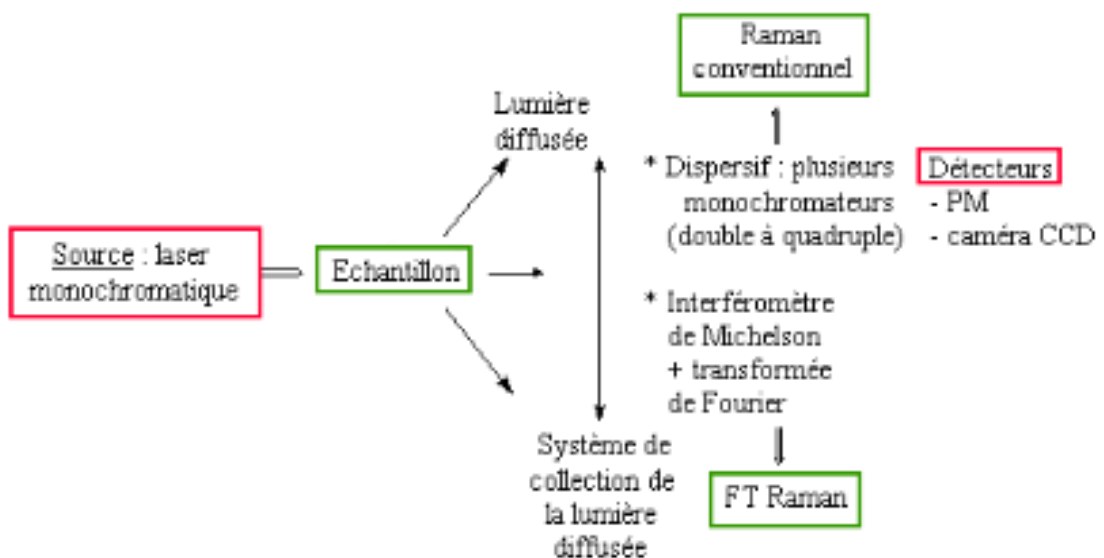


Figure III.8: Un schéma de l'appareillage de la spectroscopie Raman.

Dans notre cas, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope RENISHAW inVia (figure III.9).



Figure III.9: Dispositif expérimental de mesure spectroscopie Raman.

III.2.3. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 par G. Binnig et H. Rohrer (Prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface. Comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse [91].

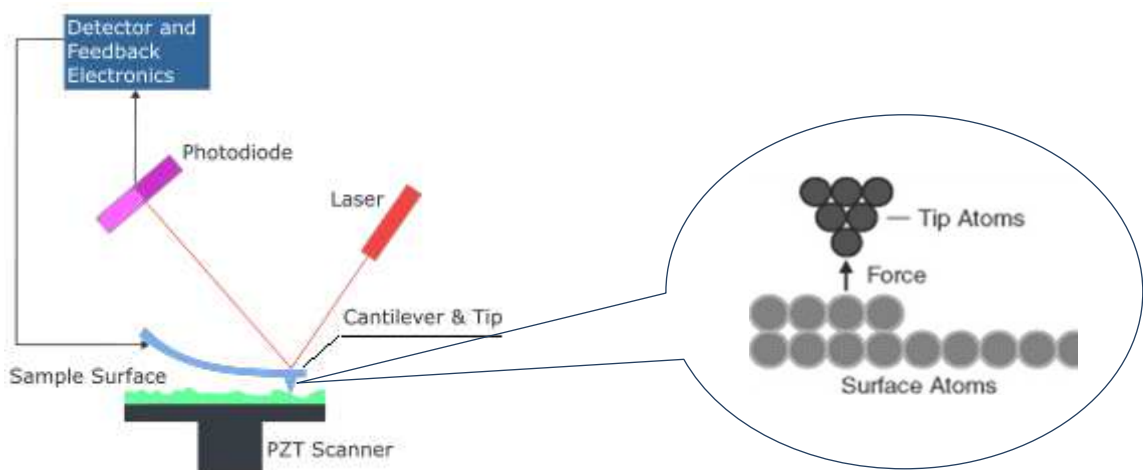


Figure III.10: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

La figure III.10 montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois

directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'Angstrom. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et est sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction si on connaît la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'écart $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée et déterminer sa rugosité RMS (Root Mean Square) [31,62,91]. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de cote Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \dots\dots\dots (III.3)$$

Où N est le nombre de pixels de l'image.

Les observations AFM ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Appliquée de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, à l'aide d'un microscope commercialisé de type *AFM-Pacific Nanotechnology*, sous un flux d'hélium exempt de carbonates et d'eau. Des pointes de nitrure de silicium ont été utilisées en mode de contact intermittent (tapping mode). Une surface de $2.34 \times 2.34 \mu\text{m}^2$ est balayée avec une fréquence allant de 1 à 2 Hz.

III.2.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV - Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le

faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [92].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de *type UV-3101 PCSHIMADZU* dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure III.11. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Alors, on arrive à enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'Ultra-Violet et Visible. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer des caractéristiques optiques telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction [93].

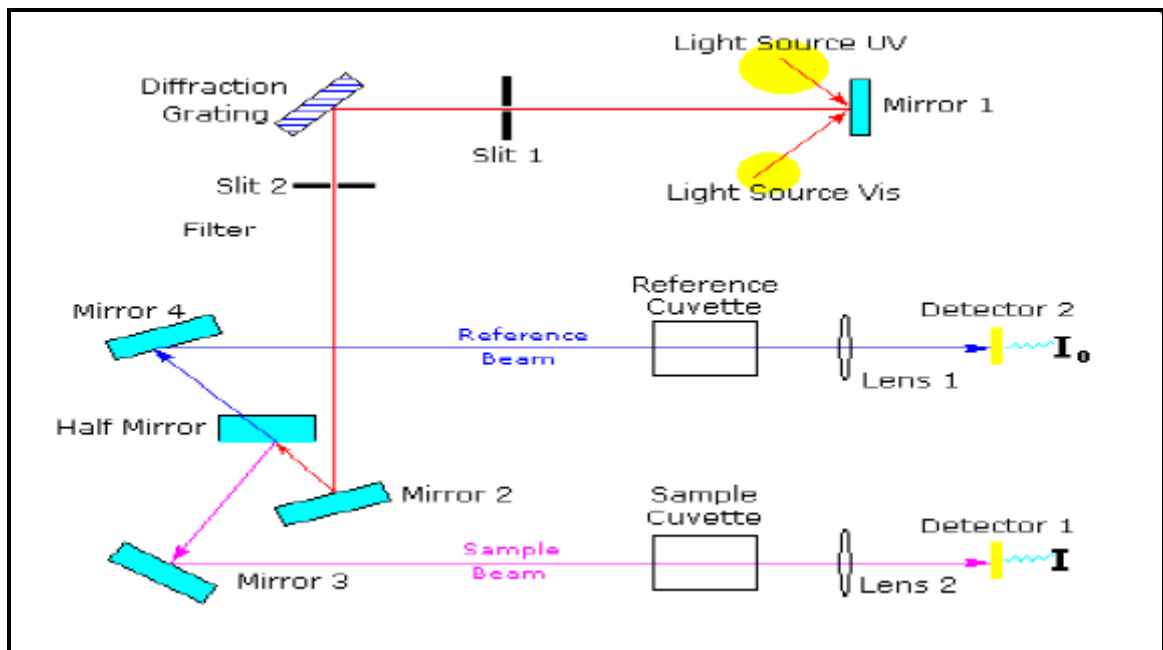


Figure III.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [71].

A. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement [13] ; la loi de Beer:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(III.4)$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

où d est l'épaisseur de la couche à analyser, T est la transmittance et k est le coefficient d'extinction.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes [13].

B. Détermination du gap optique

La détermination du gap optique E_{opt} est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_{opt} est relié au coefficient d'absorption α par [94] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^m \dots\dots\dots(\text{III.6})$$

A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide); E_{opt} est le gap optique exprimé en eV ; $h\nu$ est l'énergie photonique en eV ; $m = 2$, pour un gap indirect et $m = 1/2$ dans le cas d'une transition directe.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ et on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$) [15], ce qui permet d'obtenir la valeur de E_{opt} (Figure III.12) [95]:

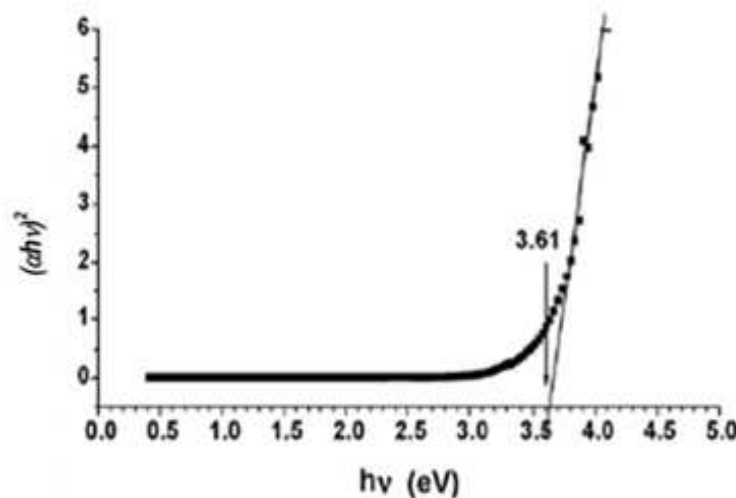


Figure III.12: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

C. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [96]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{h \nu}{E_{00}} \right) \dots\dots\dots(III.7)$$

En traçant « ln α » en fonction de hν (Figure. III.13) [97], on peut accéder à la détermination de la valeur de E₀₀ :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h \nu}{E_{00}} \dots\dots\dots(III.8)$$

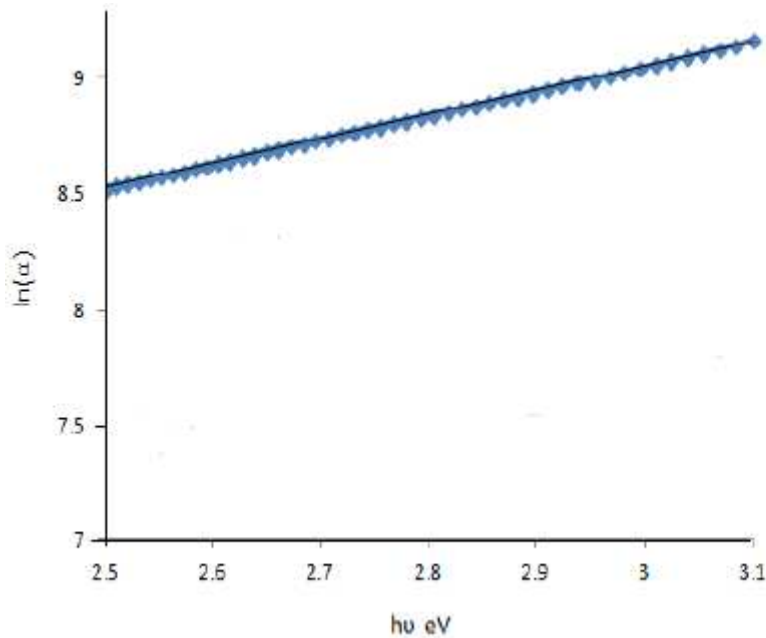


Figure III.13: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln α en fonction de hν pour une couche mince de SnO₂.

III.2.5. L'Ellipsométrie spectroscopique UVISEL

L'Ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane de l'échantillon à analyser [13,15,62].

En changeant la polarisation du faisceau incident et en déterminant la position de l'analyseur (placé devant le détecteur du faisceau réfléchi) qui annule le signal, on peut déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche mince (l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k du substrat étant connus).

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchiée par cette surface. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (figures III.14).

- ✓ l'un, \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence.
- ✓ l'autre, \vec{E}_{si} perpendiculaire au plan d'incidence.

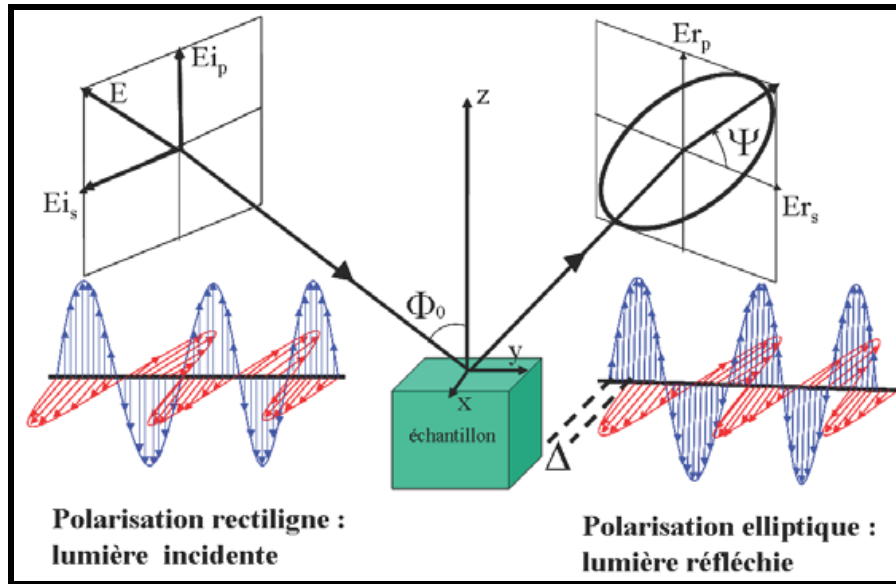


Figure III.14: Lumière réfléchiée de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .

La modification du champ électrique \vec{E}_i après réflexion sur l'échantillon (devenu champ \vec{E}_r) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- ✓ Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{rp}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| \cdot e^{i\delta_p} \dots\dots\dots(III.9)$$

où δ_p est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction parallèle (p) au plan d'incidence.

- ✓ Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{rs}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| \cdot e^{i\delta_s} \dots\dots\dots(III.10)$$

où δ_s est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction perpendiculaire (s) au plan d'incidence.

L'ellipsométrie détermine le rapport $\tilde{\rho} = \frac{E_{rp}}{E_{rs}}$ [62], qui dépend de la longueur d'onde du faisceau. Connaître ce rapport permet de remonter, en utilisant soit des spectres de référence, soit en utilisant des modèles de dispersion, à différentes grandeurs physiques telles que l'indice optique, le coefficient d'absorption, la fonction diélectrique complexe, et autres. Ce rapport permet également de déterminer l'épaisseur d'une couche. Le rapport permet également de déterminer certaines propriétés structurales telles que la porosité, le caractère amorphe ou le degré de cristallisation de la couche.

Le rapport ellipsométrique est un complexe, et par convention mis sous la forme suivante :

$$\tilde{\rho} = \frac{E_{rp}}{E_{rs}} = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \dots\dots\dots(III.11)$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

L'angle Ψ décrit l'inclinaison de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon par rapport au plan d'incidence. Il est lié aux rapports des coefficients de réflexion suivant p et s par la relation: $\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ qui représente le rapport d'atténuation de l'onde suivant p et s après réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle Δ est le déphasage entre les composantes E_{rp} et E_{rs} après réflexion sur l'échantillon, c'est à dire $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

L'angle d'incidence Φ_0 est défini par l'axe du faisceau incident venant de la source et la normale à la surface de l'échantillon (figure III.14).

Pour nos investigations, nous avons utilisé un ellipsomètre de type UVISEL de la compagnie HORIBA-Jobin Yvon du laboratoire GEMAC de l'Université de Versailles (France). C'est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase qui utilise la configuration suivante: source, polariseur, échantillon, modulateur photoélastique, analyseur, détecteur et monochromateur.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions



Ce chapitre regroupe les principaux résultats obtenus expérimentalement pour les couches minces de SnO₂, déposées par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats de verre et de silicium monocristallin Si(100). L'analyse et la discussion des résultats concernent l'influence de la température de recuit, le nombre de couches et le dopage atomique au cadmium et à l'aluminium sur les propriétés structurales et optiques des couches élaborées.

IV.1. Couches minces d'oxyde d'étain non dopé

IV.1.1. Effet de la température de recuit

IV.1.1.1. Propriétés structurales

La spectroscopie Raman permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'une couche mince par la détermination des différents niveaux d'énergie vibrationnelles et rotationnelles de molécules. Nous avons utilisés cette méthode pour caractériser les propriétés structurales de nos dépôts.

Les spectres Raman des couches minces SnO₂ non recuit et recuits à différentes températures (300°C - 500°C) sont présentés sur la figure IV.1. La cellule unité du SnO₂ rutile tétragonal contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{14}(P_{42mm})$ qui donne quatre modes actifs Raman: A_{1g}, E_g, B_{1g} et B_{2g}, deux modes actifs IR: A_{2u}, E_u et deux modes silencieux (A_{2g} et B_{1u}) [95,98-100]. Nous avons obtenus trois pics situés à 398.68 cm⁻¹, 516.22 cm⁻¹ et 638.04 cm⁻¹, dans tous les spectres. On remarque que, dans tous les cas, le pic le plus intense observé à 638.04 cm⁻¹. Ce pic attribué au mode principal A_{1g} de la phase rutile de SnO₂ qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, cette résultat été en bon accord avec la littérature [101]. Tandis que, le pic situé à 398.68 cm⁻¹ attribué au mode de vibration A_{2g} qui correspond à la vibration des atomes Sn et O dans le plan perpendiculaire à l'axe c [102]. En plus de ces pics, on remarque l'apparition d'un autre pic situé à 516.22 cm⁻¹.

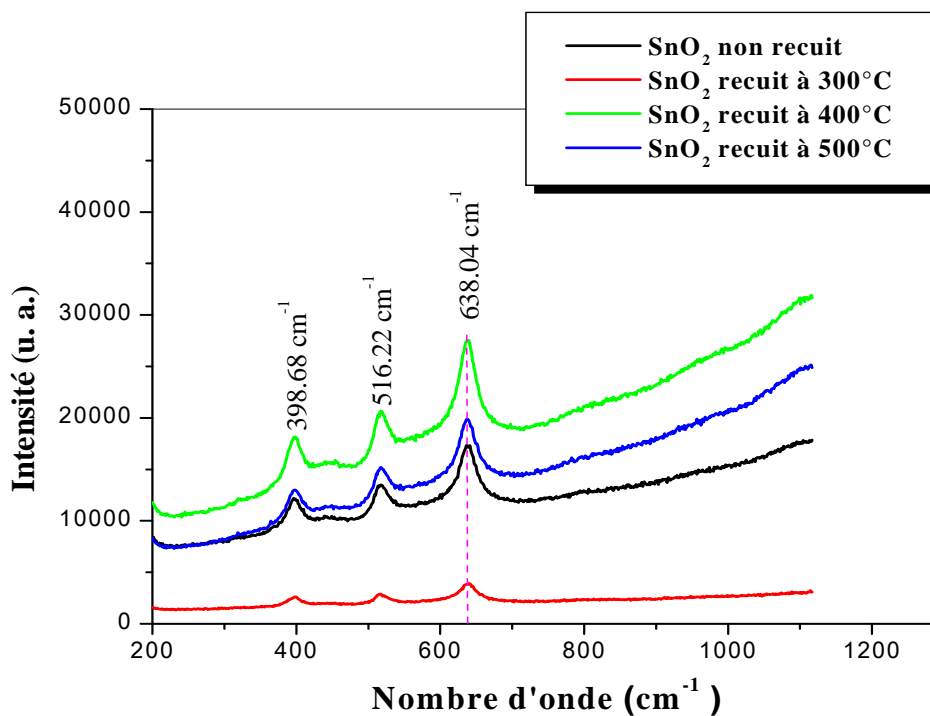


Figure IV.1: Spectres Raman des films minces constitués de 05 couches SnO₂ sur du verre recuits à différentes températures.

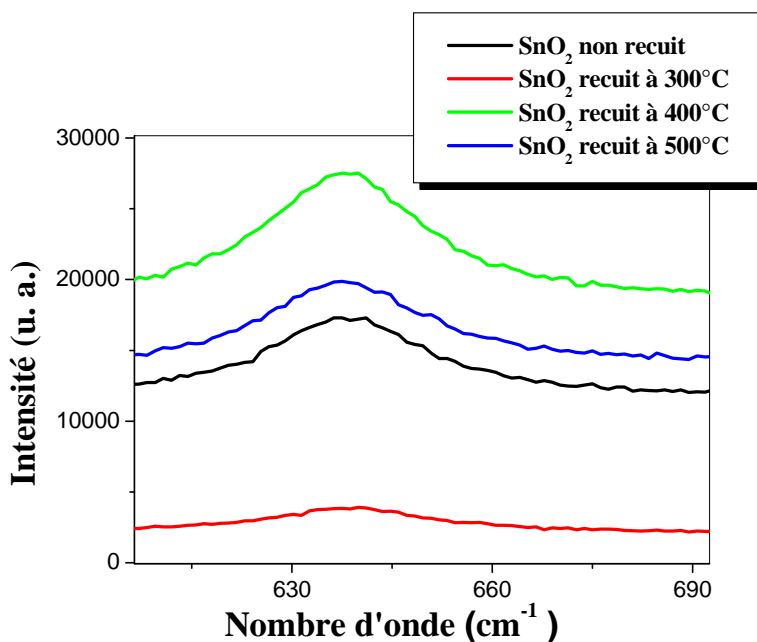


Figure IV.2: Evolution du pic situé à 638.04 cm⁻¹ de la phase rutile de SnO₂ avec la température de recuit.

Si l'on compare les spectres Raman des couches minces de SnO₂ avant et après traitement thermique à différentes températures, nous constatons que tous les spectres ne présentent pas de déplacement significatif des pics (soit comme exemple, le pic localisé à 638.04 cm⁻¹ sur la figure IV.2). En plus, on peut noter aussi l'influence de la température de recuit sur l'intensité des pics observés. Ceci est en principe une conséquence du changement dans la taille des grains.

IV.1.1.2. Propriétés optiques

A. Transmittance

La spectrométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts de SnO₂. Les spectres de transmission des couches minces étudiées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

Sur la figure IV.3, nous avons regroupé les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain enregistrés dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de la température de recuit (300°C - 500°C). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.
- ✓ Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 75 à 85%. Ces valeurs sont comparables à celle trouvées par S. Chacko et al. [103]. Elles sont confère aux couches minces de SnO₂ le caractère de transparence dans le visible.

A partir de la figure IV.3, on constate que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultraviolet. On remarque d'une part que la transmittance des couches minces d'oxyde d'étain diminue avec la température de recuit égale à 300°C et 400°C, puis elle augmente pour le traitement thermique à 500°C. Ceci peut être lié à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à l'homogénéité de la structure [104].

D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de la température de recuit, ceci est attribué par certains auteurs à la densification du matériau qui se traduit par une diminution de son épaisseur [105-107].

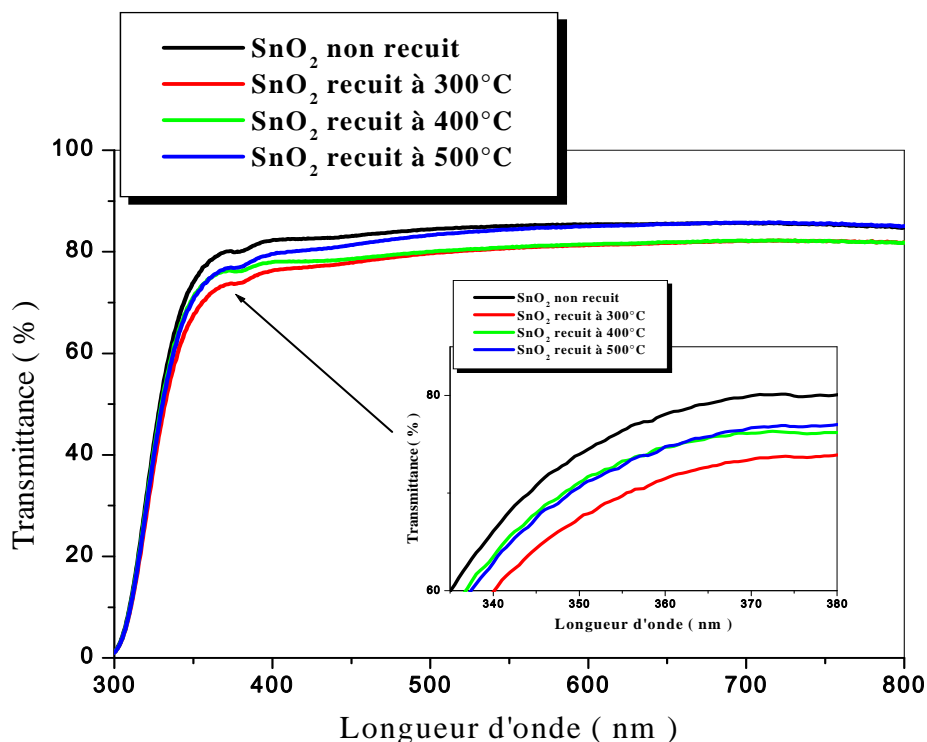


Figure IV.3: Spectres de transmission optique de films constitués de 05 couches SnO_2 sur du verre en fonction de la température de recuit.

En plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont minces.

B. Gap optique et désordre

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur à gap direct. La courbe $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie d'excitation hv permet par extrapolation d'obtenir la valeur du gap optique (E_{opt}) comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Le tableau IV.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction de la température de recuit. Ces valeurs de gap optique sont pratiquement en accord avec ceux de la littérature [108-109].

Tableau IV.1: Valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO₂ en fonction de la température de recuit.

Nombre de trempage	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)	Atmosphère de recuits	Gap optique E _{opt} (eV)	Désordre E ₀₀ (meV)
5	Non recuit	02	Air	3.688	194
	300			3.671	205
	400			3.698	202
	500			3.895	197

La figure IV.4 présente l'évolution du gap optique des couches minces de SnO₂ avec la température de recuit. Comme il est prévisible, le gap croît avec l'augmentation de la température de recuit. Cependant, pour les températures inférieures à 300°C, on assiste à un début de densification des films, ce qui explique les faibles valeurs du gap optique dans cette gamme de température.

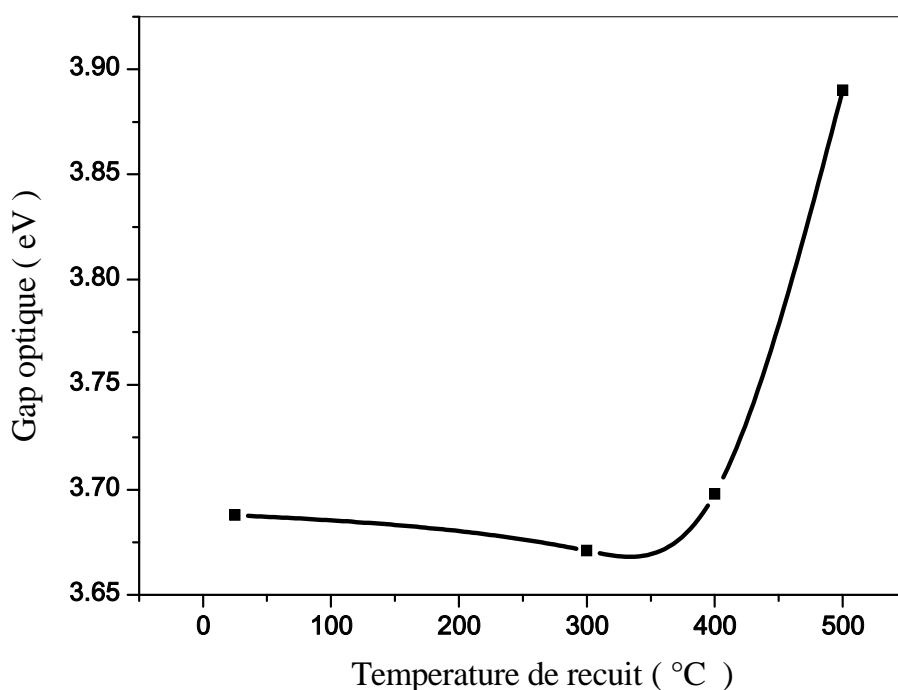


Figure IV.4: Evolution du gap optique des films minces constitués de 05 couches SnO₂ sur du verre avec la température de recuit.

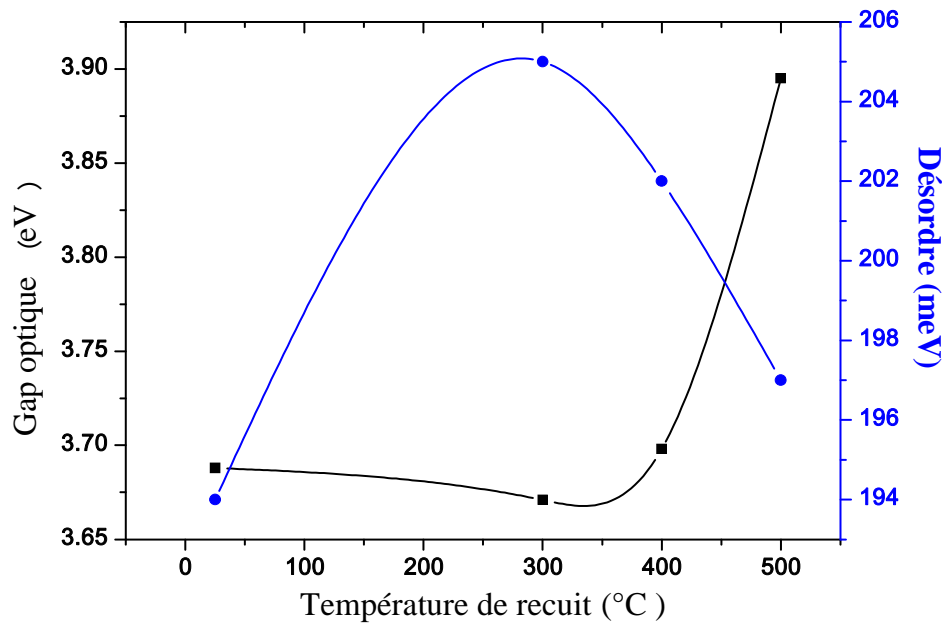


Figure IV.5: Variation du gap optique et du désordre des films minces constitués de 05 couches SnO₂ sur du verre en fonction de la température de recuit.

Sur la figure IV.5, nous avons illustré la variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO₂ en fonction de la température de recuit. Nous notons que le désordre augmente dans les échantillons recuits à des températures inférieures à 300°C, puis il diminue dans la gamme 300-500°C. Ceci atteste à l'évidence de l'effet de la température de recuit sur la structure cristalline des couches minces de SnO₂. En plus, on voit clairement que le gap optique et le désordre varient avec la température de recuit d'une façon inverse, c'est à dire quand le gap optique diminue le désordre augmente.

IV.1.2. Effet du nombre de couches

IV.1.2.1 Propriétés structurales

La figure IV.6 représente les spectres Raman des films minces de SnO₂ recuits à 500°C en fonction du nombre de couches. On remarque que, pour les échantillons formés d'une monocouche de SnO₂, n'observe aucun pic. Par contre, l'augmentation du nombre de couches (c.-à-d. l'épaisseur de SnO₂) conduit à l'apparition des deux pics localisés à 396.53 et 638.04 cm⁻¹. Ces raies Raman correspondent aux modes de vibration A_{2g} et A_{1g} de la phase rutile de SnO₂ respectivement. En plus de ces deux pics, on observe un autre pic situé à 515.27 cm⁻¹. Il faut noter aussi que l'augmentation de nombre des couches influe sur l'intensité et la forme

des pics. Une augmentation de l'intensité des pics accompagnée d'une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée quand le nombre de couches augmente, ce qui peut être attribué à une augmentation de la taille des grains [61].

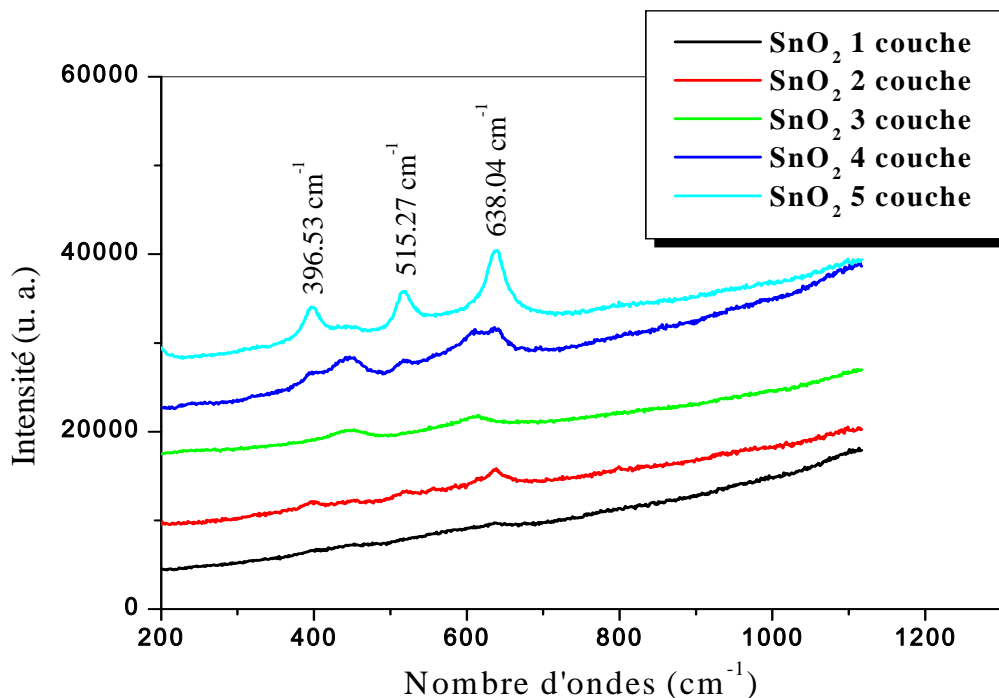


Figure IV.6: Spectres Raman des films de SnO_2 recuits à 500°C en fonction du nombre de couches.

IV.1.2.2. Propriétés optiques

A. Transmittance

La figure IV.7 montre une comparaison des spectres de transmission des couches de SnO_2 ayant différentes épaisseurs (de 1 à 5 trempages) et ayant subi le même recuit à 500°C sous air pendant 2 heures. Il est facile de constater que ces couches sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Les courbes montrent que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 75 à 85% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'épaisseur conduit à la diminution de la transmission optique pour les échantillons d'épaisseurs de (1-4 trempages). Par contre, pour les échantillons de 05 couches de SnO_2 la transmittance est de l'ordre de 80 à 85% dans le visible. En plus,

nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur conduit à un léger déplacement du seuil d'absorption du côté des faibles longueurs d'onde (blue shift).

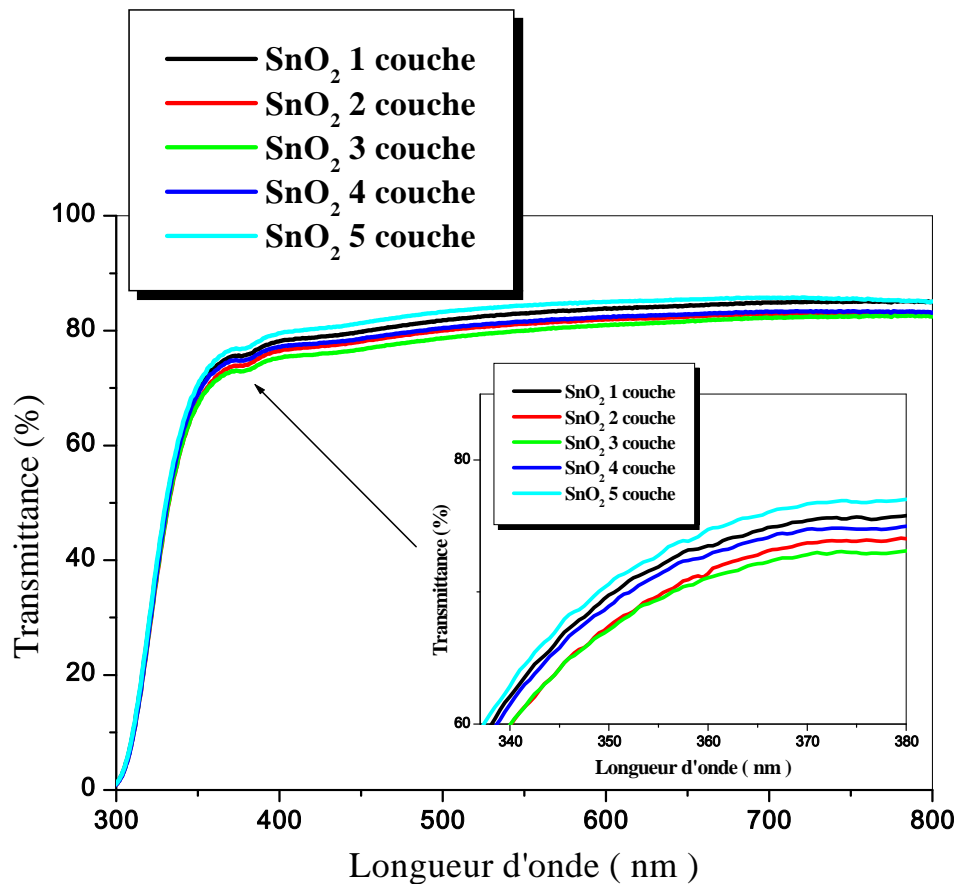


Figure IV.7: Spectres de transmission optique des films minces d'oxyde d'étain recuits à 500°C en fonction du nombre de couches.

Nous concluons donc que la variation du nombre de couches influence la structure de ces couches, ce qui explique donc les changements dans les caractéristiques optiques (absorption, transmission).

B. Gap optique et désordre

Le tableau IV.2 représente les valeurs du gap optique et du désordre obtenues pour la série des échantillons des couches minces d'oxyde d'étain en fonction du nombre de couches (1-5 couches) pour un recuit thermique effectué à 500°C sous air pendant 2 heures .

Tableau IV.2: Valeurs du gap optique et du désordre obtenues pour les échantillons des couches minces d'oxyde d'étain en fonction du nombre de couches (1-5 couches).

Nombre de trempage	Température de recuit (°C)	Temps de recuits (heures)	Atmosphère de recuit	Gap optique E_{opt} (eV)	Désordre E_{00} (meV)
1	500	2	Air	3.634	205
2				3.764	210
3				3.811	210
4				3.883	205
5				3.895	202

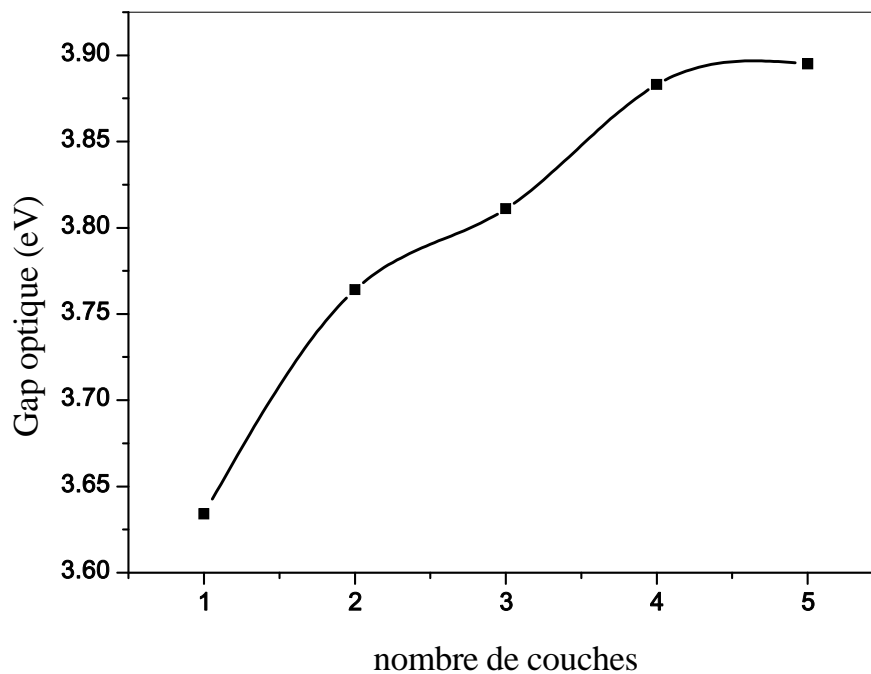


Figure IV.8: Variation du gap optique en fonction du nombre de couches minces de SnO₂ après recuit à 500°C.

Sur la figure IV.8, nous avons rapporté la variation du gap optique des films en fonction du nombre de couches. Comme on peut le voir, le gap des films, recuit à 500°C sous air, augmente avec l'augmentation de l'épaisseur depuis la valeur 3.634 eV qui correspond à l'échantillon formé d'une monocouche jusqu'à la valeur 3.895 eV qui est celle de l'échantillon formé de 05 couches.

La figure IV.9 montre les évolutions du gap optique ainsi que du désordre des films de SnO₂ en fonction du nombre de couches après recuits à 500°C sous air. Nous observons qu'il existe deux régions distinctes dans la courbe du désordre. Pour un nombre de couches variant de 1 à 3, on remarque que le désordre augmente avec l'augmentation du gap optique. Cependant, pour les échantillons formés de 3 à 5 couches, la courbe montre une réduction du désordre avec l'augmentation du gap. Ceci est dû essentiellement à l'état de la structure cristalline des couches dans lesquelles une bonne cristallisation de SnO₂ apparaît aux delà de 3 couches.

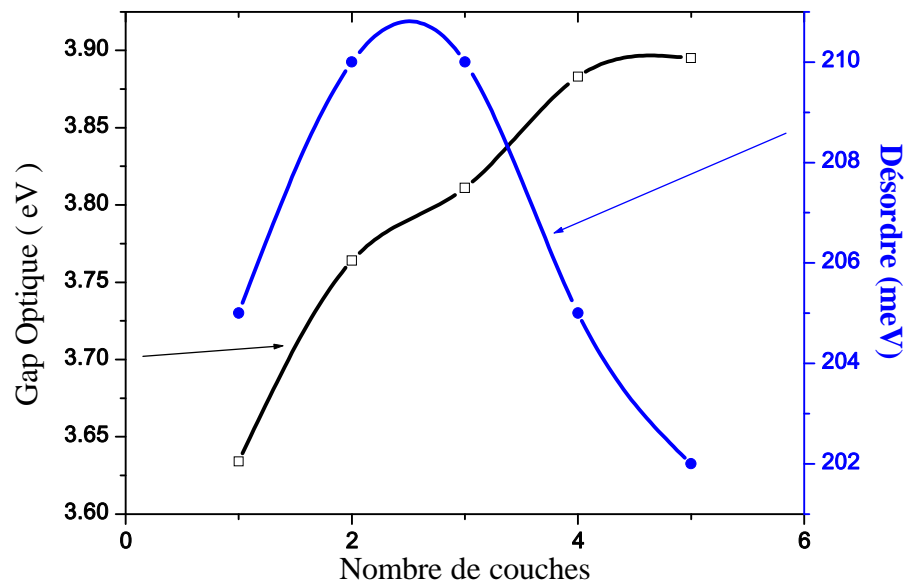


Figure IV.9: Evolutions du gap optique et du désordre en fonction du nombre de couches minces de SnO₂ après recuit à 500°C.

IV.2. Couches minces d'oxyde d'étain dopé au cadmium (Cd) et à l'aluminium (Al)

Dans le but d'étudier l'effet des éléments d'addition sur les propriétés du dioxyde d'étain SnO₂, nous avons été amenés à réaliser - toujours à l'aide de la méthode *Sol-Gel*, deux séries d'échantillons, SnO₂ dopé aluminium et SnO₂ dopé cadmium. Chaque série est constituée de trois échantillons de SnO₂ non dopé et dopé avec des teneurs nominales égales à 6 et 10% at Cd, et 4 et 6% at Al. Ces échantillons ont été déposés sur des substrats en lames de verre et sur du silicium monocristallin Si(100), et ensuite ils sont recuits pendant 2 heures à 500°C.

IV.2.1. Propriétés structurales

Les résultats d'analyse par DRX des films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés au Cadmium (6 et 10 % at) et à l'Aluminium (4 et 6 % at), déposés par la technique Sol - Gel Dip Coating sur des substrats de verre et de silicium monocristallin Si(100) sont présentés sur les figures IV.10 et IV.11. Il est facile de constater que tous les spectres de diffraction des rayons X des couches minces $\text{SnO}_2\text{:Cd}$ et $\text{SnO}_2\text{:Al}$ déposées sur les lames de verre ne renferment aucun pic de diffraction, ce qui indique que les films sont amorphes (figures IV.10.A et IV.11.A). Cependant, l'analyse des spectres de DRX des couches minces de SnO_2 déposées sur des substrats de silicium monocristallin montre que les films SnO_2 sont polycristallins avec une structure tétragonal de type rutile (figures IV.10.B et IV.11.B).

Nous avons rapportés, sur les figure IV.10.B et IV.11.B, les spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 pour différents pourcentages de dopage. L'analyse de spectre de DRX des échantillons non dopé montre qu'il y a un seul pic évident. Ce pic est attribué à la raie (400) du substrat Si.

Par contre, pour le spectre des échantillons dopé 10 % at Cd, on observe l'existence de six pics situés à : 32.91° , 61.72° , 66.64° , 67.28° , 74.74° et 75.50° , et qui correspondent aux familles de plans SnO_2 (101), (310), (301), (041), (212) et (223) respectivement. En ce qui concerne les couches minces d'oxyde d'étain dopé aluminium, le spectre de l'échantillon dopé 6%.at, laisse apparaître l'existence de quatre pics seulement, en plus du pic associé au substrat Si(100). Ces pics sont localisés à: 61.62° ; 66.52° ; 74.80° et 75.67° , et ils sont caractéristiques des familles de plans SnO_2 (310); (301); (212) et (223) respectivement. Ces pics sont attribués à la phase tétragonal rutile (cassitérite) de SnO_2 [*JCPDS No. 88-0287*]. Il est facile de remarquer que le pic situé à 61.72° correspondant au plan (310) devient plus intense avec l'augmentation de la concentration de cadmium de 6 à 10 at.% et de l'aluminium de 4 à 6 at.%. Cela signifie que le dopage conduit à la formation de films SnO_2 bien cristallisés. On remarque aussi que la présence éventuelle des pics de diffraction d'oxyde de cadmium (CdO) ou d'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3) n'est pas mise en évidence par la diffraction de RX. On peut facilement constater que l'incorporation du cadmium ou d'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau cristallin de SnO_2 .

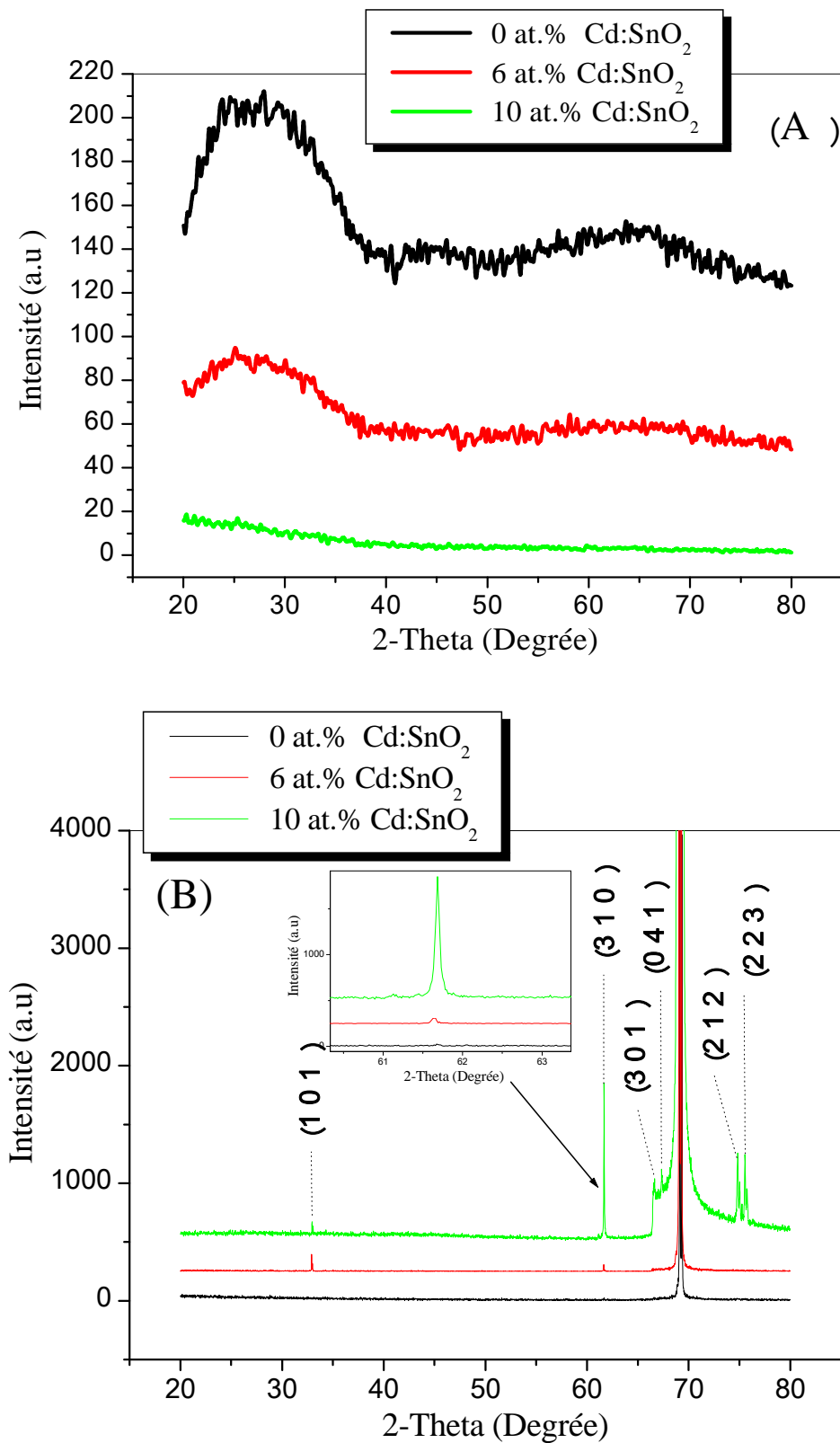


Figure IV.10 : Spectres de diffraction des rayons X des films constitués de 03 couches SnO₂ dopés Cd et déposés sur des substrats de verre (A) et de Si (100) (B), après recuit à 500°C.

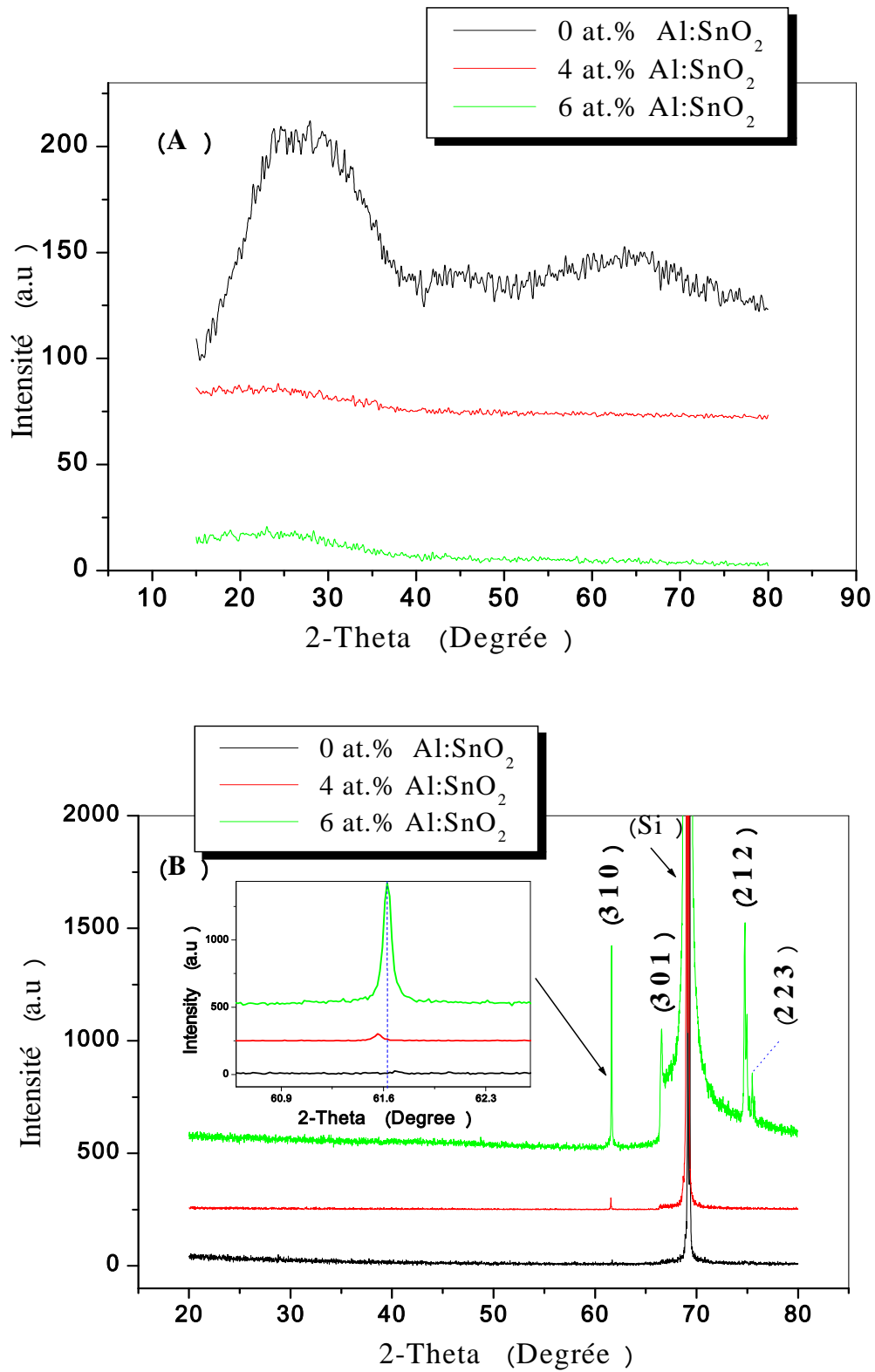


Figure IV.11 : Spectres de diffraction des rayons X des films constitués de 03 couches SnO₂ dopés Al et déposés sur des substrats de verre (A) et de Si (100) (B), après recuit à 500°C.

La taille moyenne des grains donnée dans le tableau IV.3 est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée par l'équation (III.2) du chapitre III. Elle est estimée entre 169,635 et 134,571 nm pour le dopage de Cd de 6 et 10% at respectivement, et entre 165,207 et 105,688 nm pour le dopage d'Al de 4 et 6% at respectivement. La raison de cette réduction de la taille des grains peut être attribuée à l'introduction d'ions Cd^{2+} ou Al^{3+} qui modifient la charge de surface des molécules SnO_2 et les éloignent les unes des autres. De cette manière, la formation des cristallites SnO_2 aura lieu avec une taille probablement plus réduite [62]. Ce résultat peut s'avérer de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière, et particulièrement dans le domaine photovoltaïque [62].

D'autre part, pour calculer les paramètres a et c, on utilise la relation [110]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2) + (k^2) + (l^2) \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

Sachant que ($\frac{c}{a} = 0,672$), on peut déduire la valeur de c

Exemple :

$$d_{310} = \frac{a}{\sqrt{(3^2) + (1^2) + (0^2) \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}} =$$

$$d_{310} = \frac{a}{\sqrt{10}} =$$

$$a = 4,738 \text{ \AA}$$

Alors $c = 3,187 \text{ \AA}$

Le calcul précédent concerne le pic le plus intense situé à $61,62^\circ$ qui correspond le plan (310), de la couche mince d'oxyde d'étain SnO_2 dopée 10 %.at Cd. On remarque que les valeurs calculer de deux paramètres a et c de la maille sont comparable à celle de fichier ASTM.

Tableau IV.3: Valeurs de la taille des grains des échantillons $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ et $\text{SnO}_2:\text{Al}$.

Echantillons	(k h l)	Taille des grains (nm)	Taille moyenne des grains (nm)
Non dopé	//////////	//////////	//////////
6%.at Cd	(101)	207.11	169.635
	(310)	132.16	
10%.at Cd	(101)	207.13	134.571
	(310)	154.22	
	(301)	86.44	
	(041)	159.11	
	(212)	100.03	
	(223)	100.50	
4%.at Al	(310)	165.207	165.207
6%.at Al	(310)	161.10	105.688
	(301)	73.10	
	(212)	76.91	
	(223)	111.64	

IV.2.2. Analyse AFM

L'observation AFM permet d'acquérir des images bidimensionnelles et/ou tridimensionnelles de la surface d'un échantillon et d'étudier l'état morphologique de ce dernier. Les images AFM de l'observation morphologique de surface des films minces de SnO_2 non dopés et dopés, déposés sur des substrats de verre et de Si(100), sont représentées

sur les figures 12 et 13 pour les dopages de 06 et 10 % at.Cd, et les figures 14 et 15 pour les dopages de 04 et 06 % at.Al respectivement.

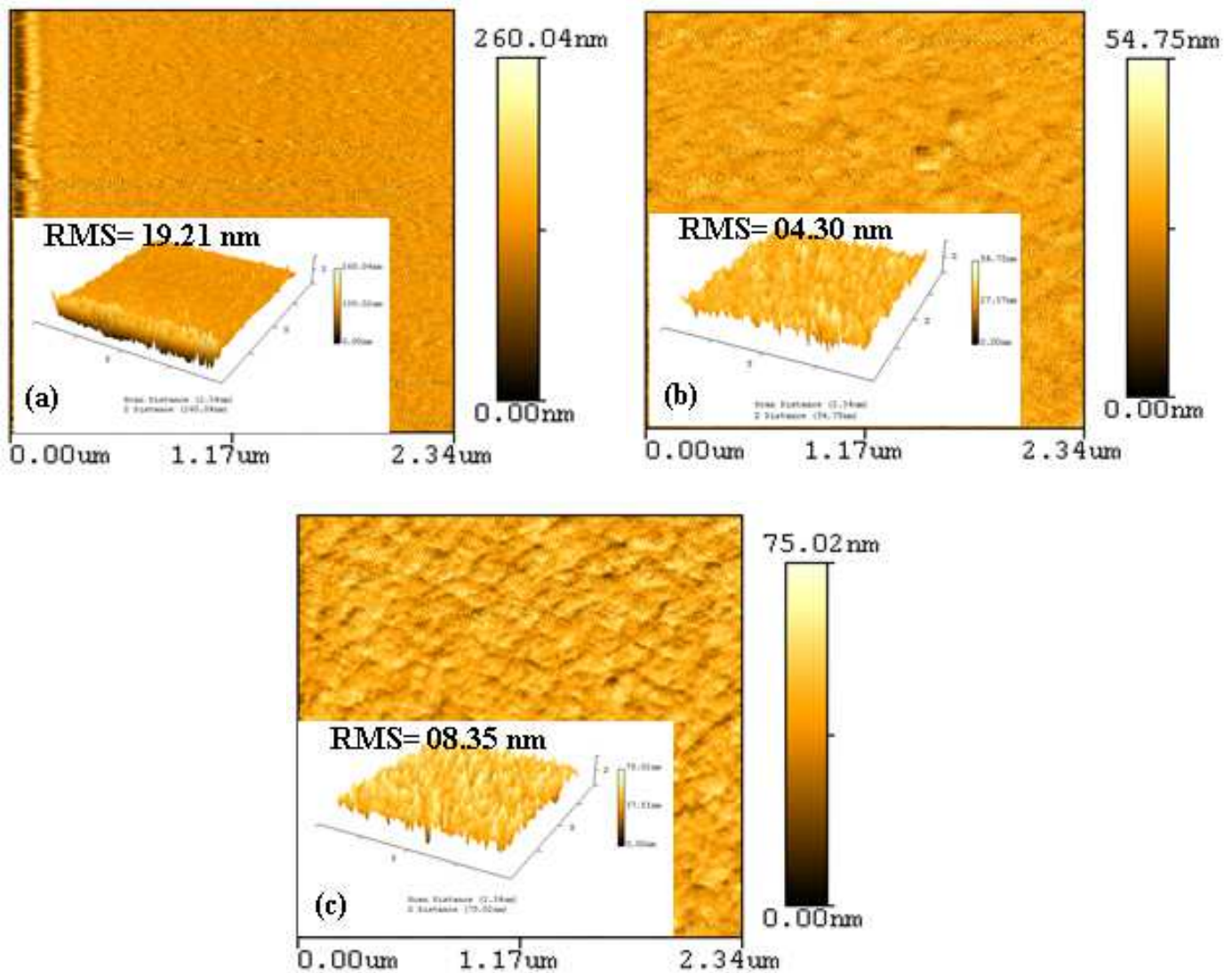


Figure IV. 12: Images AFM des films minces constitués de [03 couches SnO₂] déposés sur des lames de verre et recuits à 500°C, (a) SnO₂ non dopé, (b) dopé 6 % at. Cd et (c) dopé 10 % at. Cd.

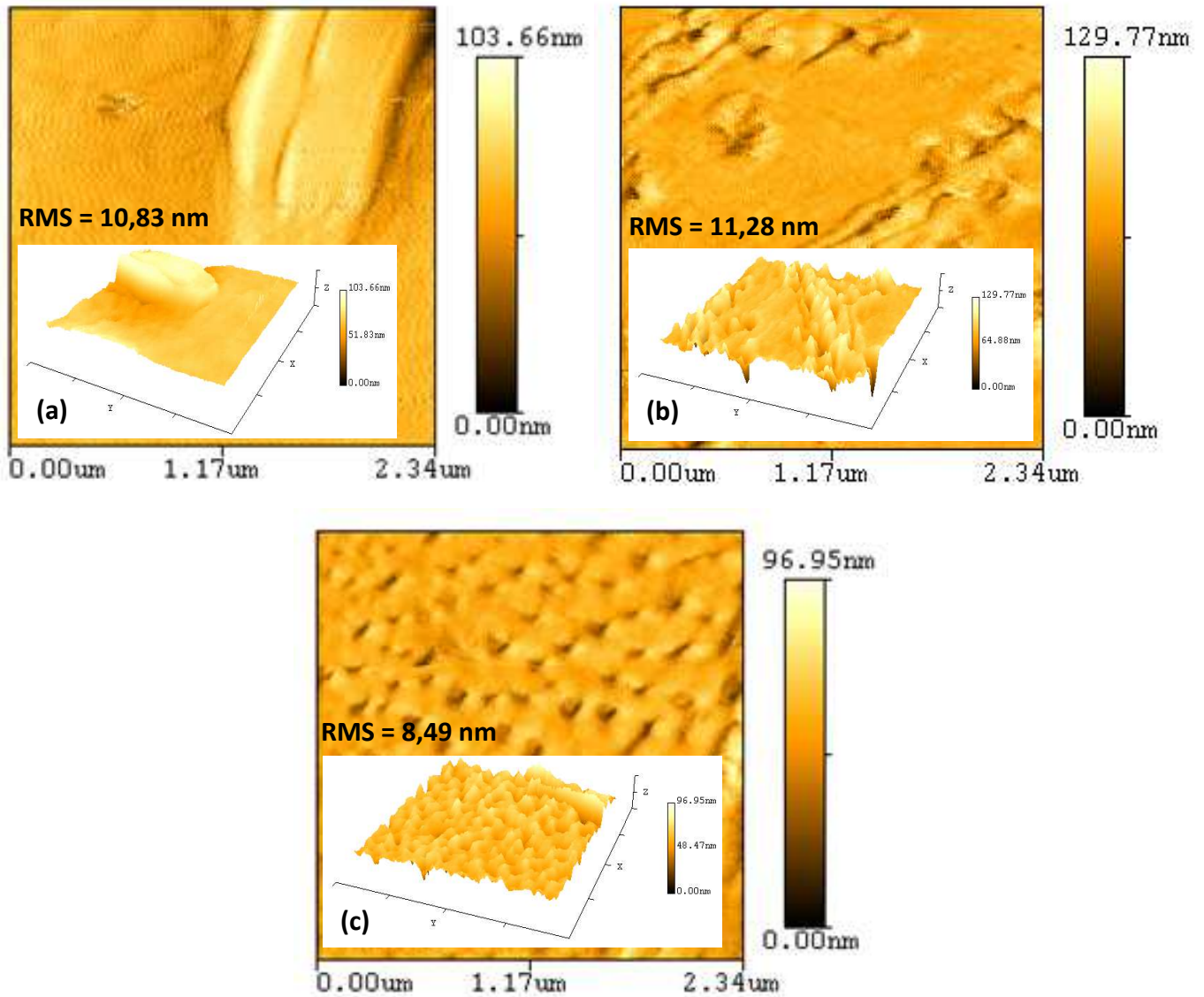


Figure IV. 13: Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO_2 déposés sur des substrats de $\text{Si}(100)$ et recuits à 500°C , (a) SnO_2 non dopé , (b) dopé 6% at. Cd et (c) dopé 10 % at. Cd.

Les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en relief de la structure granulaire. Les analyses sont réalisées sur des surfaces carrées de dimensions $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$. On remarque que la taille des grains varie à la surface. La rugosité RMS (Root-Mean-Square) des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs Rms sont données dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Valeurs de la rugosité RMS de différents échantillons.

Echantillons	RMS (nm)		Echantillons	RMS(nm)	
	Substrat en Verre	Substrat de Si (100)		Substrat en Verre	Substrat de Si (100)
Non dopé	19.21	10.83	Non dopé	19.21	10.83
06 % at. Cd	04.30	11.28	04 % at. Al	04.02	06.87
10 % at. Cd	08.35	08.49	06 % at. Al	01.64	06.47

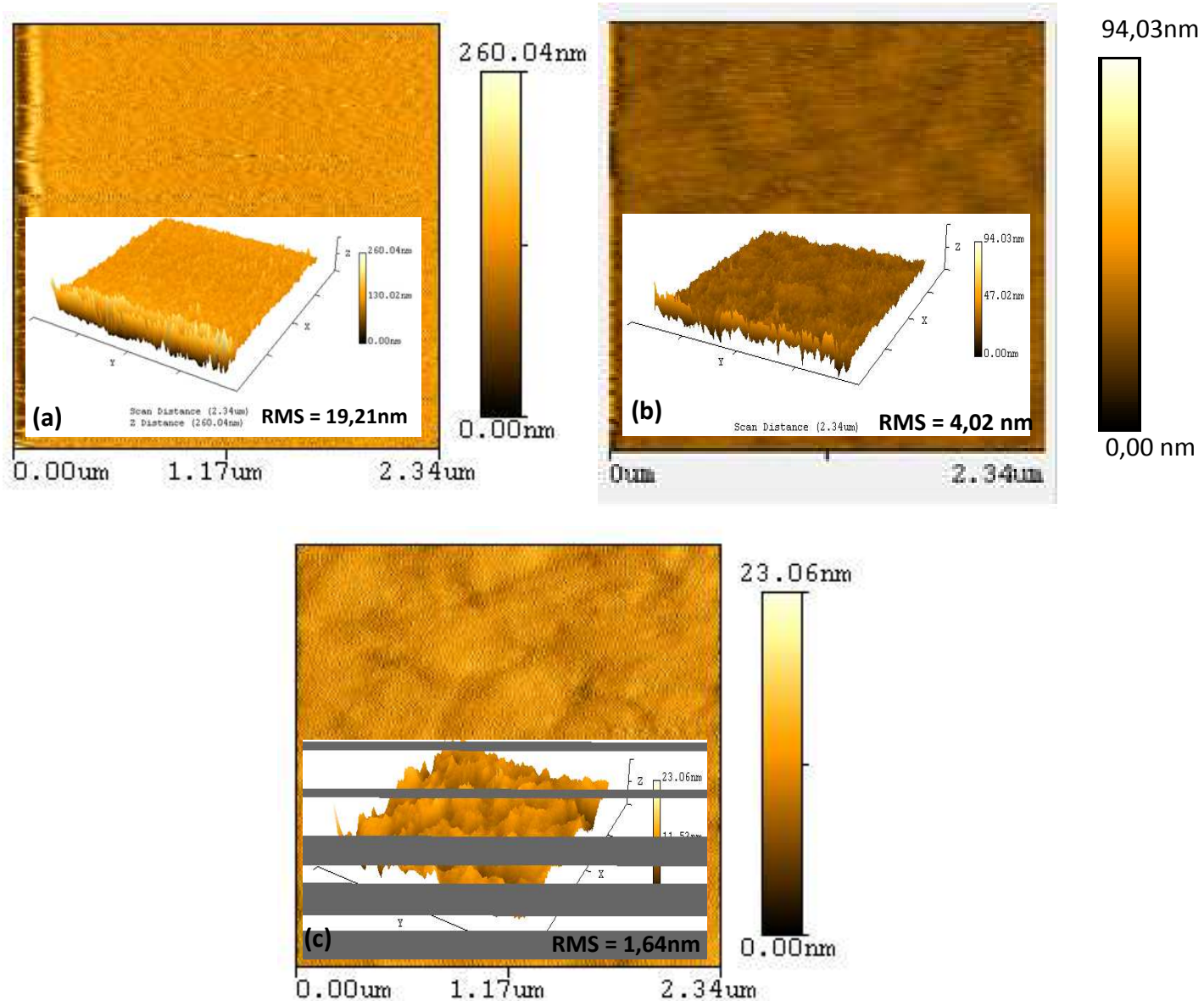


Figure IV. 14: Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO₂ déposés sur des lames de verre et recuits à 500°C, (a) SnO₂ non dopé , (b) dopé 4% at. Al et (c) dopé 6% at. Al.

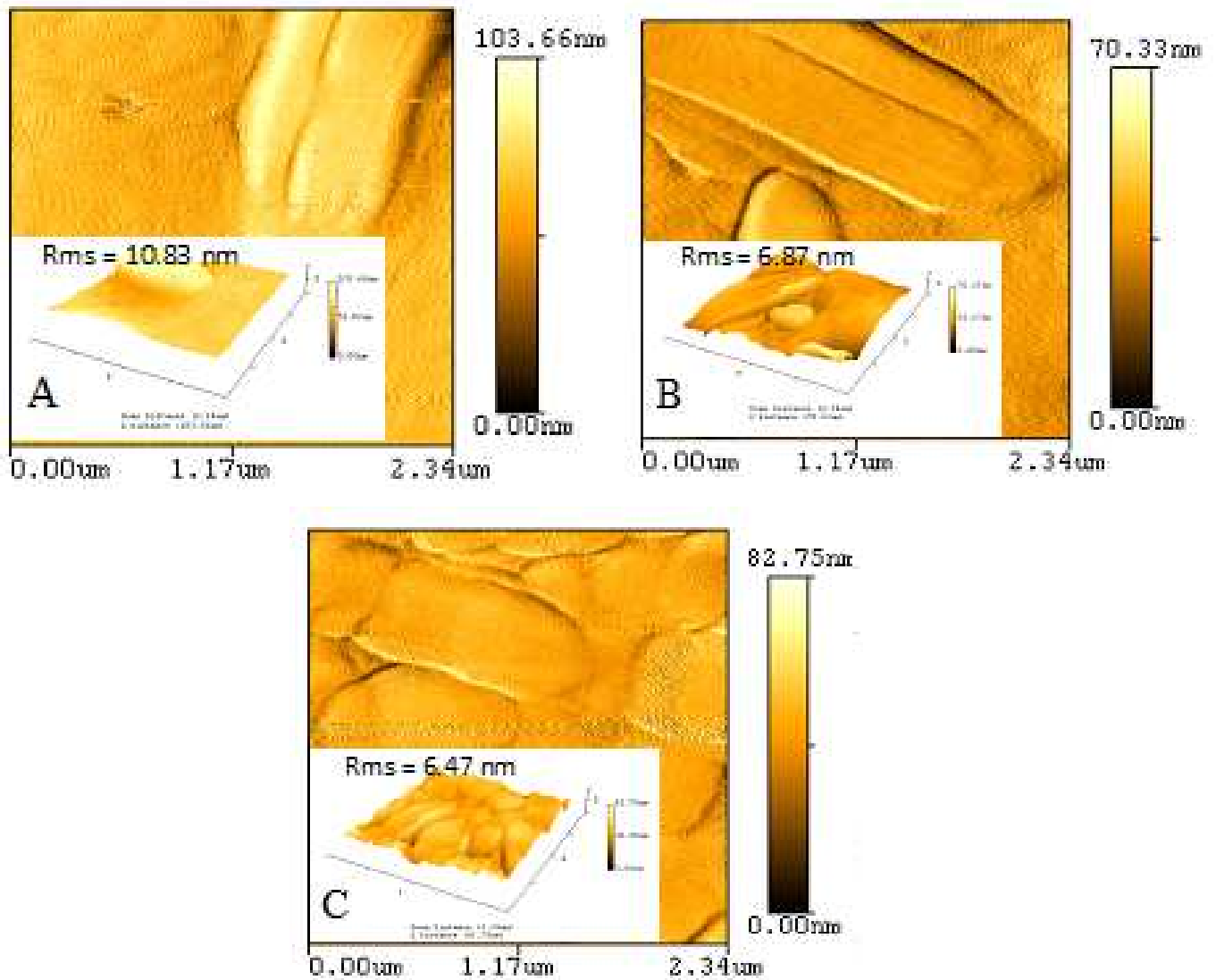


Figure IV. 15: Images AFM des films minces constitués de 03 couches SnO_2 déposés sur des substrats de $\text{Si}(100)$ et recuits à 500°C , (a) SnO_2 non dopé , (b) dopé 4% at. Al et (c) 6 % at. Al.

La rugosité arithmétique moyenne (Rms) de la surface de SnO_2 dopé est calculée pour une zone de numérisation de l'ordre de $5,47 \mu\text{m}^2$. La rugosité Rms des échantillons diminue lorsqu'on dope le réseau de SnO_2 par Cd ou Al indépendamment de la nature du substrat utilisé. On remarque aussi que les films minces SnO_2 non dopé montrent d'importantes valeurs de la rugosité moyenne de surface (Rms) en comparaison avec celles des couches minces de SnO_2 dopé. Les valeurs de la rugosité moyenne des échantillons non dopé et déposés sur du verre et sur $\text{Si}(100)$ sont de l'ordre de 19,21 et 10,83 nm respectivement. En effet, ces valeurs varient :

- ✓ de 4,30 à 8,35 nm pour les films minces SnO_2 déposés sur du verre et dopé 6 et 10% at. Cd respectivement.
- ✓ de 11,28 à 8,49 nm pour les films minces de SnO_2 déposés sur Si (100) et dopé 6 et 10 % at. Cd respectivement.
- ✓ de 4,02 à 1,64 nm pour les films minces de SnO_2 déposés sur du verre et dopé 04 et 06 % at. Al respectivement.
- ✓ de 06,87 à 06,47 nm pour les films minces de SnO_2 déposés sur Si(100) et dopé 6 et 10% at. Al respectivement.

Les figures IV. 16 et 17 représentent l'évolution de la rugosité moyenne en fonction de la teneur en Cd et Al respectivement. Elles montrent que les valeurs de la rugosité arithmétique moyenne diminuent avec l'élévation du taux de dopage, ce qui est conforme avec les observations AFM. Enfin, à partir de ces résultats nous pouvons confirmer qu'il est possible d'obtenir des films minces SnO_2 plus lisse avec le dopage par le cadmium et par l'aluminium.

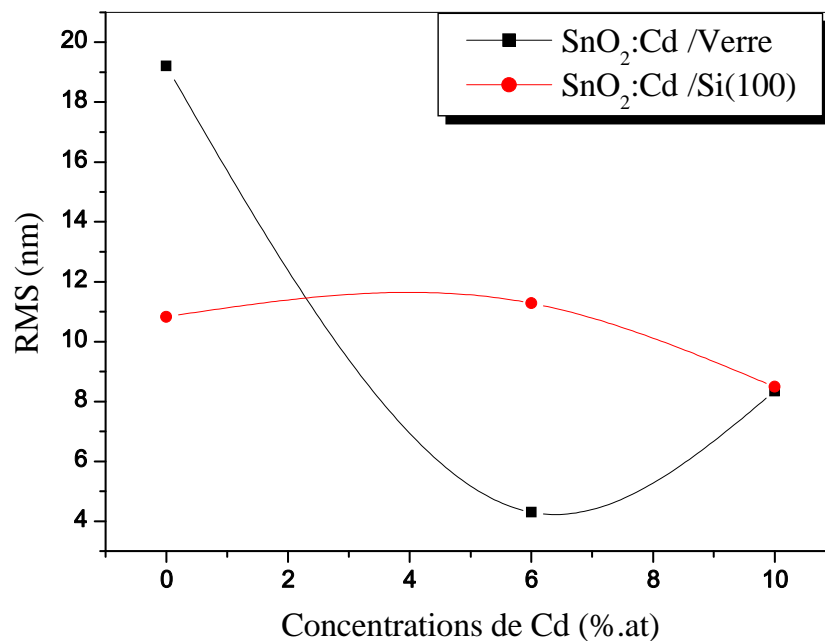


Figure IV.16: Evolution de la rugosité des couches minces de SnO_2 en fonction de la concentration en cadmium.

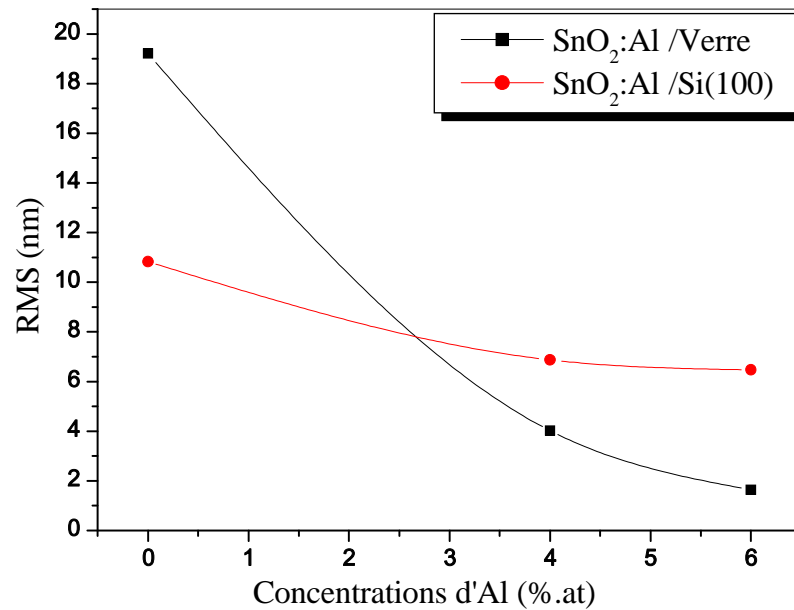


Figure IV.17: Evolution de la rugosité des couches minces de SnO₂ en fonction de la concentration en aluminium.

IV.2.3. Propriétés optiques

Afin de comprendre l'effet du dopage en cadmium et en aluminium sur les propriétés optiques des couches minces de dioxyde d'étain, des analyses sont réalisées à l'aide de la mesure de la transmittance optique et l'ellipsométrie spectroscopique dans la domaine UV-Visible.

Les figures IV.18 et IV.19 regroupent les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 800 nm des films élaborés avec différents taux des deux dopants le cadmium et l'aluminium respectivement. Indépendamment de la nature du dopant Cd ou Al, on peut remarquer que les films SnO₂ déposés sont totalement transparents dans le visible et absorbants dans la gamme du spectre située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. On constate aussi que l'allure de la transmittance pour tous les échantillons est la même dans la gamme de longueurs d'onde 350 à 800 nm. Les valeurs de la transmittance dans tous les échantillons sont comprises entre 85% et 87%. Ces valeurs observées sont plus élevées par rapport aux valeurs rapportées par d'autres auteurs [111-112]. Avec l'augmentation de la concentration de dopants, il y a un léger déplacement du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (voir inséré sur les figures IV. 18 et 19).

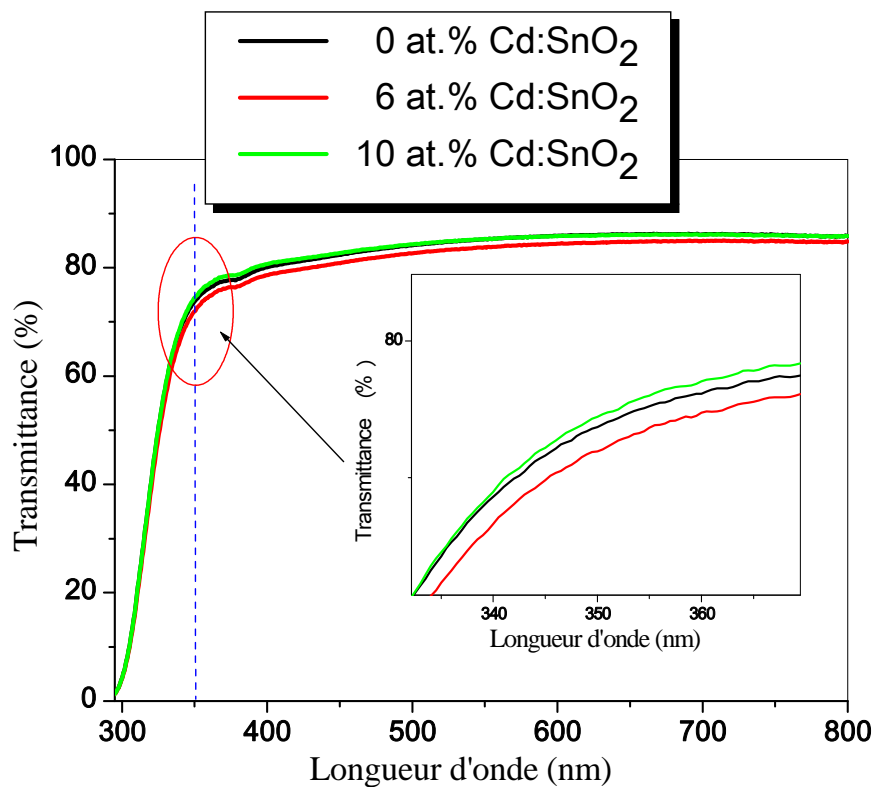


Figure IV.18: Spectres de transmission optique des films minces constitués de 03 couches SnO_2 non dopées et dopées 06 et 10 % at. Cd.

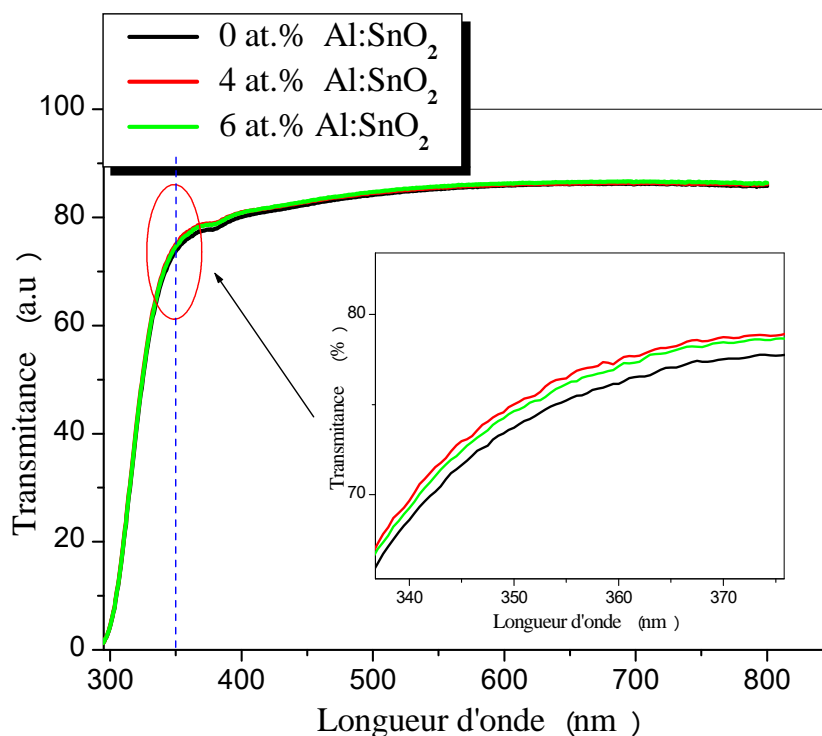


Figure IV.19: Spectres de transmission optique des films minces constitués de 03 couches SnO_2 non dopées et dopées 04 et 06 % at. Al.

La détermination de l'indice de réfraction n d'une couche mince est primordiale du fait qu'il représente un paramètre optique pratique important dans la conception de dispositifs pour les applications technologiques pratiques. L'indice de réfraction n des films SnO_2 non dopés et dopés au cadmium et à l'aluminium sont déduits à partir des mesures de l'ellipsométrie spectroscopique (SE). Les figures IV.20 et 21 montrent les évolutions de l'indice de réfraction n des échantillons de $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ et $\text{SnO}_2:\text{Al}$ en fonction de la longueur d'onde. On remarque que l'allure des variations spectrales de l'indice de réfraction est presque similaire.

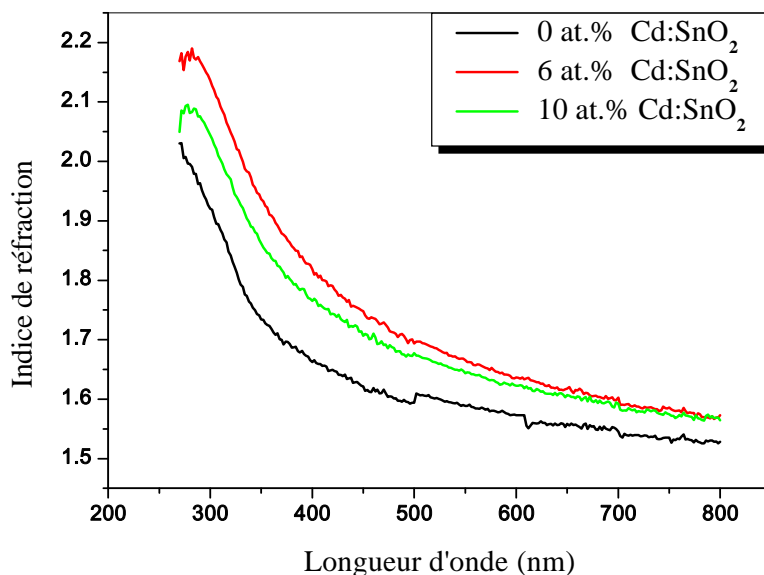


Figure IV.20: Evolution de l'indice de réfraction n de $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE.

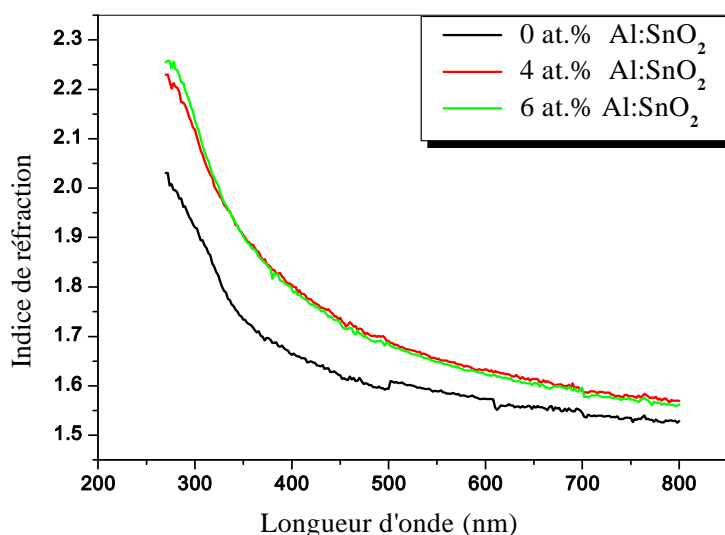


Figure IV.21: Evolution de l'indice de réfraction n de $\text{SnO}_2:\text{Al}$ en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE.

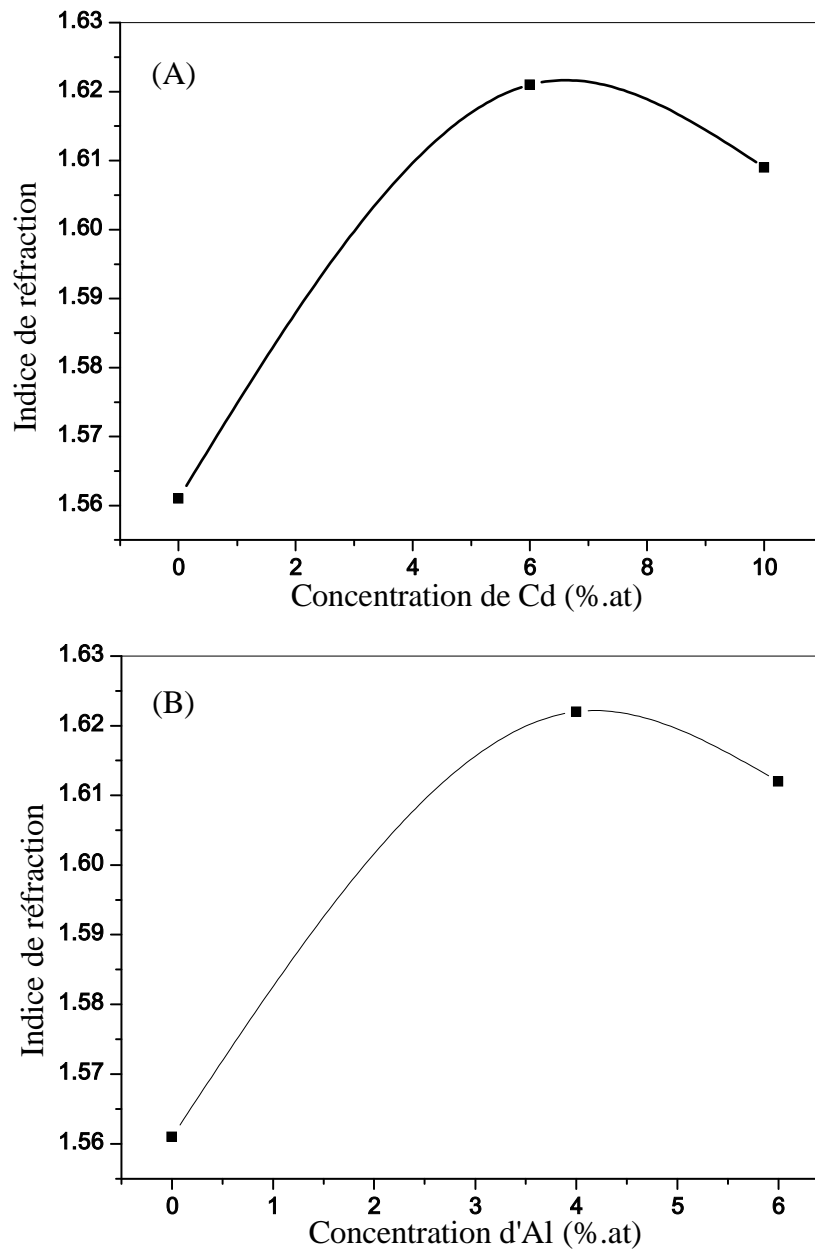


Figure IV.22: Variation de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage.

Les mesures expérimentales montrent une augmentation remarquable des valeurs de l'indice de réfraction n avec l'augmentation du taux de dopage comme le montre la figure IV.22 qui illustre la variation de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage pour une longueur d'onde $\lambda=638$ nm. Cette augmentation traduit en principe l'accroissement de la densité du film.

Pour les échantillons non dopé, l'indice de réfraction est égal à 1,561. Le dopage de ces échantillons avec un pourcentage de dopage de 06 % at. Cd et 04 % at. Al, induit une augmentation de l'indice de réfraction qui atteint les valeurs 1,621 et 1,622 respectivement.

L'indice diminue et atteint les valeurs de 1,609 pour le dopage de 10 % at. Cd, et 1,612 pour le dopage de 06 % at. Al. Il convient de rappeler que l'analyse par DRX ne met en évidence aucun pic pour les échantillons non dopé, tandis que le début de cristallisation a lieu pour les échantillons dopé 06 % at. Cd et 04 % at. Al. Il est évident que les films non dopé possèdent une valeur faible de l'indice de réfraction. Il faut aussi noter que la réponse ellipsométrique du phénomène de réfraction est sensible à la rugosité de surface.

A partir des valeurs du coefficient d'extinction k , nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'extrapolation de la courbe donnant $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [113,115]. La figure IV.23 présente l'évolution du gap optique en fonction du taux de dopage.

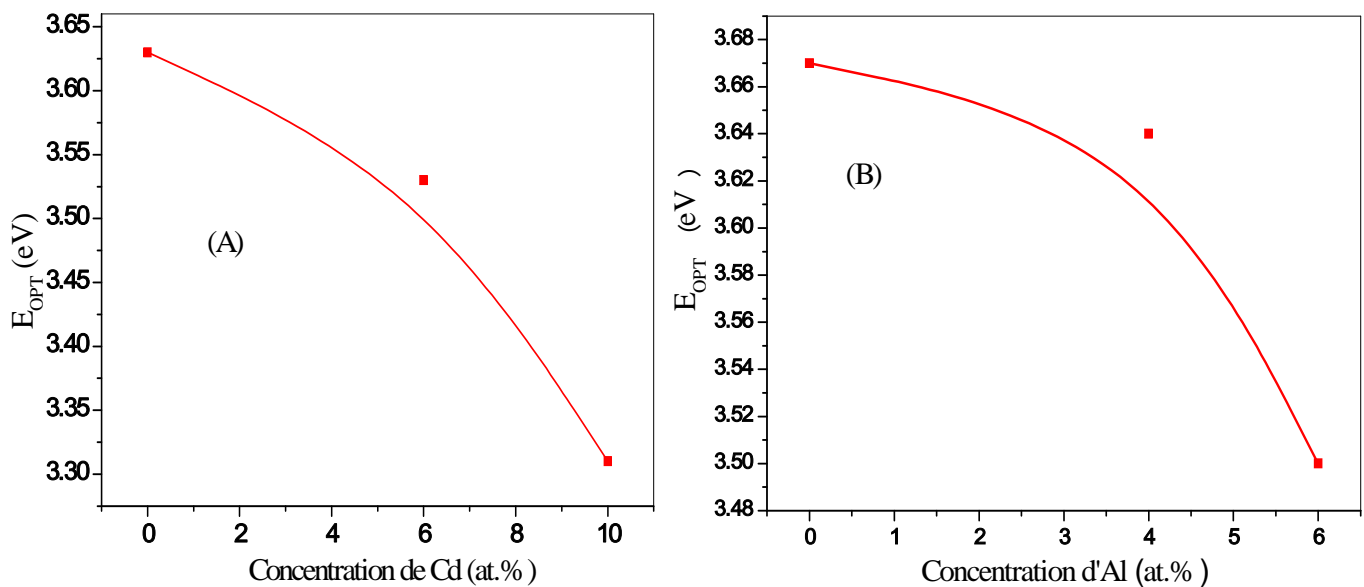


Figure IV.23 : Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage.

Comme on peut le constater, avec l'augmentation du taux de dopage, le gap des films d'oxyde d'étain diminue de 3,6 eV pour SnO_2 pur à 3.31 eV pour SnO_2 dopé 10 % at. Cd, et à 3.50 eV pour SnO_2 dopé 06 % at. Al. La valeur de 3,6 eV pour SnO_2 non dopé est comparable à celle trouvée par J. S. Bhat et al. [116]. Pour les couches minces $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, la réduction de l'énergie de la bande interdite peut être due à la diminution de la concentration des trous avec l'augmentation du dopage Cd [111]. Le changement observé dans le gap optique des couches $\text{SnO}_2:\text{Al}$ est attribué à une augmentation de la concentration des porteurs libres dans ces films. En conséquence, la performance de photo-absorption des films minces de $\text{SnO}_2:\text{Al}$ en tant que TCO utilisée dans les dispositifs photoélectriques est bien améliorée.

IV.2.4. Propriétés diélectriques

La constante diélectrique ϵ dépend en général de la fréquence et du vecteur d'onde; c'est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation de l'axe cristallographique du matériau). Elle se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes .Elle est généralement complexe, et se note:

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i \dots\dots\dots (IV.1)$$

Où : ϵ_r est la partie réelle qui est liée à la dispersion du champ électrique dans le matériau; et ϵ_i est la partie imaginaire qui est liée au phénomène d'absorption du champ électromagnétique par le matériau (perte diélectrique).

A partir de l'indice de réfraction réel n et du coefficient d'extinction k, on peut aisément remonter aux parties réelles et imaginaires (ϵ_r, ϵ_i) grâce aux relations suivantes :

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \dots\dots\dots (IV.2)$$

$$\epsilon_i = 2nk \dots\dots\dots (IV.3)$$

La figure IV.24 présente l'évolutions des constantes diélectriques réelle de SnO₂:Cd et SnO₂:Al en fonction de l'énergie. On remarque que le comportement de ces spectres est presque similaire dans les deux domaines spectraux Ultraviolet et Visible. On constate que les valeurs de ϵ_r augmentent avec l'énergie hv. Ces valeurs diminuent lorsque le taux de dopage augmente.

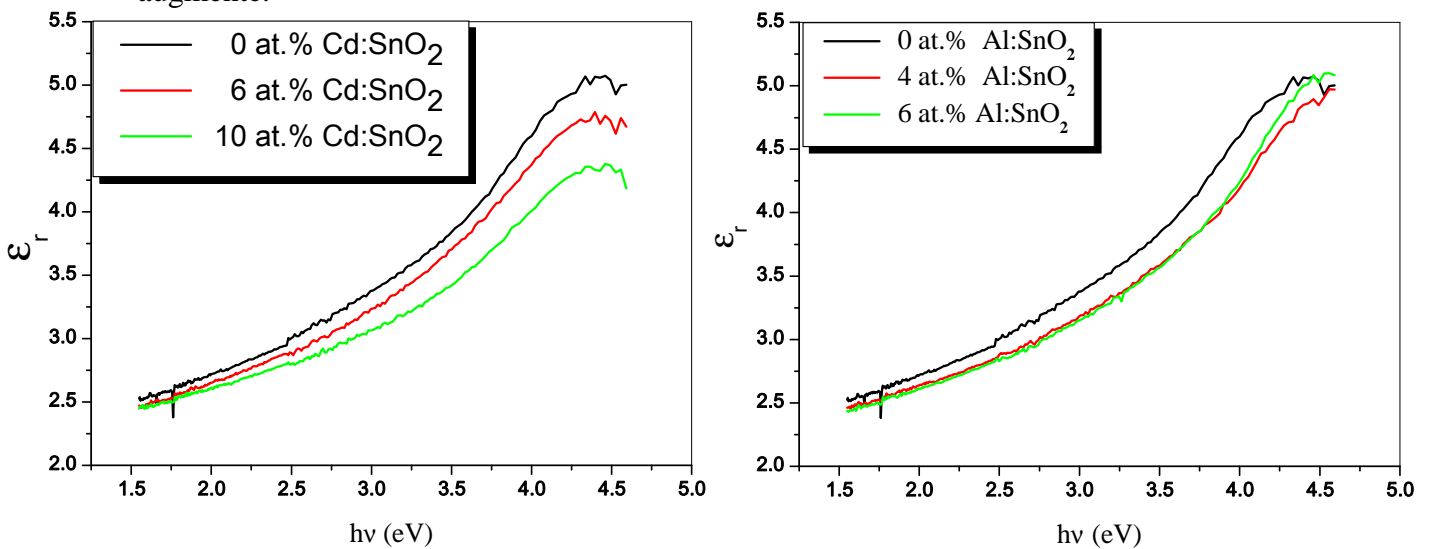


Figure IV. 24: Evolutions des constantes diélectriques réelle des films minces SnO₂:Cd et SnO₂:Al en fonction de l'énergie.

Conclusion générale



Conclusion générale

L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse a pour objectif principal d'une part l'optimisation de certains paramètres inhérents à la méthode de synthèse sol-gel utilisée pour l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain (SnO_2) et, d'autre part, l'analyse de l'influence du nombre de couches, des traitements thermiques et du dopage atomique sur les propriétés structurales et optiques des couches déposées.

Pour se faire, nous avons préparé quatre séries d'échantillons. Dans la première série d'échantillons, nous avons fixé le nombre de couches à 05 couches et traité à l'air les échantillons à différentes températures dans l'intervalle 300 - 500°C. Dans la deuxième série d'échantillons, nous avons fait varier le nombre de couches de 1 à 5 (c'est-à-dire le nombre de trempage-tirage) et effectué des recuits thermiques sous air pendant 2 heures à 500°C. Pour les troisième et quatrième séries, nous avons préparé des échantillons de 3 couches SnO_2 dopé au Cadmium et à l'Aluminium respectivement.

Pour caractériser les couches SnO_2 ainsi élaborées, nous avons utilisé un panel de méthodes expérimentales d'investigation complémentaires: la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie de transmission optique (UV-Vis), l'ellipsométrie spectroscopique (SE), la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique (AFM).

Pour les échantillons 5- SnO_2 /verre, l'analyse Raman a révélé que les couches SnO_2 cristallisent dans une structure rutile tétragonale. En outre, entre les températures de cristallisation 400-500°C, il y a une densification du matériau. Les résultats des analyses optiques montrent que les couches minces SnO_2 traités à différents températures sont transparentes (75-85%) dans le visible et opaques dans l'UV. En plus, on a constaté l'augmentation du gap optique avec l'élévation de la température de recuit.

Pour les échantillons de (1 à 5couches)- SnO_2 /verre recuit à 500°C, la spectroscopie Raman montre que l'amélioration de la cristallinité de SnO_2 est rendue possible au-delà de 3 couches. La phase formée est principalement la phase rutile. La transmission optique des films obtenus est de l'ordre de 75-85 %, ce qui met en évidence le caractère transparent des couches minces SnO_2 élaborées. En outre, les énergies de la bande interdite, déterminées à partir des spectres de transmittance UV-Vis, sont estimées comprises entre 3,634 et 3.895 eV.

Pour les échantillons de dioxyde d'étain dopés au cadmium et à l'aluminium, notre étude fait ressortir les résultats suivants:

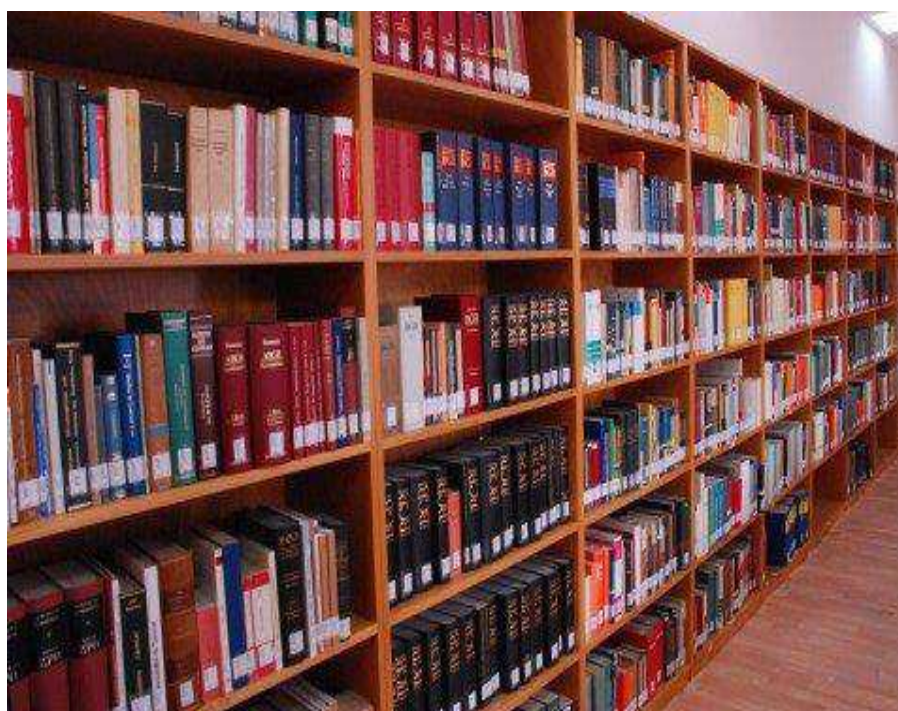
- (i) L'analyse par DRX a montré que les couches minces SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ et $\text{SnO}_2:\text{Al}$ déposées sur des substrats en verre sont totalement amorphes. Par contre, les films déposés sur du silicium monocristallin Si(100) présentent une structure de type rutile avec une orientation préférentielle selon la direction (310).
- (ii) L'observation morphologique AFM de la surface des films SnO_2 a permis de mettre en évidence l'effet du dopage sur la rugosité surfacique des films pour lesquels la rugosité diminue avec l'augmentation du taux de dopage.
- (iii) Les couches obtenues sont caractérisées par une forte transmittance de l'ordre de 60 à 75% dans le visible et elles sont opaques dans l'UV.
- (iv) L'ellipsométrie spectroscopique a montré que les valeurs des indices optiques dépendent fortement des taux de dopage. La valeur du gap optique, déduite à partir du coefficient d'extinction se situe entre 3,31 et 3,63 eV pour le dopage au cadmium, et entre 3,50 et 3,67 eV pour le dopage à l'aluminium. Elle est réduite avec l'élévation de la teneur du dopant. La réduction du gap optique est plus importante dans le cas du dopage Cd.

Au terme de cette étude, les résultats obtenus sont volumineux et présentent un intérêt avéré aussi bien fondamental que pratique. Ils permettent de noter que :

- Il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 avec une bonne adhérence au substrat par la méthode Sol-Gel (Dip-Coating) dans le cas des échantillons obtenus avec au moins 3 couches (trempage-tirage) et recuits entre 400 et 500°C.
- La cristallisation des couches mince SnO_2 déposées sur des substrats de silicium monocristallin Si(100) est meilleure que celle obtenue sur du verre.
- Les valeurs de la rugosité de surface des films fabriqués diminuent avec l'augmentation du taux de dopage indépendamment de la nature de substrat.
- Le dopage (cadmium ou aluminium) induit une légère augmentation de l'indice de réfraction.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans cette thèse a montré que les films SnO₂ élaborés par la voie Sol-Gel sont de bonne qualité et possèdent des caractéristiques physiques compatibles et comparables avec celles de la littérature. L'étude a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de dioxyde d'étain en y insérant un dopant.

Références



Références

- [01] Afzal KHAN, Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu_2O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P, Thèse de Doctorat, Université De Grenoble, 2011.
- [02] Laurent BERGEROT, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse De Doctorat, Université De Grenoble, 2015.
- [03] A. Alhuthali, M. M. El-Nahass, A. A. Atta, M. M. AbdEl-Raheem, K. M. Elsabawy, A. M. Hassanien, *Journal of Luminescence* 158 (2015) 165–171.
- [04] Yue Hou, Ahalapitiya, H. Jayatissa, *Thin Solid Films* 562 (2014) 585–591.
- [05] Y. M. Evtushenko, S.V. Romashkin, N. S. Trofimov, T. K. Chekhlova, *Physics Procedia* 73 (2015) 100 – 107.
- [06] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, P. S. Patil, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 667-673.
- [07] X.W. Sun, Y. Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [08] F. Hajakbari, M. T. Afzali, A. Hojabri, *Acta Physica Polonica A* 131 (2017) 417-419
- [09] T. Quang-Phu , F. Jau-Shiung , C. Tsung-Shune, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 664-669.
- [10] Amir FATH ALLAH, Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 2015.
- [11] Public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_1.htm
- [12] Jérôme GARNIER, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de paris, 2009.
- [13] Kaïs DAOUDI, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé a l'étain obtenus par voie sol-gel, Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.

- [14] Germain REY, Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO,SnO₂) pour applications photovoltaïques, notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [15] Nacer BOUBRIK, comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [16] Amara SAAD, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
- [17] F. Hanini, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, A. Bouabellou, International Journal of Nanoparticles 6 (2013) 132-142.
- [18] M. Mittal, M. Sharma, O.P. Pandey, Solar Energy 110 (2014) 386–397.
- [19] S. Mohammadi, H. Abdizadeh, M. R. Golobostanfard, Ceramics International 39 (2013) 4391–4398.
- [20] A. Ranjitha, N. M. Umarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, Solar Energy 106 (2014) 159–165.
- [21] S. Gürakar, T. Serin, N. Serin, Applied Surface Science 352 (2015) 16-22.
- [22] L. Peng, L. Fang, Y. Zhao, W. Wu, H. Ruan, C. Kong, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 32 (4) (2017) 866–870.
- [23] Y. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, T. Li, Ceramics International 42 (13) (2016) 14565-14572.
- [24] S. Kerli, U. Alver, Crystallography Reports, 59 (7) (2014) 1103–1106.
- [25] S. M. H. AL-Jawad, A. A. Taha, M. M. Salim, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 142 (2017) 42-53.
- [26] F. Bayansal, T. Taşköprü, B. Şahin, H. A. Çetinkara, Metallurgical and Materials Transactions A 45 (8) (2014) 3670–3674.
- [27] Nassima BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [28] Abdelkader ELAZIOUTI, Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf Oran, 2014.

- [29] Wael HAMD, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [30] J. Haines, J. M. Leger, *Physical Review B* 55 (1997) 11144.
- [31] M. O. Orlandi, A. J. Ramirez, E. R. Leite, E. Longo, *Crystal Growth & Design* 8 (3) (2008) 1067-1072.
- [32] U. Diebold, *Surface science reports* 48 (2003) 53-229.
- [33] Abdul Faheem Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [34] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 282-285.
- [35] Tawous KACEL, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [36] Mounir 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, 1999.
- [37] Lagha-Menouer KAHINA, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2011.
- [38] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [39] Souad LAGHRIB, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif,
- [40] L. Joret, A. Prost, *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [41] Hocine SEFARDJELLA, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda ,2015.
- [42] Boutheina GHADDAB, Développement d'un capteur de gaz à base de couche hybride dioxyde d'étain/nanotubes de carbone, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, École Doctorale Louis Pasteur, 2012.
- [43] A. Ricaud, « Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés », Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 1997.

- [44] M. Marikkannan, V. Vishnukanthan, A. Vijayshankar, J. Mayandi, J. M. Pearce, *AIP Advances* 5 (2015) 027122.
- [45] S. M. H. Al-Jawad, F. H. Oleiwe, J. H. Khulaef, *Engineering and Technology Journal*, 33 (3) (2015) 528-538.
- [46] E. M. Preiß, T. Rogge, A. Krauß, H. Seidel, *Sensors and Actuators B: Chemical* 236 (2016) 865-873.
- [47] N. K. Seng, M. K. Ahmad, N. S. Jasmin, N. B. Zainal, N. Nayan, S. C. Fhong, A. B. Suriani, A. Mohamed, *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences* 11 (14) (2016) 8915-8920.
- [48] M. N. Yusnidar, V. Fauzia, D. Handoko, L. Hanum, *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series* 817 (2017) 012031.
- [49] F. R. Chowdhury, S. Choudhury, F. Hasan, T. Begum, *Journal of Bangladesh Academy of Sciences* 35 (1) (2011) 99-111.
- [50] A. A. Sakhta, A. H. Khdro, A. N. Darwiso, *American Journal of Nanosciences* 3(2) (2017) 19-23.
- [51] V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, K. Jeganathan, K. Ramamurthi, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 5553–5558.
- [52] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, J. Boardman, *Coatings* 4 (2014) 732-746.
- [53] S. K. Tripathy, B. Nagarjun, V. Siva Jahnavy, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* 3(1) (2013) 296-300.
- [54] C. Nassiri, A. Hadri, F. Z. Chafi, A. El Hat, N. Hassanain, M. Rouchdi, B. Fares, A. Mzerd, *Journal of materials and Environmental Sciences (JMES)* 8 (2) (2017) 420-425.
- [55] N. K. Abd Hamed, R. Mahat, N. S. Khalid, F. I. M. Fazli, M. L. M. Napi, M. M. Salina, N. K. Seng, S. C. Fhong, N. Nayan. A.B. Suriani, M. K. Ahmad, *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences* 11(14) (2016) 8846-8851.
- [56] M. M. Abd El-Raheem, M. S. Rasheedy, H. E. Ahmed, M. S. Abd El-Aal, H. H. Al-Ofi, E. E. Mohamed, *Advances in Applied Science Research* 3 (1) (2012) 227-234.
- [57] Abdeslam DOUAYAR, *Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [58] L. Pawlowski, « dépôts physiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.

- [59] Fatima HADJERSI, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [60] Noua BOUHSSIRA, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2013.
- [61] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin film materials technology: – Sputtering of compound materials William Andrew publishing, New York, 2004.
- [62] Faouzi HANINI, Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [63] S. I. Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [64] Abdelhafid MAHROUG, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, 2015.
- [65] Janyce FRANC, Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2007.
- [66] Mostefa MAACHE, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014.
- [67] Rabaste SEBASTIEN, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2003.
- [68] Raulin-Woznica KATARZYNA, Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant-matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, Thèse de Doctorat, Université Des Sciences Et Technologies De Lille, 2008.
- [69] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, Mass, USA, 1990.
- [70] A. Ponton, S. Barboux-Doeu, C. Sanchez, Colloïdes and surfaces A, 162 (1999) 177.
- [71] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (4) (1988) 259 - 341.
- [72] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Non-Crystalline Solids 100 (1988) 65-76.

- [73] D. Gallagher, T.A. Ring, *Chimia* 43 (1989) 298-304.
- [74] Romain BACHELET, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006.
- [75] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, , R. Guinebretière, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 283-286.
- [76] Mourad ATTALLAH, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [77] Caroline DESFOURS, Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2009
- [78] C. Jaussaud, O. Paise, R. Faure, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 157 (2000) 2-3.
- [79] Thi Thanh VAN TRAN, Vitrocéramiques nano-structurées SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie Sol-Gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares, Thèse de Doctorat, Université Lille 1 Science et Technologie, 2011.
- [80] Potdevin-Caumond AUDREY, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand II, 2007.
- [81] El-hachmi BENYAHIA, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [82] Salim CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, 2012.
- [83] B. Thangarajou, *Thin solid films* 402 (2002) 71-78.
- [84] Amjaad ZAREFY, Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces (Pt=Co)₃=IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2011.

- [85] Yacine BENLATRECHE, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat, institut des sciences et technologies, Paris, 2011.
- [86] Abdellah MOUSTAGHFIR, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [87] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, Printice-Hall, NJ. 2, 3rd ed (2001) 388.
- [88] B. Gilbert, Notes de cours, Université de Liege, 2005.
- [89] Audrey CHAPELLE, Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.
- [90] [http:// :A. El Hajji](http://A.ElHajji.com), Cours de Spectroscopie Vibrationnelle, Université Mohammed V.com
- [91] Amor TOUMIAT, Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, Thèse de Doctorat, Université de Constantine.
- [92] A. S. FRANK, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall, U.S.A, (1997)
- [93] Hannane BENELMADJAT, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [94] Tayeb BROURI, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [95] N. A. Bakr, S. A. Salman, M. N. Ali, Advances in Materials 5(4) (2016) 23-30.
- [96] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [97] S. K. Haza'a, Applied Physics, 7 (2015) 59-63.
- [98] P. V. Reddy, B. S. Reddy, S. V. Reddy, International Journal of Chem Tech Research 6(3) (2014) 2168-2170.
- [99] Pablo D. Borges, Theor Chem Acc, 126 (2010) 39–44.
- [100] C. Matei Ghimbeu, R.C. Van Landschoot, J. Schoonman, M. Lumbreras, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 207–213.

- [101] Camelia MATEI GHIMBEU, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants atmosphériques, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [102] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J. R. Morante, *Applied Physics*, 90 (3) (2001) 1550-1557.
- [103] S Chacko, N. S. Philip, K. G. Gopchandran, P. Koshy, V. K. Vaidyan, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2179–2186.
- [104] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, 63rd, CRC Press, 1982.
- [105] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *Materials Letters* 57 (2002) 355-360.
- [106] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Materials Letters* 4491 (2003) 1-5.
- [107] G. Kenanakisa, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, *Catalysis Today* 240 (2015) 146–152.
- [108] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *Non-Crystalline Solids* 303 (2002) 270-280.
- [109] P. S. Patil, R. K. Kawar, T. Seth, D. P. Amalnerkar, P. S. Chigare, *Ceramics International* 29 (2003) 725–734.
- [110] Salah YAHIAOUI, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [111] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, R. Suresh, M. Ragavendar, C. Sankar, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 825–832.
- [112] S. Sriram, A. Thayumanavan, *International Journal of ChemTech Research*, 5 (5) (2013) 2204-2209.
- [113] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9285–9289.
- [114] F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukhedden, *Afrique Science* 10(1) (2014) 10 – 20.
- [115] S. Mahanty, S. Roy, S. Sen, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 77–81.
- [116] J. S. Bhat, K.I. Maddani, A.M. Karguppikar, S. Ganesh, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007) 369 – 374.

Liste des publications

- [01] **M. Khechba**, A. Bouabellou, F. Hanini and S. Touati, *Study of structural and optical properties of undoped and Cd doped SnO₂ thin films prepared by sol gel dip coating technique*, Research journal of applied sciences, engineering and technology, Vol. 14, N°11 (2017) 427-432.
- [02] **M. Khechba**, A. Bouabellou, F. Hanini and S. Touati, *Effect of Al doping on the structural and optical properties of SnO₂ thin films elaborated by sol-gel technique*, J. New Technol. Mater. Vol. 07, N°02 (2017) 72-75.

Research Article

Study of Structural and Optical Properties of Undoped and Cd Doped SnO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating Technique

^{1,2}M. Khechba, ¹A. Bouabellou, ³F. Hanini and ¹S. Touati

¹Department of Physics, University Frères Mentouri Constantine, Thin Films and Interfaces Laboratory, Route Ain El Bey, Constantine 25000,

²Department of Materials Sciences, Faculty of Nature and Life Sciences, University Larbi Tébessi Tébessa, Constantine Road, Tébessa 12002, Algeria

³Department of Materials Sciences, Applied and Theoretical Physics Laboratory, University Larbi Tébessi Tébessa, Constantine Road, Tébessa 12002, Algeria

Abstract: In this study, we report the study of the surface morphology, the structural and optical properties of transparent cadmium doped tin dioxide (Cd:SnO₂) thin films deposited on glass and Si(100) substrates by Sol Gel Dip Coating (SGDC) technique. The analysis was carried out using Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD), Atomic Force Microscopy (AFM), UV-Vis spectrophotometry and Spectroscopic Ellipsometry (SE). The X-ray diffraction reveals that all films deposited on Si(100) substrate have tetragonal crystalline structure with preferential orientation along (310) plane, but an amorphous structure is obtained for all the films prepared on glass substrate. The surface roughness, observed by means of AFM varies from 19 to 4 nm. The optical measurements show that the deposited Cd:SnO₂ films have a high transparency (~86%) in the visible spectrum and a band gap energy decreasing from 3.60 eV to 3.31 eV with increasing Cd concentration. The obtained values of the refractive index of the films are ranging between 1.559 and 1.613.

Keywords: AFM, Cd: SnO₂, thin films, SE, Sol-gel, TCO, XRD, UV-vis

INTRODUCTION

Transparent Conducting Oxide (TCO) materials have a greater importance due to the large variety of their applications such as electrochromic devices (Kuo *et al.*, 2012), solar cells (Kim *et al.*, 2010), optoelectronics devices (Ramamoorthy *et al.*, 2006). Tin dioxide (SnO₂) is one of the most important (TCO) because of his numerous applications in modern technologies, such as flat panel displays, solar cells, light emitting diodes and gas sensors (Ginley and Bright, 2000; Young *et al.*, 2003; McDowell *et al.*, 2008; Thangaraju, 2002). Indeed, SnO₂ which is non toxic and abundant material in nature, is particularly characterized by a wide band gap ($E_g = 3.6$ eV), a high electrical conductivity, a high transmittance in the ultraviolet-visible region and a high infrared (IR) reflectance (Ginley and Bright, 2000; Minami, 2000). Additive elements such as Cu (Vasiliev *et al.*, 1998; Shuping *et al.*, 2008; Patil and Patil, 2006; Yamazoe *et al.*, 1996; Jin *et al.*, 2006), Pd (Shimizu *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2009; Manjula *et al.*, 2009; Pavelko *et al.*, 2009; Cioffi *et al.*, 2006), In Durrani *et al.* (2005) and Shukla *et al.* (2007) and rare earth elements (Samotaev

et al., 2007) are used to improve the sensor response, selectivity and also surface modification. Chemical vapor deposition, sol-gel, sputtering, spray pyrolysis, pulse laser deposition are the main deposition techniques used to synthesize SnO₂ films onto substrates (Fang and Chang, 2005; Bagheri-Mohagheghi and Shokooh-Saremi, 2004; Chen *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006).

The aim of this study is to study the structural and optical properties of cadmium doped SnO₂ films deposited by SGDC technique onto silicon and glass substrates with different Cd doping concentrations. The effect of Cd doping on the physical properties of the fabricated SnO₂ thin films is elucidate.

MATERIALS AND METHODS

Undoped and Cd doped SnO₂ thin films were prepared by sol-gel dip-coating process using SnCl₂-2H₂O and CdCl₂-5H₂O as precursors. The starting sols of undoped and Cd doped SnO₂ with two different molar concentrations (6 and 10 at. % Cd) were prepared by a simple procedure. A mixture of CdCl₂-5H₂O and

Corresponding Author: M. Khechba, Department of Physics, University Frères Mentouri Constantine, Thin Films and Interfaces Laboratory, Route Ain El Bey, Constantine 25000, Algeria

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (URL: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

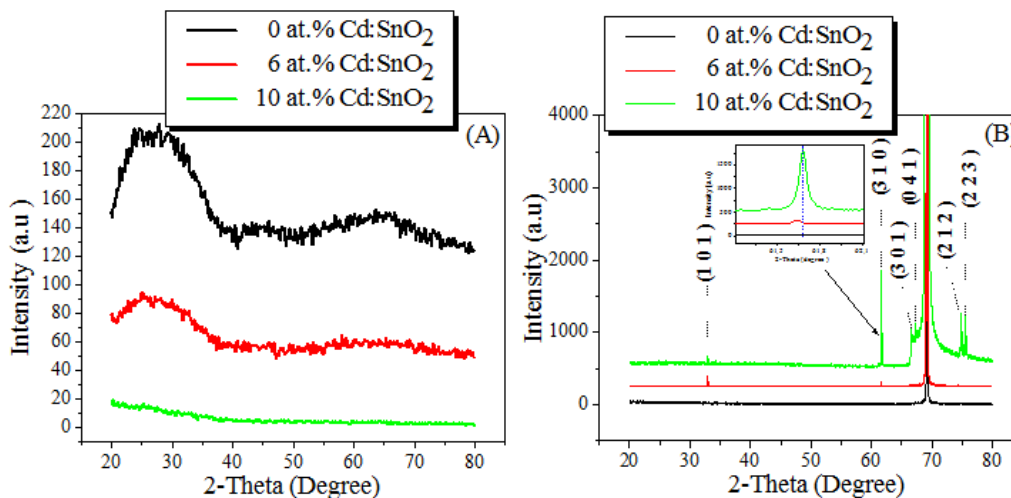


Fig. 1: Grazing incidence X-ray diffraction patterns of thin Cd: SnO₂ films deposited on glass (A) and Si (100) (B) substrates

SnCl₂·2H₂O chemicals was dissolved in 20 ml of ethanol. After refluxing at 60°C during 2 hours under magnetic stirring, homogeneous mixtures of precursors were formed. Then, aging for two days at room temperature, the transparent sols were obtained. Subsequently, the sols were dip-coated on the glass and Si(100) cleaned substrates and then dried at 100°C for 15 min for the formation of the initial thin film. Different layers were obtained after repeating the operation several times. Finally, the samples were annealed in air at 550°C for 2 h.

The structural properties of the deposited films were studied by means of Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) using CuK α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) from Bruker-AXS.D8 diffractometer. The surface morphology was observed using a Pacific Nanotechnology atomic force microscope. The Spectroscopic Ellipsometry (SE) measurements were performed on a Horiba-Jobin-Yvon Ellipsometer UVISSEL operating in the wavelength range 260-800 nm. The optical transmittance was recorded on a Shimadzu 3101 PC UV-visible spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction patterns of the undoped and Cd doped SnO₂ thin films deposited on glass and Si (100) substrates are shown in the Fig. 1A and 1B respectively.

As can be seen from the Fig. 1A, the X-ray diffraction spectra recorded in thin SnO₂ films deposited on a glass substrate do not contain any peaks, indicating that the films are amorphous. However, the X-ray analysis shows that SnO₂ films deposited on a monocrystalline silicon are polycrystalline with tetragonal structure (Fig. 1B). The most intense peak

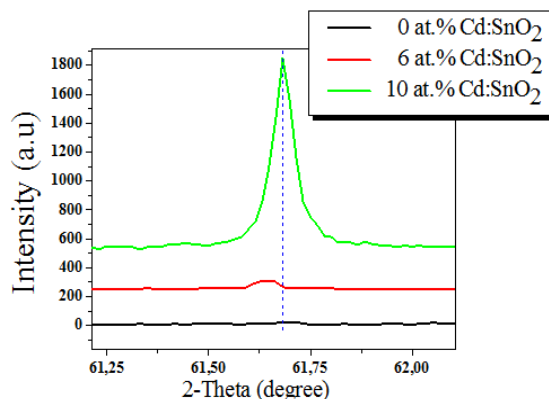


Fig. 2: X-ray diffraction (310) line of thin Cd:SnO₂ films deposited on Si

observed corresponds to the (310) line and weak additional (101), (301), (041), (212) and (223) lines are registered. It is easy to notice that the most important (310) line becomes more sharp and more intense with the increasing of Cd concentration from 6 to 10 at.%. It means that the high Cd doping leads to the formation of well-crystallized SnO₂ films. The peaks obtained experimentally are identified and compared with standard values of Joint Committee on the Powder Diffraction Spectra data (JCPDS No. 88-0287).

In Fig. 2, also the (310) peak position undergoes a shift which is due to mechanical strains created by the incorporation of a high Cd concentration in the SnO₂ lattice.

The optical transmittance spectra of pure and Cd doped SnO₂ thin films are recorded in the range 300–800 nm and plotted in the Fig. 3.

Figure 3 shows that the optical transmittance of all the studied samples is more than 80% in the spectral UV-Vis region and their absorption band is entirely in

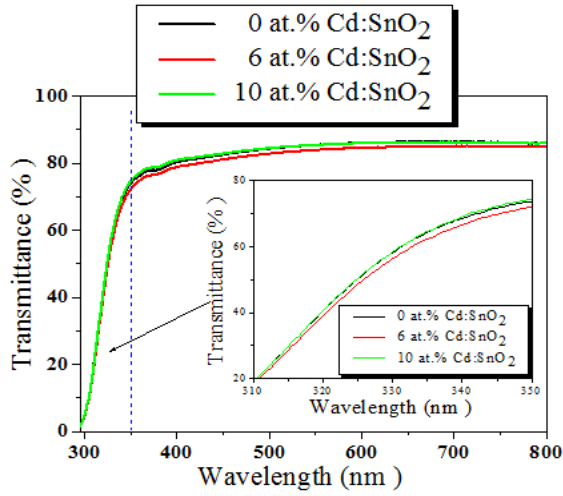


Fig. 3: Transmission spectra of undoped and Cd doped SnO₂ thin films deposited on glass

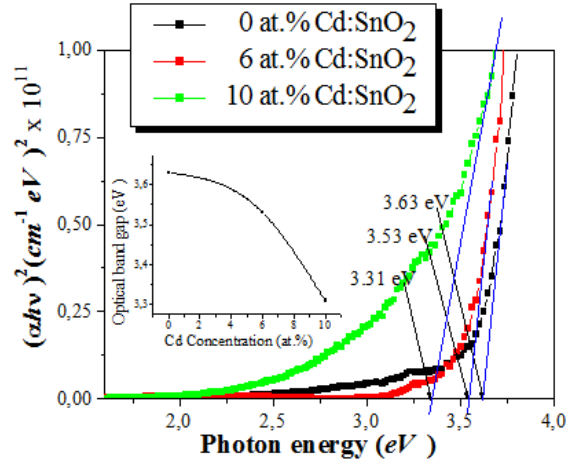


Fig. 4: Typical variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy of undoped and Cd doped SnO₂ thin films deposited on glass

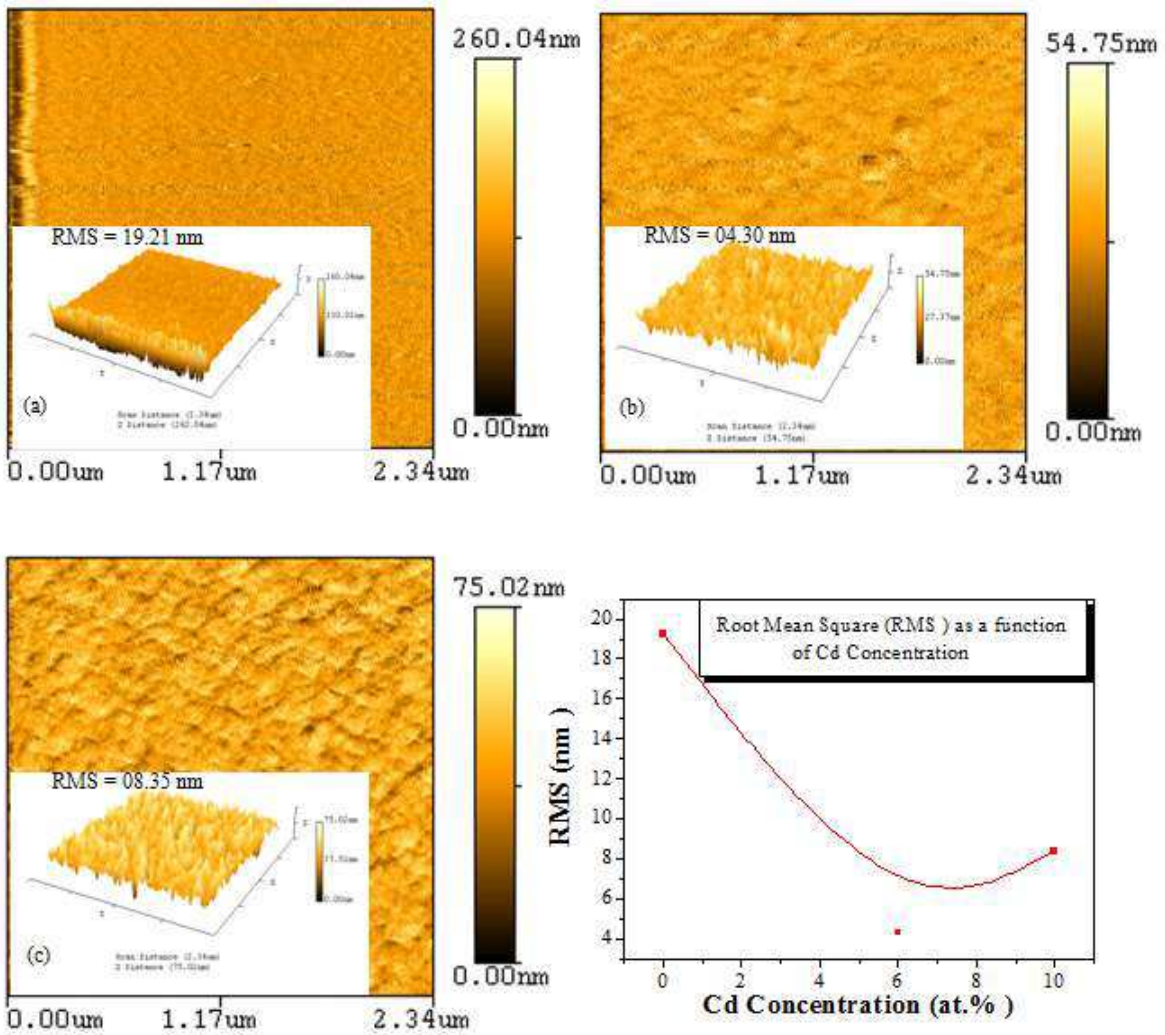


Fig. 5: AFM images of undoped and Cd doped SnO₂ thin films deposited on glass

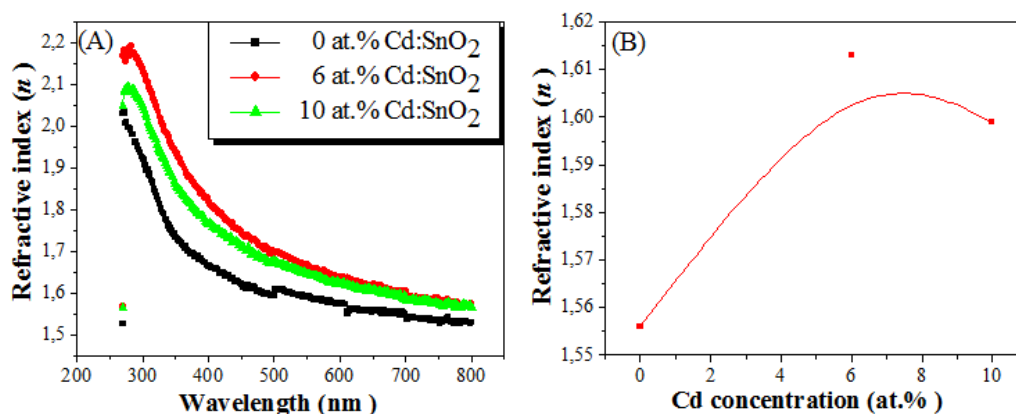


Fig. 6: (A) Dispersion of the refractive index for pure and Cd doped SnO₂ films, derived from SE measurements and (B) refractive index vs Cd concentration

the UV light region of 300-350 nm. The observed transmission values are compared with earlier reported values (Mariappan *et al.*, 2013). A slight shift of the absorption edge toward higher wavelength region is found with increasing Cd concentration. The higher-energy electronic transitions from valence to conduction bands confirm the direct type semiconducting nature of the material (Pejova and Grozdanov, 2007). The E_g band gap of the deposited films is calculated by using the following Tauc formula (Tauc, 1974):

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

where,

ν : The frequency

A : A constant

m : Assumes values 1/2, 2, 3/2 and 3 depending on the mode of interband transition, i.e., direct, allowed indirect, direct forbidden and indirect forbidden transition, respectively.

Typical plots of $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ for pure and Cd doped SnO₂ films are shown in Fig. 4. The extrapolation of the linear portion of the $(ah\nu)^2$ curves to the $h\nu$ energy axis gives the value of the energy gap for pure and Cd doped SnO₂ films. As can be seen, the optical band gap decreases from 3.60 eV for the undoped SnO₂ films to 3.31 eV for 10 at. % Cd doped SnO₂ films. The deduced 3.60 eV value is in agreement with the band gap energy of pure SnO₂ (Bhat *et al.*, 2007). The reduction in the band gap energy may be due to the decrease of holes concentration with the increase of Cd doping (Mariappan *et al.*, 2013).

Figure 5 shows AFM images of the undoped and Cd-doped SnO₂ thin films for different atomic Cd contents. By analyzing the AFM images, the roughness of the films is estimated through the root mean square (RMS) parameter. The Cd doping leads to a significant decrease in RMS values from 19.2 nm for SnO₂ to 4.3

nm for 6 at. % Cd:SnO₂. For the 10 at. % Cd:SnO₂ sample, the RMS is intermediate.

AFM images indicate the formation of polycrystalline thin films with uniform and smooth surface. Moreover, it is evident that lower surface roughness with more compact surface is achieved by addition of 6 Cd at.% doping. However, more compact surface significantly decreases the RMS factor of the films, which leads to TCO with higher transparency. It seems that the latter factor plays a key role in improving of properties of TCO films. As a result, the combination of more compact and homogenous surface with less RMS roughness provides new TCO with better properties compared to TCO films for devices applications.

The knowledge of optical constants of the thin films is very significant since they can determine the exact application of the films. Figure 6A shows the dispersion of the refractive index for pure and Cd doped SnO₂ thin films, derived from SE measurements.

It is clear from the Fig. 6A that the spectral behavior of refractive index for the pure and Cd doped films is almost similar and it is decreasing with wavelength. The refractive index is 1.559 for undoped SnO₂ films and this value increases to 1.600 and 1.613 for 10 at. % and 6at. % Cd doping respectively (Fig. 6B).

CONCLUSION

The cadmium doped tin oxide (Cd:SnO₂) thin films are deposited on glass and Si(100) substrates with different Cd concentrations. The XRD show an amorphous structure for the thin films deposited on glass substrate. However, the tetragonal crystalline structure with preferential orientation along (310) plane is revealed for the films elaborated on Si(100) substrate. The all obtained thin films are transparent with optical transmittance ~86%. From the optical studies it is observed that the band gap energy decreases from 3.60

eV to 3.31 eV with increase of Cd concentration. AFM images show that the surface roughness is reduced to lower values with addition of Cd. The measured refractive index reveals that the Cd:SnO₂ films grown by the sol-gel dip coating technique are suitable for interest applications such as optoelectronic devices.

REFERENCES

- Bagheri-Mohagheghi, M.M. and M. Shokooh-Saremi, 2004. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 37(8): 1248-1253.
- Bhat, J.S., K.I. Maddani, A.M. Karguppikar and S. Ganesh, 2007. Electron beam radiation effects on electrical and optical properties of pure and aluminum doped tin oxide films. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.*, 258(2): 369-374.
- Chen, Z.W., J.K.L. Lai, C.H. Shek and H. Chen, 2003. Synthesis and structural characterization of rutile SnO₂ nanocrystals. *J. Mater. Res.*, 18(6): 1289-1292.
- Chen, Z.W., J.K.L. Lai and C.H. Shek, 2004. Insights into microstructural evolution from nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B.*, 70: 165314.
- Chen, Z.W., J.K.L. Lai, C.H. Shek and H.D. Chen, 2005. Nucleation and growth of SnO₂ nanocrystallites prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A.*, 81(5): 959-962.
- Chen, Z.W., J.K.L. Lai and C.H. Shek, 2006. Mystery of porous SnO₂ thin film formation by pulsed delivery. *Chem. Phys. Lett.*, 422(1-3): 1-5.
- Cioffi, N., L. Traversa, N. Ditaranto, A.M. Taurino, M. Epifani, P. Siciliano, T. Bleve-Zacheo, L. Sabbatini, L. Torsi and P.G. Zambonin, 2006. Core-shell Pd nanoparticles embedded in SnO_x films. Synthesis, analytical characterisation and perspective application in chemiresistor-type sensing devices. *Microelectr. J.*, 37(12): 1620-1628.
- Durrani, S.M.A., E.E. Khawaja and M.F. Al-Kuhaili, 2005. CO-sensing properties of undoped and doped tin oxide thin films prepared by electron beam evaporation. *Talanta*, 65(5): 1162-1167.
- Fang, T.H. and W.J. Chang, 2005. Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 252(5): 1863-1869.
- Ginley, D.S. and C. Bright, 2000. Transparent conducting oxides. *MRS. Bull.*, 25(8): 15-18.
- Jin, C., T. Yamazaki, K. Ito, T. Kikuta and N. Nakatani, 2006. H₂S sensing property of porous SnO₂ sputtered films coated with various doping films. *Vacuum*, 80(7): 723-725.
- Kim, T.Y., J.W. Lee, W.S. Park, S.K. Park, K.Y. Kim and I.B. Kang, 2010. Development of transparent conductive oxide for thin-film silicon solar cells. *J. Korean Phys. Soc.*, 56(2): 571-575.
- Kuo, C.G., C.Y. Chou, Y.C. Tung and J.H. Chen, 2012. Experimental study of the electrochromic properties of WO₃ thin films derived by electrochemical method. *J. Mar. Sci. Technol.*, 20(4): 365-368.
- Manjula, P., L. Satyanarayana, Y. Swarnalatha and S.V. Manorama, 2009. Raman and MASNMR studies to support the mechanism of low temperature hydrogen sensing by Pd doped mesoporous SnO₂. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 138(1): 28-34.
- Mariappan, R., V. Ponnuswamy, P. Suresh, R. Suresh, M. Ragavendar and C. Sankar, 2013. Deposition and characterization of pure and Cd doped SnO₂ thin films by the nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 16(3): 825-832.
- McDowell, M.G., R.J. Sanderson and I.G. Hill, 2008. Combinatorial study of zinc tin oxide thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 92: 013502.
- Minami, T., 2000. New n-type transparent conducting oxides. *MRS. Bull.*, 25(8): 38-44.
- Patil, L.A. and D.R. Patil, 2006. Heterocontact type CuO-modified SnO₂ sensor for the detection of a ppm level H₂S gas at room temperature. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 120(1): 316-323.
- Pavelko, R.G., A.A. Vasiliev, E. Llobet, X. Vilanova, N. Barrabés, F. Medina and V.G. Sevastyanov, 2009. Comparative study of nanocrystalline SnO₂ materials for gas sensor application: Thermal stability and catalytic activity. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 137(2): 637-643.
- Pejova, B. and I. Grozdanov, 2007. Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin(II) selenide in thin film form. *Thin Solid Films*, 515(13): 5203-5211.
- Ramamoorthy, K., C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra and L.M. Kukreja, 2006. Development of a novel high optical quality ZnO thin films by PLD for III-V opto-electronic devices. *Cur. Appl. Phys.*, 6(1): 103-108.
- Samotaev, N.N., A.A. Vasiliev, B.I. Podlepetsky, A.V. Sokolov and A.V. Pislakov, 2007. The mechanism of the formation of selective response of semiconductor gas sensor in mixture of CH₄/H₂/CO with air. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 127(1): 242-247.
- Shen, Y., T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, M. Saito and M. Mori, 2009. Microstructure and H₂ gas sensing properties of undoped and Pd-doped SnO₂ nanowires. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 135(2): 524-529.
- Shimizu, Y., E. Kanazawa, Y. Takao and M. Egashira, 1998. Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 52(1-2): 38-44.

- Shukla, S., P. Zhang, H.J. Cho, S. Seal and L. Ludwig, 2007. Room temperature hydrogen response kinetics of nano-micro-integrated doped tin oxide sensor. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 120(2): 573-583.
- Shuping, G., X. Jing, L. Jianqiao and Z. Dongxiang, 2008. Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 134: 57-61.
- Tauc, J., 1974. Amorphous and liquid semiconductors. Plenum Press, London.
- Thangaraju, B., 2002. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*, 402(1-2): 71-78.
- Vasiliev, R.B., M.N. Romyantseva, N.V. Yakovlev and A.M. Gaskov, 1998. CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 50: 186-193.
- Yamazoe, N., J. Tamaki and N. Miura, 1996. Role of hetero-junctions in oxide semiconductor gas sensors. *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 41(1): 178-181.
- Young, D.L., H. Moutinho, Y. Yan and T.J. Coutts, 2003. Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn₂ SnO₄, thin films. *J. Appl. Phys.*, 92(1): 310-319.

Effect of Al doping on the structural and optical properties of SnO₂ thin films elaborated by sol-gel technique

M. Khechba^{ab}, A. Bouabellou^a, F. Hanini^c and S. Touati^a

^aThin Films and Interfaces Laboratory, Department of Physics, University Frères Mentouri Constantine 1, route Ain El Bey, Constantine 25000, Algeria

^bDepartment of Material Science, Faculty of Natural Sciences and Life, University Larbi Tébessi - Tébessa, Constantine Road, 12000, Tébessa - Algeria.

^cDepartment of Materials Sciences, Applied and Theoretical Physics Laboratory, University Larbi Tébessi Tébessa, Constantine Road, Tébessa 12002, Algeria

Corresponding author: email: mourad.khechba@gmail.com

Received date: Jan. 01, 2017; revised date: Oct. 11, 2017; accepted date: Dec 16, 2017

Abstract

In this study, the influence of increasing of the Al concentration on the structural and optical properties of SnO₂ thin films were investigated. Pure and aluminum-doped SnO₂ thin films were prepared by sol-gel deposition method on glass and Si (100) substrates at room temperature and then annealed at 550°C in air. The obtained films are characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and UV-Vis spectrophotometry techniques. A single-phase rutile polycrystalline structure is revealed by XRD. The AFM analysis show that the surface morphology changes with Al concentration. The un-doped and Al-doped SnO₂ thin films are transparent (86% optical transmittance) in the near UV-Vis, and the optical band gap is influenced by Al doping level.

Keywords: Al-doped SnO₂; sol-gel; XRD; AFM; UV-Vis.

1. Introduction

Tin oxide (SnO₂) is one of the most important transparent conductive oxide (TCO) materials, used in numerous applications in modern technologies, such as solar cells [1] as conductive transparent electrode, [2] in transistors, [3] in varistors, [4] and in sensors [5]. This is a result of its attractive properties of a wide band gap semiconductor (gap in the range 3.5–4.0 eV [6]), high transparency in the visible range (90%) and high reflectivity in the infrared energy range [7].

Different techniques were used to prepare SnO₂ or doped SnO₂ thin films, i.e., spray pyrolysis, [8-9] sol-gel process, [10-12] chemical vapor deposition, [13,14] sputtering, [15,16] pulsed-laser deposition [17].

In this work, Sol-Gel Dip Coating (SGDC) was employed to obtain pure and aluminum (Al) doped SnO₂ thin films at room temperature on glass and Si (100) substrates. The structural and optical properties of the elaborated Al-doped SnO₂ thin films were studied and the Al effects were investigated.

2. Experimental details

The aluminum-doped tin dioxide sols were prepared by dissolving of SnCl₂ ·5H₂O in absolute ethanol. To

achieve Al doping, aluminum nitrate was added to the precursor solution. The doping concentration varied from 0–6 at. %. The solution was stirred at 60°C for 2 h in a closed container for the homogenous mixing of the solution, i.e. until the solid materials dissolved. The thin films were deposited by the dip-coating technique on glass and Si (100) substrates, which had been cleaned ultrasonically in acetone. The clean glass and Si (100) substrates were dipped vertically and carefully into the sol for a short time, and withdrawn from the bath at withdrawal speeds in the range from 1mm/s to 10 mm/s. This was followed by drying and then sintering of the films at 550°C for 2 h. To obtain with higher thickness films, the sequence of dipping, drying and then dipping again was performed a number of times. However, sintering was done only after the final dipping. The thickness of the films increased, almost linearly [18], with the number of dipping.

The structural properties of the deposited films were studied by means of grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) using CuK α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) from Bruker-AXS.D8 diffractometer. The surface morphology was observed by atomic force microscopy (AFM) Pacific Nanotechnology. The optical transmittance was measured on a Shimadzu 3101 PC UV-visible spectrophotometer.

3. Results and discussion

3.1. Structure and surface morphology

The X-ray diffraction patterns of the pure and Al doped SnO_2 thin films deposited on glass and Si (100) substrate with different Al concentrations were shown in Fig 1. In the case of the thin films deposited on glass substrate (Fig 1-a), the spectra presented an amorphous structure. This was due to the effect of the substrate nature on the structural properties of thin films.

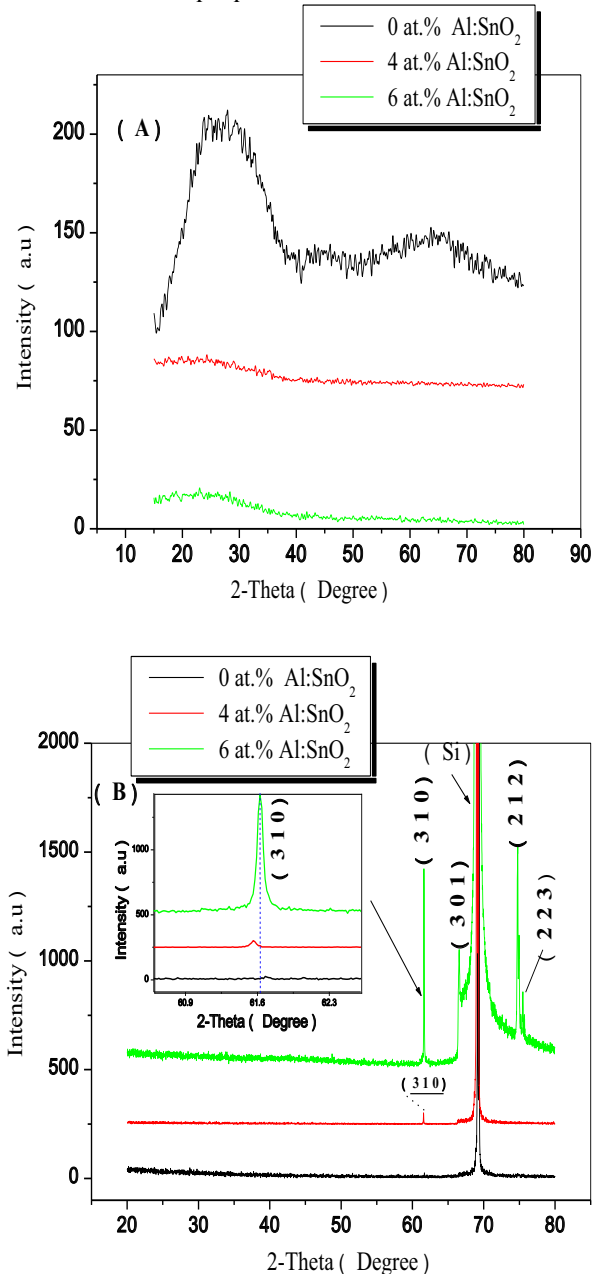


Figure 1: X-ray diffraction patterns of Al doped SnO_2

However the spectra of pure and Al:SnO_2 deposited on Si (100) substrate (Fig 1-b) revealed the polycrystalline nature of the films with tetragonal structure. In addition to the peak of Si(100) substrate, the existence of four peaks

were observed with 61.62° ; 66.52° ; 74.80° and 75.67° corresponding to the planes (310); (301); (212) and (223) respectively, of the polycrystalline rutile SnO_2 patterns [19]. The peak intensity observed at (310) plane was found to increase gradually with the increase of Al concentration. These peaks were slightly moved to the high values of the Bragg diffraction angle theta (θ) when the Al concentration increased. This suggested the presence of mechanical compressive strains in the Al:SnO_2 lattice. In addition, no peak relating to Al or Al_2O_3 was observed in XRD spectra.

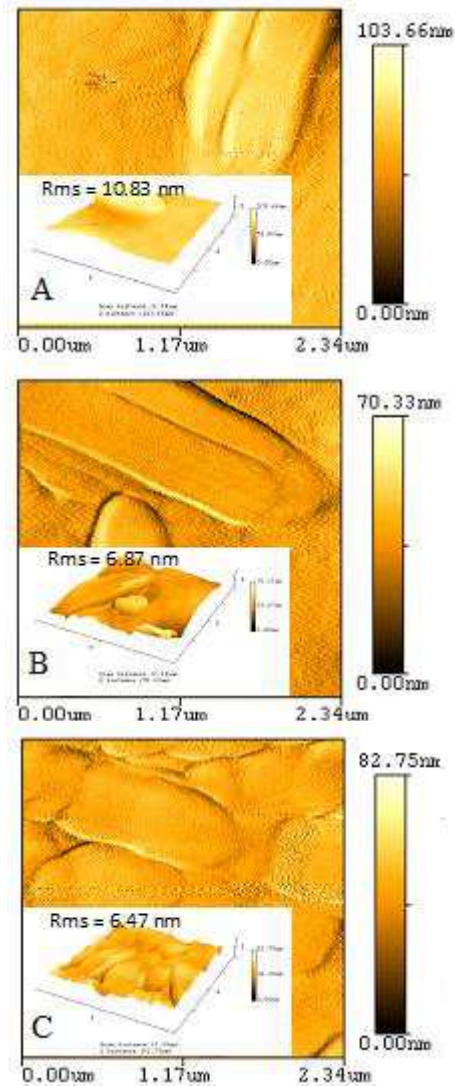


Figure 2: AFM images of the Al:SnO_2 films (a) 0 at.% Al:SnO_2 , (b) 4 at.% Al:SnO_2 and (c) 6 at. % Al:SnO_2 .

It was established that the micro-roughness of thin films played a vital role for developing optical coatings especially in the UV region [20] for applications such as lithographic uses [21]. To characterize an optical surface (coatings) the root-mean-square (RMS) roughness was normally used. The RMS roughness described not only the light scattering but also gave an idea about the quality of the surface. The surface morphology of the Al:SnO_2 films deposited onto Si(100) substrate was shown in Fig 2 with 2D and 3D

modes. It could be inferred from these AFM images that smoother films could be obtained by Al doping.

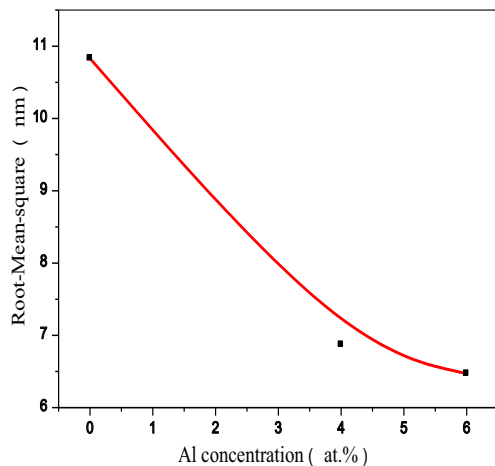


Figure 3 : Root-Mean-Square (RMS) Vs Al concentration.

The plot of RMS surface roughness values computed for the Al: SnO₂ thin films on Si(100) substrate as a function of aluminum concentration was shown in Fig. 3. The plotted curve showed clearly that roughness RMS of the SnO₂ layers doped with Al was lower than for the undoped SnO₂ thin films. These results were of great importance in the photovoltaic uses. Moreover, the AFM images let observe morphology of the surface structural dense and compact.

3.2. Optical transmittance

Optical characteristics of Al:SnO₂ thin films versus Al atomic content were measured using UV-Vis transmittance spectra. Fig 4 showed the plot of transmittance of Al :SnO₂ thin films as a function of the light wavelength.

From the Fig 4 it was easy to observe that the behavior of transmittance for the un-doped and Al doped films was almost similar in the wavelength range of 350–800 nm and the values of the optical transmittance increased with increasing of Al concentration. The average percentage of transmittance of all the samples was varied between 85% and 87% in the visible region. The transmittance was found to increase gradually when the aluminum concentration increased above 2 at.%. The increase in transmittance with the increase in doping concentration might be attributed to the decrease in the both cluster size and surface roughness of the films. The registered transmittance values were higher compared with earlier reported values [22], attesting the high quality of the prepared Al:SnO₂ thin films. Also, it was easy to notice a slight red shift of the absorption edge with increasing Al doping (Fig 4).

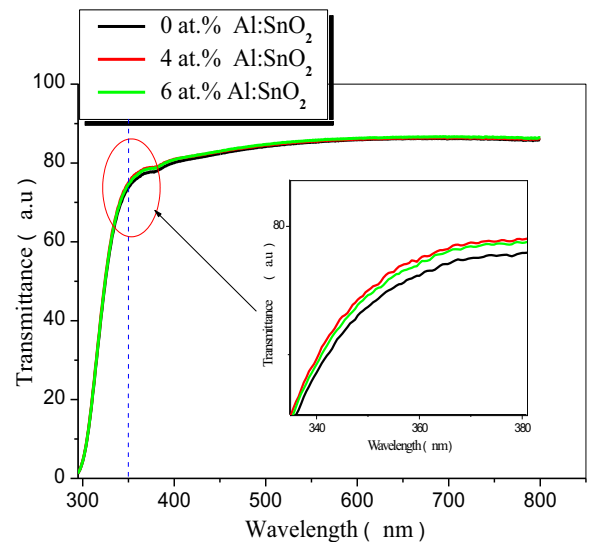


Figure 4 : Optical transmittance of un-doped and Al-doped SnO₂ thin films as a function of wavelength.

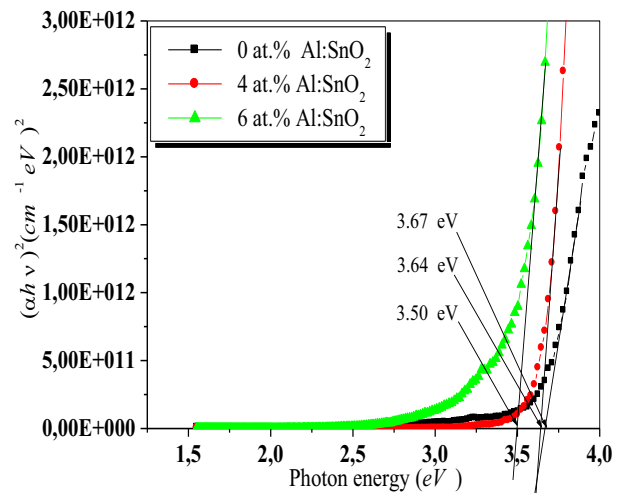


Figure 5 : Typical variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy.

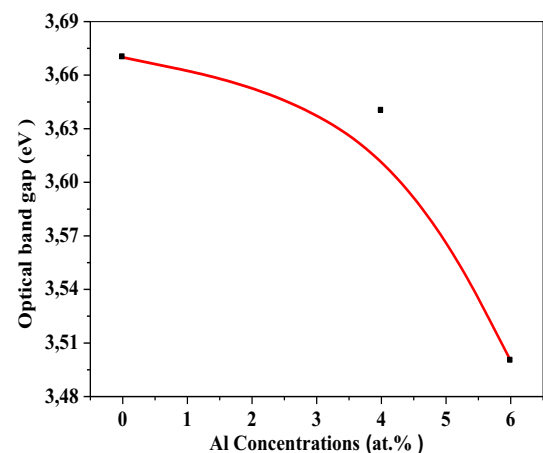


Figure 6: Variation of the band gap energy (E_g) of Al-doped SnO₂ thin films as a function of Al concentration.

The optical band gap (E_g) of the films was evaluated by conventional method by extrapolating the straight line portion of the $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ curve to $\alpha=0$. The band gap energy deduced from Fig 5 was plotted in Fig 6 as a function of Al concentration. The calculated band gap for 0 at.%, 4 at.% and 6 at.% of Al doped SnO_2 are 3.67, 3.64, and 3.50eV respectively. The curve (Fig 6) showed clearly that the optical energy gap decreased with increasing Al doping. These E_g values were almost in agreement with those of P.S. Patil and al. [23].

Indeed, the incorporation of aluminum atoms as doping into the SnO_2 lattice led to a red shift of E_g . The observed shift was attributed to an increase of the free carriers concentration in Al: SnO_2 films. Consequently, the photoabsorption performance of the Al: SnO_2 thin films as TCO used in photoelectrical devices was improved.

4. Conclusion

Aluminum doped SnO_2 thin films have been fabricated by Sol Gel Dip Coating method on Si(100) and on glass substrates. The XRD analysis showed that the Al: SnO_2 films deposited on monocrystalline Si(100) crystallized in the rutile structure with an improvement of the crystallinity with the aluminum incorporation. However, the study revealed an amorphous structure in the case of Al: SnO_2 thin films deposited on glass. The AFM observations showed a decrease of surface roughness (RMS) with increasing Al concentration. Also, the optical UV-Vis transmittance measurements showed that the transparency of the obtained SnO_2 thin films increased with increasing Al content. The optical absorption edges of all films lay in the range of 300 to 400 nm and the deduced energy band gap values varied from 3.50 to 3.67eV.

References

[1] C.Y. Kim, D.H. Riu, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 3081-3085.
 [2] R. E. Presley, C.L. Munsee, C.H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (2004) 2810-2813.

[3] L.L.Chi, J. K.Chou, W.Y. Chung, T. P. Sun, S.K.Hsiung, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 19-23.
 [4] M. R.Cassia-Santos, V. C. Sousa, M. M.Oliveir, F. R. Sensato, W. K.Bacelar J. W. Gomes, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 1-9.
 [5] X. Du, Y. Du, S. M. George, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 9211-9219.
 [6] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252-2258.
 [7] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47-154.
 [8] R. S. Niranjana, K. R. Patil, R. S. Sainkar, K. Vijayamohanana, S. Mulla, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 37-45.
 [9] R. L. Mishra, K.M. Sheo, S. G. Prakash, J. Ovonic. Res, 5(4) (2009) 77-85.
 [10] G. Ramanathan, R.X. John, K.R. Murali, *Elixir Thin Film Tech*, 50 (2012) 10588.
 [11] M. T. Kesim, C. Durucan, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 56-63.
 [12] S. Mohammadi, H. Abdizadeh, M.R.Golobostanfard, *Ceramics International*, 39 (2013) 4391-4398.
 [13] M. Maleki, S. M. Rozati, *Bull. Mater. Sci.*, 36(2) (2013) 217-221.
 [14] D.W. Sheel, J.M. Gaskell, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 1242-1245.
 [15] V. Kumar, A. Jain, D. Pratap, D.C. Agarwal, I. Sulania, V. V. Siva Kumar, A. Tripathi, S.Varma, R.S. Chauhan, *Adv. Mat. Lett.*, 4(6) (2013) 428-432.
 [16] L. M. A. Camacho, C. J. R. Galeana, G. A. Esparza, C. Sánchez, C. M. Julien, *Superficies y Vacío*, 26(3) (2013) 95-99.
 [17] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5052-5056.
 [18] S. K. Tripathy, P. V. Rajeswari, B. P. Hota, *The African Review of Physics*, 7 (2012) 265-268
 [19] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, USA, (1997).
 [20] A. Duparre, *Handbook of Optical Properties*, vol. 1, CRC Press, (1995), pp. 273-304.
 [21] M. Senthilkumar, N.K. Sahoo, S. Thakur, R.B. Tokas, *Appl. Surf. Sci.* 245 (2005) 114.
 [22] S. Sriram, A. Thayumanavan, *Int. Journal of ChemTech Research*. 5 (2013) 2204-2209.
 [23] P.S. Patil, R.K. Kavar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Ceramics International*. 29 (2003) 725-734.

ملخص

تحضير ودراسة شرائح رقيقة من أكسيد القصدير

نهتم في هذا العمل بتحضير شرائح رقيقة من ثاني أكسيد القصدير SnO_2 بإستعمال طريقة سائل-جامد. ثم بعد ذلك دراسة تأثير كل من المعالجة الحرارية، عدد الشرائح و التطعيم على الخصائص البنيوية و الضوئية للشرائح المحصل عليها. تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية لهذه الأفلام بإستخدام حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية رامان، مجهر القوى الذرية (AFM)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و أخيرا المطياف الأهليجي.

نتائج رامان أثبتت أن للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير بنية بلورية من نوع روتيل، و أن أحسن تبلور يكون بعد 3 طبقات. كما بينت نتائج القياسات الضوئية أن طبقات أكسيد القصدير شفافة (75-85 %) في المجال المرئي و عاتمة في المجال فوق البنفسجي، و أن قيم الطاقة للعصابة الممنوعة التي تم الحصول عليها تتراوح بين 3.63eV و 3.89eV.

فيما يتعلق بالتطعيم، فقد تم تحضير شرائح رقيقة من ثاني أكسيد القصدير المطعم بذرات الكادميوم $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ والألمنيوم $\text{SnO}_2:\text{Al}$ على ركائز من الزجاج و السيليكون أحادي البلورة $\text{Si}(100)$ بواسطة التقنية المذكورة سابقا. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الطبقات المودعة على ركائز الزجاج لديها بنية لا بلورية. لكن من ناحية أخرى، فإن الأفلام المودعة على ركائز $\text{Si}(100)$ لها بنية بلورية من نوع روتيل، مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (310). أما نتائج مجهر القوى الذرية فقد أظهرت أن نسبة التطعيم تؤثر بشكل كبير على خشونة السطح. حجم الحبيبات و خشونة السطح تتناقصان مع الزيادة في نسبة التطعيم. فيما أظهرت نتائج القياسات و التحاليل الضوئية أن الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد القصدير المطعم و الغير مطعم شفافة في المجال المرئي و عاتمة في المجال فوق البنفسجي. طاقة العصابة الممنوعة تتناقص مع الزيادة في نسبة التطعيم (من 06 إلى 10 % ذريا بالنسبة للكادميوم و من 04 إلى 06 % ذريا بالنسبة للألمنيوم). بالإضافة إلى ذلك، فإن الزيادة في تركيز الكادميوم و الألمنيوم يسبب زيادة طفيفة في معامل الانكسار.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير، التطعيم، سائل-جامد، حيود الأشعة السينية، مجهر القوى الذرية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و المطياف الأهليجي.

Abstract

ELABORATION AND STUDY OF TIN OXIDE THIN FILMS

This work is devoted to the development of the tin oxide thin films by the sol-gel method. The effect of the annealing temperature, the number of layers and the doping on the structural and optical properties of the films obtained were investigated. The obtained films are characterized by X-ray diffraction (DRX), RAMAN spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), UV-Visible spectroscopy and ellipsometry spectroscopic.

Raman spectroscopy results show that the SnO₂ thin films are crystallizes in rutile phase. A good crystallization is observed after 3 coats. The results of optical characterization show that all the films are transparent (75 to 85% optical transmittance) in the visible and The energy band gap of all the samples lies in the range of 3.63eV– 3.89eV

With regard to doping, undoped and doped tin oxide thin films (SnO₂:Cd, SnO₂:Al) were deposited by Sol Gel Dip Coating method on glass and silicon Si(100) substrates. The DRX shows that all the films deposited on glass substrates have an amorphous structure. On the other hand, the films deposited on Si (100) substrate crystallize in the rutile phase, with a preferential orientation along the axis (310). AFM observations of the surface show that the doping rate affects the roughness. The grain size and the roughness of the samples decrease with the increase of the doping concentration. The SnO₂, SnO₂:Cd and SnO₂:Al thin films are transparent in the visible region and opaque in the ultraviolet region. The band gap, determined from the transmission spectra for the deposited films, also decreases with the increase in the doping rate (from 06 to 10% Cd, and from 04 to 06% Al). In addition, the increase of the cadmium and aluminum doping concentration causes a slight increase in the refractive index.

Key words: Thin films, SnO₂, doping, Sol-Gel, DRX, AFM, Raman spectroscopy
UV-Visible and Ellipsometry Spectroscopic

Résumé

ELABORATION ET ETUDE DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN

Ce travail est consacré à l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par la voie Sol-Gel. Les effets de la température de recuit, le nombre des couches et le dopage sur les propriétés structurales et optiques des couches obtenues ont été étudiés. Les propriétés structurales et optiques de ces films ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie RAMAN, microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie UV-Visible et ellipsométrie spectroscopique (SE).

Les résultats de la spectroscopie Raman montrent que les couches minces SnO₂ cristallisent en phase rutile. La bonne cristallisation est observée aux delà de 3 couches. Les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir des films de SnO₂ transparents avec une transmittance de l'ordre de 75 à 85% dans le visible, et opaque dans l'ultraviolet. Les valeurs du gap optique obtenues varient entre 3.63eV et 3.89eV.

En ce qui concerne le dopage, des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé au cadmium et aluminium ont été déposées par la technique Sol-Gel Dip-Coating sur des substrats en verre et en silicium monocristallin Si(100). La DRX montre que tous les spectres des échantillons déposés sur les substrats en verre présentent une structure amorphe. Par contre, les films déposés su Si(100) cristallisent en phase rutile, avec une orientation préférentielle suivant l'axe (310). Les observations AFM de la surface montrent que le taux de dopage affecte d'une façon notable la rugosité. La taille des grains et la rugosité moyenne des échantillons diminuent avec l'élévation de la teneur du dopant. Les couches minces SnO₂, SnO₂:Cd et SnO₂:Al sont transparentes dans le visible et opaque dans l'ultraviolet. La bande interdite, déterminée à partir des spectres de transmission pour les films déposés, diminue aussi avec l'augmentation du taux de dopage (de 06 à 10% at.Cd, et de 04 à 06% at.Al). Aussi, l'accroissement de la concentration du dopage en cadmium et en aluminium conduit à une légère augmentation de l'indice de réfraction.

Mots clés : Couche mince, SnO₂, dopage, Sol-Gel, DRX, AFM, Spectroscopie Raman, UV-Vis, Ellipsométrie spectroscopique (SE).
