République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master

En physique des matériaux

Par :

BOURAKI KAMEL

Thème :

ELABORATION ET CARACTERISATION ELECTRIQUE DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES DEPOSE PAR PECVD EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE

Soutenue publiquement le 14 /06 /2016 devant le jury composé de :

A. Boukaoud	***MCB***	***U. MEDEA***	***Président***
E. Nebbat	***MCB***	***U. MEDEA***	***Examinateur***
D. Sebbar	***MAA***	***U. MEDEA***	***Examinateur***
S. Haireche	***MCB***	***U. MEDEA***	***Encadreur***

Année universitaire 2015/2016

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mon grand père djeloul et ma grande mère yamena et mon ami nadir.

À ma chère femme et mes deux anges Zakaria et Bouchra.

À mon cher père et ma chère mère.

À mes chers oncles et mes chères tantes.

À mon cher beaux père Ahmed et ma chère belle mère Zohra.

A mes chers beaux frères et mes chères belles sœurs .

Grâce à vous que je suis là et grâce à vous je serais loin, vous resterais toujours dans mon cœur.

Enfin je dédie ce mémoire a touts mes chers amis tous ceux et celles que j'aime de prés ou de loin.

Remerciements

Je remercie le tout-puissant de m'avoir donnée la santé , le courage et la volonté de faire ce présent travail. Durant les années de préparation de ce mémoire, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens à les remercier ici, car leur aide m'a été précieuse.

Mes remerciements vont pour mon encadreur le docteur **S. Haireche**, pour tous ses orientations et ses précieux conseils, qui m'ont permis d'accomplir ce travail, à qui j'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance.

Je suis très honoré par la présence dans mon jury du docteur **A. Boukaoud** Maître de conférences B à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider le jury et examiner mon travail.

Je suis très honoré par la présence des examinateurs : docteur **E. Nebbat** Maître de conférences B et monsieur **D. Sebbar** Maître assistant (A) à l'université de Médéa d'avoir accepté d'examiner mon travail.

A tous les membres du Laboratoire de Physique des Techniques Expérimentales et Applications au sein de l'université de Médéa , j'exprime ma reconnaissance pour leur amitié, et l'encouragement qu'il m'ont apportée.

Je tiens à remercier particulièrement M. **A. Boumeddiene**, maitre de conférences B à l'université Blida 1 pour les conseils et les orientations fournis au cours de ce travail, sans oublier son soutien moral et psychologique qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

A toutes celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail, et qui m'ont apporté leurs connaissances, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus vifs.

Enfin tous mes remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude vont à mes très chers grands parents et mes parents et à ma précieuse famille pour son soutien indéfectible, sans oublier mes amis(es).

ملخص :

يـتمثل هذا العمل في إعداد الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد القصدير باستعمال طريقة التفاعل الكيميائي في وسط بلازما، لهذا استعملنا الوضع الطبقي بتقنية PECVD (الوضع الطبقي بتفاعل كيميائي في وسط بخاري بمساعدة بلازما) . تم وضع الطبقات الرقيقة عن طريق الجهاز التجريبي الخاص بتقنية PECVD الموجود في مخبر الفيزياء بجامعة المدية. و لقد تم تثبيت الشروط التجريبية خاصة تدفق غاز الأكسجين الذي اختير كمتغير لهدف الحصول على أحسن الخصائص الكهربائية والبنيوية. هذه الأخيرة جعلت من أكسيد القصدير من بين أحسن المواد.

طريقة انعراج الأشعة السينية سمحت لنا بتحديد بنية أكسيد القصدير الطبقي. الاتجاه المفضل لنمو البلورات لأغلب الطبقات الرقيقة تكون وفق الاتجاهات<110> وحجم الحبيبات تتراوح بين (20, 80 – 42, 47) <200> nm. هذا التغير في الاتجاه المفضل نبرره بظهور أطوار جديدة وهي بدورها تأثر على الخصائص الكهربائية.

الخصائص الكهربائية المتحصل عليها بفعل هول تم دراستها بدلالة ضغط الأكسجين. تم التحصل على مقاومة سطحية تقارب 8.33 Ω\□ و حجم الحبيبات تتراوح بين (20,80 – 42,47) nm. هذا العمل جعل من أكسيد القصدير على شكل طبقات رقيقة أكثر المواد التي تنافس في عائلة TCO . الخصائص الكهربائية لأكسيد القصدير الطبقي المتحصل عليها يمكن تطبيقها في العديد من الميادين خاصة ميدان الكهروضوئية وميادين الكشف عن الغازات السامة.

كلمات مفتاحية : أكسيد القصدير، PECVD ، ضغط ألا كسجين، DRX ، TCO ، طبقات رقيقة.

Résumé

Ce travail présente l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain par une réaction chimique peut être activé à l'aide d'un plasma. A cet effet, Nous avons utilisé pour le dépôt de couches minces la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Le dispositif expérimental de la technique PECVD a été mis au point au sein du laboratoire de physique à l'université de Médéa. Les conditions expérimentales, notamment, le débit d'oxygène est choisi variable dans le but d'obtenir les meilleures propriétés électriques et structurales à fin que ces propriétés font de l'oxyde d'étain un matériau clé parmis les TCO.

La technique de la diffraction des Rx, nous a permis d'identifier la structure de l'oxyde d'étain en couches minces. L'orientation préférentielle de la croissance cristalline de la plus part des couches minces est selon les directions <110> et <200> et la taille de grain varie entre (20,80 – 42,47) nm. Ce changement de l'orientation préférentielle traduit l'apparence d'autre phase ce qui influe sur le changement du comportement électrique par la variation de la résistivité.

Les propriétés électriques obtenues par effet Hall sont étudiées en fonction de la pression d'oxygène. Une résistance carrée de 8.33Ω/□ et la taille de grain varie entre

(20,80 – 42,47) nm obtenues dans ce travail font de l'oxyde d'étain en couches minces un matériau très compétitif dans la famille des TCO. Les propriétés électriques de l'oxyde d'étain en couches minces font l'objet de plusieurs applications notamment dans le domaine photovoltaïque et la détection des gaz polluants.

Mots clés : Oxyde d'étain, PECVD, Pression d'oxygène, DRX, TCO, Couches minces,

Abstract:

This work presents the development of thin films of tin oxide by the chemical reaction can be activated using plasma. We have used for thin films a PECVD technique (PlasmaEnhanced Chemical Vapor Deposition). The experimental device of the PECVD technique was developed in the physics laboratory at the University of Médéa. The experimental conditions, in particular, the oxygen flow rate is chosen variable in order to obtain the best electrical and structural properties at the end of these properties are of tin oxide material of choice. The X-ray diffractions technique has enabled us to identify the structure of the tin oxide thin film. The preferred orientation of crystal growth of most of the thin film is according to the <110> and <200> and the grains size varies from (20.80 to 42.47) nm. This change in the preferred orientation reflects the appearance of another phase which affects the change of the electrical behavior by the variations in resistivity.

Electrical properties obtained by Hall Effect are considered depending on the oxygen pressure. A sheet resistance of $8.33\,\Omega/\square$ and the grains size varies from (20.80 to 42.47) nm obtained in this work are of tin oxide thin film material in a very competitive family of TCO. The electrical properties of tin oxide thin films are the subject of several applications especially in the photovoltaic field and the detection of polluting gaz.

Keywords: Tin oxide, PECVD, Oxygen pressure, DRX, TCO, Thin films.

TABLE DES MATIERES

RESUME……..... i
REMERCIEMENTS……..... iii
TABLE DES MATIERES……..... iv
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES……..... vii
LISTE DES TABLEAUX…… ix
SYMBOLES ET ABREVIATIONS……. x

INTRODUCTION GENERALE…… 01

I ETAT DE L'ART DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES……. ….. 04

I.1 Introduction……..... 04
I.2 Domaines d'application de l'oxyde d'étain en couches minces…….. 05
I.2.1 Détection de gaz ……. 05
I.2.2 Conversion photovoltaïques……..... 06
I.2.3 Filtre thermique……... 08
I.2.4 Photocatalyse……... 09
I.2.5 Piles au lithium……..... 10
I.2.6 Electrodes…… 10
I.2.7 Stockage d'information……... 10
I.3 Définition d'une couche mince……..... 11
I.4 Dioxyde d'étain en couches minces…… 11
I.4.1 Propriétés structurales……. 12
I.4.2 Propriétés électriques…….. 13
I.4.3 Propriétés électroniques……. 14
I.4.4 Propriétés thermodynamiques……. 15
I.4.5 Propriétés optiques……. 16
I.4.6 Propriétés magnétiques…….. 17
I.5 Dopage de l'oxyde d'étain en couches minces……..... 18
I.6 Techniques de la croissance cristalline……..... 19
I.6.1 Pulvérisation cathodique (Sputtering)……. 19
I.6.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)……..... 19
I.6.3 Pyrolyse par pulvérisation…….. 20
I.6.4 Sol-Gel……..... 21
Conclusion……..... 22
Référence……. 22

II TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION……... 27

II.1 Introduction……. 27

II.2 Elaboration de l'oxyde d'étain par la technique PECVD…….. 27

II.2.1 Préparation des substrats …… 27

II.2.2 Préparation de la solution initiale…… 30

II.2.2.1 Précurseur initial $(SnCl_2 + 2H_2O)$ …..... 30

II.2.2.2 Quantité du précurseur $(SnCl_2 + 2H_2O)$ …… 31

II.2.2.3 Décomposition du $(SnCl_2 + 2H_2O)$ dans HCl…….. 31

II.2.3 Procédure de déposition de l'oxyde d'étain en couches minces…… 32

II.2.3.1 Technique de la croissance cristalline PECVD…… 32

II.2.3.2 Procédures de déposition……. 36

II.2.4 Traitement thermique…….. 36

II.2.5 Conditions expérimentales de l'élaboration…… 37

II.3 Techniques d'analyse de l'oxyde d'étain ……. 37

II.3.1 Diffractions DRX…….. 37

II.3.1.1 Introduction…… 37

II.3.1.2 Application des rayons X……. 38

II.3.1.3 Nature des rayons X……. 38

II.3.1.4 Production de rayons X…… 38

II.3.1.5 Diffraction des RX par l'oxyde d'étain en couches minces……. 40

II.3.1.6 Technique d'analyse de diffraction des rayons X……... 41

II.3.1.7 Méthodes d'analyse……. 48

II.3.1.8 Analyse directe appliquée aux structures rutiles…….. 49

II.3.1.9 Taille des grains (Formule de Debye Scherrer)…… 50

II.3.2 Caractérisation électrique par effet hall…… 51

II.3.2.1 Introduction…….. 51

II.3.2.2 Principe de l'effet Hall……..... 51

II.3.2.3 Effet Hall classique……... 52

Conclusion 54

Références 54

III RESULTATS ET DISCUSSIONS……... 55

III.1 Introduction…….. 55

III.2 Analyse structurale par DRX……... 55

III.2.1 Paramètres de diffractomètre…….. 55

III.2.2 Traitement de données par le logiciel X-powder-2012……... 56
III.2.3 Spectres de diffraction des rayons X de l'oxyde d'étain……. 61
III.2.4 Taille des grains……... 68
III. 3 Caractérisation électrique par effet Hall…….. 69
III.3.1 Introduction……. 69
III.3.2 Présentation de l'appareillage de l'effet Hall…….. 69
III.3.3 Propriétés électriques de l'oxyde d'étain en couches minces……. 72
III.3. 3.1 Résistivité ρ(Ω.cm) et résistance carrée R(Ω/□)…… 72
III.3.3.2 Concentration n (cm^{-3})……. 74
III.3.3.3 Mobilité μ (cm^2/V.s)…… 75
Conclusion …….. 75
Référence……. 76
CONCLUSION GENERALE…….…….……. 78

Liste des illustrations graphiques

Chapitre I : Etat de l'art de l'oxyde d'étain en couches minces **Page**

Figure I.1 Principe de fonctionnement d'un détecteur de monoxyde…… 05
Figure I.2 (a) Détecteur TGS de gaz CO_2 à base de ZnO (b) pays constructeurs de détecteur de gaz……. 06
Figure I.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque…… 08
Figure I.4 Transmission de l'oxyde d'étain en couches minces…… 09
Figure I.5 Répartition des investissements dans le secteur de l'électronique imprimée…….. 12
Figure I.6 Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain…….... 12
Figure I.7 Lingot monocristal de SnO_2……..... 13
Figure I.8 Diagramme des niveaux énergétiques de SnO_2…….. 14
Figure I.9 Structure de bandes de l'oxyde d'étain……. 15
Figure I.10 Spectres de la transmission de l'oxyde d'étain non dopé et dopé par l'indium…… 17
Figure I.11 Transitions ferromagnétiques de SnO_2 dopé par les éléments de transition……. 18
Figure I.12 Structure de bandes d'énergie de SnO_2 (bulk) stœchiométrique non dopé (a) et dopé à. 18
Figure I.13 Pulvérisation cathodique (Sputtring)……... 19
Figure I.14 Technique de croissance cristalline CVD……. 20
Figure I.15 Technique Pyrolyse par pulvérisation……..... 21
Figure I.16 Technique de déposition Sol-Gel……..... 22

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

Figure II.1 Découpage…… 28
Figure II.2 Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage…… 28
Figure II.3 Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports……... 28
Figure II.4 Séchage…… 29
Figure II.5 Dispositions des substrats (a) sur leurs supports (b) dans la $3^{ème}$ zone du four……... 29
Figure II.6 Balance……. 31
Figure II.7 Dispositif expérimentale de la téchnique PECVD……... 32
Figure II.8 Générateur de plasma……... 33
Figure II.9 Contrôle de débit des gaz……. 34
Figure II.10 Ecran tactile…….. 34
Figure II.11 Four à trois zones……. 35
Figure II.12 Modèle d'un programme de chauffage…… 35
Figure II.13 Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces élaboré avec les conditions (10min, 400°C, 5%) avant recuit (a) après recuit (b)…….. 36
Figure II.14 Tube à rayons X…….. 38

Figure II.15	Spectre continu de rayons X du tungstène (W) et spectre caractéristique du molybdène (Mo) obtenus avec la même tension accélératrice des électrons……..	40
Figure II.16	Diffractomètre RX de type Philips X'Pert Pro…….	40
Figure II.17	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin……	41
Figure II.18	Géométrie de Bragg……	42
Figure II.19	Géométrie de Bragg- Brentano θ-2θ (a) et (b) Diffractomètre Bragg- Brentano……..	47
Figure II.20	Principe de l'effet Hall…….....	52
Figure II.20	Effet Hall appliqué sur un semi-conducteur de type n…….	52

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1	Configuration du montage θ–θ.....	56
Figure III.2	Fenêtre de l'installation de X-Powder 2014……	57
Figure III.3	Fenêtre de l'installation de la banque de données (Data-base)……	58
Figure III.4	Ecran principal de X-Powder 2014……..	59
Figure III.5	Fenêtre d'ouverture d'un fichier d'un spectre de DRX……...	59
Figure III.6	Représentation du spectre de DRX sur la fenêtre principale de X-Powder…….	60
Figure III.7	Spectre de diffraction des rayons de l'oxyde d'étain en couche mince……..	61
Figure III.8	Diffractogrammes DRX pour les échantillons élaborés en fonction de la Pression d'oxygène (0, 1, 3, 5, 7,9) sccm……...	64
Figure III.9	Spectres de DRX de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression d'oxygène…….	65
Figure III.10	Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO_2 obtenue par le logiciel **Carinv-03……**	66
Figure III.11	Taille des grains de l'oxyde d'étain en couches minces pour différentes pression d'oxygène…….	68
Figure III.12	Montage expérimental de l'effet Hall……..	69
Figure III.13	Circuit de l'alimentation des bobines……...	69
Figure III.14	Géométrie de Van Der Paw…….	71
Figure III.15	Graphe qui exprime la tension de Hall en fonction de courant I_p ……...	71
Figure III.16	Résistivité et la résistance carrée en fonction de la pression d'oxygène…….	73
Figure III.17	Concentration en fonction de la pression d'oxygène……...	74
Figure III.18	Mobilité des porteurs de charges de l'oxyde d'étain en fonction de la pression d'oxygène……	75

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Etat de l'art de l'oxyde d'étain en couches minces PAGE

Tableau I.1 Propriétés de quelques matériaux de la famille TCO en couches minces….. 08

Tableau I.2 Propriété thermodynamique de dioxyde d'étain…… 16

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisations

Tableau II.1 Caractéristiques du précurseur initial…….. 30

Tableau II.2 Caractéristiques du générateur de plasma…….. 33

Tableau II.3 Conditions expérimentales……. 37

Tableau II.4 Conditions d'extinction sur les indices h, k et l de la structure rutile…….. 46

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau III.1 Valeurs comparatives des paramètres de maille et la distance réticulaire en fonction de la pression d'oxygène……. 67

Tableau III.2 Valeurs comparatives de la résistance carrée avec d'autres travaux.…… 73

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	ABS	Absorbance
	APCVD	Atmospheric pressure chemical vapor déposition
	ASTM	American Society for Testing and Materials)
B	BC	Bande de conduction
	BV	Bande de valence
C	CVD	Chemical vapor déposition
	Cz	Czochlarski
D	DRX	Diffraction des rayons X
E	Eg	Energie de gap
	EJM	Epitaxie par Jets moléculaires
I	ITO	Indium Tin Oxide
J	JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
M	MBE	Molecular Beam epitaxy
	MEB	Microscope électronique à balayage
O	ONU	Organisation des Nations Unies
P	PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition
	PVD	Physical vapor deposition
R	RF	Radio Frequency
S	STM	Microscope à effet tunnel
T	TCO	Transparent conducting oxide

Introduction Générale

Au cours de ces dernières années, l'évolution des activités humaines a entrainé une forte augmentation de la consommation d'énergie. Actuellement, ce sont les sources des énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entrainant de grave problème de l'environnement tels que la pollution, le réchauffement clématique de la planète et la détérioration de la couche d'ozone [1]. Si rien n'est fait pour y remédier à cette catastrophe, les émissions de gaz à effet de serre pourraient triplet dans un demi-siècle en maximum, et entraineraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations. Dans ce contexte, l'organisation des nations unies (ONU) et certains organismes internationales tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait parti l'énergie solaire [2]. L'énergie du soleil à l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité illimitée et les cellules solaires sont l'un des principaux moyens de capter cette énergie et de la convertir directement en électricité sans pollution [3]. Pour cela, il faut que le coût de cette conversion photovoltaïque soit, économiquement, compétitif à ceux de l'énergie conventionnelle. Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux de bon marchés permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient [4].

Ces dernières années, les cellules solaires au silicium mono et polycristallin sont remplacées par des cellules multi jonctions qui sont fabriquées à base de deux ou trois matériaux semi-conducteurs [5]. Ces matériaux dont fait parti les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont à faible prix de revient, et se sont des matériaux intéressants dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriétés, meilleure conductivité électrique et bonne transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalytiques. Le dioxyde d'étain(SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [6]. Le non toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal pour les applications en micro et nano électronique. En effet, ce type de matériau a fait un compromis entre une bonne transparence (T=90%) dans le visible et une meilleure conductivité électrique $\approx 10^{-4}\Omega.cm$ [7]. De plus, il est connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [8].

Le SnO_2 est un matériau promoteur, facile à déposer par plusieurs techniques, dont la technique PECVD (déposition chimique en phase vapeur assisté par un milieu de plasma) est la plus utilisée. Cette dernière technique, présente plusieurs avantages dont, elle est simple,

économique, moins couteuse, peut déposer des couches minces sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe…etc [9].

C'est dans ce contexte stimulant qu'entre notre travail, il s'agit de l'élaboration des couches minces de SnO_2 par la méthode PECVD et l'étude de leur propriété structurales telle que la structure cristalline et électriques telle que la résistivité et la concentration des porteurs de charges qui permettent d'avoir une bonne conductivité.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre expose, en première partie, l'état de l'art de l'oxyde d'étain où nous présentons quelques données sur les applications potentielles de ces oxydes ainsi que les propriétés physiques de l'oxyde d'étain et en deuxième partie, les techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents et conducteurs.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde d'étain par la technique PECVD. En premier lieu, nous décrivons les conditions et la technique utilisée pour le dépôt des couches SnO_2 et dans le $2^{ème}$ lieu, nous rappelons les différentes techniques de caractérisations utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats des propriétés structurales et électriques en fonction de la pression d'oxygène.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenu durant ce parcours de travail.

Référence

[1] S. M. Huang, Y. Yao, C. Jin, Z. Sun, Z. J. Dong. Displays 29 (2008) 254-259.

[2] Ferrarese, Bernadette et Michallet, Isabelle « Droit des énergies renouvelables », Le Moniteur, 2008 (530 p.)

[3] Héliothermique. Le gisement solaire. Méthodes et calculs, Pierre-Henri Communay, Groupe de Recherche et d'Édition, Toulouse, 2002, 530 p.

[4] Adly A. Hanna, Sahar M.A. Mousa, Marwa A. Sherief, Gehan M.Elkomy, Journal of American Science 6, 2010, 10.

[5] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta,Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2008, 16, 61

[6] Raal A. Benramache S . et Benhoua B. ;Journal of Semi conductors, 3 4(8), 083002 (1-4) (2003).

[7] B. Eugenia. Report on spray-deposited SnO2-Si:n. Institut of applied Physics (1985).

[8] Y. Wang, M. Aponte, N. Leon, I. Ramos. R. Furlan, S. Evoy, J. Santiago-Avilés. Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 1057-1060.

[9] Young deuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, ‘‘Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide’’, Sensors and Actuators B 141 (2009) 441–446.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES

I.1 Introduction

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents TCO, notamment grâce à leurs Propriétés structurales, électriques et optiques particulières [**1**]. Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leurs champs d'application étant Très vaste, on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique, la conversion photothermique, la conversion photovoltaïques etc. [**2-3**]. En effet le SnO_2 (pur ou dopé) permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux Capteurs de gaz [**4-5**].

Ce sujet de recherche entre dans le domaine de la conception de cellules photovoltaïques et détecteurs des gaz. Plusieurs techniques sont utilisés pour obtenir les films d'oxyde d'étain, mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes [**6-7**]. Notons que les propriétés physiques des couches Minces dépendent fortement des conditions opératoires et de la méthode d'élaboration. La technique de dépôt des films minces a été explorée : PECVD. Ce Procédé présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande Pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et pour un faible coût [**8**]

Dans ce mémoire nous allons déposer le matériau SnO_2 en couches minces pour des fins technologique pur sur un substrat en verre et nous allons étudies les caractéristiques électriques tels que les phénomènes de transports de plus, on va étudier les propriétés physiques et chimiques de cet oxyde d'étain, Ces dernières propriétés rendent le SnO_2 très intéressants et très applicables dans plusieurs domaines tels que :

I.2. Domaines d'application de l'oxyde d'étain en couches minces

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialise, grâce a ses propriétés optiques et électriques. Le SnO_2 est un SC de type n utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme de poudres, couches mince et nanomatériaux, nous allons citées quelques applications ci-dessous :

I. 2.1. Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4, H_2) ou toxiques (CO, H_2S). Le premier brevet a été dépose en 1962 par Yasushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [**9-10**]. En outre, le dopage de SnO_2 par un élément approprie permet d'améliorer certaines de ses performances**.** L'addition de palladium améliore la détection de CH_4 à (400-450) °C et permet la détection de CO à basse Température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la Température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité**.** On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que $CrOX/SnO_2$ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote (Figure I.1)[**11-12**] .

Le principe de ces capteurs est basé sur le suivi des variations de la résistance électrique du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante.

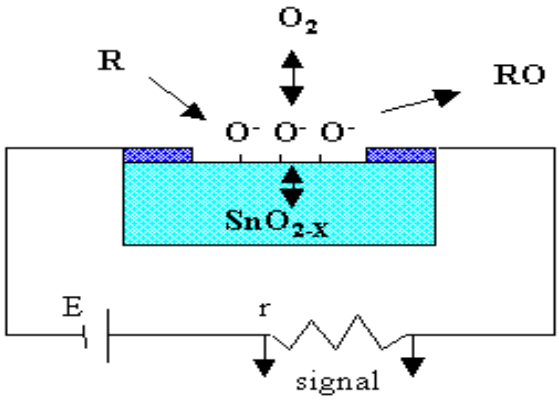


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un détecteur de monoxyde

Au niveau des phénomènes de base, le fonctionnement de ces capteurs résistifs repose sur la dépendance de la conductivité électrique avec le nombre de **défauts (V°O)** en oxygène dans le réseau cristallin, conséquence de la non-stœchiométrie de l'oxyde d'étain (SnO_{2-X}). En fait, par rapport à cette conductivité de volume, le fonctionnement de ces capteurs à moyenne température (300-500°C pour la détection d'un grand nombre de gaz) est plus lié aux variations de conductivité de surface. Celle-ci est principalement dépendante des espèces chimiques adsorbées à la surface du matériau, en particulier les groupements oxygénés (O^-, O^{--}, O^-_2, OH^-,...).

Toutes interactions avec des gaz oxydants ou réducteurs entraînant des variations des concentrations de ces espèces conduisent à des variations de résistance électrique utilisables pour la détection gazeuse. Parmi les différentes performances réclamées aux capteurs de gaz miniaturisés (coûts, facilité d'emplois, reproductibilité,...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps.

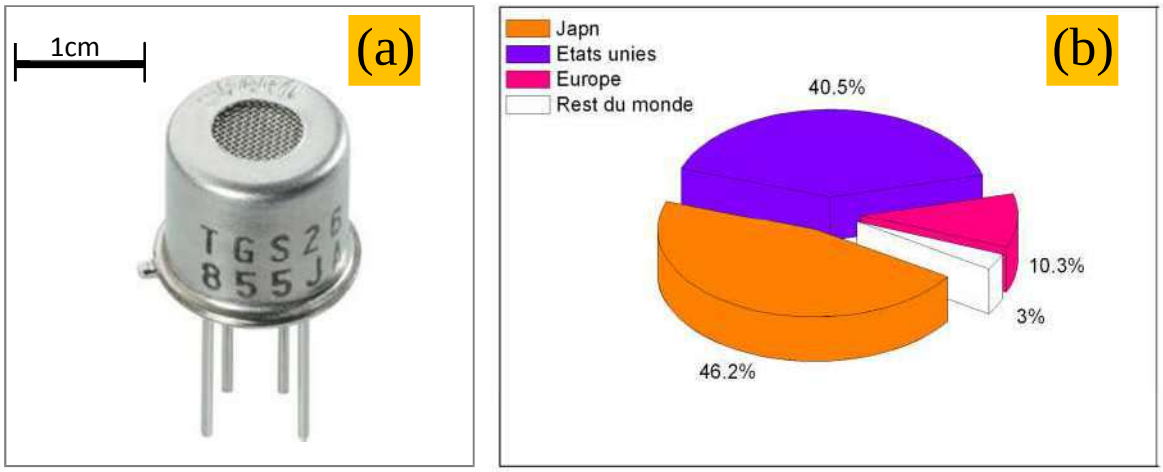


Figure I.2 : (a) Détecteur TGS de gaz CO_2 à base de ZnO (b) pays constructeurs de détecteurs de gaz [12]

I.2.2 Conversion photovoltaïque

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain est utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique [12-13]. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formes par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le Fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés optiques (Tableau I.1).

matériau	Dopant	Proprieties optoélectriques		Reference
		Resistivité ρ (Ω.cm).10^{-4}	Transmission T (%)	
SnO_2	Non dopé	11,5	86	[14]
		4,18	66,3	[15]
		34	76	[16]
		15	90	[17]
		16	80	[18]
	Sb	10	88	[19]
		37	70,6 – 85,5	[20]
		65	85	[21]
		37	70	[22]
		22	80	[23]
		18	70	[24]
		14	90	[25]
		20	80	[26]
		4.6	85	[27]
	F	2	78	[28]
In_2O_3		4	85	[29]
	Cu	-	-	[30]
	Sb:Zn	1700	-	[31]
	Nb	70	80	[32]
	Co	-	70	[33]
	Fe	-	-	[34]
	W	6,67	86	[35]
	Sn	7,29	79,4	[36]
		7.6	82,47	[37]
		60	83,3	[38]
		80	82	[39]
		2,9	80	[40]
		3	90	[41]
		5	80-90	[42]
	Zn	20,2	85	[43]

	Zr	1,7	80	[44]
ZnO	-	77	85	[45]
	Al	6,22	91	[46]
	B	20	-	[47]
	F	16	-	
	Ga	3	-	[48]
In_2O_3- SnO_2	-	3 - 4	80	[49]
$InSbO_4$	-	80	80	[50]

Tableau I.1 : Propriétés de quelques matériaux de la famille TCO en couches minces

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [51]. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p (Figure I.3).

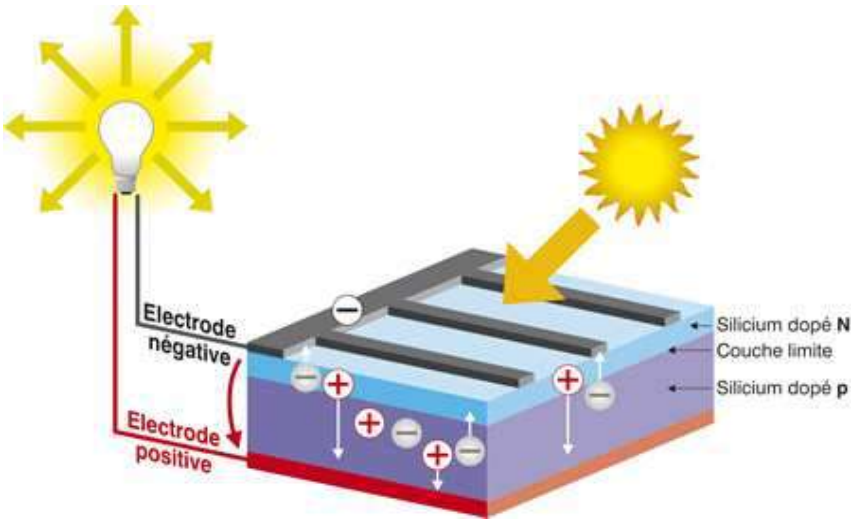


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.2.3 Filtre thermique

D'après les travaux récemment publiés sur les propriétés physiques des matériaux TCO, l'oxyde d'étain présente un caractère transparent dans le visible d'environ 90% de transmission [52- 53]. De plus, la réflexion au rayonnement IR est très importante notamment lorsqu'on augmente la concentration de dopage par l'antimoine. En effet, l'oxyde d'étain

devient plus opaque au rayonnement infrarouge, lorsqu'il est fortement dopé Sb. L'oxyde d'étain est largement utilisé comme filtre aux infrarouges et comme isolateur thermique. Plusieurs travaux dans la bibliographie, se sont intéressés à ces domaines d'application [**54**]

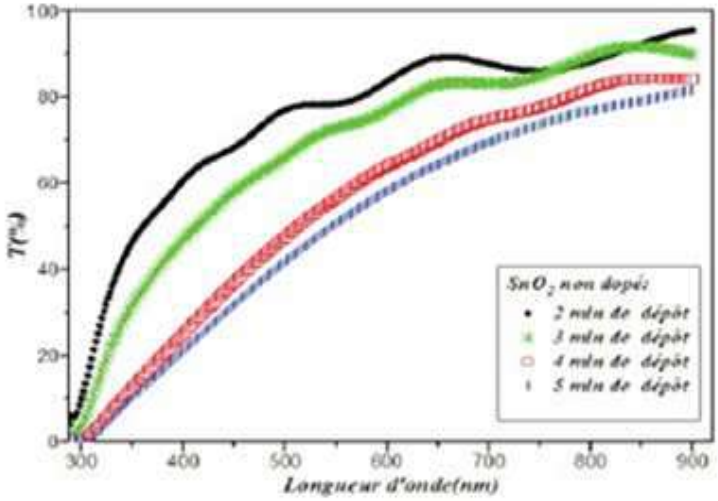


Figure I.4 : Transmission de l'oxyde d'étain en couches minces **[**55].

L'obtention d'une meilleure réflexion optique (R~85%) dans le domaine infrarouge de nos couches minces d'oxyde d'étain représente un autre volet de recherche très intéressant.

I.2.4 Photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants Organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus Oxydantes **[**56]. Combinée a l'utilisation d'énergie solaire ce procède de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les systèmes a base de SnO_2 peuvent être utilises en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevètes sont les catalyseurs a base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composes aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inferieures a 150°C**.** Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_X. En effet, Teraoka et all. ont 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 supporte sur SnO_2 est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d'O_2 à 180 °C [57].

I.2.5. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique [58]. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain se fait parti. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $Li_2SnO_3/LiMn_2O_4$ ou bien sous forme de multicouches. Sn/LiO_2, l'expérience montre que l'utilisation d'un composé mixte Permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

I.2.6. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [59] 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 Benz quinone. 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 formes en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [60-61].

I.2.7 Stockage d'information

Les applications des TCOs pour le stockage d'informations ou le domaine magnéto-optique représentent aussi un marché très important dans le monde [62-63]. La densité d'information stockée sur les disques durs d'ordinateur a augmenté de 30% de 1970 à 1990, ensuite cette progression est passée à 60% au cours de l'année 1991. Cela est devenu possible grâce à l'introduction de nouveaux matériaux magnétiques.

Les matériaux TCO purs, possèdent des propriétés magnétiques qui les rendent inutiles dans le domaine de stockage d'information. Avec l'incorporation d'impuretés métalliques

paramagnétiques telles que le Fe, Co, Mn et Cu, on augmente considérablement leur sensibilité magnétique. Cette application, est récente et suit le développement de la technologie de l'informatique, dont plusieurs études sont publiées pour mieux comprendre l'aspect magnétique de l'oxyde d'étain dopé aux éléments métalliques.

Actuellement, les matériaux les plus performants sont les alliages ternaires ou quaternaires de type CoCrPtTa permettant d'atteindre une densité de stockage de 10 Gbit/cm^2. Rappelons que ces matériaux sont difficilement obtenus par rapport aux TCOs. Le dioxyde d'étain dopé aux éléments magnétiques (Fe, Mn, Co…) possède un faible coût d'élaboration et sera le futur matériau magnétique selon le nombre important de travaux récemment publiés.

I.3 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en (Å) et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.4. Dioxyde d'étain en couches minces

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) en films minces sont utilisés de nos jours dans un large domaine d'applications (Figure I.5). L'oxyde d'étain en films minces est utilisé comme revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres, leur résistivité pouvant atteindre les 10^{-3} Ω .cm lorsque le dépôt est dopé [**64**]. Ces couches ont une grande stabilité

chimique et mécanique et présentent généralement une réflectivité importante dans l'infrarouge si le matériau est suffisamment dopé.

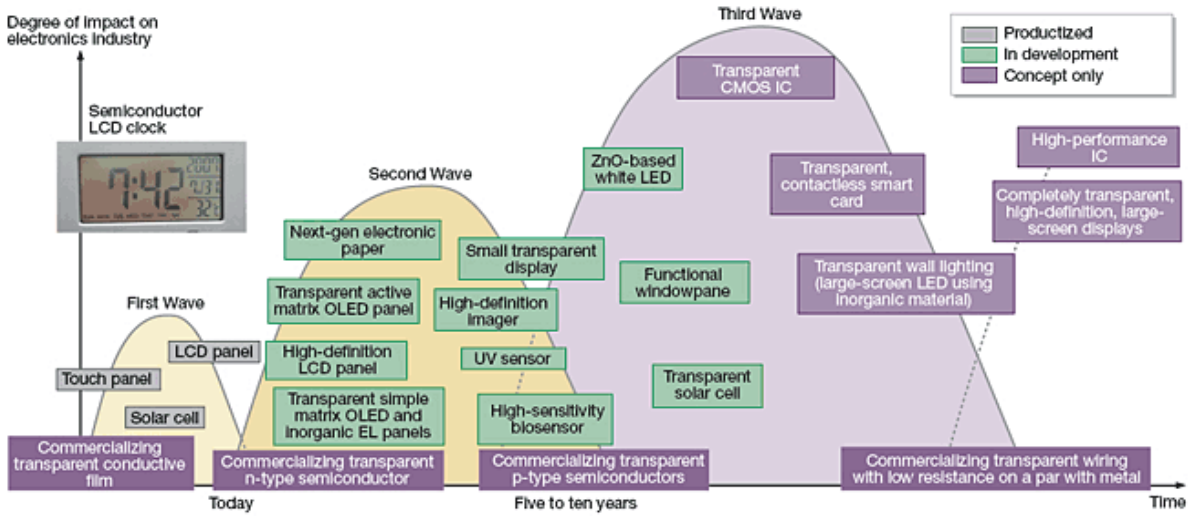


Figure I.5 : Répartition des investissements dans le secteur de l'électronique imprimée [65].

I.4.1 Propriétés structurales

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile de maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique (a = b = 0,475 nm et c = 0,318 nm) et contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène [66-67] 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 (groupe d'espace $P_{42/}mnm$) donnée par :

(u ; u ; 0), (1-u ; 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2) et (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2) avec u = 0.31. L'étain est situé (1/2 ; 1/2 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0).

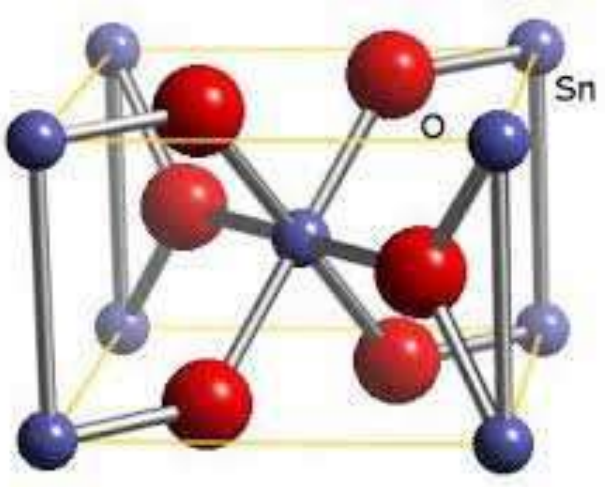


Figure I.6 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain.

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm (Figure I.6) [**68-69**]. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique. Notons que cette structure c'est une phase instable et intermédiaire de plus la face la plus stable énergétiquement c'est la face (110) d'après le diagramme énergétiques (Figure I.7).

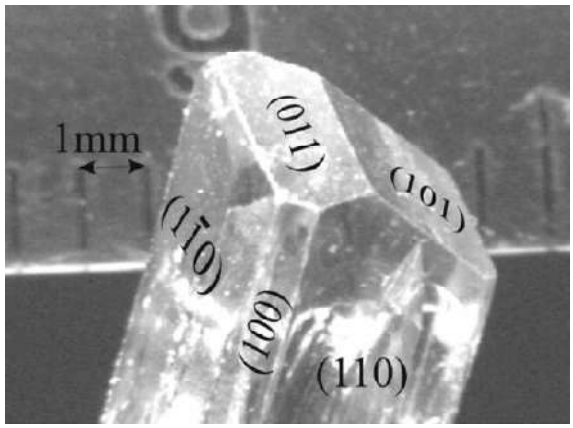


Figure I.7 : Lingot monocristal de SnO_2

I.4.2 Propriétés électriques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de Eg = [3,6 - 4,0] eV [**70-71**]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO_2 est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations électroniques de Sn^{4+} et O^{2-}, sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les suivantes :

Sn^{4+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}$ ($5s^2\ 5p^0$…).

O^{2-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ($3s^0$...).

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV. 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 crée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température **[**72]. 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 O^{-2} et se comportent comme des donneurs d'électrons dans la gamme de température (200-1350) °C, ont mis en

évidence dans le SnO_2, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10^{-3} et 10^{-2} % at. La concentration d'électrons dans le SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures ; ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse. (Figure I.8).

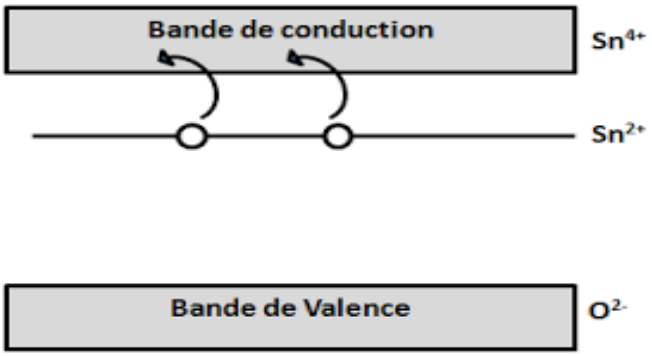


Figure I.8 : Diagramme des niveaux énergétiques de SnO_2

I.4.3 Propriétés électroniques

Sur le diagramme de la figure I.9 correspondant au SnO_2, on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon à peut près satisfaisante. On trouve une bande interdite directe de l'ordre de 3.5 eV (valeurs expérimentales comprises entre :(3,5 et 4 eV) à 20°C). 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. Les derniers niveaux cœurs sont les états Sn, $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$ qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV (Figure 1.9).

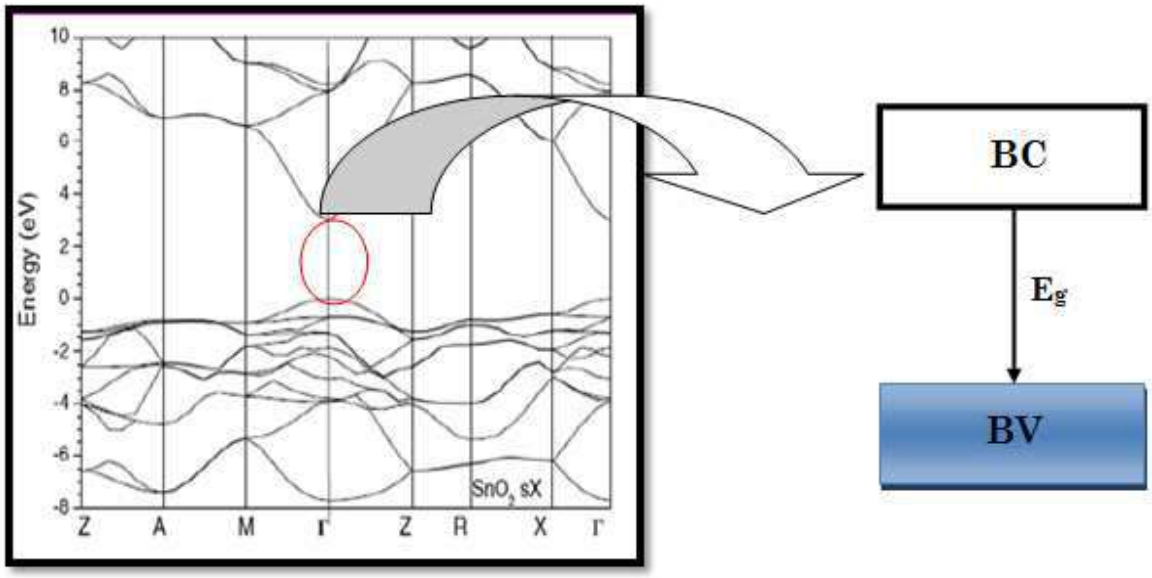


Figure I.9 : Structure de bandes de l'oxyde d'étain du SnO_2.

En raison de la complexité de la bande de valence, plusieurs auteurs font l'hypothèse que le haut de cette bande serait dû aux états p de l'ion O^{-2}, ce qui paraît tout à fait normal puisque sa couche externe $2p_6$ est pleine. Les états p des quatre anions non équivalents dans le réseau se séparent sous l'effet du Champ cristallin en un certain nombre d'états. Il est vrai semblable que l'éclatement des états p de l'oxygène dans le champ cristallin est plus grand que celui dû aux recouvrements O-O et Sn-O. Il faut donc considérer en premier l'éclatement dû au champ cristallin. Il sépare chaque état p de l'oxygène en trois états. En négligeant les recouvrements Sn-O, on peut considérer un élargissement des niveaux provoqué par l'interaction de deux atomes d'oxygène voisins les plus proches, et enfin, un éclatement encore plus faible dû à l'interaction de deux paires d'atomes d'oxygène voisines. Ainsi l'énergie de ces niveaux peut être représentée par une bande comprise entre 0 et 2 eV [73-71].

I.4.4 Propriétés thermodynamique

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion T_f =1127 °C).

Le tableau suivant représente quelque valeur des propriétés thermodynamique de dioxyde d'étain **[**74**]** :

Propriétés thermodynamiques	Valeur	
Conductivité thermique (K)	21 m.W.deg^{-1}.cm^{-1}	
Coefficient de Seebeck (α)	0.86 mV/deg	
Coefficient de dilatation thermique à 300 K	c ‖	3,7 .10^{-6}. K^{-1}
	c⊥	4,0 .10^{-6}. K^{-1}
Energie thermique de formation du SnO2 (J)	6,0	
Enthalpie de formation	1.9.10^{3} J/mol	
Capacité calorifique	52.59 J/mol. K	
Point d'ébullition du métal Sn	232 ℃	
Point d'ébullition	1630 ℃	
Figure de mérite thermoélectrique* (z)	1,1 . 10^{-8} (deg^{-1})	

Tableau I.2 : propriétés thermodynamique de dioxyde d'étain.

I.4.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $\boldsymbol{E=h\nu=hc/\lambda}$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc, assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV selon la taille des nanoparticules de SnO_2. Selon les auteurs, Sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible (Figure I.10).

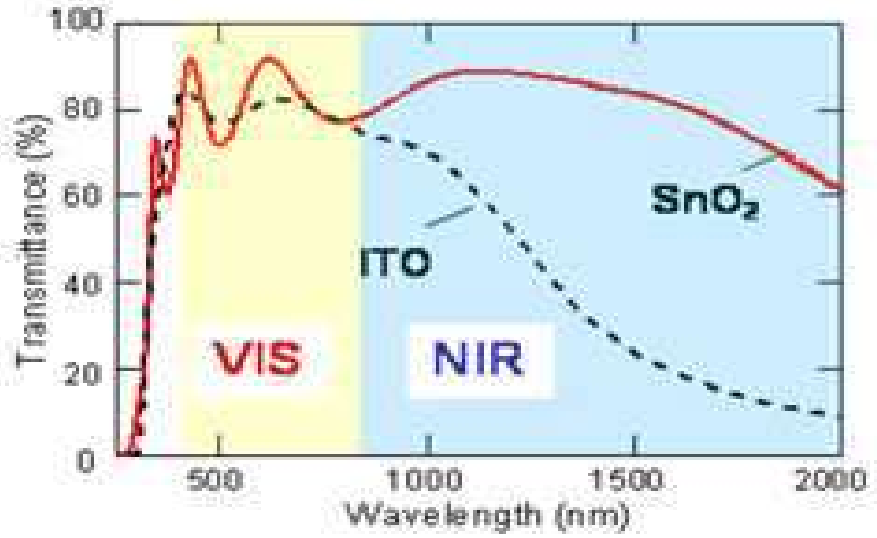


Figure I.10: Spectres de la transmission de l'oxyde d'étain non dopé et dopé par l'indium.

I.4.6 Propriétés magnétiques

Les matériaux TCO purs, comme tous les semi conducteur possèdent des propriétés magnétiques qui les rendent applicable dans le domaine de stockage d'information. Avec l'incorporation d'impuretés métalliques paramagnétiques telles que le Fe, Co, Mn et Cu, on augmente considérablement leur sensibilité magnétique [75]. Le dopage de SnO_2 par des éléments de transition permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante Figure I.11. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique **[76]**

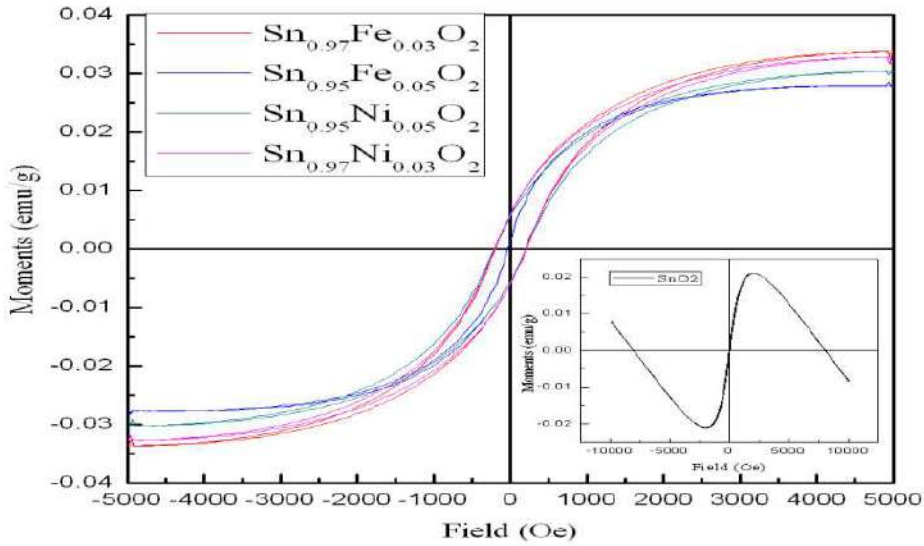


Figure I.11 : Transitions ferromagnétiques de SnO_2 dopé par les éléments de transition.

I.5 Dopage de l'oxyde d'étain en couches minces

La modification de la structure de bandes en raison de dopants d'impureté a été traitée pour l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine, dans les deux cas l'atome d'impureté à un électron de valence plus que les cations des réseaux d'accueil. Ainsi, un don d'un électron supplémentaire dans la bande de conduction sur le remplacement d'un cation de substitution par l'impureté dopant peut être prévu. Les calculs effectués pour le SnO_2 dopé Sb (Figure I.12) a suggéré la formation d'un Sb5s comme une bande étrangère dans la zone interdite.

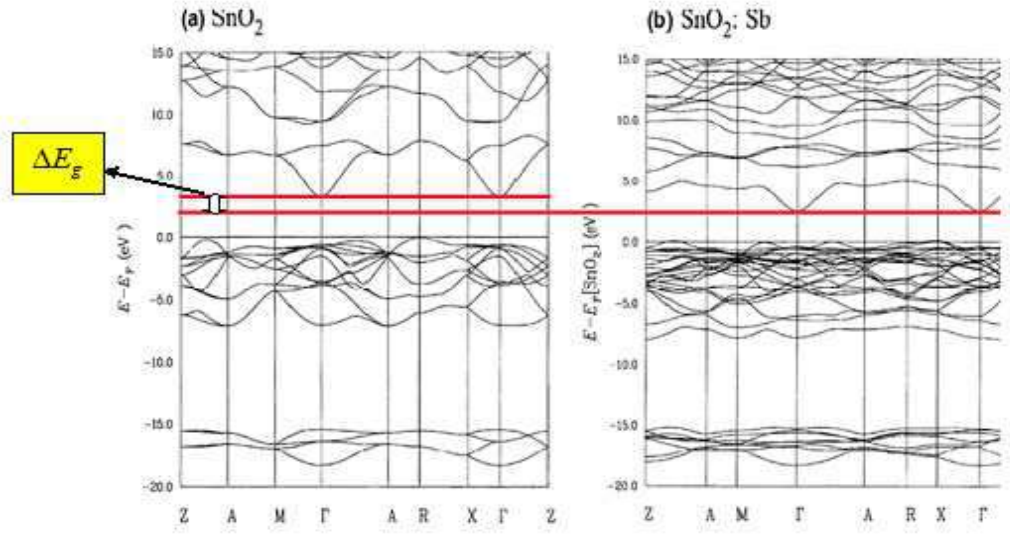


Figure I.12 : Structure de bandes d'énergie de SnO_2 (bulk) stœchiométrique non dopé (a) et dopé à l'antimoine (b)

I.6 Techniques de la croissance cristalline

Les propriétés physiques d'un TCO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les méthodes d'élaboration des couches minces d'TCO sont diverses : la pulvérisation cathodique, la technique CVD ou méthode chimique de déposition en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation, et la méthode Sol-Gel. Nous allons, dans ce qui suit, rappeler brièvement le principe de ces méthodes.

I.6.1 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue *DC*). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat à recouvrir. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera crée en alternatif (radio fréquence *RF*). La pulvérisation conduit à la formation des films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique à l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt [77].

Cette méthode permet l'obtention de dépôts homogènes, stœchiométriques (Sn/O=0.5), d'où une résistivité élevée (10^{-3} Ω.cm) Seulement cette technique est difficile à mettre on œuvre dès que l'on veut augmenter les dimensions du substrat (Figure I.13)

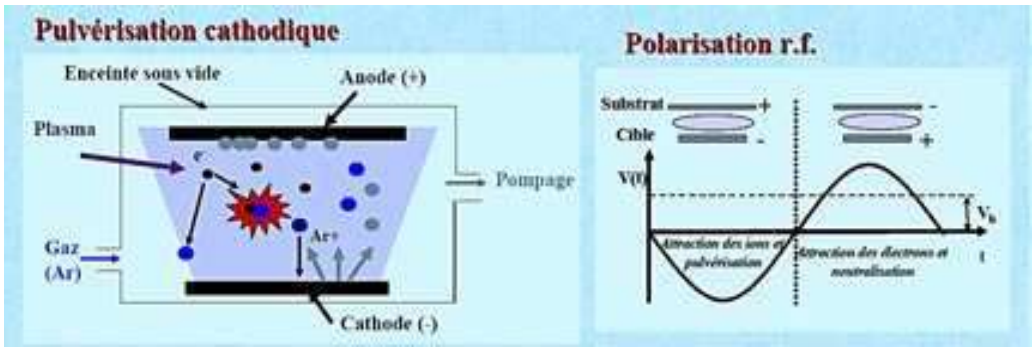


Figure I.13 : Pulvérisation cathodique (Sputtring)

I.6.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature

et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction [78].

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé. Cette technique présente deux avantages importants : simplicité de mise en œuvre et déposition des films de SnO_2 homogènes à des températures relativement basses (350-400°C) mais l'inconvénient est la maîtrise de la concentration molaire du dopant pour un éventuel dopage des couches minces .Figure I.14.

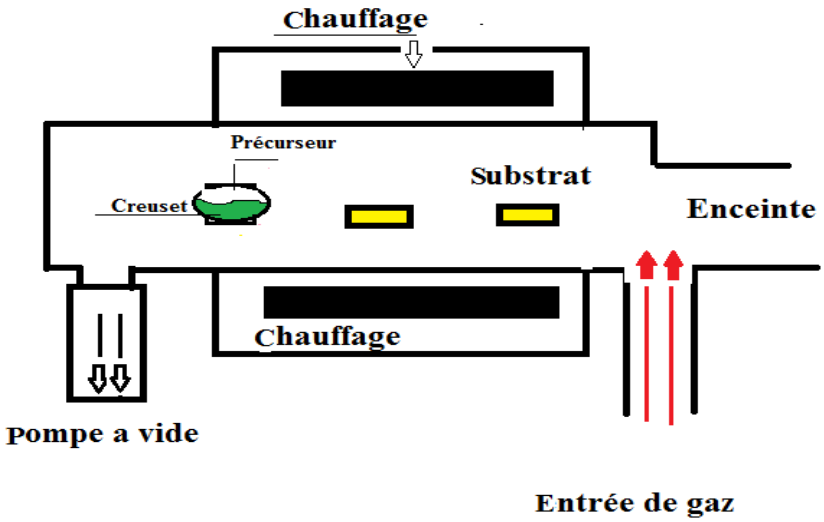


Figure I.14 : Technique de croissance cristalline CVD

I.6.3 Pyrolyse par pulvérisation

Le principe de cette méthode repose sur la décomposition d'un composé organométallique d'étain à haute température sous atmosphère d'oxygène [79-80]. Le composé organométallique appelé source est placé à l'extrémité d'un tube en quartz porté à une température de 80 à 220°C. Les vapeurs sont entraînées par un gaz inerte à travers le tube vers une région de haute température (300 à 600°C) dans laquelle est placé le substrat. Un flux d'oxygène traversant cette région réagit chimiquement avec les vapeurs du composé organométallique conduisant à un dépôt de SnO_2 sur la face du substrat [81].

La pyrolyse est une technique de mise au point relativement simple qui permet d'obtenir des dépôts d'oxyde d'étain ayant une résistivité de 1,5 à $3{,}2.10^{-3}$ Ω.cm avec un coefficient de

transmission de 85 à 91% entre 0,4 et 0,6 µm. L'inconvénient de cette méthode est le manque d'homogénéité sur les dépôts de grande surface (Figure I.15).

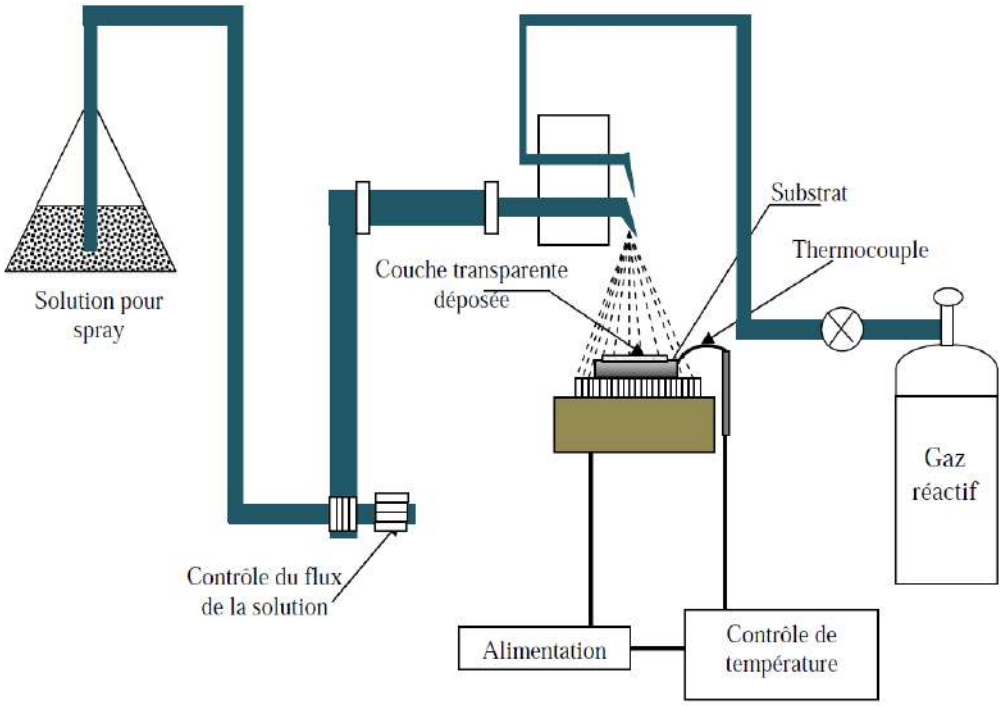


Figure I.15 : Technique de Pyrolyse par pulvérisation

I.6.4 Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé Sol-Gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température **[81]**.

Le Sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses (1-1000 nm) et ramifiée. En général, on utilise des alcoxydes métalliques. Ils ont pour formule générale M (OR)n où M désigne le métal, n le nombre de coordination et R un radical organique de type alkyl ($-C_nH_{2n+1}$). Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté obtenue soit par l'utilisation de produits très purs par leur préparation, soit par une distillation ultérieure. Le procédé Sol-Gel met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs.

C'est l'hydrolyse qui débute la première, puis les deux processus (l'hydrolyse et la condensation) se produisent plus ou moins simultanément suivant le type de catalyse [**82**]. La polycondensation (condensation entre les molécules (OR) n-1-M-O-M-(OR)n-1) conduit à la

formation d'un réseau de liaisons M-O-M tridimensionnel (chaînes polymériques). L'ensemble de ces réactions conduit ainsi à la gélification, passage du Sol au Gel à basse Température (figure I.16).

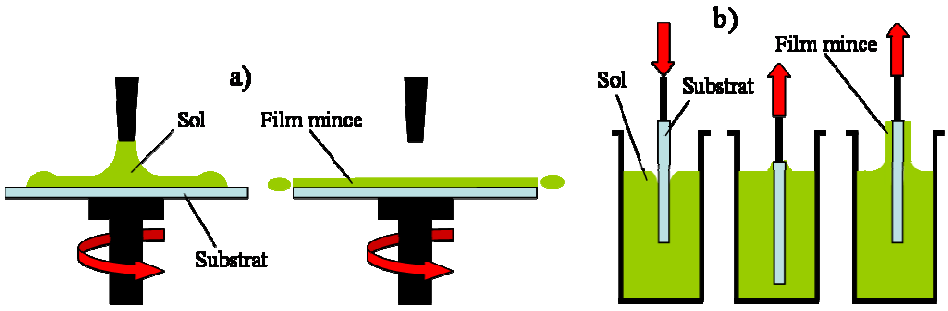


Figure I.16: Technique de déposition Sol-Gel

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la bibliographie de l'oxyde d'étain et leur propriétés physiques du SnO_2, tel que les propriétés cristallographiques, physico-chimique et optiques, nous avons vu dans de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de SnO_2 dans de nombreux domaines d'application. Le chois du SnO_2 comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques:

Le SnO_2 constitue ainsi un très bon candidat pour être mieux dans la famille TCO pour la réalisation des cellules solaires et les détecteurs des gaz. Aussi, nous avons cité, les techniques les plus utilisées pour faire croître l'oxyde d'étain en couches minces.

Références

[1] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc ni trate solution, Journal of Applied Physics, 1998, 83(4), p. 2104-2111.

[2] M. V. A rtemyev, V. Sperling, U. Woggon, J. of Crystal Growth 184, (1998) 1.

[3] V. G. S olovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, J of Appl. Phys. 94, (2003) 120.

[4] S.H. Cho and P. K. Song. Metals and Materials International Vol 14, No. 4(2008), pp 505-509.

[5] X. Liu, S. Chen, M. Li, X. Wang. Thin Solid Films 515 (2007) 6744-6748.

[6] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Boschloo, A. Hagfeldt, Sol. Energy Sol. Cells2005, 87,117.

[7] Thin - Film Optical Filters, H.A. MACLEOD, Adam Hilger Ltd, Bristol (1986).

[8] C. Nayral EV, V.Colliere and al: Applied Surface Science 2000, 164:219-226.

[9] C. Rossi, P. Temple-Boyer et D. Estève, Sensors and Actuators, A64 (1998), pp. 241-245.

[10] N. Sergent, dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application a la catalyse de nos, these de doctorat, école national supérieure des mines de Saint-Etienne, 29 janvier 2003

[11] Pv status report, Renewable Energy unit, Joint Research Centre. 2008.

[12] B. Eugenia. Report on spray-deposited SnO2-Si:n. Institut of applied Physics (1985).

[13] R. R. Kasar, N. G. Dehpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. Physica B 403 (2008)3724-3729.

[14] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, N. Tugluoglu, O. Pakma. Journal Of Non-crystalline solids 352 (2006) 209-215.

[15] J. Melsheimer and D. Ziegler, Thin Solid Films, 109 (1983) 71-83.

[16] A. Koutsogianni and D. Tsamakis, J. Phys. IV France 11 (2001).

[17] E. R. Leite, M. I. B. Bernardi, E. Longo, J. A. Varela. C. A. Paskocimas. Thin Solid Films 499 (2004) 67-72.

[18] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, X. Xu, Y, Yang, H. Ma S. Ai. Appl. Phys. A75 (2002) 397-399.

[19] Jin Ma, X. Hao, H. Ma, X. Xu, Y. Yang, S, Huang, D. Zhang, C. Cheng. Solid State Communications, 121 (2003) 345-349.

[20] M. I. B. Bernardi, L. E. Soledade, I. A. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. Thin Solid Films, 405 (2002) 228-233.

[21] X. Hao, J. Ma, D, Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, H. Ma. Appl. Surf. Sci.189 (2002) 157-161.

[22] H. Had, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato. Solar Energy Materials and Solar Cells17 (1988) 407-423.

[23] Koichi Suzuki and Mamoru Mizattashi, Thin Solid Films, 97 (1982) 119-127.

[24] R. Pommier, C. Gril and J. Marucchi. Thin Solid Films, 77(1981) 91-97.

[25] R. Chandrasekhar, K.L. Choy. Journal of Crystal Growth 231 (2001) 215-221.

[26] V. De La Garza-Guadarrama. 2nd Word Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July 1998 Vienna. AUSTRIA

[27] C. Matei Ghimbeu, R. C. van Landschoot, J. Schoonman, M. Lumbreras.Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 207-213.

[28] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J. P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugere. T.Buffeteau, G. Campet. Applied Surface Science 253 (2007) 5240–5249.

[29] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara. Vacuum 66 (2002) 365-371.

[30] X. Liu, S. Chen, M. Li, X. Wang. Thin Solid Films 515 (2007) 6744-6748.

[31] S. Rani, S.C. Roy, N. Karar, M. C. Bhatnagar. Solid state communications141 (2007) 214-218.

[32] Y. Huang, G. Li, J. Jiahan feng, Q. Zhang. Thin Solid Films 518 (2010) 1892-1896.

[33] L. Eisgruber, J. R. Engel, R. E Hollingsworth and P. K. Bhat, R. Wendt J. Vac. Sci. Technol. A 17(1), Jan/Feb 1999

[34] D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce, A. Salehi. Thin Solid Films 312(1998) 268-272.

[35] X. Deng, G. Miller, R. Wang, L. Xu and A. D. Compaan, 2nd Word Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10 July 1998 Vienna. AUSTRIA

[36] X. Deng, G. Miller, R. Wang, L. Xu and A. D. Compaan, 2nd WordConference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion 6-10July 1998 Vienna. AUSTRIA.

[37] I. Baia, M.Quintala and R. Martins. 14TH European Photovoltaic Solar Energy.

[38] J. Touskova. and all, Solar Energy Materials and Solar Cells 37 (1995) 357-365.

[39] . Wu, B. Chiou, Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 497-504.

[40] T. Maruyama, K Fukui, Thin Solid Films 203 (1991) 297-302.

[41] A. Hjortsberg, I. Hamberg, C. G. Granqvist. Thin Solid Films, 90(1982) 323-326.

[42] H. Cachet, G. Flocher, J. Bruneaux. Proceeding of the Workshop on Quantum Solar Energy conversion – (QUANTSOL'98). March 8-14. 1998. Bad Hofgastem. Austria.

[43] W. J. Lee, Y. -K. Fang, J. -J. Ho, C. -Y. Chen, L. –H. Chiou, S. –J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R. –Y. Tsai, D. Huang, F. C. Ho. Solid state electronics 46(2002) 477-480.

[44] S. B. Qadri, H. Kim, H. R. Khan, A. Piqué, J. S. Horwitz, D. Chrisey, W. J.Kim, E. F. Skelton, Thin Solid Films 377-378 (2000) 750-754.

[45] J. Oviedo, M. J. Gillan. Surf. Sci. 513 (2002) 26-36.

[46] Seung Yeop Myong and al. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference BARCELONA- SPAIN 30 JUNE - 4 JULY 1997.

[47] S. S. Hegedus, H. Liang, R. Gordon, 1995 NREL PV Program Review.

[48] B. Han, M. Worz, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, W. Gebhardt. Materials Science Forum Vols. 287-288 (1998) pp. 339-342.

[49] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata. Thin Solid Films 317 (1998) 318-321.

[50] H. Had, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato. Solar Energy Materials and Solar Cells17 (1988) 407-423.

[51] S. H. Cho and P. K. Song. Metals and Materials International Vol 14, No. 4(2008), pp. 505-509.

[52] M. Jubault, Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couhe mince d'oxyde d'étain par PECVD, Thèse doctorat, université pierre et marie curie,17 Mar 2010.

[53] F. dallah A., Ynineb F., Daranfed W., Attaf N. et Aida M. S. ; Revue «Nature & Technologie 6 .25-27(2012).

[54] N. Bauduin. Thèse de doctorat. Université Paris VI. Pierre et Marie CURIE.2001.

[55] Li Q., Yuan X., Zeng G., and Xi S., Study on t he microstructure and properties of nanosized stannic oxide powders, Mater. Chem. Phys., 47 (1997) 239-245.

[56] E. Caudron, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, Mater. Sci. Eng. B 261994) 181.

[57] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, 21, (1991), p.14.

[58] G. Goward, L. Nazar, W. Power, Journal of Material Chemistry, 10, (2000), p.1241.

[59] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and Electrochemical properties of SnO2anodes «Journal of Electrochemistry, 21, 14, 1991.

[60] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata. Thin Solid Films 317 (1998) 318-321.

[61] M. Valetas. Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2003.

[62] Physique de la croissance cristalline, V. Pimpinelli, Edition Alea Saclay, 1995.

[63] V. Pimpinelli, Physique de la croissance cristalline, Edition Alea Saclay,1995.

[64] Y. Wang, M. Aponte, N. Leon, I. Ramos. R. Furlan, S. Evoy, J. Santiago- Avilés. Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 1057-1060.

[65] Materials Science and Engineering B, Volume 176, Issue 14, 25 August 2011, pp.1128–1131.

[66] O. G. Fonstad et R.H. Rediker,J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911.

[67] G. N. Advani, A. G. Jordan, C. H. P. Lupis, R. L. Longini. Thin Solid Films 62 (1979) 361-368.

[68] J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki et K. Fueki J. Solid. State Chem, 88 (1990) 443.

[69] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara. Vacuum 66 (2002) 365-371.

[70] W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois,Adv. Solid State Phys, 23 (1984), 259.

[71] O. G. Fonstad et R.H. Rediker,J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911

[72] J. Lee. Thin Solid Films 516 (2008) 1386 – 1390.

[73] J. Maier et W. Gopel,J. Solid. Stat. Chem, 72 (1988) 293.

[74] G. N. Advani, A. G. Jordan, C. H. P. Lupis, R. L. Longini. Thin Solid Films62 (1979) 361-368.

[75] J. Cibert et D. Ferrand, Images de la Physique (2003-2004) 99.

[76] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J.Santiso, J.Fraxedas, B. Martinez, S.Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M. J. Casanove, J. Mag. Mag. Mater. 242-245, 98 (2002).

[77] Gallium Arsenide (Materials, Devices, and Circuits). M. J. Howes D. V.Morgan. Edition: John Wiley and Sons, 1983.

[78] V. Hopfe, D. W. Sheel, C.U.M.A. Spee, R. Tell, P. Martin, A. Beil, M. Pemble, R. Weiss, U. Vogt, W. Graehlert. Thin Solid Films 442 (2003) 60-65.

[79] B. Eugenia. Report on spray-deposited SnO2-Si:n. Institut of applied Physics (1985).

[80] B. Kozyrkin. J. Phys. IV. France 11 (2001).

[81] Chi-Hwan Han, Bernard Jousseaume, Marie-Claude Rascle, Thierry Toupance, Hubert Cachet, Vincent Vivier, J.Fluorine Chemistry 125 (2004) 1247-1254.

[82] Zhao Jie, Huo Li-Hua, Gao Shan, Zhao Hui, Zhao Jing-Gui, Sensors and Actuators B115 (2006) 460-464.

Chapitre II

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 en l'occurrence la technique de PECVD la déposition chimique en phase vapeur dans un milieu de plasma. Pour l'étude des propriétés structurales, et électriques des couches minces de l'oxyde d'étain déposées sur des substrats en verre, il est nécessaire d'effectuer de différentes méthodes de caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts. Pour cette raison nous avons réalisé, au niveau de laboratoire, de physique à l'université de Médéa des couches minces par PECVD.

II.2 Elaboration de l'oxyde d'étain par la technique PECVD.

II.2.1 Préparation des substrats

Les couches minces de l'oxyde d'étain étudiées dans ce travail sont déposées sur un seul type de substrats. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec les méthodes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts ($\alpha_{verre} = 85.10^{-7} K^{-1}$, $\alpha_{SnO_2} = -45.10^{-7} K^{-1}$). De plus le choix du verre est pour minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces dans le visible, la préparation des substrat avant le dépôt de SnO_2 sera indispensable pour enlever les différents contaminants et impuretés recouvrant la surface du substrat (les graisses, les poussières, les empreintes, les impuretés organiques,…..). En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés de couches minces déposées et en particulier sur l'homogénéité et l'adhésion des couches minces de SnO_2 .

A. Découpage

La déposition de couches minces se fait sur des substrats qui respectent les dimensions de la chambre de déposition (tube en alumine cylindrique). Ce dernier qui possède les dimensions de $(81 \times 73 \times 21{,}33)$ mm.

Nos substrats sont obtenus par découpage des lames en verre de borosilicate en dimensions $(1.5 \times 1 \times 2)$ mm. La figure II.1 représente la manière utilisée dans cette étape ainsi que les dimensions de nos substrats.



Figure II.1 : Découpage

B. Nettoyage

Pour éliminer toute présence de trace d'origine organique et autre impuretés, le nettoyage des substrats et leurs supports s'avère nécessaire pour obtenir une adhérence parfaite des couches minces déposées. La figure II.2.a montre une image de microscopique des substrats en verre avant nettoyage sur lesquelles on observe toutes sortes de traces.

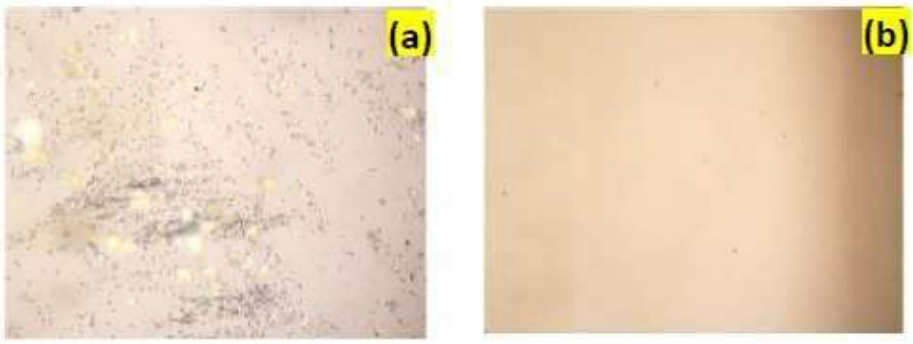


Figure II.2 : Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage

A cet effet, les substrats sont nettoyés dans une (cuve) à la température de 90°C et sous l'influence d'un effet de vibration mécanique.

En premier lieu, nous commençons le nettoyage par un rinçage préliminaire pour juste éliminer les traces du découpage. Cette opération dure de 5 à 10 minutes

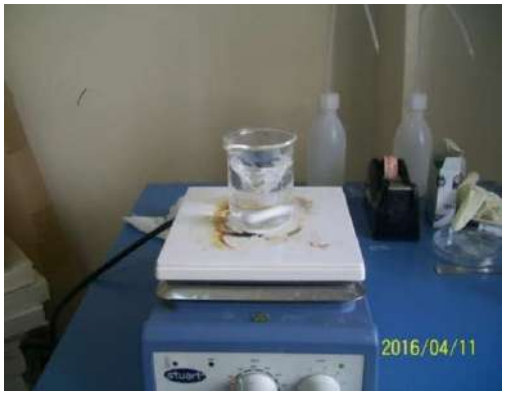


Figure II.3: Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports

Afin d'éliminer les impuretés sur la surface, les substrats sont ensuite plongés dans l'acide chlorhydrique concentré (HCl 100 %) sous une température de 100°C pendant 10 minutes.
Les substrats nettoyés dans l'HCl, sont rincés par l'eau distillée et déminéralisée avant qu'il soit mettent dans le chloroforme ($CHCl_3$) dans les mêmes conditions de nettoyage de l'acide chlorhydrique pour éloigner les impuretés de la surface sachant que ce produit chimique est volatil. Après, le nettoyage avec le chloroforme, nous terminons la procédure de nettoyage par un dernier rinçage avec l'eau distillée et déminéralisée.

C. Séchage

A la fin du nettoyage, nous remarquons l'existence de quelques gouttelettes d'eau sur la surface de l'échantillon. A cet effet, une étape de séchage à l'air chaude est indispensable (Figure II.4).
Suite au séchage, les substrats et leurs supports sont conservés à l'abri de la poussière avant leur utilisation. La (figure II.2.b) montre l'état de la surface des substrats observée au microscope optique après le nettoyage.



Figure II.4 : Séchage

D. Disposition des substrats dans le four

Une fois le nettoyage et le séchage accomplis, les substrats sont arrangés sur le support substrat (Figure II.5). Pour éviter que le dépôt soit sur les deux façades du substrat, on met les substrats sur leur support et on les fixe par un bout de scotch. Les substrats sont maintenus dans la 3ème zone du four à la température ambiante et un vide primaire.



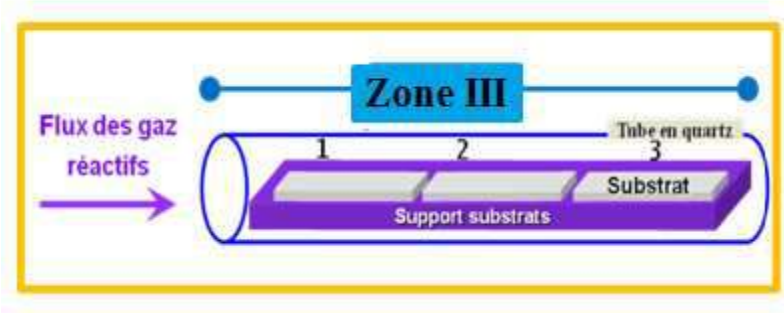


Figure II.5: Dispositions des substrats (a) sur leurs supports (b) dans la 3ème zone du four.

Le nombre des substrats choisi est justifié par leurs utilisations dans les différentes techniques d'analyse. De plus, la disposition des substrats dans la 3ème zone du four est fixée par rapport à la distance qui lui sépare du précurseur. Notons que plusieurs expériences ont été faites pour obtenir une distance optimale entre le précurseur initial et l'endroit où on met les substrats.

II.2.2 préparation de la solution initiale

La déposition des couches minces de l'oxyde d'étain sur les substrats préparés nécessite l'utilisation le déchlorure d'étain hydraté $(SnCl_2 + 2H_2O)$ Comme précurseur initial.

II.2.2.1 le précurseur initial $(SnCl_2 + 2H_2O)$

Nous avons utilisé comme précurseur initial le $SnCl_2$, dihydraté a cause de leurs propriétés thermodynamique et chimique intéressantes. Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés chimiques de chlorure d'étain Hydraté $(SnCl_2 + 2H_2O)$ (tableau II.1):

Nom	Chlorure d'Etain Hydrate**,** appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain
La formule moléculaire	$SnCl_2+2H_2O$
Masse moléculaire	225,63 g/mole.
Masse volumique	2,71 $g\cdot cm^{-3}$**.**
Densité	2,71.
pH	1-2
Point d'ébullition	652°C.
Point de fusion	38°C
Solubilité	1187 g/l dans l'eau à 20°
Toxicité	Corrosif, Nocif, Irritant

Tableau II.1 : Caractéristiques du précurseur initial

Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Les produits chimiques présentent souvent des dangers, c'est pour cette raison qu'il faut toujours se protéger en portant une **blouse 100% coton** (les matières synthétiques peuvent être attaquées par des solvants ou peuvent être inflammables), des **lunettes de protection** et des **gants adaptés**. Les cheveux long doivent être attachés derrière la tête. La pièce dans laquelle le chimiste peut travailler en toute sécurité, pour lui-même et pour les personnes

extérieures doit pouvoir se ventiler rapidement pour éviter que des gaz dangereux ou de mauvaises odeurs s'y accumulent. .

II.2.2.2 Quantité du précurseur ($SnCl_2 + 2H_2O$)

Plusieurs travaux dans ce contexte ont été effectué pour optimiser la masse de $(SnCl_2 + 2H_2O)$. Pour cela, nous avons utilisé une balance des caractéristiques spéciales (**Sartorios CPA 6235**) afin de limiter les erreurs commissent dans l'étape de la mesure de la masse, sachant que l'erreur de la balance et de 10^{-2} g. Une quantité optimale de 5g a été fixée comme référence pour tous les échantillons de l'oxyde d'étain (Figure II.6).



Figure II.6 : Balance

II.2.2.3 Décomposition du ($SnCl_2 + 2H_2O$) dans l'acide HCl

La solution qui contenant l'étain est obtenue à partir du déchlorure d'étain hydraté par deux molécules d'eau ($SnCl_2 + 2H_2O$). Une quantité de déchlorure d'étain de 5g est utilisée en solution initial. Notons que plusieurs tests ont été nécessaires pour trouver la quantité optimale aux dépôts de couches minces de l'oxyde d'étain. La quantité de déchlorure d'étain est ensuite dissoute dans 5ml de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 100%. L'utilisation de l'acide concentré assure la décomposition du déchlorure d'étain du fait que la liaison Sn-Cl est forte. Après, la solution contenant l'étain est maintenu à une température de 90°C pendant 10 minutes sous agitation mécanique. Nous remarquons un changement de couleur de la solution initial du blanc au jaune au cours des réactions chimiques suivantes :

$$(SnCl_2 + 2H_2O) + HCl \xrightarrow[t=10\,\mathrm{min}]{T=90°C} Sn + HCl + H_2O + Cl_2 \quad \text{..... (II.1)}$$

La solution obtenue est soumise, en premier temps, au refroidissement à la température ambiante pendant 30 minutes avant qu'elle soit utilisée comme précurseur. Lors de l'élaboration, la solution finale sera maintenue dans la 1ère zone du four à la température ambiante.

II.2.3 Procédure de déposition de l'oxyde d'étain en couches minces

II.2.3.1 Technique de la croissance cristalline PECVD

La figure II.7 présente le dispositif expérimental de la technique de croissance cristalline PECVD. L'appareillage se compose de cinq compartiments chaque d'entre eux réalise une fonction complémentaire pour une déposition plus harmonique de SnO_2 .

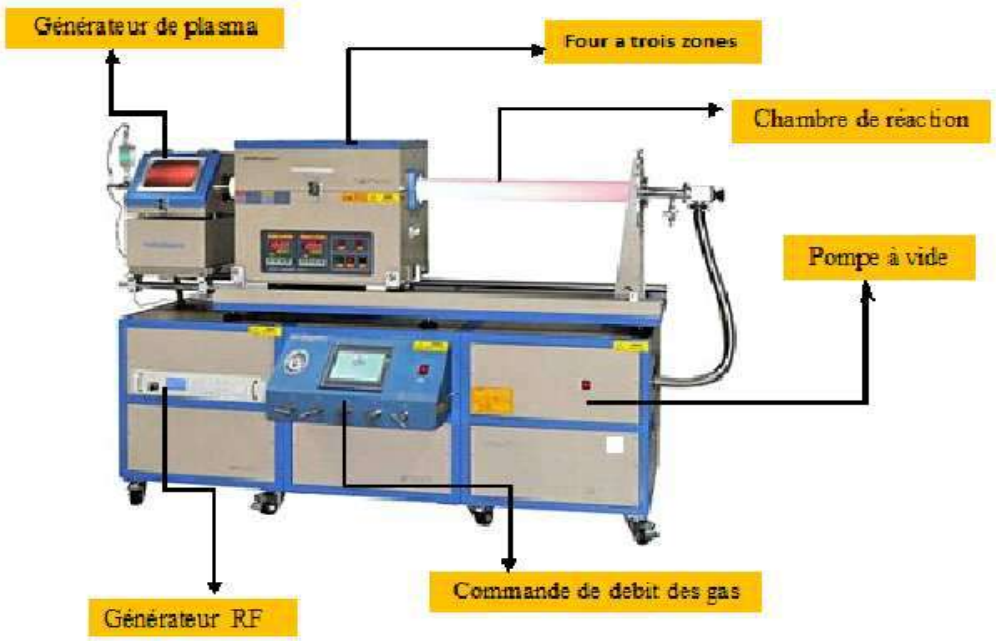


Figure II.7: Dispositif expérimentale de la PECVD.

A/ Générateur de plasma :

Lorsque on apporte de l'énergie thermique à la matière, sa température augmente et elle passe de l'état solide à liquide, puis ensuite gazeux. Si l'on continue à lui apporter de l'énergie, alors les électrons périphériques vont tendre à se désolidariser des molécules et des atomes formant ainsi des particules chargées (négativement pour les électrons et positivement pour les ions). Ce mélange porte le nom de Plasma, parfois aussi appelé "quatrième état de la matière".

Le générateur de plasma est constitué de deux parties, l'une est le générateur RF à le rôle de délivrer la puissance nécessaire pour générer le plasma et l'autre est la chambre de génération de plasma. La chambre de génération de plasma est un milieu constitue d'un tube cylindrique en céramique ou en quartz de taille: 81 x 73 x 2133 mm, dans ce type de chambre contient le gaz qui nous allons l'ionisé en appliquant une puissance radiofréquence.

Le générateur RF fournit une décharge ionisant le gaz alimentée en continu ou en radiofréquences on appliquant une haute tension sur une bobine accompagne un champ magnétique qui fournit une décharge électrique pour ionisé le gaz dans la chambre, la décharge de type magnétron. Le générateur RF a les caractéristiques suivantes :



Figure II.8 : Générateur de plasma

Caractéristique	valeurs
Tension de l'alimentation (mono phase)	208-240V, AC, 50/60Hz
Fréquence fournie	13,65±0,05 MHz
Puissance de sortie (out put)	5-500 W
Puissance de réflexion	200 W
Puissance de débit	≤±5 W
Composante harmonique	≤5db

Tableau II.2: Caractéristiques du générateur du plasma

Le gaz que nous désirons ioniser, est injecté dans une enceinte confinée sous vide partiel ou à pression atmosphérique. Le plasma est ensuite généré par l'action d'une décharge électrique dans le gaz, qui à pour rôle de transférer de l'énergie à ce gaz pour l'exciter et l'ioniser. En effet, du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collisions avec les particules lourdes du gaz, leur excitation et ionisation et donc l'entretien du plasma.

B. Contrôle du débit d'oxygène

Ce compartiment est constitué de cinq vannes pour faire entrée et sortir les gaz et un écran tactile et un indicateur de pression des gaz et une jauge pour mesurer la pression à l'intérieur de la chambre de réaction.

Cinq vannes et microvannes sont utilisées pour contrôler les gaz entrants et sortants de la chambre de réaction la (figure II.9), montre le compartiment qui contrôle le débit d'oxygène. Notons que le savoir-faire et très nécessaire pour adopter à cet appareillage.



Figure II.9: Contrôle de débit des gaz

L'écran tactile commande le contrôle de l'entrée des différents types des gaz par quatre vannes. Il nous permis de faire entrer, de faire sortir et de mélanger les gaz dans la chambre de réaction par la cinquième vanne (Figure II.10).

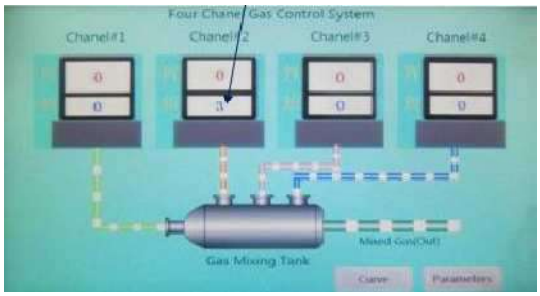


Figure II.10 : Système de commande des gaz

Pour faire pénétrer les gaz d'extérieur dans la chambre de réaction (tube cylindrique), on connecte le tuyau de gaz attaché par la source de gaz à l'orifice d'entrée des gaz pour cela on va choisir un canal ou deux qu'on veut l'utiliser ensuite on ouvre la vanne correspond pour notre cas. On va utiliser une seule vanne c'est la vanne qui assure la rentrée de gaz d'oxygène.

Notons qu'un dispositif de mesure de la pression (jauge) est accompagné le système de contrôle des gaz pour indiquer les pressions à l'intérieur de la chambre.

C : Chambre de réaction (Four tubulaire à trois zones)

Un four de longueur total de 60 cm se compose de trois zones chaque d'entre elles et séparé de 2cm sert à augmenté la température de 0°C a 1500°C. On maintient un chauffage continu assuré par une Puissance d'entrée: 208 - 240V, monophasé au maximum. 6.6KW (Figure II.11).



Figure II.11 : four a trois zones

Un programme de chauffage qui respecte les étapes de chauffage est mis à notre disposition dans la courbe modèle (Figure II.12). L'exécution des étapes du chauffage se fait automatiquement par le four, après la programmation de la température dans la 1^{ére} et la 3^{éme} zone du four.

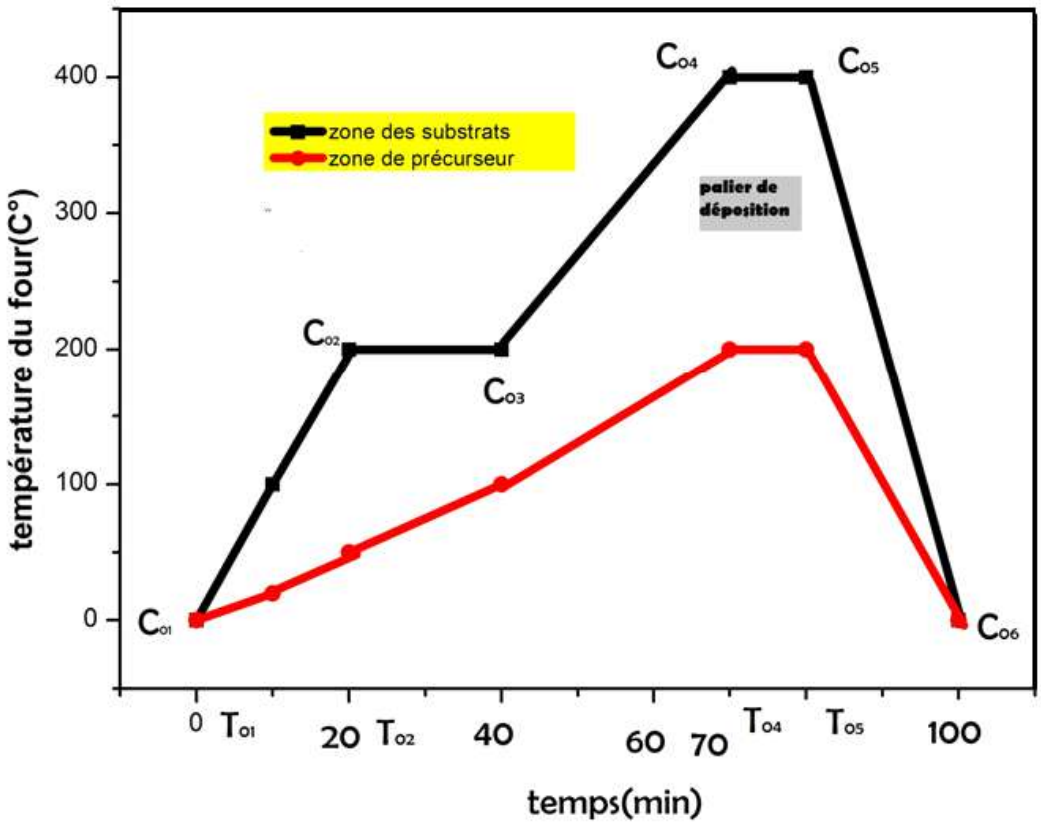


Figure II.12 : Modèle de programme de chauffage

Pour arriver à la température de déposition 400 °C, le four suit une procédure de chauffage lié au modèle de programme de chauffage (Figure II.12), quand c'est programmé avant le lancement du chauffage. Nous avons programmé la température de la première zone ou se trouve le précurseur sur la température de 200 °C, et la température de la troisième zone sur la

température de 400 °C, sachant que la déposition se fait à t = T_{04} = 80min après le départ de chauffage dans.

II.2.3.2 Procédures de déposition

On commence la procédure d'élaboration pour introduire les échantillons et le précurseur initial dans la 3^{éme} et la 1^{ére} zone du four respectivement. Après avoir créer un vide primaire de 10^{-3} torr dans la chambre de réaction, on démarre le programme de chauffage des deux zones simultanément.une fois, la température de déposition est stabilisée à 400 °C, on lance le générateur de plasma avec une puissance de 500W et on introduit le gaz d'oxygène avec un débit qui varie de 0 à 9 sccm. A la fin du temps de déposition (10 min), on ferme la vanne de l'oxygène et on laisse la pompe en marche, sachant que le four commence automatiquement le refroidissement du palier (400 °C) à la température ambiante.

II.2.4Traitement thermique.

Après la déposition, nous avons effectué un traitement thermique (recuit) sous atmosphère contrôlée à la température de 200 °C pendant 2 heures pour éliminer les différents types d'impuretés. Cette dernière montre que les dépôts de l'oxyde d'étain ayant subi un traitement thermique, possèdent une coalescence des grains vers la forme octaédrique.

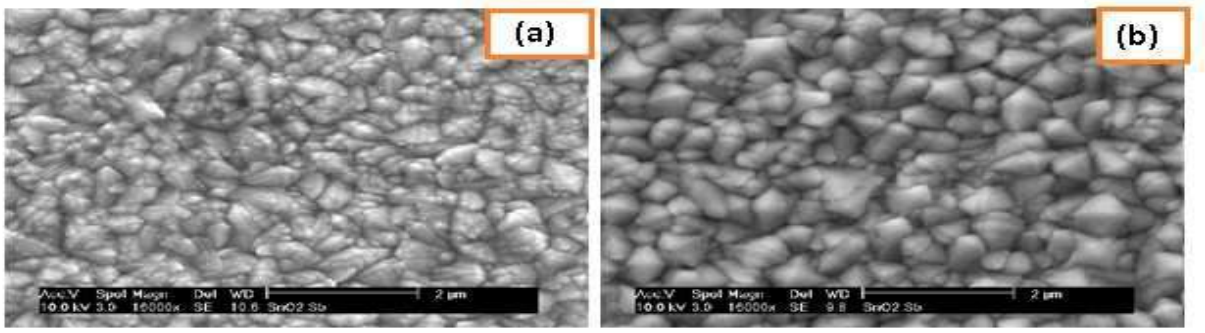


Figure II.13: Image MEB de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces élaboré avec les conditions (10min, 400°C) avant recuit (a) après recuit (b).

De plus, nous constatons qu'après un traitement thermique, les dépôts de l'oxyde d'étain possèdent une légère diminution en ce qui concerne la rugosité de la surface, cela peut être expliqué par le fait que le traitement thermique diminue le nombre des joints de grains et augmente la taille des grains. La formation des grains de grande taille après le traitement thermique diminue impérativement la rugosité de la surface. Nous remarquons aussi une nette amélioration de la morphologie du grain en termes de l'homogénéité de la surface.

II.2.5 Conditions expérimentales de l'élaboration

Un dépôt chimique implique des procédés mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire une couche mince de solide. Le matériau à déposer sur le substrat est placé dans un environnement tel que les particules qui le composent échappent de sa surface. Pour cette raison, nous avons récolté les conditions d'élaboration dans le tableau suivant :

:

Conditions expérimentales	Valeurs
Température de déposition	400°C
Temps de déposition	10 min
Quantité du déchlorure de l'étain hydraté	5 g
Quantité de l'HCl	5 ml concentré à 100% (1N)
Distance entre les zones de chauffage	20cm
Dimensions de substrats	$(1.5 \times 1 \times 2)$ mm
Le débit d'oxygène	0 – 9 sccm
vide utilisé :	$(1\text{- }4) \times 10^{-2}$ torr.

Tableaux II.3 : Conditions expérimentales.

II.3 Techniques d'analyse de l'oxyde d'étain

II.3.1 Technique d'analyse DRX.

II.3.1.1 Introduction

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström (1 Å = 10^{-10} m). Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X. En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres

sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

II.3.1.2 Application des rayons X

Grâce à la faible longueur d'onde des rayons X, sa découverte connait plusieurs application dans des plusieurs domaines notamment dans la médecine, l'astronomie, géologie, industrie et la physique dont les rayons X sont utilisés en radiocristallographie. Cette technique d'analyse, fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, permet de caractériser les matériaux cristallins. C'est notamment grâce à la radiocristallographie a permit de connaitre la structure et la symétrie des matériaux solides.

II.3.1.3 Nature des rayons X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0,01 nanomètre et 10 nanomètres (10^{-11} m et 10^{-8} m), L'énergie de ces photons va d'une centaine d'ev (électronvolt), à une centaine de keV. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (« radiographie conventionnelle ») et la cristallographie.

II.3.1.4 Production de rayons X

Une haute tension électrique (de l'ordre de 20 à 400 kV) est établie entre deux électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode (parfois appelée « anticathode » ou « cible »). Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage ou Bremsstrahlung, dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons Ces électrons excitent les atomes de la cible, et ceux-ci

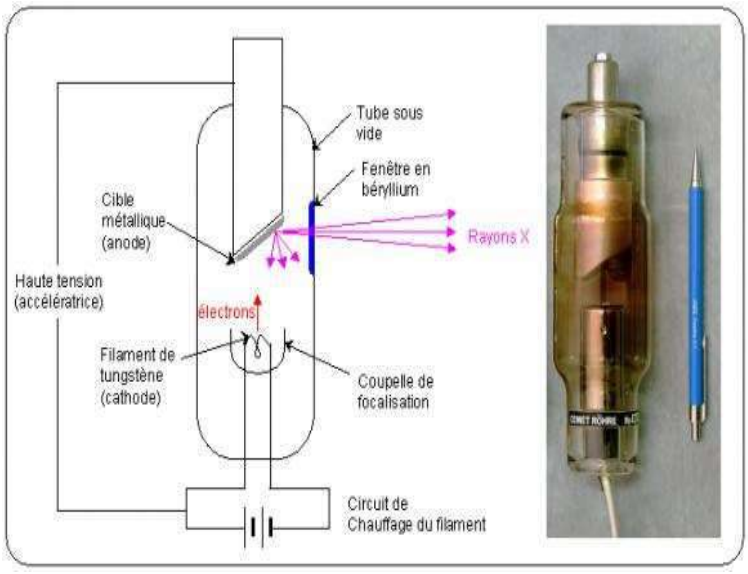


Figure II.14 : Tube à rayons X [**1**]

réémettent un rayonnement X caractéristique par le phénomène de fluorescence X Figure II.14.

Tube à RX

Les rayons X sont produits dans des tubes sous vide (voir Figure 11.14) qui sont soit scellés soit démontables. Les électrons sont produits par un filament de tungstène parcouru par un courant. Ils sont accélérés par une différence de potentiel entre le filament et l'anticathode qui est reliée à la terre. Une cupule de concentration (ou wehnelt) entoure le filament ; son potentiel, qui est inférieur de quelques centaines de volts à celui du filament, repousse les électrons et concentre ainsi le faisceau.

Les rayons X produits sortent du tube par des fenêtres en béryllium, choisi pour son étanchéité au vide et sa perméabilité aux rayons X.

a. Le spectre continu des rayons X

Deux parties distinctes mais superposées dans le domaine des fréquences composent le spectre d'un élément : le spectre continu et le spectre de raies. Le spectre continu est indépendant de l'élément composant l'anticathode. Le spectre de raies est, au contraire, caractéristique de cet élément. Seul ce dernier est donc intéressant en ce qui concerne les niveaux d'énergie de l'atome. Cependant, le spectre continu apporte aux hypothèses quantiques de la lumière une confirmation non négligeable et c'est pour cette raison qu'il mérite un peu d'attention. Le spectre continu du tungstène par exemple dépend de la tension d'accélération des électrons, donc de l'énergie des électrons incidents. Chaque spectre présente une limite brutale du côté des grandes fréquences. La position de cette limite dans l'échelle des fréquences varie avec la tension appliquée aux électrons suivant la loi :

$$h\nu_{\lim} = eV \ .$$

b. Interprétation du spectre d'émission discontinu

Au fur et à mesure que l'on augmente la tension accélératrice, V, des électrons incidents, le spectre continu se déplace vers les courtes longueurs d'onde (les hautes fréquences) et son intensité augmente. À certaines valeurs de la tension accélératrice, V_0, il apparaît un spectre de raies appelé le spectre caractéristique. Ces raies sont en effet caractéristiques du métal bombardé et émetteur du rayonnement X. Ces raies que l'on appellera K_a, K_b, … sont fixes (en longueur d'onde) et ont une intensité qui

augmente rapidement avec la tension accélératrice des électrons. Ces raies caractéristiques sont utilisées en cristallographie. Puisque les deux spectres continu et caractéristique apparaissent concurremment, il est important d'établir les conditions expérimentales pour maximiser le rapport intensité de la raie caractéristique sur l'intensité du spectre continu. On montre que ce rapport est maximum pour un rapport V/V_0 de l'ordre de 3 à 5.

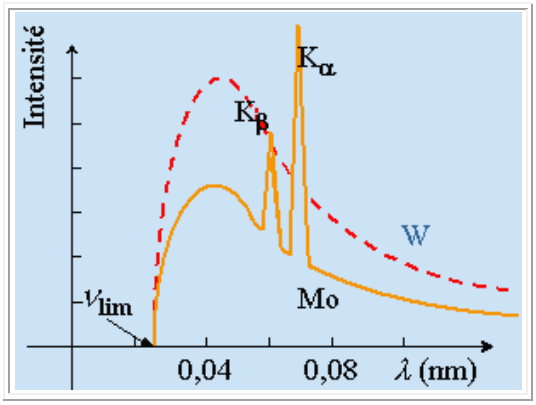


Figure II.15 : Spectre continu de rayons X du tungstène (W) et spectre caractéristique du molybdène (Mo) obtenus avec la même tension accélératrice des électrons.

Les spectres de raies X sont beaucoup plus simples que les spectres optiques. Pour tous les éléments, des groupes de raies sont observés, ces groupes étant nettement séparés les uns des autres. Ils ont reçu les noms : groupes K, L, M, etc. Chaque groupe comporte une série de raies (K_a, K_b, etc.) qui se rapprochent de plus en plus jusqu'à une fréquence limite. Ces groupes apparaissent successivement dans l'ordre inverse du précédent lorsque la tension accélératrice des électrons est augmentée progressivement. Le groupe K a la fréquence la plus grande.



Figure .II.16: Diffractomètre RX Philips X'Pert Pro

II.3.1.5 Diffraction des RX par l'oxyde d'étain en couches minces

Le réseau cristallin, les paramètres du réseau et les plans réticulaires de nos dépôts de SnO_2 en couches ont été déterminés pour différents flux d'oxygène par la méthode de diffraction RX. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre Philips X' Pert Pro en configuration Bragg-

Brentano CuKα (λ = 1.54Å) à l'université de Omar Thledji à Laghouat. (figure II.16). Les spectres DRX obtenus sont analysés à l'aide du logiciel X Powder.

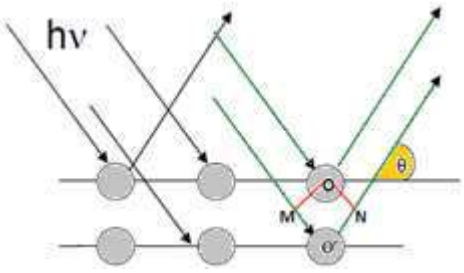
II.3.1.6 Technique d'analyse de diffraction des rayons X

Les structures cristallines sont étudiées par la diffraction des rayons x, des neutrons et des électrons. La diffraction dépend de la structure du cristal et la longueur d'onde du rayonnement incident. Donc, à partir d'un diagramme de diffraction de nombreuses caractéristiques structurelles peuvent être obtenues. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale de nos dépôts de SnO2 en couche mince.

a. Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux

Un faisceau de rayons X, parallèle, monochromatique et de vecteur d'onde $\vec{K}$ est envoyé sur un matériau cristallin selon la géométrie illustrée par la figure II.17. Le faisceau rayon X incident tombe sur la surface de la famille de plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ du réseau cristallin avec un angle d'incidence θ.

Les entités (atomes, molécules, ions, particules) formant la base cristalline et ''accrochés'' aux nœuds des plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ se présentent comme un obstacle pour les rayons X incidents qui va les dévier de leur trajectoire initiale selon le principe Huygens. C'est le phénomène de la diffraction lumineuse que provoque le dispositif optique qui est la lame à faces parallèles qu'on rencontre en optique ondulatoire. Les plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ du réseau cristallin avec leurs entités se présentent ainsi comme un dispositif optique jouant le rôle de la lame à faces parallèles. Ainsi les plans réticulaires $(h_i k_i l_i)$ jouent un second rôle en plus de celui de la diffraction qui est la production de phénomènes d'interférences si certaines conditions de l'optique ondulatoire sont remplies.



$OO' = d_{hkl}$ (distance interréticulaire)

$MO' = O'N = d_{hkl} \sin\theta$

$\delta = 2\, d_{hkl} \sin\theta$

et $\delta = n\lambda$

Figure. II.17: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires du réseau cristallin

Cela dit, l'étude de la diffraction des rayons x par les cristaux consiste à adaptés les lois des phénomènes de diffraction et d'interférences qui sont produits par la lame à faces parallèles.
Pour obtenir un spectre DRX, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites. Il y a le lot des conditions qui sont associées aux phénomènes résultant de l'interaction rayonnement matière et de l'optique ondulatoire : La source de rayons x cohérente, la diffusion élastique des rayons x par le matériau à analyser ($\vec{K}'=\vec{K}$) et la production de phénomène d'interférence ($\delta = n\lambda$) . Puis il y a les conditions qui font intervenir les propriétés cristallines du matériau.

b. Condition de Bragg

WL Bragg a présenté une explication très simple des faisceaux diffractés à partir d'un cristal. La (figure. II.17). illustre la géométrie de Bragg selon laquelle on montre que le phénomène d'interférence se produit si la différence de marche entre deux rayons X, comptée à partir de la source jusqu'à l'écran vérifie l'équation :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{(relation de Bragg)……(II.2)}$$

Dans laquelle λ est la longueur d'onde des rayons X incidents et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire.

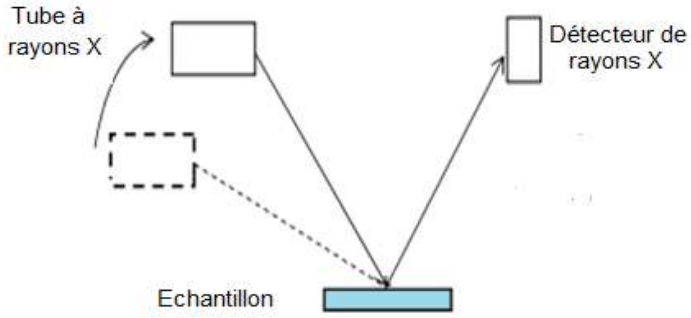


Figure II.18: Geometries de Bragg

c. Condition de Von Laue

L'intensité des rayons X diffusés par le solide cristallin est définie par :

$$I = \frac{A^2E_0^2}{m_e^2d^2}FF^*\left(\frac{\sin^2\frac{M}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_1)}{\sin^2\frac{1}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_1)}\right)\left(\frac{\sin^2\frac{N}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_2)}{\sin^2\frac{1}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_2)}\right)\left(\frac{\sin^2\frac{P}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_3)}{\sin^2\frac{1}{2}(\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_3)}\right) \quad \text{…..(II.3)}$$

Ou

- A = constante

- $\vec{E}_0$ = amplitude du champ électrique incident

- m_e = masse de l'électron

- d = distance entre le matériau solide cristallin et l'écran d'observation du champ électrique diffusé

- F= facteur de structure

- $\overrightarrow{\Delta K}= \vec{K}' - \vec{K}$

M, Net P sont des entiers. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\overrightarrow{a_3}$ sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau cristallin.

Le produit des trois fonctions entre parenthèse dans (II.3) est appelé fonction d'interférence de Laue. La fonction d'interférence de Laue ne dépend que de la translation du réseau. Cristallin. Elle est indépendante de la nature et de l'arrangement des atomes dans la cellule élémentaire.

La condition de Laue est une condition sur la distribution de l'intensité des RX diffusés (ou diffractés) par les entités (atomes, molécules ou particules) formant la base cristalline. Elle traduit la situation pour laquelle l'intensité I est maximale. En effet, le tracé en fonction des variables $\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_1$, $\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_2$ et $\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_3$ des trois fonctions entre parenthèses de (II.3) montre que l'intensité maximale, donc apparition de franges d'interférences constructives, correspond à :

$$I = I_{max} = \gamma\, FF^* \quad \ldots\ldots \quad \text{(II.4)}$$

Ceci se réalise seulement lorsque les équations suivantes sont satisfaites :

$$\overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_1 = q2\pi \; ; \qquad \overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_2 = t2\pi \quad \text{et} \quad \overrightarrow{\Delta K}.\vec{a}_3 = l2\pi \; \ldots\ldots \; \text{(II.5)}$$

dans lesquelles q, t et l sont des nombres entiers

Les équations (II.5) constituent la condition de Laue. On montre que les trois équations de Laue sont équivalentes à l'équation :

$$\overrightarrow{\Delta K} = \vec{G}^* \quad \ldots\ldots \qquad \text{(II.6)}$$

$\vec{G}^*$est un vecteur du réseau réciproque. Il s'écrit sous la forme de combinaison linéaire :

$$\vec{G}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \ldots\ldots \quad \text{(II.7)}$$

$\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ et $\vec{a}_3^*$ sont les vecteurs de translation fondamentaux du réseau réciproque.

d. Condition sur le facteur de structure et règles d'extinction

L'expression (II.6) montre que la condition de Laue est nécessaire mais pas suffisante. La condition sur le facteur de structure se présente comme le lien entre le matériau solide ''diffractant'' et les pics d'intensité maximale qui satisfassent la condition de Laue. La contribution des plans réticulaires (hkl) et de la base cristalline dans l'intensité maximale diffractée est établie en calculant le facteur de structure. Le facteur de structure est défini par la somme :

$$F = \sum_{i=0}^{s} f_i \, e^{j\overrightarrow{\Delta K}.\vec{R}_i} \qquad \text{(II.8)}$$

Dans laquelle :

$\vec{R}_i$ désigne le vecteur position de l'atome i appartenant à la cellule élémentaire primitive qui contient s atomes, f_i est le facteur de forme propre à un atome i. Il est défini par l'intégrale :

$$f_i = \iiint_v \; n_i(\vec{r}_i).\, e^{j\overrightarrow{\Delta K}.\vec{r}_i} \, dv,$$

$n_i(\vec{r}_i)$ est la concentration des électrons à la position r_i du centre de l'atome

Dans la pratique, on l'écrit sous la forme :

$$f_i(\lambda,\theta) = \frac{3Z}{4\pi^{3}/_{2}R^{3}}\left\{\sin\left(4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)R - 4\pi R\frac{\sin\theta}{\lambda}\cos\left(4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)R\right\} \ldots\ldots\ldots \qquad \text{(II.9)}$$

Dans laquelle Z et R désignent le numéro et le rayon atomiques. θ et λ sont l'angle d'incidence et la longueur d'onde des rayons x incidents

e. Evaluation du facteur de structure des structures rutiles

Le facteur de structure est évalué à partir de la définition (l) en supposant la condition de Laue satisfaite. L'exposant du facteur de phase dans (m) est évalué en fonction des coordonnées fractionnaires des atomes de la base cristalline :

$$\vec{R}_i = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3 \ldots\ldots\ldots \qquad \text{(II.10)}$$

Dans ces conditions, l'exposant se transforme comme suit :

$$\overrightarrow{\Delta K} \cdot \vec{R}_i = \vec{G} \cdot \vec{R}_i$$

$$= (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)(x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3)$$

$$= 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II.11)}$$

En substituant les deux équations précédentes, le facteur de structure devient :

$$F(hkl) = \sum_{i=0}^{s} f_i \, e^{j2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II.12)}$$

Le facteur de structure dépend donc des indices du plan réticulaire(hkl), des coordonnées des atomes dans la cellule élémentaire et du facteur de forme atomique.

Nous constatons que la condition sur le facteur de structure pour que l'intensité diffractée soit maximale est désormais une condition sur les indices des plan réticulaires. La condition d'extinction ou non de l'intensité des rayons X diffractés par les plans réticulaires est donc déterminée par les indices h, k et l. Certains plans réticulaires diffractent les rayons x incidents et produisent un phénomène d'interférence constructive d'autres non. Ce sont les conditions (ou règles) d'extinction de l'intensité sur les indices h, k et l. Elles sont établies en résolvant l'équation:

$$F(hkl) = \sum_{i=0}^{s} f_i \, e^{j2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II.13)}$$

$$= \sum_{i=0}^{s} f_i \, (\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + j \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i))$$

$$= F_{réel}(hkl) + jF_{imag.}(hkl) = 0$$

Le facteur de structure des structures rutiles entre autre SnO_2 qui nous intéresse dans le présent travail est déterminé dans une cellule élémentaire contenant six atomes : deux atomes Sn de coordonnées {(0,0,0) , (1/2,1/2,1/2)} et quatre atomes O de coordonnées $\{(u, u, 0)$; $\left(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}\right)$; $(\bar{u}, \bar{u}, 0)$; $\left(\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ avec u=0.31}.

En introduisant dans (p) les coordonnées des atomes Sn et O, le facteur de structure se transforme comme suit :

$$F(hkl) = f_{Sn}\left(1 + e^{i\pi(h+k+l)}\right) + 2f_O\left[\cos(2\pi(h+k)u + e^{i\pi(h+k+l)}\cos(2\pi(h-k)u\right] \quad \ldots \quad \text{(II.14)}$$

f_{Sn} et f_O sont les facteurs de forme atomique des atomes Sn et O.

Les conditions d'extinction des structures rutiles, obtenues en résolvant l'équation (p) avec la forme (r) de (hkl) , sont reportées dans le tableau suivant :

Réflexions	Conditions d'extinction	Facteur de structure
$h0l$	$h + l = 2n + 1$	$F(h0l) = \left(1 + e^{-i\pi(h+l)}\right)(f_{Sn} + 2f_0 \cos(2\pi hu))$
$0kl$	$k + l = 2n + 1$	$F(0kl) = \left(1 + e^{-i\pi(k+l)}\right)(f_{Sn} + 2f_0 \cos(2\pi ku))$
$00l$	$l = 2n + 1$	$F(00l) = \left(1 + e^{-i\pi l}\right)(f_{Sn} + 2f_0)$
$0k0$	$k = 2n + 1$	$F(0k0) = \left(1 + e^{-i\pi k}\right)(f_{Sn} + 2f_0 \cos(2\pi ku))$
$h00$	$h = 2n + 1$	$F(h00) = \left(1 + e^{-i\pi h}\right)(f_{Sn} + 2f_0 \cos(2\pi hu))$

Tableau II.4 : Conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO_2 rutile

f. Extinctions systématiques

En plus des conditions extinctions sur les indices h, k et l, des extinctions systématiques existent et qui sont dues aux éléments de symétrie de position. Ce sont les plans de glissement perpendiculaires aux vecteurs de translation fondamentaux $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ et les axes hélicoïdaux n_m. Leur présence entraine des extinctions systématiques sur des plans réticulaires(hkl),

g. Méthodes de diffraction par les poudres

La diffraction peut être réalisée expérimentalement à l'aide de diffractomètres lorsque la relation de Bragg (II.2) est satisfaite. Il y a trois méthodes de diffraction différentes pour faire varier les deux paramètres de la relation de Bragg à savoir la longueur d'onde λ et l'angle θ. Ces méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X poly chromatiques ou monochromatiques. Parmi les trois méthodes de diffraction, c'est la méthode des poudres qui nous intéresse dans le présent travail. Poudre peut signifier soit une poudre physique réelle ou tout spécimen dans forme polycristalline. Cette méthode donc éminemment adapté aux couches minces poly cristallines déposées sur des substrats sans aucune préparation spéciale de l'échantillon.

h. Géométrie des diffractomètres à poudre

La géométrie de mesure de base la plus fréquemment utilisée de la méthode des poudres est la géométrie de Bragg- Brentano θ-2θ illustrée par la(figure II.19). Le diagramme de diffraction dans la géométrie de Bragg- Brentano θ-2θ est collecté en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau RX entrant et l'angle de diffusion 2θ tout en mesurant l'intensité diffusée I (2θ). Ainsi on fait varier à la fois deux angles. Cependant, il existe d'autres variantes de rotation. Pour un ensemble de diffractomètre utilisant la géométrie Bragg-Brentano, la source des rayons X reste fixe, l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ. Les rotations sont exécutées par un goniomètre qui est la partie centrale du diffractomètre.

Le goniomètre comprend au moins deux cercles égaux mais chacun avec un axe de rotation (Fig. II.19). L'échantillon est monté sur un des axes de rotation tandis que le mouvement de la source à RX ou le détecteur se déplace sur la périphérie du cercle de rotation de même axe de rotation que celui de l'échantillon.

Le monochromateur est un monocristal orienté de telle manière qu'il diffracte les photons de la longueur d'onde choisie vers l'échantillon ou le détecteur. On le place entre le tube à rayons X et l'échantillon ou entre l'échantillon et le détecteur. Il permet d'éliminer les radiations émises par le tube autre que la radiation de travail (Kα en général).

Le goniomètre mesure avec précision l'angle de diffraction θ et envoie l'information à l'ordinateur pendant que le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés de l'échantillon et envoie à son tour ces in formations à l'ordinateur.

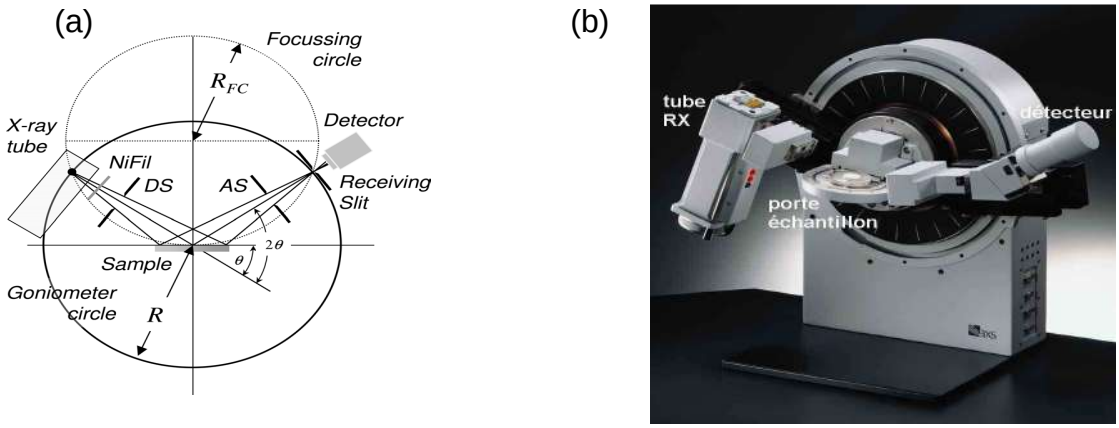


Figure II.19: Géométrie de Bragg- Brentano θ-2θ (a) et (b)

Diffractomètre Bragg- Brentano

L'enregistre ment réalisé sur ordinateur représente la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction $I(2\theta_i)$est appelé diffractogramme.

i. Applications de la diffraction sur poudre

La méthode des poudres est universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solide cristallins. La méthode permet clairement de distinguer les matériaux amorphes des matériaux cristallins. Selon la nature de l'information que l'ondé sire obtenir, différentes analyses du spectre DRX sont possibles. A titre d'exemple, le nombre et la position des pics de diffraction dans le spectre DRX fournissent des informations sur le type de réseau cristallin tandis que l'intensité des pics est le reflet du nombre d'atome dans la cellule élémentaire primitive, donc de la base cristalline. Les applications de la diffraction des poudres sont multiples :

- La détermination précise des paramètres du réseau cristallin
- L'identification et la quantification des phases connues dans un matériau composé.
- L'affinement des structures cristallographiques
- La détermination des structures des nouveaux composés
- L'estimation de la taille des grains de la poudre et des matériaux polycristallins.
- L'estimation des déformations élastiques internes

II.3.1.7 Méthodes d'analyse

L'analyse des diffractogrammes ou spectres DRX peut être effectué directement en utilisant les conditions de diffraction décrites précédemment ou à l'aide de logiciel d'analyse DRX. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présente set donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Le traitement des spectres à l'aide de logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), consiste à faire correspondre les distances inter réticulaires d_{hkl} ou plans réticulaires (hkl) aux angles $2\theta_i$ enregistrés. Des spectres DRX standards pour des milliers de matériaux cristallins sont régulièrement donnés par un comité international de standardisation pour la diffraction des poudres, Joint Commit tee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). L'utilisation de logiciel de traitement des spectres DRX est présentée au chapitre 3 dans le cadre de l'analyse de nos dépôts de SnO_2 par le logiciel X Powder.

II.3.1.8 Analyse directe appliquée aux structures rutiles

La méthode directe est basée sur la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues en l'occurrence les paramètres du réseau cristallin et les indices des plans réticulaires. Les deux équations sont la condition de diffraction de Bragg et les conditions d'extinction (tableau II.4). La longueur d'onde et la distance inter réticulaire fonction des indices h, k et l dans la condition de Bragg des sept systèmes cristallins sont supposées connues. Comme exemple d'application de la méthode directe, nous avons choisi le composé SnO_2 rutile de réseau cristallin tétragonal dont la distance réticulaire est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2+k^2}{a_1^2}+\frac{l^2}{a_3^2}\right)^{1/2}} \text{..... (II.15)}$$

Cette méthode consiste identifier les distances inter réticulaires d_{hkl} expérimentales à celles calculées théoriquement. En ce qui concerne les distances d_{hkl}expérimentales attribuées aux différents pics de diffraction, elles sont calculées en convertissant les angles $2\theta_i$ pourchaquepicdediffraction du spectre DRX endistancesd_{hkl} , en utilisant la formule de Bragg :

$$\sin^2\theta_i = \frac{\lambda^2}{4}.\frac{1}{d^2_{hkl,exp.}} \text{.....(II.16)}$$

Pour ce qui des valeurs de d_{hkl} théoriques, elles sont déduites après calcul des paramètres du réseau cristallin en utilisant la relation de Bragg et les relations théorique établies de (h, k, l, a_1, a_2, a_3) des sept systèmes cristallins. Les angles θ_i i.e $\sin^2\theta_i$ des pics caractéristiques convertis en distance inter réticulaire théorique des sept systèmes cristallins sont reportés dans le tableau (II.4).

Lorsque le réseau cristallin n'est pas connu, le choix de la relation théorique de la distance réticulaire d_{hkl}appropriée est délicat. On procède par élimination en commençant d'abord par les réseaux cristallins cubiques P, I et F, suivi par le réseau cristallin hexagonal puis le réseau cristallin tétragonal, etc…, d'où l'intérêt d'utiliser les logiciels d'analyse. Nous contournons dans notre cas cette étape d'identification du réseau cristallin en supposant qu'il s'agit de réseau cristallin tétragonal. Il existe différentes façon d'indexer les différents pics de diffraction. L'opération d'indexation consiste à attribuer à chaque pic la distance d_{hkl} et plan réticulaire (hkl). Parmi elle, celle qui consiste d'abord à déterminer les paramètres du réseau cristallin, puis les distances d_{hkl}et enfin l'indexation des pics caractéristiques. Les

paramètres du réseau cristallin tétragonal sont calculés pour chaque angle θ_i à partir de l'équation de Bragg écrite sous la forme :

$$\sin^2\theta_i = \left(\frac{\lambda^2}{4a_1^2}\right)(h^2+k^2) + \left(\frac{\lambda^2}{4a_3^2}\right)l^2 \quad \ldots\ldots\ldots \qquad \text{(II.17)}$$

$$\text{On posant } A = \frac{\lambda^2}{4a_1^2} \text{ et } B = \frac{\lambda^2}{4a_3^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II.18)}$$

L'équation (t) s'écrit alors sous la forme : $\sin^2\theta_i = A(h^2+k^2) + Bl^2$

En tenant compte des conditions d'extinction de la structure SnO2 rutile (tableau II. 4), l'équation peut être décomposé en deux équations :

$\sin^2\theta_i = Bl^2$ correspondante à la condition d'extinction $(00l)$ et $l = 2n+1$ ……. (II.19)
$\sin^2\theta_i = Ah^2 + Bl^2$ correspondante à la condition d'extinction $(h0l)$ et $h + l = 2n + 1$ ….(II.20)

La constante B est calculée en premier en résolvant l'équation précédente pour chaque valeur de θ_i et des valeurs arbitraires impaires de l La valeur de B est égale à celle de la constante B_i qui se répète le plus parmi les constante B_N. La valeur de B étant connue, on calcul la constante A de la même façon à partir de l'équation (II.20). Connaissant les valeurs des constantes A etB, on déduit à partir des relations (s) les valeurs des paramètres du réseau cristallin a_1 eta$_2$.

De la connaissance des paramètres a_1 eta$_2$, on calcul ainsi les distances inter réticulaires d_{hkl} en utilisant la relation 2.19et les conditions d'extinction sur les indices h, k et l de SnO_2 rutile (tableau II. 4). On peut alors déterminer les plans réticulaires (hkl) de chaque position θ_i des pics caractéristiques du spectre DRX par comparaison des distances inter réticulaires expérimentales avec celles calculée avec les conditions d'extinction données par la théorie.

II.3.1.9 Taille des grains (Formule de Debye Scherrer)

Il est possible d'estimer la taille des grains d(nm) en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce au logiciel d'acquisition et de traitement des données, et en appliquant la formule de Debye Scherrer suivante:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}(nm) \quad \ldots\ldots\ldots\text{(II.21)}$$

Où k : constant (égale à 0.92 dans le cas des TCO), (λ) : longueur d'onde utilisée (Kα du cuivre = 1,542 Å) : β : la largeur à mi-hauteur du pic défini par le plan (hkl).

Cette méthode est relativement fiable pour des tailles de cristallites inférieures à 200 nm. Mais cette formule n'est applicable que si on considère que seule la taille des grains est la source de l'élargissement des raies d'âpres des travaux faites l'élargissement du pic dépend aussi au l'effet doppler et la résolution de l'appareil. Les mesures de largeur à mi-hauteur doivent être réalisées sur des pics sortant aux petits angles. En effet, les contraintes des couches minces peuvent également jouer sur les largeurs de raies, phénomène qui est moins sensible aux petits angles.

II.3.2 Caractérisations électriques par effet hall

II.3.2.1 Introduction

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall [2] : un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique engendre une tension perpendiculaire à ceux-ci. Le Prix Nobel de physique a été attribué en 1985 pour l'effet Hall quantique entier et en 1998 pour l'effet Hall quantique fractionnaire.

II.3.2.2 Principe de l'effet Hall

Lorsqu'un courant traverse un barreau en matériau semi-conducteur (ou conducteur), et qu'un champ magnétique d'induction *B* est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant, une tension, appelée tension Hall, proportionnelle au champ magnétique et au courant apparaît sur les faces latérales du barreau.

Cette tension est proportionnelle à la vitesse de déplacement des porteurs de charge qui est considérablement plus grande dans les matériaux semi-conducteurs que dans les conducteurs métalliques

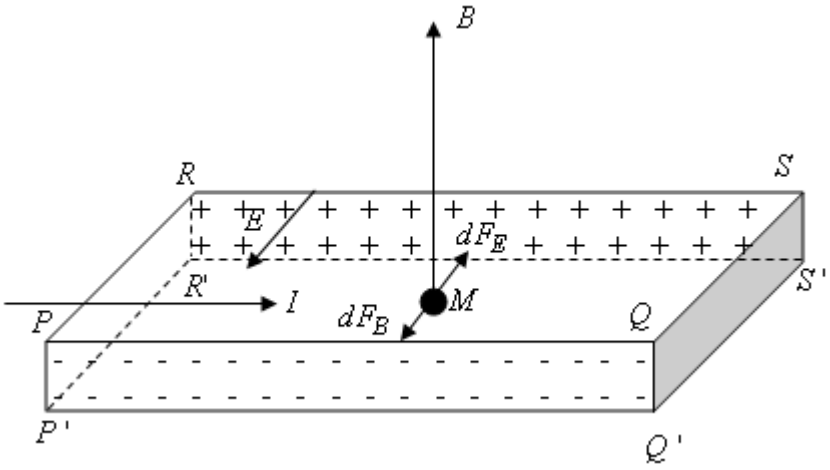


Figure: II.20.Principe de l'effet Hall.

II.3.2.3 Effet Hall classique

Considérons une plaque semi-conductrice de type n parallélépipédique (a*b*c) placée dans un Champ magnétique uniforme $\overrightarrow{B_0}$ selon l'axe Oz, parcouru par un courant I perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$ (axe Ox) selon la figure(II.21)

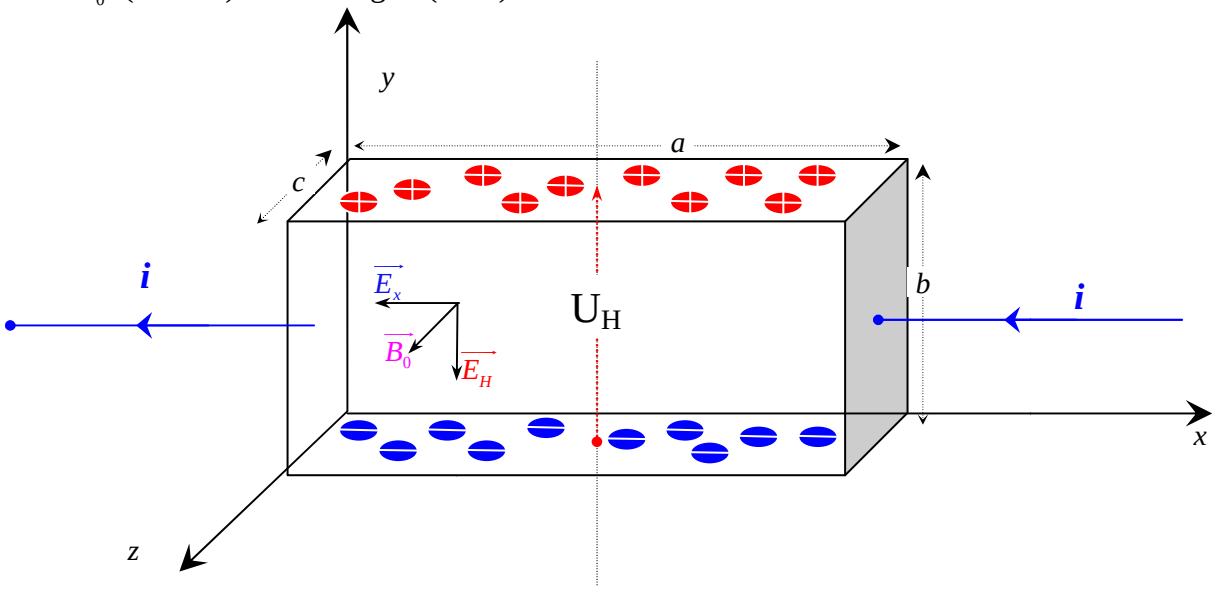


Figure. II.21 : Effet Hall appliqué sur un semi-conducteur de type n

En absence du champ magnétique, le champ électrique E à le sens et la direction de x. Les porteurs de charges libres se déplacent à la vitesse $\overrightarrow{v_n}$ de même direction que x (si les porteur de charge sont négative (électrons).

$$\overrightarrow{v_n} = \mu_n . \overrightarrow{E} \text{ .....(II.22)}$$

Où $\overrightarrow{\mu_n}$ est la mobilité des porteurs de charges (électron)

Les porteurs de charges libres (électrons) sont aussi soumis à la force magnétique (force de Lorentz).

$$\overrightarrow{F_B} = e \left(\overrightarrow{v_n} \text{ x } \overrightarrow{B_0} \right) \text{.....(II.23)}$$

Notons que la charge des électrons est négative (e = -1,6 .10^{-19}c).

Cette force de Lorentz est dirigée vers le haut. Les électrons subissent cette force vont s'accumuler sur la face supérieur, tandis que les charges positives seront déplacées vers le sens inverse créant ainsi un champ électrique transversal $\overrightarrow{E_H}$ normal à $\overrightarrow{E}$.

Le champ électrique de hall $\overrightarrow{E_H}$ donne naissance d'une différence de potentiel $V_{AB} = V_B - V_A$ dont la relation théorique est donnée par :

$$V_{AB} = -(V_B - V_A) = -\int_0^b E_y dy = -b.E_H = -V_H \text{ .....(II.24)}$$

V_H est appelée la tension de Hall, Les éléctrons seront soumis à une force électrique ($\overrightarrow{F_y} = e \overrightarrow{E_H}$) et la migration des porteurs de charges s'arrête quand les deux forces $\left|\overrightarrow{F_y}\right|$ et $\left|\overrightarrow{F_B}\right|$ sont égales :

$$e.v_n.B_0 = e.E_H \Rightarrow \mu_n.E_x.B_0 = \frac{V_H}{b} \text{ .....(II.25)}$$

On utilise la loi macroscopique d'Ohm U = Ri, le champ électrique E_x devient :

$$E = \frac{U}{a} = \frac{Ri}{a} \text{ .....(II .26)}$$

On sait aussi que la résistance électrique R d'une substance est donnée par :

$$R = \frac{\rho a}{S} = \frac{a}{S.\sigma} = \frac{a}{n.\mu_n.e.b.c} \text{ .....(II.27)}$$

Où S = b*c, $\sigma(\Omega^{-1}cm^{-1})$, $\rho(\Omega.cm)$ et n (cm^{-3}) représentent respectivement la section, la conductivité, la résistivité et la concentration des porteurs de charges.

La relation (II.27) devient :

$$V_H = \frac{i.B_0}{e.c}.\frac{1}{n} = R_{Hn}\frac{B_0}{c}i \quad \text{.....(II.28)}$$

Où $R_{Hn} = -\frac{1}{|e|n}$ représente la constante de Hall pour les porteurs de charges négative.

Ce résultat est remarquable car il permet de déterminer le nombre de porteurs de charges par unité de volume (une grandeur microscopique) à partir des mesures macroscopiques du courant qui traverse la plaque, du champ magnétique et de la tension de Hall.

Conclusion:

Nous avons présenté dans ce chapitre le processus d'élaboration de l'oxyde d'étain pure par la technique de la croissance cristalline PECVD. L'ensemble des paramètres expérimentaux dans la technique PECVD et la procédure d'élaboration sont décrites dans ce chapitre. La rugosité importante de la surface de l'oxyde d'étain en couches minces nécessite un traitement thermique dont le temps et la température sont optimisés. L'étape de l'élaboration est suivie par une caractérisation par deux méthodes d'analyses, on a utilisé la diffraction par des rayons X (DRX) pour la caractérisation de la structure cristalline ainsi la morphologie de la surface (taille des grain) et la direction préférentiel de la croissance de la couche mince SnO_2, et la caractérisation par effet Hall pour trouver les propriétés électrique de la couche SnO_2 telle que la résistivité, la résistance carre, la concentration des porteurs de charges n et la mobilité.

Référence :

[1] Proceedings of the Denver X-ray Conference, vol. 41, 1997.

[2] K. Von Klitzing, G. Dorda et M Pepper phys. Rev. Lett., 45, 1980, 494.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction :

Après l'élaboration de l'oxyde d'étain en couches minces sur des substrats en verre, nous avons effectué une analyse structurale en utilisant la diffraction des Rx et une caractérisation électrique par la technique d'effet hall. Au sein de laboratoire de physique au niveau du hall de technologie (université de Médéa), nous avons réalisé le montage de l'effet hall pour déterminer les propriétés électriques.

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I, les propriétés électriques et structurales de dioxyde d'étain sont largement affectées par la technique d'élaboration et les conditions expérimentales. Dans ce chapitre nous allons discuter l'effet de la pression d'oxygène sur les propriétés structurales et électriques. De plus, nous présenterons les résultats obtenus tout en comparant avec ceux de la bibliographie de l'oxyde d'étain. Par conséquence, Nous affectons à chaque application de l'oxyde d'étain, les propriétés électriques qui correspondent.

III.2 Analyse structurale par DRX :

Cette étude faite par la diffraction des rayons X qui à d'identifier pour but de préciser la structure et les orientations préférentielles de la croissance cristalline des couches minces, de mesure les paramètres de maille et de calculer la taille des grains, doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

III.2.1 Paramètres de diffractomètre

L'analyse cristallographique des échantillons a été réalisée à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert Pro. Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre vertical de configuration θ-θ « thêta-thêta » (Figure III.1). Dans cette configuration, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur des rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur. Le diffractomètre dispose aussi d'un codage optique permettant la lecture directe de la position

angulaire sur les bras du goniomètre et d'avoir une remarquable précision angulaire absolue de 0.0025°.

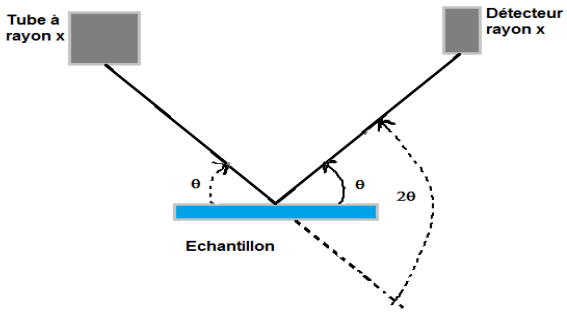


Figure III.1 : Configuration du montage θ–θ.

Le détecteur des rayons X est de type proportionnel scellé par fusion et est rempli par du Xénon avec un additif de désionisation. Le compteur convertit les photons X incidents en impulsions électriques qui sont amplifiées par un préamplificateur et dirigées par le canal de mesure compact. Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer de maladies graves). L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultrarapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs sous-programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure.

A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristalline, le réseau cristallin, les paramètres de maille, la taille des grains et le taux de cristallinité. En effet, en utilisant la loi de Bragg, on peut associer chaque pic de diffraction à un plan réticulaire. On sait de plus que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ***(hkl)***. On peut donc, associer ces indices ***(hkl)*** aux pics de diffraction où on parle alors d'indexation des pics.

III.2.2 Traitement de données par le logiciel X-powder-2012

Les résultats obtenus par la diffraction des RX sont traités par un logiciel de cristallographie et la morphologie X- Powder 2012 [**1**]. Ce dernier est un programme qui permet l'analyse des diffractogrammes des rayons X. Il regroupe toutes les extensions qui nous permet de lire n'importe quel fichier obtenu par les diffractomètres comme, PHILIPS, TERRA, et BRUKER. Ce logiciel contient plusieurs option qui déduire les propriétés structurales, en savoir :

- L'indexation des pics et l'obtention des plans réticulaires.

- Détermination de la structure cristalline, en comparant avec un fichier de référence de sa base de données (banque de données des spectres-PDF2).
- Représentation de la structure cristalline
- Détermination de la taille des grains en utilisant la relation de Deby-Scherrer

L'utilisation de ce logiciel nécessite une formation particulière. Plusieurs étapes sont recommandées pour obtenir les propriétés structurales.

A/ Installation de X-Powder

L'installation du logiciel est une étape très importante, à travers laquelle, le logiciel fonctionne dans les normes. Il faut suivre les étapes suivantes pour une installation complète :

1. Télécharger la version de fichier de xpowder_setup.exe du site internet. (www.xpowder.com)
2. Double-cliquez sur l'icône d'installation puis XPowder_setup.exe.
3. Suivez les instructions qui apparaissent sur l'écran (figure III.2).
4. Si vous avez le code du programme de licence, insérez (copie préférable / coller) dans la boîte.



Figure III.2 : fenêtre de l'installation de X-Powder 2014.

B/ L'installation de la banque de données (data-base).

Les banque de données ne sont pas attachées au programme et doivent être achetées séparément. Les banques de données reconnues par X Powder 'PDF2.DAT' (entre 500 Mo et 550 Mo ou plus, selon la version) ou ICDD. Vous pouvez installer les deux en parallèle dans le menu principal :

Database-> Database install (or Database Update)

Donc, on peut sélectionner le fichier de la base de données voulue, puis on l'installe (figure III.3). Les fichiers de base de données pourraient être en ICDD ou PDF2.dat.

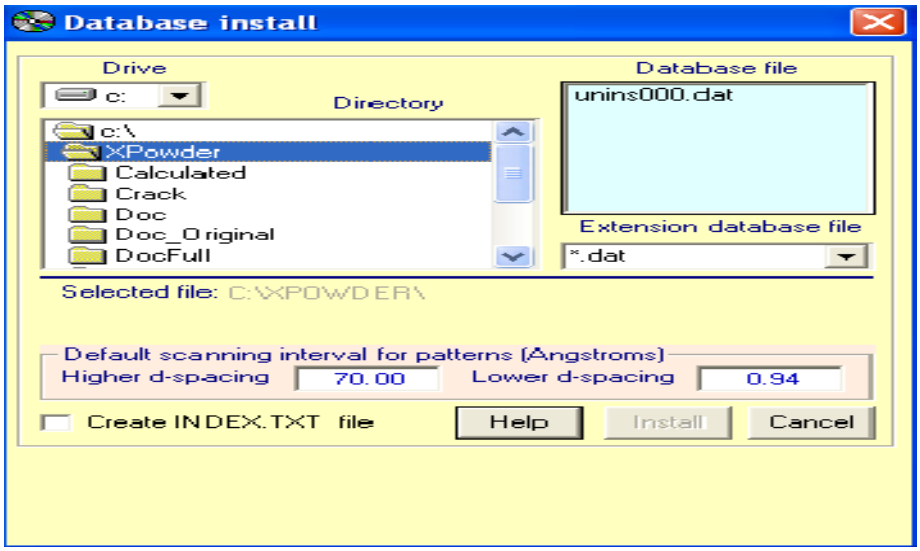


Figure III.3 : Fenêtre de l'installation de la banque de données (data-base)

Nous signalons que la base de données PDF2.DAT est la plus utilisée et est vendu par le groupe ICDD Pour l'installation dans X-Powder seulement. PDF2 contient plusieurs sous-dossiers qui contiennent tous branches de matériaux solides utilisés en science et technologie.

c/ L'écran principal

L'image de la figure III.4 apparaît lorsque vous exécutez X-Powder. Au sommet sont prévus un menu déroulant (Fichier, Edition ...etc.) et la barre d'outils avec des boutons qui exécutent les principales fonctions du programme. Sous la barre d'outils est prévue la zone graphique principale. Dans le milieu de la fenêtre (fond bleu) sont représentées différentes options et valeurs par défaut (fichier de données, 2θ limites, les options de base de données dans le tableau principal, etc.).

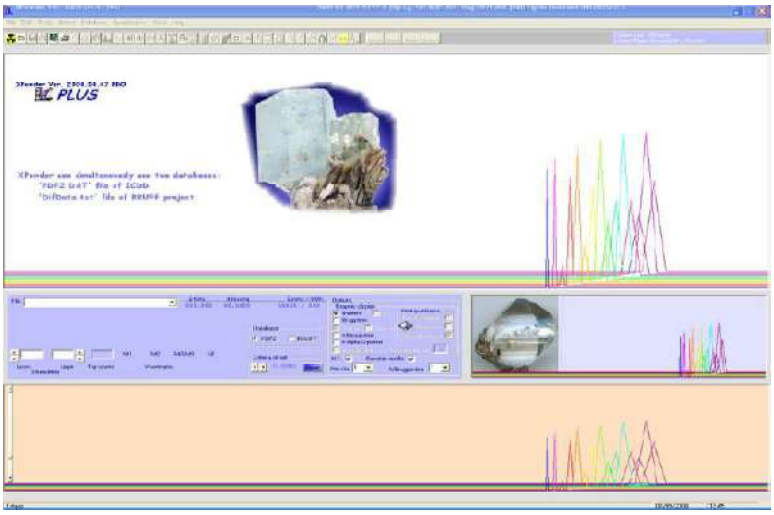


Figure III.4: l'écran principal de X-Powder 2014

c/ Ouvrir un fichier de données d'un spectre de DRX.

Comment vous ouvrez un fichier dans le X Powder ? Dans le menu principal (Fichier -.> Ouvrir le fichier ou en appuyant sur le deuxième bouton 🗀 (figure III.5)

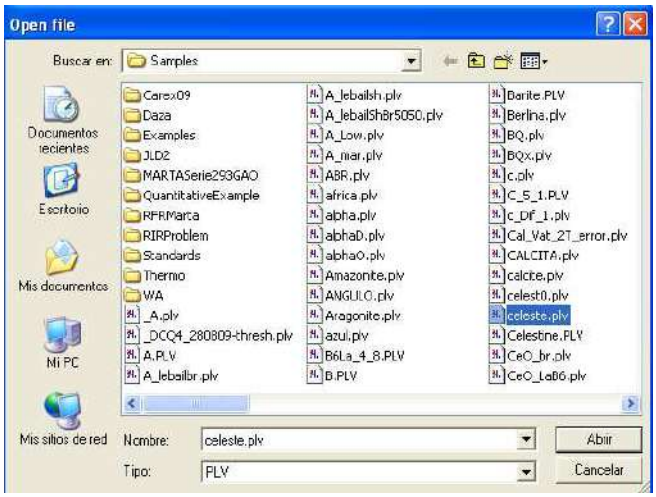


Figure III.5: fenêtre pour ouvrir un fichier d'un spectre de DRX

Vous pouvez sélectionner un ou plusieurs échantillons de fichiers. Après cliqué OK. Vous obtenez tous les spectres dans la même fenêtre.

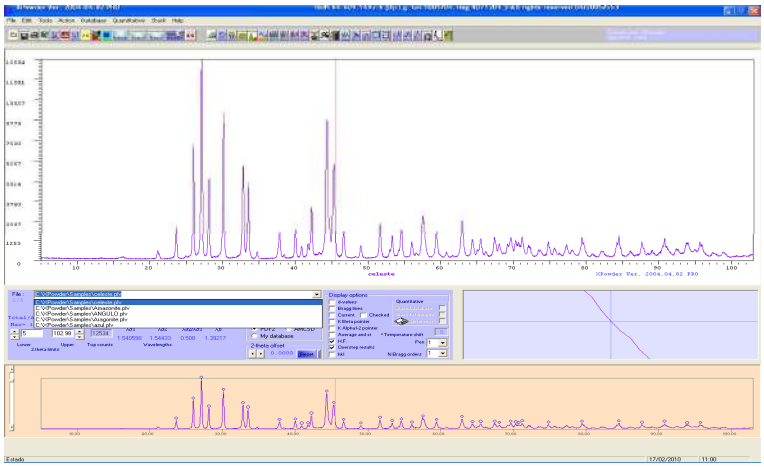


Figure III.6 : représentation du spectre de DRX su la fenêtre principale de X-Powder

d/ Utilisation de X-Powder :

L'utilisation des options de X-Powder se base sur plusieurs options qui débute par l'ouverture de fichier jusqu'à l'identification de la structure cristalline et d'autres propriétés structurales. Dans ce qui suit, nous mettons aux communautés scientifiques et notamment les étudiants, procédure simple pour suivre les étapes de manipulation

1. Identification du spectre selon la base de données

	Afficher (composition chimique les plans hkl la pression la température…
	Identification avancée des composer cristallins par restriction de produits chimique

2. Identification du spectre selon le tableau périodique

	Recherche sur les composer chimique dans le tableau périodique

3. Traitement et filtrage (Fitting) du spectre de DRX

	Bande kα
	Soustraire le fond
	Lisser les spectres en utilisant une transformation de Fourier
	Lissage fonctionnelle

4. Calcul cristallographique d'un pic à l'autre pic.

	Calculer les valeurs de distances d_{hkl} du diffractogramme.
	Supprimé les pics
	correction de décalage de 2θ zéro
	Sélectionne la valeur de la longue d'onde

5. Représentation de la structure cristalline et la détermination des paramètres de maille

	Affiner raffinement Unité-cellule.
	Donné les spectres en 3D et 2D
	Inverser ou éliminer intensités négatives, les valeurs inverser respectivement.

III.2.3 Spectres de diffraction des rayons x de l'oxyde d'étain

Dans notre travail on a utilisé préparé cinq échantillons avec différentes valeurs de pression d'oxygène. Cette dernière varie de 0 à 9 sccm. Les spectres de diffraction des RX de l'oxyde d'étain obtenus sont comparés avec le spectre de référence (SnO2_JCPDS ; Card no .41_1445.1989) (figure III.7) [2].

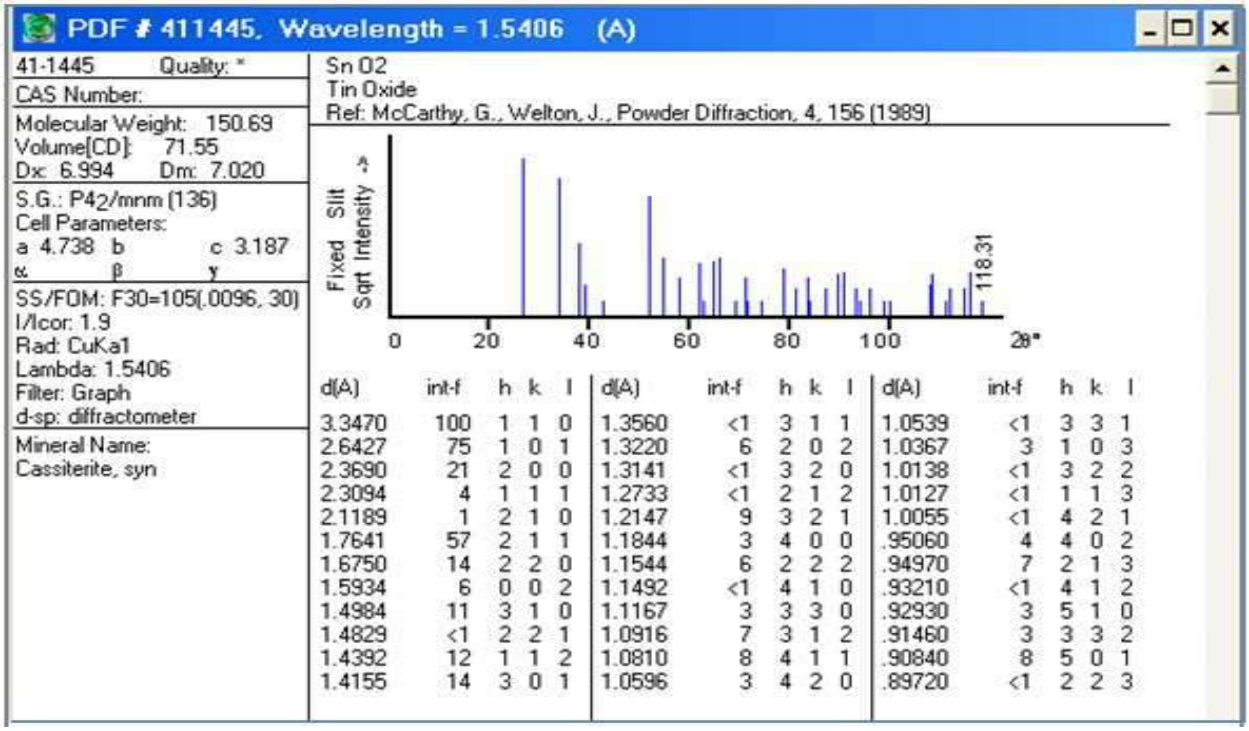
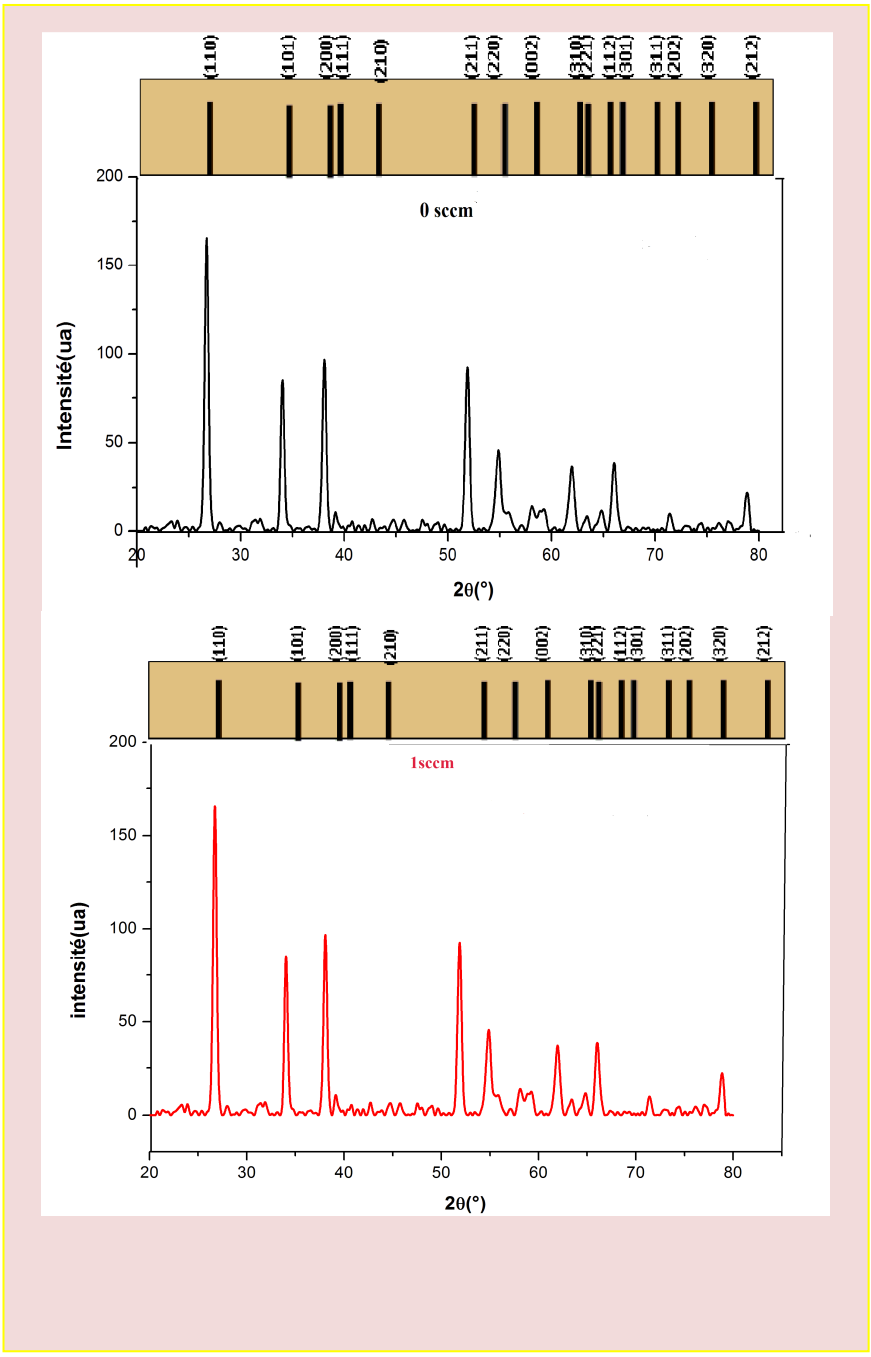
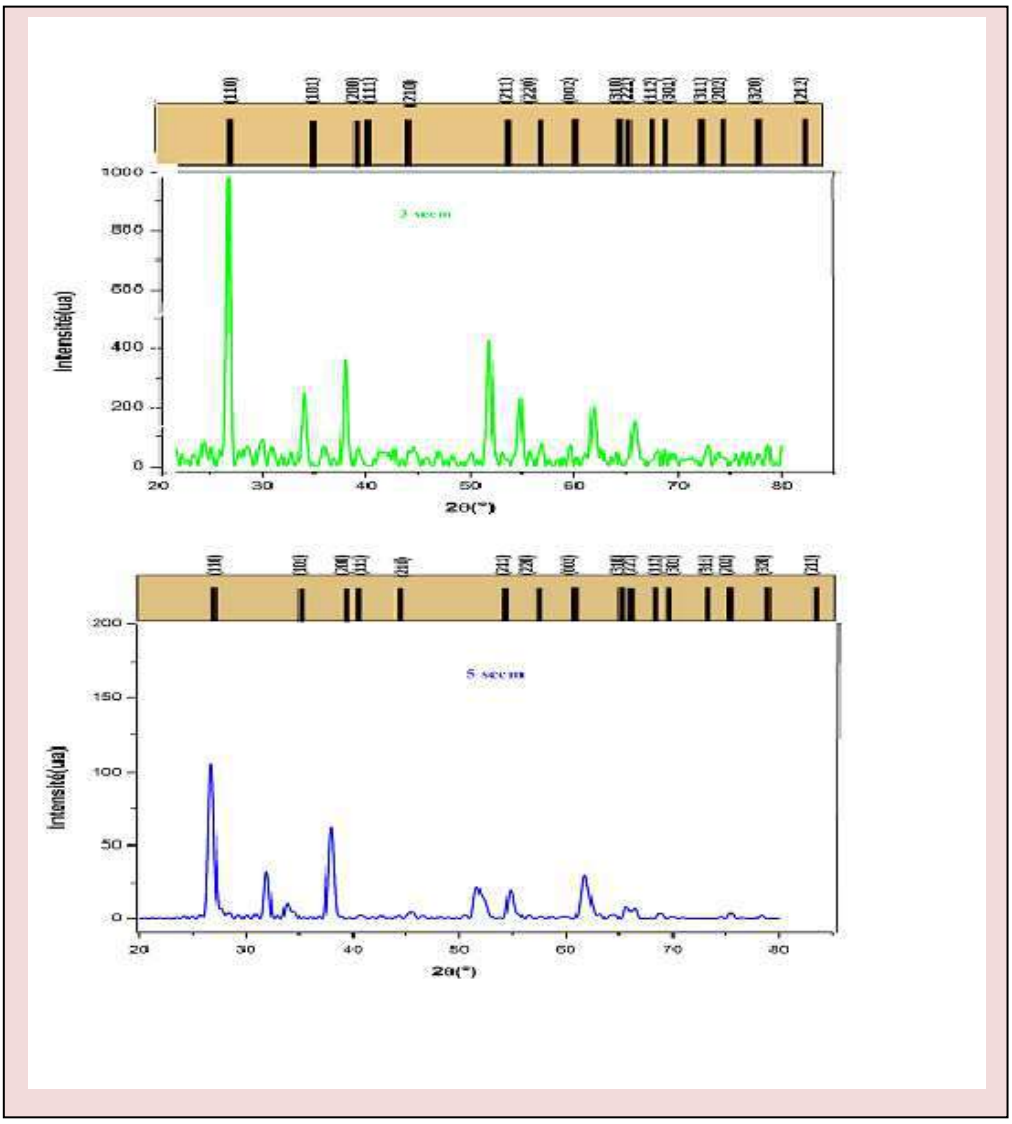


Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons de l'oxyde d'étain en couche mince (SnO2_JCPDS ; Card no .41_1445.1989)

Les diffractogramme de diffraction X pour des échantillons préparés avec des différentes valeurs de pression d'oxygène sont représentées dans la figure III.8.




Intensité(ua)
2θ(°)
3 sccm
5 sccm

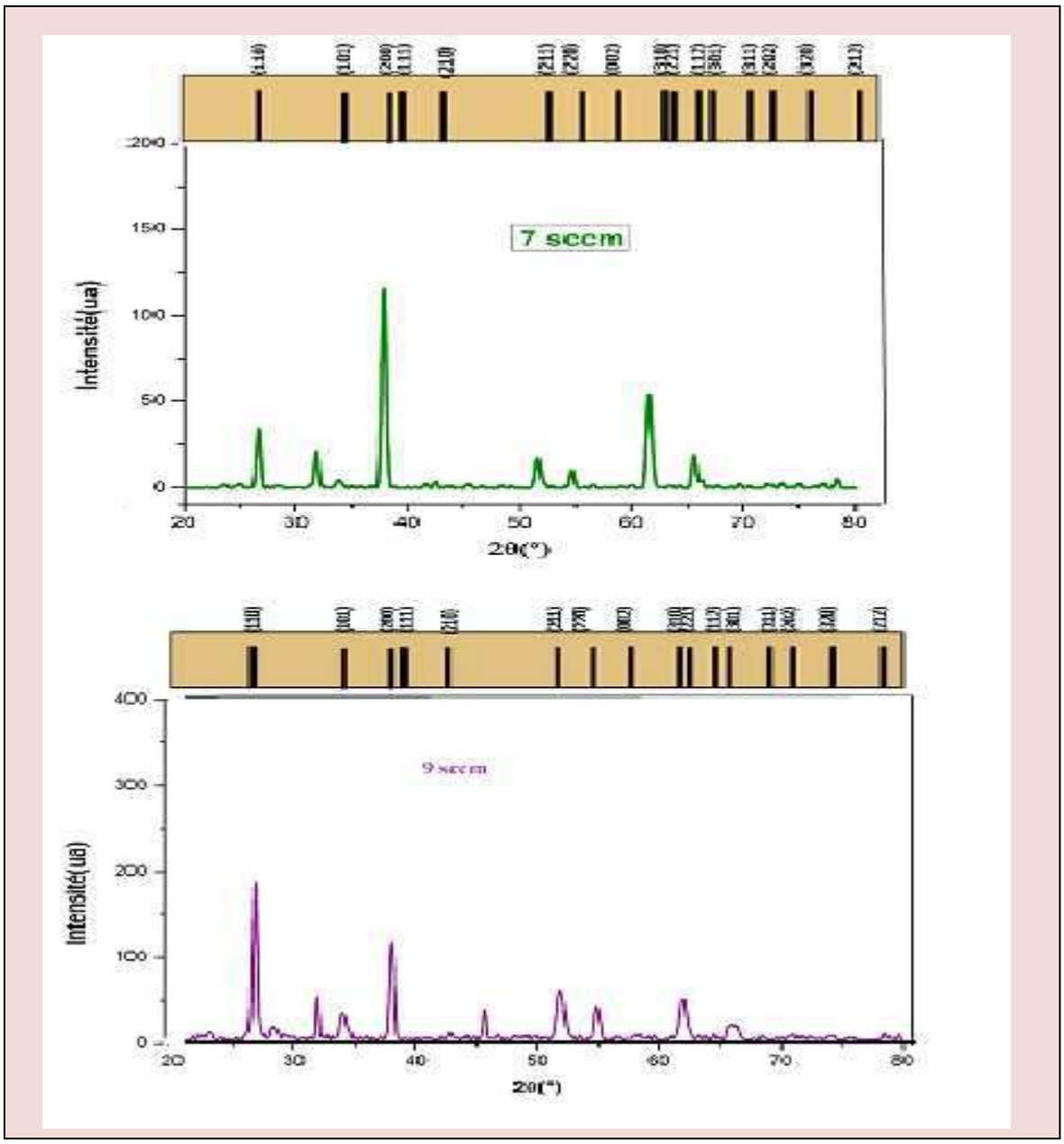


Figure III.8 : Diffractogrammes de DRX pour les échantillons élaborés en fonction de la pression d'oxygène (0, 1, 3, 5, 7,9) sccm

L'orientation préférentielle obtenue selon (110) coïncide avec la phase de l'oxyde d'étain représentée en spectre de référence. Plusieurs paramètres expérimentaux affectent l'orientation préférentielle des dépôts de l'oxyde d'étain. Le type du précurseur initial et sa concentration, la nature du substrat, la pression de l'oxygène, la concentration de dopage et la température de déposition regroupent les paramètres affectant l'orientation préférentielle [**3**]. L'un des paramètres qui a plus d'influence sur l'orientation préférentielle est la pression de l'oxygène utilisée. La quantité de l'oxygène introduite dans la réaction chimique fait apparaitre les phases SnO, Sn_3O_4 et

SnO_2, dont la première et le deuxième favorisent une croissance cristalline selon (002) et la troisiéme selon (200) ou (110) (figure III.3) [4].

Notons que le changement de l'orientation préférentielle affecte la morphologie de la surface (la taille, la forme et les joints des grains). En bibliographie, la forme des grains est étroitement liée à l'orientation préférentielle tel que le changement de la forme des grains du rectangulaire au cubique pour une texture quelconque [5].

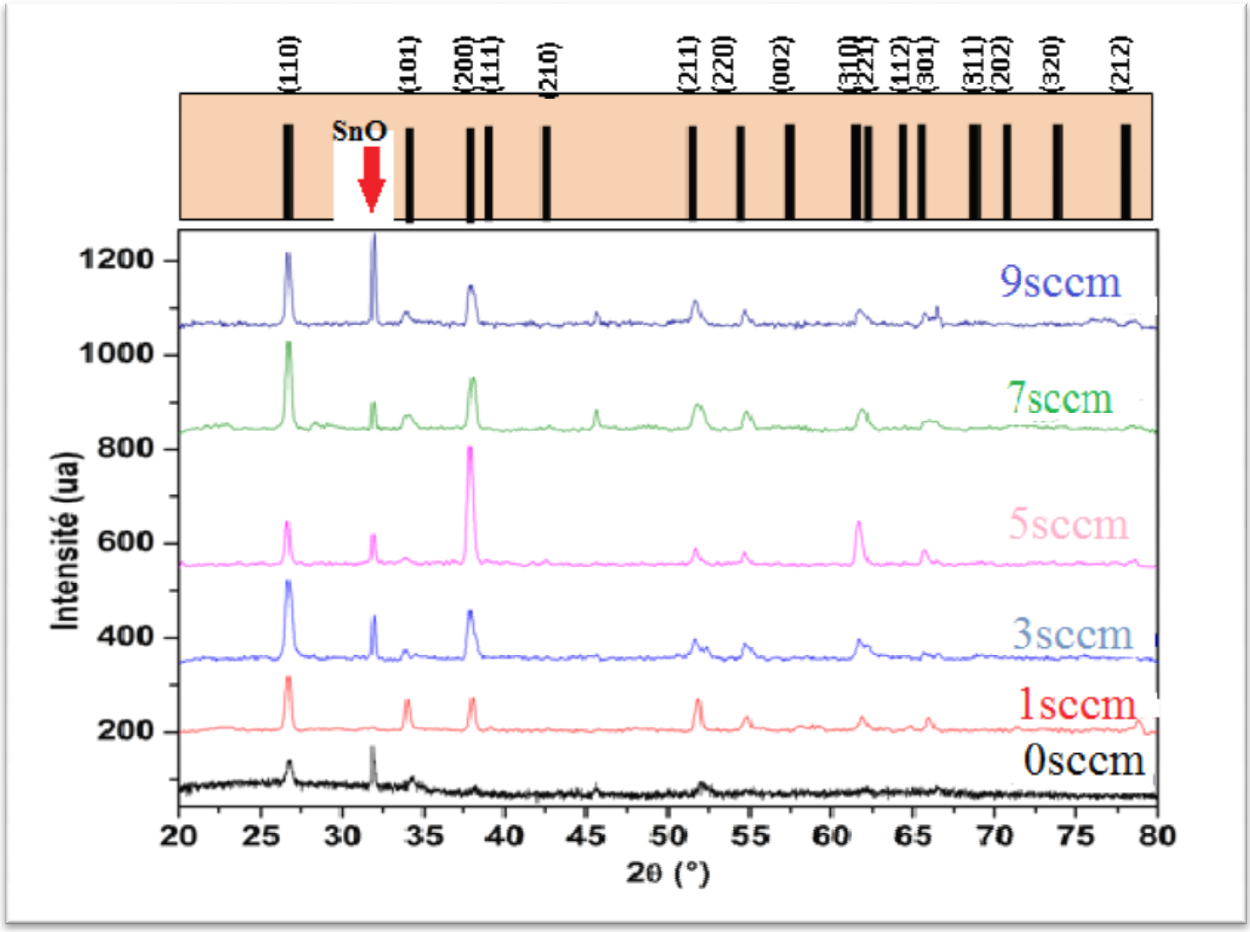


Figure III.9 : Spectres de DRX de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression d'oxygène.

Les orientations préférentielles sont présentées dans les diagrammes de diffraction X selon les réflexions (110) dans la plus part des diagrammes 1, 3, 7,9 sccm et (200) dans le diagramme 5sccm. De plus, comme on a un état d'amorphe dans le diagramme 0 sccm (Figure 8). Les pics les plus intenses pour nos échantillons sont déterminés à partir des deux plans (110) et (200) dans

les 5 échantillons, nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [**6**]. Le changement de l'orientation préférentielle en fonction de la pression de l'oxygène est dû au changement des phases qui précède la formation de la phase SnO_2 [**7**]. Nous signalons que chaque orientation qui ne coïncide pas avec le spectre de référence désigne une phase étrangère de la stœchiométrie SnO_2. Nous notons aussi, que plusieurs références ont cité une stœchiométrie qui dépende de la formule chimique Sn_xO_{1-x} [**8**].

Les spectres du rayon X nous a permis de déterminer le mode de la croissance cristalline de l'oxyde d'étain en couches minces. L'existence de plusieurs orientations selon les pics des diffractogrammes montre que nos dépôts en couches minces sont polycristallins.

Nous avons comparé nos diffractogrammes avec les résultats des fiches ASTM (Figure III.7) dont on a constaté qu'il-y-a une différence de positions des pics et des paramètre de maille (comme il est indiqué dans le (tableau III.1). Ceci est probablement dû à des contraintes déformant la maille ce qui a entrainé des modifications des paramètres de maille qui décalent plus ou moins la position des pics [**9**]. Cela est observable dans le pic $2\theta = 32,68°$ dans les diffractogrammes des échantillons élaboré avec 0,3,5,7 et 9 sccm dont l'interprétation est discutée par la formation de nouvelles phases telles que le S_nO et $(S_{n)3}O_4$ [**10**]

L'analyse du spectre de diffraction des RX montre que l'oxyde d'étain se cristallise dans une structure de cassitérite (rutile) qui possède une symétrie d'espace $P_{4_2/mnm}$ (Figure III.10).

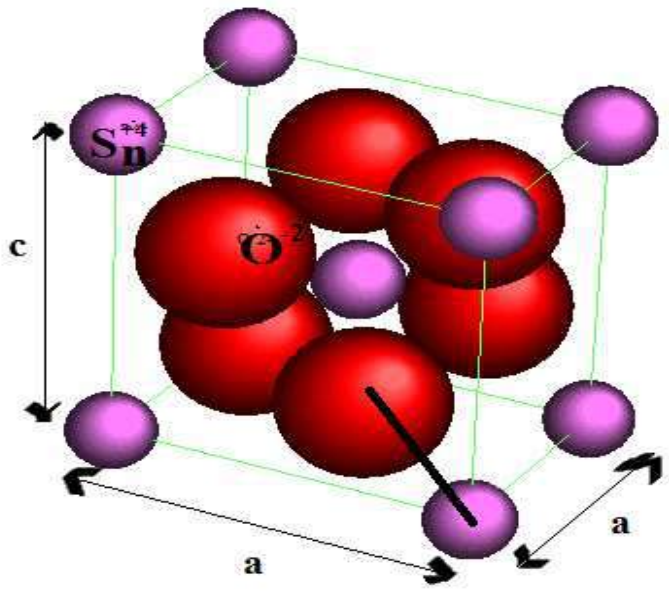


Figure III.10 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain SnO_2 obtenue par le logiciel **Carinv-03 [11]**

Pour calculer les paramètres *a* et *c*, on utilise la relation de la distance inter-réticulaire en fonction des indices de Miller [**12**]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \text{.....(}III\text{.1)}$$

Le calcul est effectué en alternative de a et c et en fonction de chaque pic des orientations ou les plans réticulaires.

Exemple : le pic indexé de (hkl) =(110) est situé à θ = 26,58°

Donc, $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{\left(1^2\right)+\left(1^2\right)+\left(0^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right)}} \Rightarrow \frac{a}{\sqrt{2}} = 3.34 \Rightarrow$ a = 4.723 Å.

Sachant que $\frac{c}{a} = 0,672$, donc, on peut déduire la valeur de **c** comme suit :

c = 0, 672 × a =⇒ **c** = 3, 173Å

Le calcul précédent concerne l'échantillon élaboré avec 7 sccm. Les autres paramètres de maille en fonction de la pression de l'oxygène sont reportés dans le tableau III.1.

Pression d'oxygène (ccm)	$d_{(hkl)}$		**(hkl) de pic préférentiel**	**a (Å)**		**c (Å)**	
		Fichier X Powder référence			**Fichier référence X powder**		**Fichier référence X powder**
0.5	3,341	3,351	110	4,728	4,738	3,176	3,187
1	3,341	3,351	110	4,728	4,738	3,176	3,187
3	3,341	3,351	110	4,728	4,738	3,176	3,187
5	2,363	2,369	200	4,727	4,738	3,176	3,187
7	3,341	3,351	110	4,728	4,738	3,176	3,187
9	3,341	3,351	110	4,728	4,738	3,176	3,187

Tableau III.1: valeurs comparatives des paramètres de maille en fonction de la pression d'oxygène [**13**].

Après la comparaison avec le fichier ASTM, et les résultats des paramètres de mailles obtenus pour les échantillons élaboré, nous avons remarqué une déviation dans les deux paramètres a et c de la maille, ce qui nous laisse conclure que nos échantillons ont des contraintes extensives et compressives sachant que les paramètres calculés sont supérieurs ou inférieurs aux valeurs théoriques.

Généralement, les contraintes dans les couches minces sont calculées à partir du décalage (Δd) de la distance inter-réticulaire par rapport à sa valeur (d_0) de la maille cristalline [**14**]. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité Cij de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature on a recours, pour l'estimation de la contrainte des couches minces au rapport $s = \Delta d / d_0$ qui représente la déformation du réseau. Les déformations "s" ont été calculées à l'aide de la formule II.21 [**15**].

III.2.4 Taille des grains

Nous avons calculé la taille des grains par la relation (II.21) pour les pics qui représentent les orientations préférentielles pour les différentes pressions d'oxygène.

Les résultats obtenus sont regroupés dans un tableau et tracés dans la (figure III.11) en fonction de la pression d'oxygène. D'une manière générale, la taille de grain a tendance à diminuer avec la diminution de la pression d'oxygène ; en effet avec l'augmentation de la molarité, le centre de nucléation est plus élevé car ils se bloquent mutuellement lors de leur croissance cristalline [**16**].

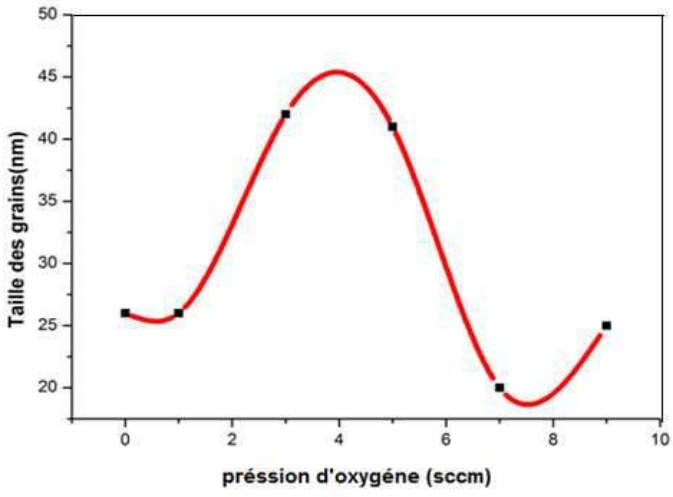


Figure III.11 : Taille des grains de l'oxyde d'étain en couches minces pour différentes pression d'oxygène.

III. 3 Caractérisation électrique par effet Hall

III.3.1 Introduction

Au sein du laboratoire de physique à l'université de Médéa, nous avons réalisé le montage de l'effet Hall à température ambiante (Figure III.12), afin d'étudier et caractériser nos échantillons élaborés par la technique PECVD. Le système réalise une moyenne sur plusieurs mesures de tension pour calculer les différents paramètres, coefficient de hall $R_{H,\,la}$ concentration des porteurs de charge (n), la mobilité (μ_n), la résistivité (ρ), et la résistance carré $R(\Omega/\square)$ de la couche mince SnO_2.

III.3.2 Présentation de l'appareillage de l'effet Hall

La caractérisation de la couche mince élaborée par effet hall nécessite le montage s'effectue comme sur (la figure III.12) suivante :

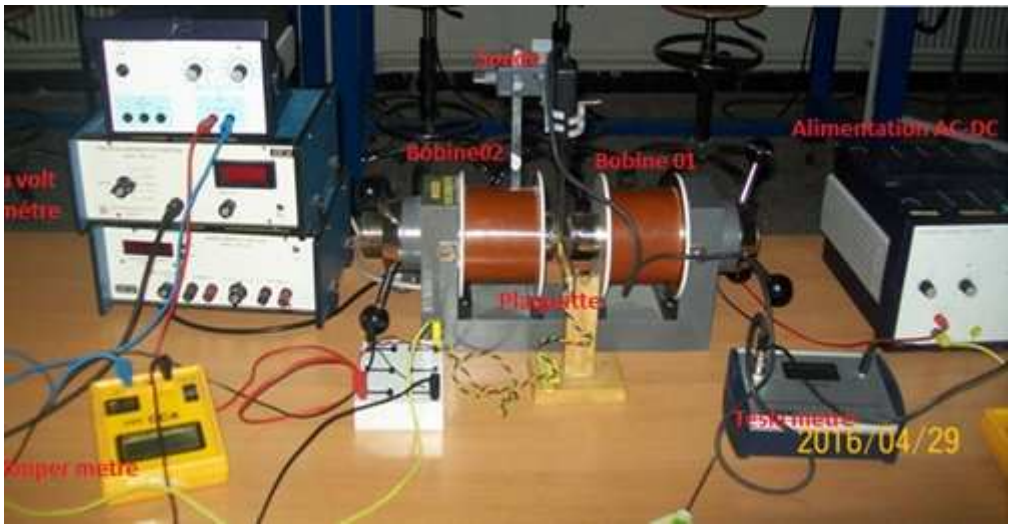


Figure III.12 : Montage expérimental de l'effet Hall

Le montage ci-dessus se compose de trois circuits :

A. Circuit de l'alimentation des deux bobines en parallèle afin de généré un champ magnétique d'induction $\vec{B}$.

B. Circuit de l'alimentation de la plaquette qui porte notre échantillon, reliée par la géométrie Van Der Paw, la plaquette est parcourue par un courant I_p à travers ces deux bornes afin de créer une différence de potentiel V_H entre les

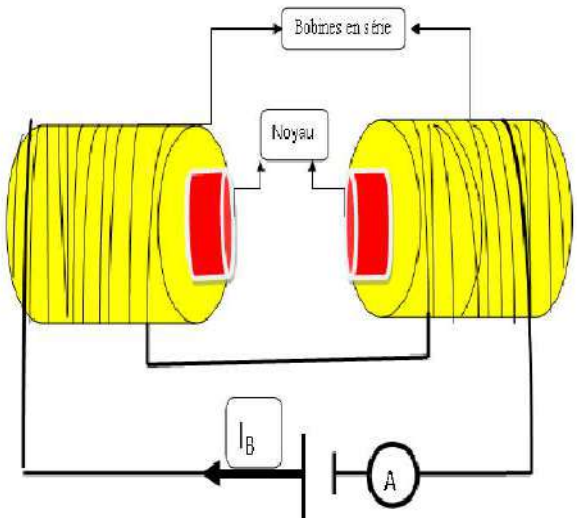


Figure III.13: Circuit de l'alimentation des bobines.

autres deux bornes.

C. Circuit de microvoltmètre qui nous permis de calculer la tension V_H entre les deux bornes de la plaquette.

L'objectif de cette partie du travail c'est de mesurer dans un premier temps la tension de Hall V_H entre les deux faces opposées en fonction du courant qui traverse la plaquette i_P, pour cela on va suivre les étapes suivantes :

1. On va créer un champ magnétique d'induction B entre les deux bobines liées en série et alimentées par un courant i_B. Pour créer le champ magnétique, nous disposons de deux bobines de N= 100 spires que nous mettrons en série et à travers lesquelles sera incorporé un noyau de fer en U. Le courant à l'intérieur de ces bobines ne doit en aucun cas dépasser 4 A. Le poste de travail est équipé d'un électroaimant alimenté selon le schéma de la Figure III.13.

L'induction magnétique B qui règne dans l'entre fer de l'électroaimant peut être mesurée à l'aide d'un Tesla mètre (étalonnage). Le tesla mètre se trouve dans la boîte noire située à côté de l'installation. Il doit être mis à zéro avant de commencer les mesures. Pour ce faire, il faut :

- Isoler la sonde de tout champ magnétique.
- Placer l'extrémité de la sonde dans le cylindre métallique prévu à cet effet. Puis, mettre le commutateur sur Zéro, et maintenir le bouton Hold Reset appuyé, jusqu'à ce que l'affichage indique 0 mT.
- Remettre ensuite le commutateur sur Mesure.

Lors de la mesure d'un champ magnétique, s'assurer que la sonde est perpendiculaire au champ. Notons que le teslamètre est un appareil de mesure fragile. Lors du passage d'un courant I dans une bobine (solénoïde) de longueur L ayant un nombre de spires N, il prend naissance à l'intérieur un champ magnétique homogène d'intensité H = (N.I)/L correspondant au champ d'induction $B = \mu_0 H$. Si l'on introduit dans la bobine un noyau de fer, on constate une forte augmentation du champ d'induction magnétique. Au champ H de la bobine s'est ajouté un champ supplémentaire H' dû à la magnétisation du barreau.

2. La tension de Hall $V_H = E_H.b$ (b largeur de la plaquette) devrait en toute rigueur se mesurer par une méthode d'opposition (méthode de Van Der Paw) Figure III.6. On traverse la plaquette qui supporte la couche mince SnO_2, un courant i_p et on varie le courant tout en collectant la tension V_H entre la borne de la plaquette.

Toutefois, pour des raisons de commodité, nous utiliserons un microvoltmètre de très grande résistance, ce qui conduit à des résultats tout à fait satisfaisants (erreurs supplémentaires commises inférieures à 0.1%).

La figure III.6 montre la disposition des appareils utilisés et le tableau qui va rassembler les valeurs de I_P et la tension de V_H qui ont été mesurées dans un champ Magnétique B =400 mT, Figure III.14.

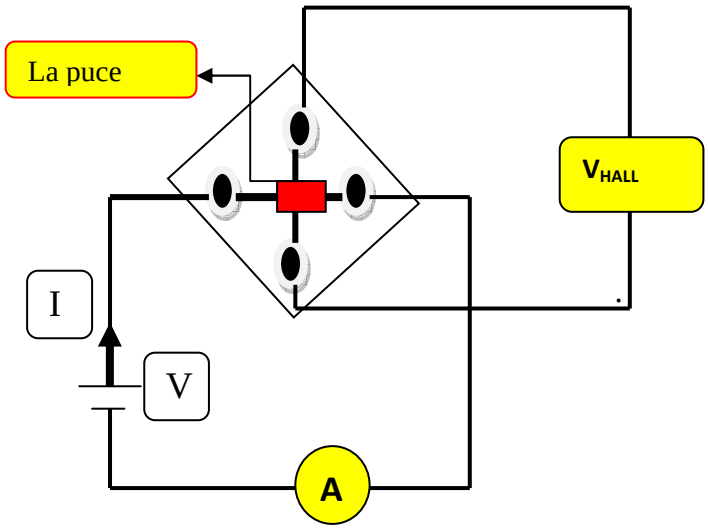


Figure III.14: Géométrie de Van Der Paw.

Nous remarquons dans tous les cas de mesure une relation linéaire entre la tension de Hall V_H et le courant qui alimente la plaquette de l'oxyde d'étain Ip (Figure III.15) .

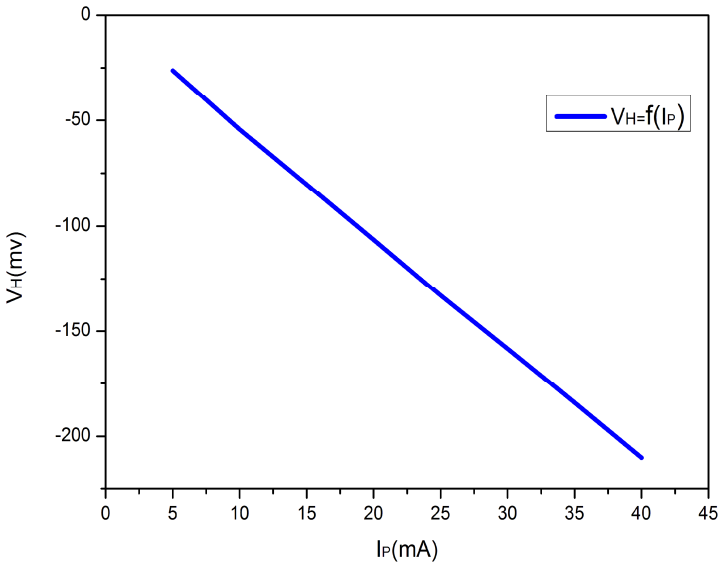


Figure III.15 : Tension de Hall V_H en fonction du courant Ip.

-D'après la relation $V_H = R_H \frac{B}{d} I_P$, nous pouvons déterminer le constant de Hall R_H tel que $R_H = \frac{1}{Q} = -\frac{1}{ne}$. Notons que le signe négativef (-) revient au raison que le matériau est un semi conducteur de type n (les porteurs de charge négative (électrons) sont des majoritaire, d : épaisseur de l'échantillon, B : champ magnétique $V_H = R_H \frac{B}{d} I_P$.

On calcule la tangente du graphe qui représente : $\tan\theta = R_H \frac{B}{d} = \frac{\Delta V_H}{\Delta I_P}$

$$\tan\theta = \frac{\Delta V_H}{\Delta I_P} = \frac{-80.3-(-54.3)}{15-10} = \text{- } 05.3.$$

$$R_H = \tan\theta \cdot \frac{d}{B} = 5.3 \times \frac{120\times10^{-9}}{400\times10^{-3}} = 1.59\times10^{-6}\ \Omega$$

Dans les métaux, le signe R_H démontre que le courant électrique résulte soit du mouvement d'électrons ($R_H < 0$), soit du mouvement d'ions ($R_H > 0$). Ce dernier cas ne peut être élucidé qu'au moyen de la mécanique ondulatoire.

Dans les semi-conducteurs, la valeur et le signe R_H dépendent fortement de la densité des dopants ("impuretés"), R_H peut même être nul si $N_P \mu_P{}^2 = N_e \mu_e{}^2$

III.3.3 Propriétés électriques de l'oxyde d'étain en couches minces

III.3. 3.1 Résistivité ρ(Ω.cm) et résistance carrée R(Ω/)

Suite aux caractérisations électriques de nos échantillons élaborés, nous avons tracé les graphes de la résistivité électrique et la résistance carrée en fonction de la pression d'oxygène (Figure III.16). On remarque que pour la basse pression de l'oxygène (0 et 1 sccm), la résistivité est de l'ordre de (5.10^{-4} Ω.cm), ensuite la résistivité diminue jusqu'au la valeur $1{,}09.10^{-4}$ Ω.cm.

Nous remarquons que l'allure de la résistance carrée est similaire à celle obtenue de la résistivité en fonction de la pression d'oxygène (R=ρ/e). La résistance carrée décroit de 35.2 à 8.33 Ω/ lorsqu'on augmente le flux de l'oxygène de 0 à 5 sccm. Cette diminution de la résistance carrée peut être expliquée par un déficit en oxygène, dont il y a suffisamment de liaisons indépendantes pour diminuer la résistance carrée en surface dans la région une (I).

Contrairement à la première région, la résistance carrée augmente de la valeur optimale à une valeur de 68 Ω/ dans la deuxième région. Cette augmentation peut être considérée comme un état de saturation ou un excès d'oxygène à la surface de l'oxyde d'étain. A cet effet, un excès d'oxygène va combler tous les sites au niveau de la surface qui rendre la structure stœchiométrie [**17-18**].

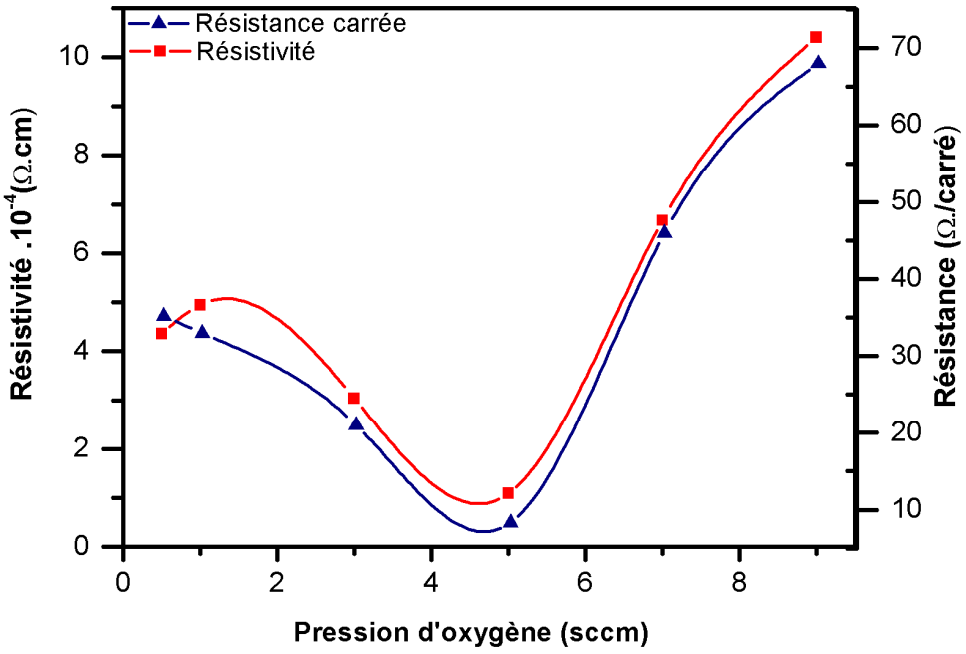


Figure III.16: la résistivité et la résistance carrée en fonction de la pression d'oxygène.

La résistance carrée et la résistivité sont meilleures par rapport à celles obtenues par d'autres travaux (Tableau III.2). L'optimisation des paramètres expérimentaux montre que la pression d'oxygène joue un rôle très important dans la variation du comportement électrique en surface.

	Méthode d'élaboration	**R (Ω/)**	**Référence**
SnO_2	PECVD	8.33	[nos résultats]
	Spray pyrolysis	16.03	[19]
	APCVD	10	[20]
	CVD	25	[21]
	CVD	200	[22]

Tableau III.2 : Valeurs comparatives de la résistance carrée avec d'autres travaux.

III.3.3.2 Concentration n (cm^{-3})

La caractérisation de nos échantillons nous permet aussi de tracé le graphe de la concentration des porteurs de charges en fonction de la pression d'oxygène (figure III.17).

D'après le graphe, nous remarquons que la concentration des porteurs de charges augmente au fur et à mesure en fonction de la pression d'oxygène.

En littérature, plusieurs paramètres influent sur la concentration des porteurs de charge tels que la température de substrats, la pression d'oxygène, le type de précurseur et le temps de déposition.

D'après la figure III.17, on a pu confirmer la relation inverse de la concentration avec la résistivité $\rho = (qn\mu_n)^{-1}$ dans la région des basses pressions.

Pour les grandes pressions, on remarque que la concentration des porteurs de charge continue à augmenter jusqu'au la valeur de 10.10^{21} (cm^{-3}) malgré que la résistivité a changé d'allure. Cela peut être expliqué par le fait que l'oxyde d'étain devient stœchiométrique où la tendance est devienne isolant [**23**].

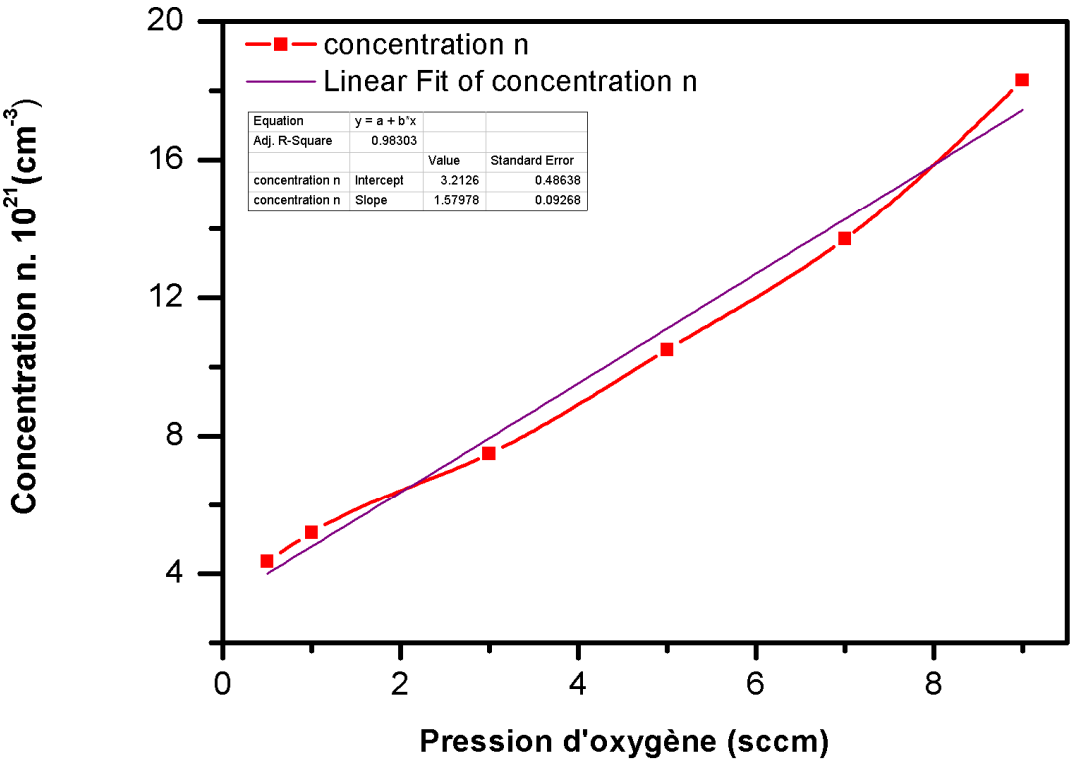


Figure III.17 : la concentration en fonction de la pression d'oxygène

Dans le but de voir l'allure de la variation de la concentration en fonction de la pression d'oxygène, nous avons fait un fitting linéaire (y=ax+b).

Une proposition d'un modèle théorique est accordée à la variation de la concentration des porteurs de charge en fonction de la pression de l'oxygène selon l'équation suivante :

$$n = (1.6r + 3.2\ ) \cdot 10^{21} (cm^{-3})$$

III.3. 3. 3 Mobilité μ (cm^2/V.s)

La variation de la mobilité en fonction de la pression d'oxygène est représentée en figure III.18. Nous remarquons que l'allure de la courbe est inversement proportionnelle par rapport à la concentration des porteurs de charge. Cela, nous oblige à faire un compromis entre les deux pour choisir les meilleures conditions d'élaboration et particulièrement la pression d'oxygène.

Inversement à l'allure de la résistivité et cela pour une pression au-delà de 3sccm, cette diminution traduit par l'occupation de l'oxygène dans la plupart des sites de la structure de l'oxyde d'étain où elle devient une structure stœchiométrie.

D'autre part le graphe précédent, nous a montré que l'excès de la concentration des porteurs de charges influe sur leurs mobilités ou elle devient lente. Cela dû au phases étrangères de la structure telles que le SnO et le Sn_3O_4[**24**].

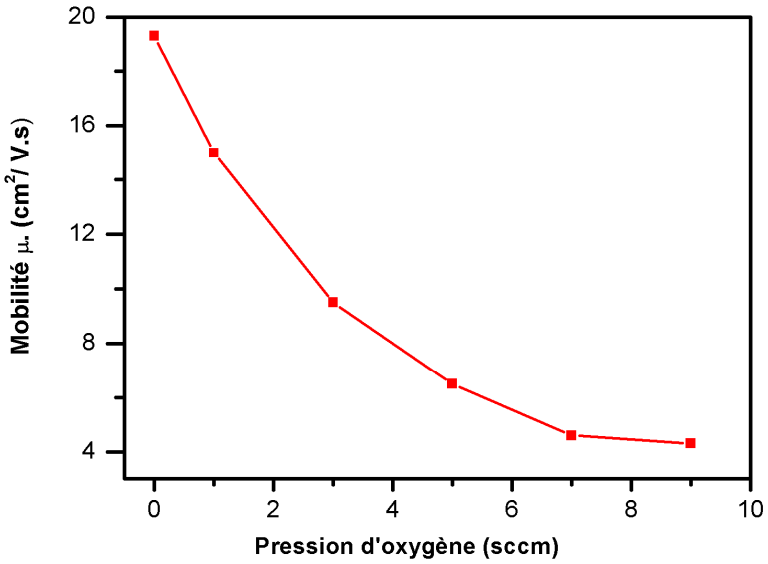


Figure III.18 : Mobilité des porteurs de charges de l'oxyde d'étain en fonction de la pression d'oxygène

Conclusion

Les analyses effectuées par DRX, ont montré que toutes les couches déposées présentent une orientation préférentielle selon les plans (110) et (002). Ceci est significatif d'une structure tétragonal de l'oxyde d'étain. Cette orientation est la même quelle que soit le mode d'élaboration

mais elle est plus ou moins marquée en fonction du traitement thermique appliqué. La caractérisation de nos échantillons élaborés par la méthode PECVD par la technique classique d'effet Hall a donnée des bons résultats pour la résistivité ($1.09.10^{-4}$) Ω.cm), la résistance carrée de 8.33 (Ω/) et la mobilité de 35 (cm^{-2}/V.S). Ces résultats confirment l'importance de nos couches minces dans les domaines technologiques et notamment dans la conversion photovoltaïque et la détection des gaz.

Référence :

[1] Logiciel XPowder Ver. 2004.04.59 ProPlus.

[2] Fichier référence ASTM(SnO2_JCPDS ; Card no .41_1445.1989).

[3] D. Lambe et al., Thin Solid Films, 518(2009)1222-1224.

[4] C. Thanachayanont, V. Yordsri, C. Boothroyd, Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO2 thin films, Materials Letters, 65, (2011), 2610–2613.

[5] Matthias Batzill, Ulrike Diebold Department of Physics, Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, The surface and materials science of tin oxide Progress in Surface Science 79 (2005) 47–154.

[6] E. Dien, J.M. Laurent and A. Smith, 'Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO2-Based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors', Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, N°6-7, pp. 787 – 789, 1999.

[7] Cavicchi R.; Sukkarev V.; Semancik S. Preparation of well-oredered, oxygen-rich SnO2 (110) surfaces via oxygen plasma treatment. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1990, *8*, 2347-2352.

[8] M.Batzill, Katsiev K.; Diebold U. Surface morphologies of SnO_2(110). *Surf. Sci.* 2003, *529*, 295-311.

[9] J.C Manifacia, Thin Solid Films 90 (1982) 287-308.

[10] A. Boumaiza, T. Baudin, N. Rouag, R. Penelle, Electron Backscattered Diffraction of Transgranular Crack Propagation in Soft Steel, Chinese Physics Letters, 2007, p.175.1762.

[11] Manuel du logiciel CarinV3.

[12] P. Gurunathan, P. M. Ette, and K. Ramesha, "Synthesis of hierarchically porous SnO2 microspheres and performance evaluation as Li-Ion battery anode by using different binders," ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 6, no. 19, pp. 16556–16564, 2014.

[13] Fichier tiré de logiciel Xpowder Ver. 2004.04.59 ProPlus.

[14] Liaisons Chimiques « structure et réactivité » Alain Sevin. Dunod, Paris.2006.

[15] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth, 285, (2005), 41-48.

[16] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran, effectof Li doping on the structural , optical and electrical properties of spray deposited SnO_2 thin films, Thin Solid Films, 517(2009)6129-6136

[17] C. Thanachayanont, V. Yordsri, C. Boothroyd, Microstructural investigation and SnOnanodefects in spray-pyrolyzed SnO2 thin films, Materials Letters, 65, (2011), 2610–2613.

[18] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.P. Rojer, 'Electrical and Optical Properties of $Sb:SnO_2$ Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method', Thin Solid Films, Vol. 295, N°1-2, pp. 95-100, 1997.

[19] R. R. Kasar, N. G. DEhpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma. Physica B 403 (2008)3724-3729.

[20] S. S. Hegedus, H. Liang, R. Gordon, 1995 NREL PV Program Review

[21] J. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Thin Solid Films 190 (1990) 287-303

[22] J. Melsheimer and D. Ziegler, Thin Solid Films, 109 (1983) 71-83.

[23] L. B. Valdes, " Resistivity Measurement on Germanium for Transistors" proc.IRE 42, 427,Feb.1954.

[24] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani et D. Abdi, 'Caractérisations Structurales des Couches Minces d'Etain Obtenues par Evaporation sous Flux d'Oxygène', Sciences, Technologies et Développement, N°1, ANDRU, 2007.

Conclusion générale

L'étude expérimentale effectuée dans ce travail est l'élaboration et la caractérisation physique de l'oxyde d'étain en couches minces en fonction de la pression d'oxygène. Nous avons utilisés au sein du laboratoire de physique à l'université de Médéa, un dispositif expérimental de la technique de la croissance cristalline PECVD (déposition chimique en phase vapeur assistée par un milieu de plasma).

En utilisant un précurseur initial $SnCl_2$, Le dioxyde d'étain cristallin est déposé en couches minces sur des substrats en verre a la température 400 C°, l'épaisseur de couches minces obtenues est comprise entre 60 et 210 nm. Nous avons obtenu, après un traitement thermique, des couches minces homogènes sur des surfaces de dimensions convenables ($\sim 1\, cm^2$) aux applications technologique comme l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques.

L'analyse par DRX des nos échantillons et le traitement par X-Powder est effectuée en fonction de la pression d'oxygène montre que les échantillons SnO_2 se cristallisent dans une structure du réseau tétragonal (cassitérite). De plus, les paramètres de maille changent légèrement en fonction la pression d'oxygène. L'orientation préférentielle de la croissance cristalline de la plus part des couches minces est selon les directions <110> et <200>. Ce changement de l'orientation préférentielle traduit l'apparence d'autre phase de SnO_2 telles que (SnO) et (Sn_3O_4) ce qui influe sur le changement du comportement électrique par la variation de la résistivité.

En ce qui concernant la morphologie de la surface, nous avons remarqué que les propriétés microstructurales (taille des grains) est affectée légèrement par les pressions d'oxygène dont les valeurs varient dans l'intervalle (20.80 - 47.47) nm. Nous avons remarqué en particulier, que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain SnO_2 sont affectées par la pression d'oxygène. Les meilleures valeurs de la résistance électrique en surface et la concentration des porteurs de charges sont obtenues avec l'optimisation de la pression d'oxygène.

Notre travail est consacré à l'amélioration des propriétés électrique à travers l'optimisation de la pression d'oxygène utilisée en réaction chimique. Les couches minces élaborées avec un flux de 5sccm d'oxygène présente une résistance Carrée de 8.33Ω/ .

Ce travail est valorisé par la classification de nos échantillons ayant les meilleures propriétés électrique dans les domaines d'applications des détections des gaz et photovoltaïque. Ce travail a été valorisé par une communication internationale publié lors du congrès qui a été déroulé en Turquie (communication acceptée).

Le savoir-faire expérimental acquis tout au long de ce travail, nous a permet de développer nos connaissances sur les systèmes SnO_2 en couches minces. Les méthodes de la croissance cristalline, les techniques de caractérisation et les logiciels de traitement de données sont aussi maitrisés malgré les difficultés et les obstacles rencontrés au cours de ce travail.

En perspective, suite aux résultats encourageants obtenus, nous comptons dégager dans l'avenir des sujets de recherche intéressants dans ce même domaine au niveau du laboratoire de physique à l'université de Médéa. Le dopage de nos couches minces par l'antimoine ou le fluor joue un rôle très important à l'amélioration des propriétés électriques de l'oxyde d'étain en couches minces. L'analyse de la surface par le MEB et AFM se sont aussi deux axes de travail que nous voulons découvrir dans le futur travail. De même, on prévoit la mise en place d'autre technique de déposition, et l'utilisation de nouveaux matériaux de la famille TCO.