

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed
Khider – Biskra
Faculté des Sciences
Exactes et Sciences de la
Nature et de la Vie



جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم الدقيقة
و علوم الطبيعة
والحياة

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

Doctorat LMD

Option:

Physique des matériaux

Thème

**Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces
d'oxyde d'étain SnO₂ par spray**

(تحسين شروط تحضير شرائح رقيقة من أكسيد القصدير SnO₂ بواسطة الرش)

**(Optimization of elaboration conditions of tin oxide SnO₂ thin films
by spray)**

Par

Allag Abdlekrim

Jury

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Ben Temam Hachemi	Professeur	Université de Biskra	Président
Rahmane Saâd	Professeur	Université de Biskra	Encadreur
Ouahab Abdelouahab	Professeur	Université de Biskra	Examineur
Ben Haoua Boubaker	Professeur	Université d'El Oued	Examineur

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Partie Théorique

Chapitre1: recherche bibliographique

I-1- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	1
I- 1- 1) Définition d'un matériau TCO.....	1
I -1- 2) Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO)	1
I- 1- 2-1) Propriétés électriques des TCO.....	1
I- 1- 2-2) Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs.....	4
I-1-3-Corrélations des propriétés optiques et électriques.....	8
I-1-4-Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	9
I- 1- 5- Applications des oxydes transparents conducteurs.....	10
I-2- Dioxyde d'étain (SnO_2)	10
I-2-1-Structure cristalline SnO_2	10
I-2-2-Structure électronique.	11
I-2-3-Structure électronique de la bande interdite de SnO_2	12
I-2-4-Propriétés optiques.....	13
I-2-5- Les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	13
I-2-6-Le choix du SnO_2	14
I-2-7- Domaines d'application de SnO_2	14
I-3- Couches minces	15
I-3 -1-Définition d'une couche mince	15
I-1 -4- Formation et croissance d'une couche mince.....	15
I-4-2- Technologies pour les capteurs.....	17
Références	

Chapitre2: Les techniques d'élaboration et les méthodes de caractérisations de couches minces

II-1) Techniques de dépôt des couches minces.....	18
II-2) Technique de spray.....	19
II-2-1) Choix de la technique	19
II-2 -2)-définition	19
II-2 -3) Pulvérisation.....	19
II-2 -4) La pyrolyse.....	19
II-2 -5)-Principe général du procédé spray.....	21
II -2-6) Génération de gouttelettes	21
II -2-7) Réaction chimique sur le substrat	21
II -2-8) Paramètres modulables	22
II-3) Les méthodes de caractérisations de couches minces de SnO ₂	22
II-3-1) Mesure de l'épaisseur.....	22
II-3 -2) Diffraction des rayons X	22
II-3 -2-1) Définition	23
II-3 -2-2) Principe de mesure de diffraction de rayon X:	23
II-3 -2-3) Loi de Bragg	24
II-3 -2-4) Les propriétés structurales	25
II-3 -2-4-a) les paramètres de maille.....	25
II-3 -2-4-b) Détermination de la taille des cristallites (grains)	26
II-3 -2-4-c) Détermination des contraintes	26
II-3 -2-4-d) Coefficient de texture $TC_{(hkl)}$	27
II-3 -3) La microscopie à force atomique (AFM)	27
II-3 -3-1) Généralités.....	27
II-3 -3-2) Principe.....	27
II-3-4) Analyse élémentaire des dépôts	28
II-3 -5) Spectroscopie UV-Visible	29
II-3 -5-1) Définition	29
II-3 -5-2) Les spectres de transmittance	30
II-3 -5-2-a) Détermination du coefficient d'absorption ..	31
II-3-5-2-b) Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	31
II-3-6) La conductivité électrique.....	33
Références	

Partie Expérimentale

Chapitre3: L'optimisation des couches mince de SnO₂

III-1-Elaboration de couches.....	35
III -1-1) Montage expérimental utilisé.....	35
III -1-2) Préparation des substrats	37
III -1-2- 1) Choix du substrat de dépôt.....	37
III -1-2-2) Nettoyage des substrats	37
III -1-3)-Préparation des solutions	38
III -1-4- Déposition des couches.....	39
III-2-Résultats et discussions.....	41
III-2-1-Influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches minces de SnO ₂	42
III-2-2-Influence de temps de dépôt sur les Propriétés des couches minces de SnO ₂	52
III-2-3-Influence de Température du substrat sur les Propriétés des couches minces de SnO ₂	62
III-2-4- Influence de la nature de la solution de base sur les propriétés des couches minces de SnO ₂	72
III-2-5- Influence du dissolvant sur les propriétés des couches minces de SnO ₂	76
Références	

Chapitre4: application des couches mince de SnO₂

IV-1- Définition et classification des capteurs de gaz.....	84
IV-2- Mécanismes de Conduction des Capteurs de gaz.....	86
IV-3- Paramètres d'influence et de facteurs de performance des capteurs MOS.....	88
IV-4- CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'ETAIN.....	89
IV-4-1- Variation du type de gaz.....	89
IV-4-2- La Variation de la concentration de gaz.....	91
Références	
Conclusion general	

Liste des Figure

Figure - I -1- Structure des bandes du: a)TCO non dopé et b) TCO dopé.....	4
Figure-I-2 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur.....	6
Figure I-3: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain	11
Figure I-4: Diagramme énergétique de SnO ₂	12
Figure I-5: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain	13
Figure -I-6- les modes de croissance de couches minces.....	16
Figure - II -1- Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	18
Figure - II -2- Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.....	20
Figure - II -3- Dispositif expérimental de diffraction des rayons X	23
Figure - II -4- : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	24
Figure - II -5- Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE).....	25
Figure - II -6-Fichier ASTM de SnO ₂	26
Figure - II -7- (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.....	28
Figure II-8: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	29
Figure - II -9- Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	30
Figure - II -10- Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.....	31
Figure - II -11- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes pour un semi-conducteur cristallin.....	32
Figure - II -12- Détermination d'énergie du gap	32
Figure - II -13- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes Empiètement des queues dans les bandes.....	33
Figure - II -14- Méthode de quatre pointes.....	34
Figure - II -15-Montage expérimental de la technique des quatre pointes.....	34
Figure - III -1: Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique.....	35
Figure - III -2: Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique.....	36
Figure - III -3: Spectre EDX avec image MEB de couche mince de SnO ₂ déposée à 450 ° C.....	41

Figure - III -4- Spectres de diffraction des rayons X du SnO ₂ pour différentes molarités.....	42
Figure - III -5- Variation de TC(hkl) avec la concentration de solution des couches minces de SnO ₂	43
Figure - III -6- Les variations de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations avec la concentration de la solution.....	45
Figure - III -7- Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) du film SnO ₂ en fonction de la concentration de solution.....	46
Figure - III -8- Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes molarités de solution.....	47
Figure III-9- La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation. L'insert pour déterminer l'énergie d'urbach d'une couche mince de SnO ₂	48
Figure III-10- La variation du gap optique E_g et du désordre E_{00} des couches mince de SnO ₂ en fonction de la molarité.	49
Figure III-11- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	49
Figure III-12- La variation de la résistance surfacique, la taille de grain et la transmittance des couches mince de SnO ₂ en fonction de la molarité.....	51
Figure III-13- Variation de l'épaisseur des couches minces de SnO ₂ en fonction de temps de dépôt.....	53
Figure III-14- Spectres de diffraction des rayons X du SnO ₂ pour différentes temps de dépôt.....	53
Figure III-15- Variation de TC(hkl) en fonction de l'épaisseur (temps de dépôt) des couches minces de SnO ₂	54
Figure III-16- La variation de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations avec l'épaisseur (le temps de dépôt)	56
Figure - III -17- Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) des films SnO ₂ préparés à différente temps de dépôt.	56
Figure III-18- Spectres de transmittance optique des couches déposées à différentes temps de dépôt.....	57
Figure III-19- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO ₂ en fonction de l'épaisseur de films.....	59
Figure III-20- La variation de la résistivité des couches mince de SnO ₂ en fonction de l'épaisseur du film.....	61
Figure III-21 : La variation de la vitesse de croissance des couches mince de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	62.

Figure III-22-Spectres de diffraction des rayons X du SnO ₂ pour différentes température de substrat.	64
Figure III-23- La variation de coefficient de texturisation TC(110) des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	67
Figure - III -24-Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) du film SnO ₂ en fonction de température de substrat.....	67
Figure III-25- Spectres de transmittance optique des couches mince de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	69
Figure III-26- La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation d'une couche mince de SnO ₂ (l'insert : la variation de gap optique en fonction de la température du substrat).	70
Figure III-27- La variation de figure de mérite dans la région visible pour différentes températures de substrat.....	71
Figure III-28- Spectres de diffraction des rayons X des films mince de SnO ₂ pour différentes nature de la solution de base.....	73
Figure III-29- Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes nature de la solution de base.....	74
Figure III-30- Spectres de diffraction des rayons X des films mince de SnO ₂ en fonction de différents dissolvant.....	77
Figure - III -31-Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) des films SnO ₂ préparé avec différente dissolvant.....	79
Figure III-32- Spectres de transmittance optique des couches mince de SnO ₂ déposées avec différents dissolvant.....	80
Figure III-33- La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour la détermination du gap d'une couche mince de SnO ₂ (l'insert: pour déterminer l'énergie d'urbach)	81
Figure III-34- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO ₂ déposées avec différents dissolvant.....	82
Figure IV-1- Représentation schématique d'un capteur chimique (où CI représente l'interface chimique et TI le transducteur).....	84
Figure IV-2-Vue schématique de la détection de gaz (L - épaisseur de la couche de déplétion).....	86
Figure IV-3- Diagramme d'énergie pour SnO _{2-x} avec l'oxygène adsorbé chargé négativement, où: E _s : barrière de potentiel; E _F : Niveau de Fermi ; E _D : niveau donneur; E _C : le plus bas niveau de la Bande de Conduction; E _V : le plus haut niveau de la Bande de Valence ; E _{CD} : profondeur du niveau donneur; E _{CV} : bande d'énergie entre E _C et E _V	87

Figure IV-4- Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains (a) gaz réducteurs et (b) gaz oxydants.....	87
Figure IV-5- Spectres de transmittance optique d'une couche mince de SnO ₂ en fonction du type de gaz.....	90
Figure IV-6- Spectres de transmittance optique d'une couche mince de SnO ₂ en fonction de la concentration de gaz.....	91
Figure IV-7- Réponse d'une couche mince de SnO ₂ versus la concentration de gaz.....	92

Liste des Tableaux

Tableau I -1 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO.....	2
Tableau I-2:Facteurs de mérite Q /a pour quelques TCO	9
Tableau III-1: tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 5 séries de dépôt réalisées.....	40
Tableau III-2 : les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaire, la taille de grain, la déformation et la densité de dislocation des films de SnO ₂	44
Tableau III-3-Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO ₂	50
Tableau III-4- Les paramètres de maille a et c, la distances inter réticulaires, l'épaisseur et l'intensité du film des films de SnO ₂	55
Tableau III-5- Les propriétés optiques en fonction d'épaisseur des films de SnO ₂	58
Tableau III-6- Les paramètres des propriétés électriques en fonction d'épaisseur des films de SnO ₂	60
Tableau III-7- Les paramètres de maille a et c, distance inter réticulaire, 2 théta et l'épaisseur des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	65
Tableau III-8- La taille des grains, la déformation et la densité de dislocation des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	66
Tableau III-9- les coefficients de texturisation TC(hkl) des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.	66
Tableau III-10- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO ₂ en fonction de la température du substrat.....	70
Tableau III-11- L'épaisseur et la vitesse de croissance des films de SnO ₂ pour différentes précurseur.....	72
Tableau III-12- Les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaires, la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations des films de SnO ₂ pour différentes nature de la solution de base.....	73
Tableau III-13- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO ₂ pour différentes nature de la solution de base.....	75
Tableau III-14- L'épaisseur et la vitesse de croissance des films de SnO ₂ pour différentes dissolvant.....	76

Tableau III-15- Les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaires, la taille des grain, la déformation et la densité de dislocations des films de SnO ₂ pour différentes dissolvant.....	78
Tableau III-16- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO ₂ déposées avec différentes dissolvant.	81
Tableau III-17- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO ₂ pour différentes dissolvant.	82.
Tableau IV-1: Comportement des capteurs de gaz MOS exposés à des gaz réducteurs ou oxydants.....	88
Tableau IV-2- La résistance surfacique et la réponse de la couche de SnO ₂ en fonction du type de gaz (réducteur et oxydant).....	90



Introduction générale



Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique.

Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par le biais de plusieurs techniques comme la pulvérisation magnétron radio fréquence (PMRF), le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique, la technique sol-gel et la technique Spray pyrolyse .

Parmi les oxydes transparents conducteurs, les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semiconducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques.

L'objectif de notre travail, est:

- L'optimisation de la qualité des films minces de SnO_2 par l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés des couches (molarité, temps, température, la solution de base, dissolvant).
- Etude de l'influence des gaz sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de SnO_2 optimisées.

Pour étudier ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films optiquement par la technique de spectroscopie UV-Visible, structuralement par la diffraction des rayons X et électriquement par la méthode quatre pointes ainsi que la morphologie de surface par le microscope à force atomique (*AFM*) et La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en deux parties comme suit :

La première partie embrasse les chapitres 1 et 2, le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique sur l'oxyde transparent conducteur TCO « définition, propriétés, applications ... » et particulièrement l'oxyde d'étain « propriétés, domaines d'application ... », et sur les couches minces « définition, formation et croissance ... ». **Le deuxième chapitre**, est consacré à la description des techniques d'élaboration des couches minces particulièrement la technique Spray pyrolyse, ainsi que les méthodes de caractérisations des couches minces de SnO₂ utilisées dans ce travail, la technique de spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X et la méthode quatre pointes ainsi que la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

La deuxième partie comprend les chapitres 3, 4 : le troisième chapitre présente la description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain par le système spray pneumatique. Nous intéressons, par la suite, à l'étude de l'effet des paramètres de dépôt tels que : la température du substrat, la concentration des précurseurs, le temps de déposition, la nature de la solution de base et le dissolvant. Par la suite le **quatrième chapitre**, présente l'étude de l'influence des gaz sur les propriétés de couche mince de SnO₂.

En conclusion on récapitulera les résultats essentiels de ce travail de thèse et on donnera des perspectives sur la continuité des travaux de recherches.



Partie Théorique



Chapitre1

recherche bibliographique

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs et particulièrement l'oxyde d'étain SnO_2 ainsi que leurs propriétés essentielles (cristallographiques, électriques et optiques) et quelques applications, suivies par présentation des étapes de formation et croissance d'une couche mince.

I-1- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I- 1- 1) Définition d'un matériau TCO:

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [1]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [1].

I-1- 2) Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO)

I- 1- 2-1) Propriétés électriques des TCO

Les études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n. Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [2,3].

❖ La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I -1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [2].

Tableau I-1 : Largeur des bandes interdites de quelques TCO

Le TCO	Le gap (eV)
SnO ₂	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO ₂	(3-3,2)

❖ **La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹**

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité σ se réduit à:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I-1})$$

L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ .

❖ **La résistance surfacique : R_s (Ω)**

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leur propriétés électriques sont définies par une grandeur important qui est la résistance surfacique R_s connue sous le nom de la résistance par carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde.

$$R_s = \rho/d \quad (\text{I-2})$$

❖ **La mobilité μ :**

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

❖ Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

✓ Les TCO intrinsèques

Les oxydes transparents et conducteurs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction [4,5]. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

✓ Le dopage des TCO

Dopage type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In) [2].

Dopage type p

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium azote Al-N et par l'azote N [2].

La Figure - I -1- illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Ou « E_{g0} » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [6],

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \qquad E_c^0(k) = E_{g_0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$$

Le changement du gap est du au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \quad (\text{I-3})$$

Avec: E_{g0} : est la valeur du gap du matériau intrinsèque

E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

ΔE_g : est donnée par la théorie de Burstein-Moss [6].

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}}$$

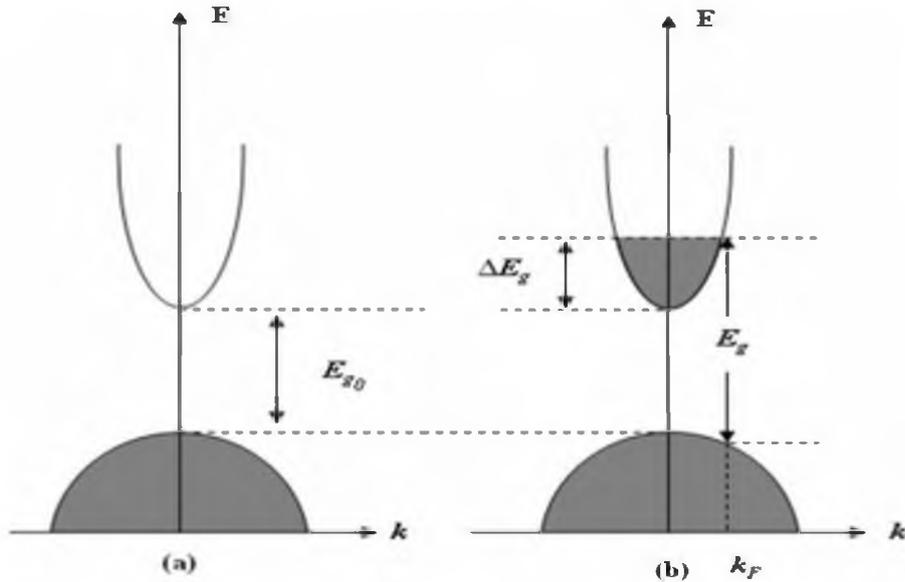


Figure - I-1- Structure des bandes du: a) TCO non dopé et b) TCO dopé

I- 1- 2-2) Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

❖ Le facteur de transmission T :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_T à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface I_0 :

$$T = I_T / I_0 \quad \text{et} \quad T(\%) = 100.T \quad (\text{I-4})$$

❖ **Le facteur de réflexion R:**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface I_R par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 .

$$R = I_R / I_0 \quad \text{et} \quad R(\%) = 100.R \quad (\text{I-5})$$

❖ **Le facteur d'absorption A:**

$$A = I_A / I_0 \quad \text{et} \quad A(\%) = 100.A \quad (\text{I-6})$$

La conservation du flux donne la relation: $I_0 = I_A + I_R + I_T$

❖ **Le coefficient d'absorption α :**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance d au coefficient d'absorption illustré par l'équation:

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (\text{I-7})$$

Où : T : le coefficient de transmission. R : le coefficient de réflexion. d : l'épaisseur du film considéré.

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ . Ce dernier est défini suivant la relation:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I-8})$$

Avec k , est le coefficient d'extinction.

Près de λ_g , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption α s'exprime selon la relation:

$$\alpha \propto \sqrt{\hbar \omega - E_g} \quad (\text{I-9})$$

Où : \hbar : constante réduite de Planck.

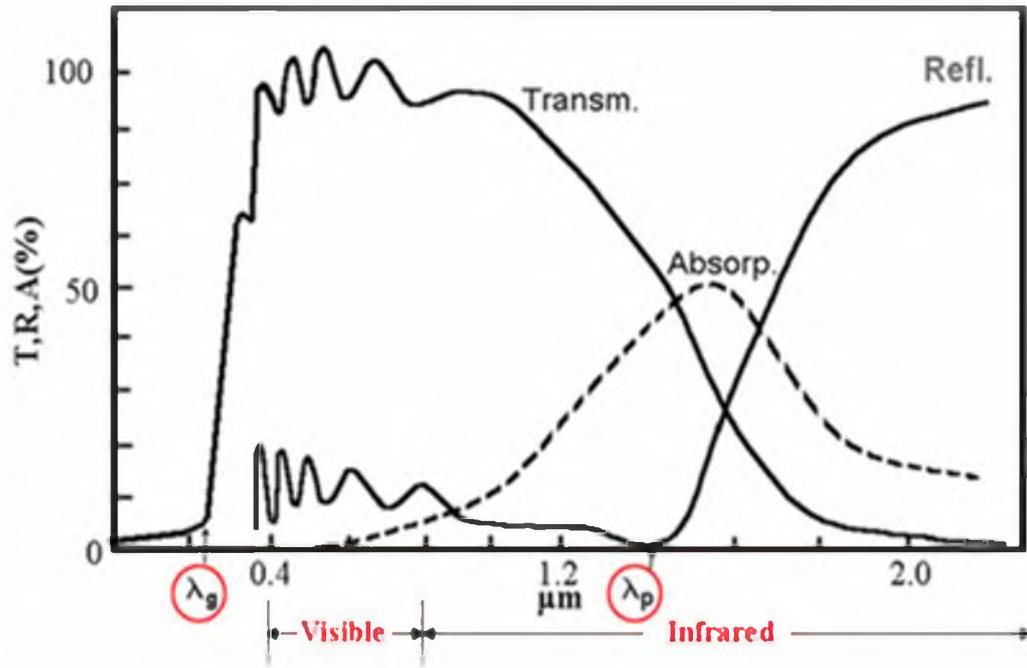


Figure-I-2 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur [6].

Cas où $\lambda < \lambda_g$: c'est le domaine ultraviolet des longueurs d'ondes, l'énergie des photons qui est supérieure ou égale à celle du gap est absorbée et les électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction. Ce sont les transitions bande à bande qui dominent dans ce cas.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [2]. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique peut être estimé en utilisant la relation suivante [7]:

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

Où α : coefficient d'absorption

h : constant de Planck

ν : La fréquence de l'onde lumineuse

E_g : largeur du gap

Où n et A sont des constantes. n caractérise le type de transition optique et prend les valeurs de 1/2 ou 2 si la transition est respectivement : permise directe, permise indirecte. Il a été montré qu'une transition permise indirecte impliquant une bande d'énergie due à des défauts situés dans le gap, pouvait avoir lieu dans le cas d'oxyde d'étain non-stoechiométrique [7].

Cas où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: l'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proche infrarouge. L'oxyde transparent conducteur joue le rôle d'une couche antireflet conductrice.

Cas où $\lambda \geq \lambda_p$: dans le proche infrarouge (au-delà de 1200 nm), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des électrons libre. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p , liée à la longueur d'onde λ_p dont l'expression est donnée par l'équation :

$$\lambda_p = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (\text{I-11})$$

ϵ : la permittivité électrique relative mesurée dans le visible

λ_0 : longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale

La relation entre la longueur d'onde λ_p et la fréquence plasma ω_p est [2]:

$$\lambda_p = 2\pi c / \omega_p \quad (\text{I-12})$$

Avec c : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité. L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ϵ du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe [6] par la relation [8]:

$$\epsilon = (n - jk)^2 \quad (\text{I-13})$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k .

- ✓ L'indice de réfraction d'un matériau est le rapport de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, c , et de la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau considéré, $v(\lambda)$. Il détermine comment un rayon sera réfracté (dévié) lors d'un changement de milieu.

$$n(\lambda) = c / v(\lambda) \quad (\text{I-14})$$

- ✓ Le coefficient d'extinction d'un matériau représente les pertes en énergie du rayonnement lumineux traversant ce milieu. Il englobe toutes les pertes dues à l'absorption, la diffusion ou la luminescence [8].

Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au-dessus de la valeur critique

($\omega < \omega_p$ ou $\lambda > \lambda_p$), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour $\omega \ll \omega_p$. Pour $\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$, la

partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite. L'indice de réflexion est positif et presque constant [6].

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes, on utilisant l'équation suivante [3] :

$$d = (\lambda_1 \lambda_2) / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{I-15})$$

Avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

I-1-3-Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v q^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (\text{I-16})$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où la permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_0 = 9.6$ d'après Batzill [9]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO_2 de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n_2 \propto (n_v / \omega_2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450°C [10].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap.

I-1-4-Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité du film. Haacke proposait déjà en 1976, une évaluation quantitative de la qualité d'un TCO par le calcul d'un « facteur de mérite » (équation I.23) [7]:

$$Q_H = T^{10}/R_s \quad (I-17)$$

Avec cette équation, un film d'oxyde d'étain de 550 nm d'épaisseur, ayant une transmission optique dans le visible de 85 % et une résistance surfacique R_s de 10 (Ω) Aura un facteur de mérite (Q_H) de $20 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Tandis qu'un film de In_2O_3 ayant une transmission optique de 87% et une R_s de 200 (Ω) verra son Q_H diminuer jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Ainsi, plus la résistance du film est faible et plus le facteur de mérite est élevé. Néanmoins, cette définition ne tient pas compte des variations d'épaisseur [7]. Gordon a donc introduit un autre facteur de mérite défini par l'équation (I.24) [7] :

$$Q_H = \sigma/\alpha = -\{(R_s \ln(T + R))\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (I-18)$$

Où : $\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$: conductivité électrique.

$\alpha [\text{cm}^{-1}]$: Coefficient d'absorption

$R_s [\Omega]$: résistance surfacique.

$T [\%]$: transmission totale dans le visible.

$R [\%]$: réflectivité totale dans le visible. $d [\text{cm}]$: épaisseur du film

Ainsi, ce facteur de mérite aura une valeur d'autant plus faible que le coefficient d'absorption α sera élevé, ou que la conductivité σ sera faible. Les valeurs obtenues pour différents TCO par Gordon sont comprises entre 0 et $7 \Omega^{-1}$.

Le tableau I-2 donne quelques facteurs de mérite pour des TCO obtenus par CVD, Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor ($ZnO:F$) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de mérite.

Tableau I-2:Facteurs de mérite Q/a pour quelques TCO [11]

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible α	Facteur de mérite : $Q (\Omega^{-1})$
ZnO : F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

A côtés des propriétés électriques et optiques, d'autres critères influent sur le choix des matériaux et de sa méthode de dépôt. La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de mérite. D'autres paramètres relatifs au matériau, sa toxicité, ses propriétés de gravure et ses coûts de production, doivent être pris en considération. Dans le domaine des couches minces, la fréquence du plasma, l'homogénéité du dépôt et sa rugosité de surface, les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, l'adhérence au substrat et les traitements thermiques minimum nécessaires sont également importants. Enfin les propriétés de surface des TCO peuvent jouer un rôle déterminant sur les performances des dispositifs optoélectroniques.

I- 1- 5) Applications des oxydes transparents conducteurs:

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- Ecrans plats.
- Fenêtre antigel.
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...).
- Protection électromagnétique.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application.

I-2) Dioxyde d'étain (SnO₂)

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

I-2-1-Structure cristalline SnO₂

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Tandis que l'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 (Figure I-3).

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mnm) donnée par $(1 - u; 1 - u; 0)$, $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$ et $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$ avec $u = 0,31$. L'étain occupe la position 2a, $(1/2; 1/2; 1/2)$ et $(0; 0; 0)$ [12].

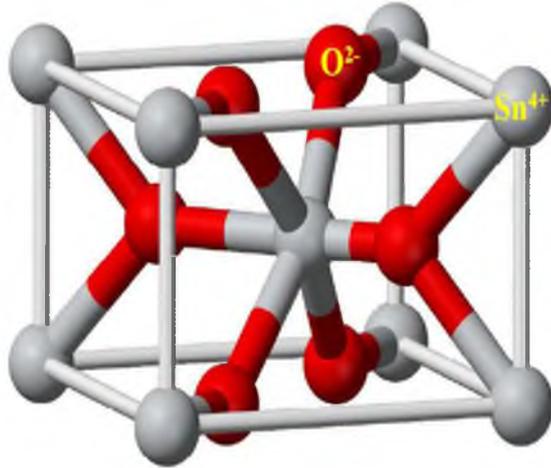


Figure I-3: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [13].

I-2-2-Structure électronique.

Sous sa forme stœchiométrique, SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV) . Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO_2 est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [14].

En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [15]. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{+4} . Ils deviennent alors Sn^{+2} et se comportent comme des donneurs d'électrons (Figure I-4).

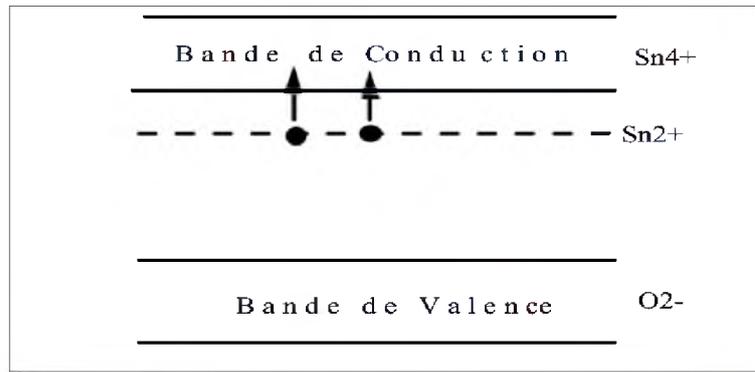


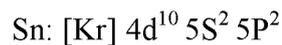
Figure I-4: Diagramme énergétique de SnO_2 .

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al. [16] ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique. La densité de lacunes 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 SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène. En revanche, le dioxyde d'étain possède une conductivité et une mobilité électroniques plus élevées.

I-2-3-Structure électronique de la bande interdite de SnO_2

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



Les ions Sn^{4+} ont 10 électrons dans leur couche externe **d** qui est 4d^{10} et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau **S** et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction.

À cause du champ électrique du cristal, les niveaux **S** des cations non équivalents se séparent en Γ^{1+} et Γ^4 mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO_2 , l'état Γ^{1+} est au dessous de l'état Γ^{4+} (Fig-1.9). En 1974, J. L. Jacquemin a fait un calcul par la méthode KKR³ pour préciser la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [17] qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [18, 19] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau **p** de l'ion O^{2-} puisque la couche 2p^6 est pleine [20].

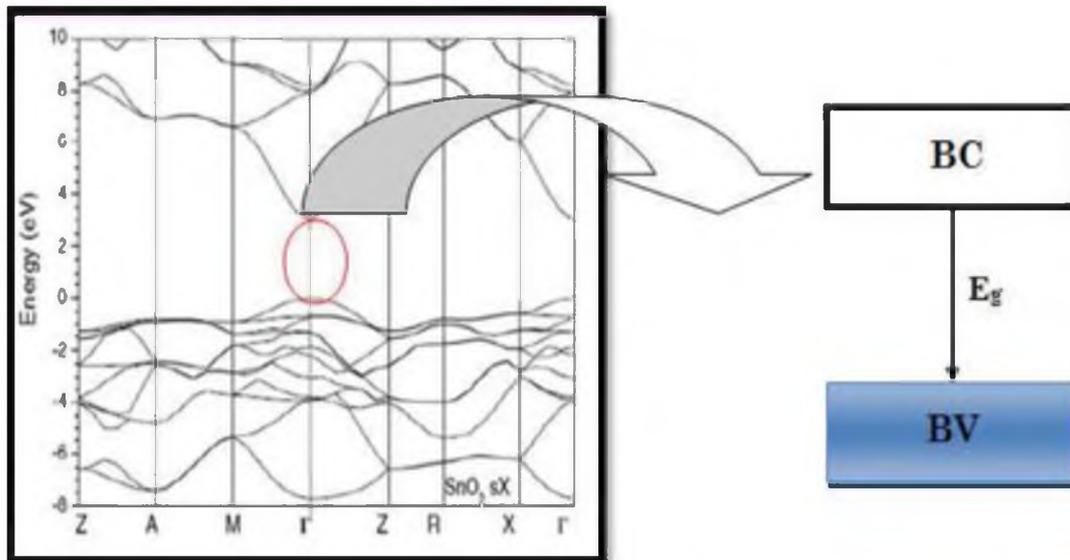


Figure I-5: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [21].

I-2-4-Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

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

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

I-2-5- Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn_3O_4 . La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO_2 et Sn à une température de recuit de 450°C. Ce ci montre qu'un recuit des dépôts à 500°C est nécessaire

pour avoir une bonne stœchiométrie SnO_2 . La phase Sn_3O_4 apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes et se transforme en SnO_2 après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure [2].

I-2-6-Le choix du SnO_2

Le choix du SnO_2 n'est pas fortuit: ce sont ses qualités de semi-conducteur transparent et conducteur qui nous ont orientés pour escompter une valeur ajoutée en performances. Ce matériau à déjà fait ses preuves dans les senseurs et les revêtements thermiques.

Sachant que le rendement de conversion photovoltaïque est proportionnel à la tension de circuit ouvert et au courant de court-circuit.

- L'oxyde d'étain dopé au fluor étant un semiconducteur dégénéré de type n, la barrière $(\text{SnO}_2:\text{F}) \text{N}^{++}/(\text{Si}) \text{N}^+$ peut, en s'additionnant à celle de la jonction N^+P , contribuer à l'augmentation de la tension de circuit ouvert.
- Le SnO_2 non dopé jouant le rôle de couche antireflet peut augmenter la transmission des photons incidents et favoriser l'accroissement du courant de court-circuit.

Ces deux étapes technologiques (dépôt de la fenêtre optique et couche antireflet) sont donc susceptibles de contribuer à l'élévation du rendement de conversion du dispositif. Le dépôt des couches minces se fait par spray pyrolyse, une technique simple et d'implémentation facile en vue d'une éventuelle fabrication en série [22].

I-2-7- Domaines d'application de SnO_2

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications, comme cellules solaires, anode dans les batteries à base de lithium, transistors, électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats. De plus, c'est le semiconducteur le plus utilisé comme capteur de gaz à l'heure actuelle, dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques car il réagit à une large gamme de gaz [23].

I-3- Couches minces

I-3 -1) Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limite reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité. Ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [24].

I-1 -4)- Formation et croissance d'une couche mince:

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [25].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

A-La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

B- La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

C- La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [26].

D- La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [27] schématiquement illustrées sur la (Fig. I -6).

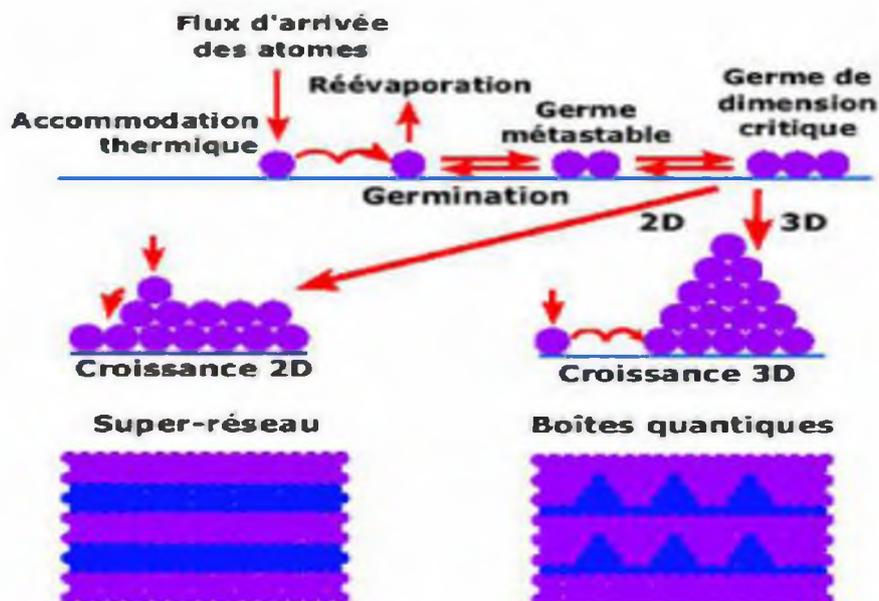


Figure -I-6- les modes de croissance de couches minces [28].

I.4.2 Technologies pour les capteurs

L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats métalliques, ou des substrats de silicium, ou de céramique.

❖ Substrat silicium

Lorsqu'on utilise des couches sur support silicium, c'est qu'on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir à la fois de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur.

❖ Substrat céramique

Dans un certain nombre de cas les couches sont déposées sur un substrat de céramique ou de verre spécial. Notons que pour un certain nombre d'applications capteurs, et tout particulièrement dans le domaine des capteurs chimiques on aura des empilements de couches. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement la mieux exploitées.

❖ Substrat métallique

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple.) et ici encore on va retrouver un empilement sophistiqué de couches diélectriques assurant la liaison mécanique entre la membrane et l'élément sensible qui sera souvent une couche mince d'alliage (exemple des capteurs de pression).

Références

- [1] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [2] Kahina LAGHA-MENOUER. Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD. Université mouloud mammeri Tizi-ouzou. thèse doctorat .27juin 2011
- [3] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra(2008).
- [4] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, 92 (2008) 1605-1610
- [5] G.M. Nam et al/ Journal of Information Display, 9 (2008) 8-11
- [6] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers Paris Tech d'Angers, (2009).
- [7] Mlle Marie Jubault , Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD, Thèse de Doctorat, L'Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [8] Raphael Cazzolino, Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert Butoxide : application aux traitements antireflets, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012
- [9] M. Batzill, U.Diebold, Progress in Surface Science, 79, p. 47–154, (2005).
- [10] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, p. 204-213, (1997).
- [11] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [12] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).
- [13] P. R. Ribic , G. Bratina, Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high temperature annealing, Surf. Sci. 601(2007)44.

- [14] P. Salas, J.G. Hernandez, J.A. Montoya, J. Navarrete, J. Salmones, I. Schifter, J. Morales, J. Mol. Catal. 123 (1997) 149.
- [15] H, Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- [16] R. Dal Maschio, S. Dire, G. Carturan, S. Enzo, L. Batterzzati, J. Mater. Res 7 (1992) 435.
- [17] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan 15, (1960), 916.
- [18] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellini, J.Phys. & Chem. Solids 25, (1964), 1465.
- [19] L. D. Loch, J. of the Electrochem. Soc. 110(1963)1081.
- [20] J. L. Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35, p. C3-255, Avril (1974).
- [21] E. Elangovan, M. P. Singha, M. S. Dharmaprasath, K. Ramamurthi, some physical properties of Spray deposited SnO₂, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2004), p.197-203.
- [22] Razika Zair, *Etude et réalisation d'une cellule photovoltaïque à hétéro structure avec contact sérigraphie*, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2006/2007.
- [23] Maache Mostefa, *Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2014.
- [24] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc.
- [25] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [26] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977)
- [27] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [28] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11

Chapitre2

**Les techniques d'élaboration
et les méthodes de
caractérisations de couches minces**

Nous présentons dans ce chapitre, les techniques d'élaboration de couches minces de TCO les plus utilisées et particulièrement la technique utilisée dans notre travail et en présentant également dans ce qui suit les techniques de caractérisation des couches minces telles que : la diffraction des rayons X, la méthode de quatre pointes la spectrophotométrie UV-Visible, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

II-1) Techniques de dépôt des couches minces :

Les propriétés physiques des TCOs ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique. Les techniques les plus fréquents par voie liquide sont: l'électro-dépôt par synthèse électrochimique et le sol-gel. Par vois vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que: la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé "PLD", tandis que la PECVD, MOCVD et spray pyrolyses, sont des méthodes chimique « CVD ».

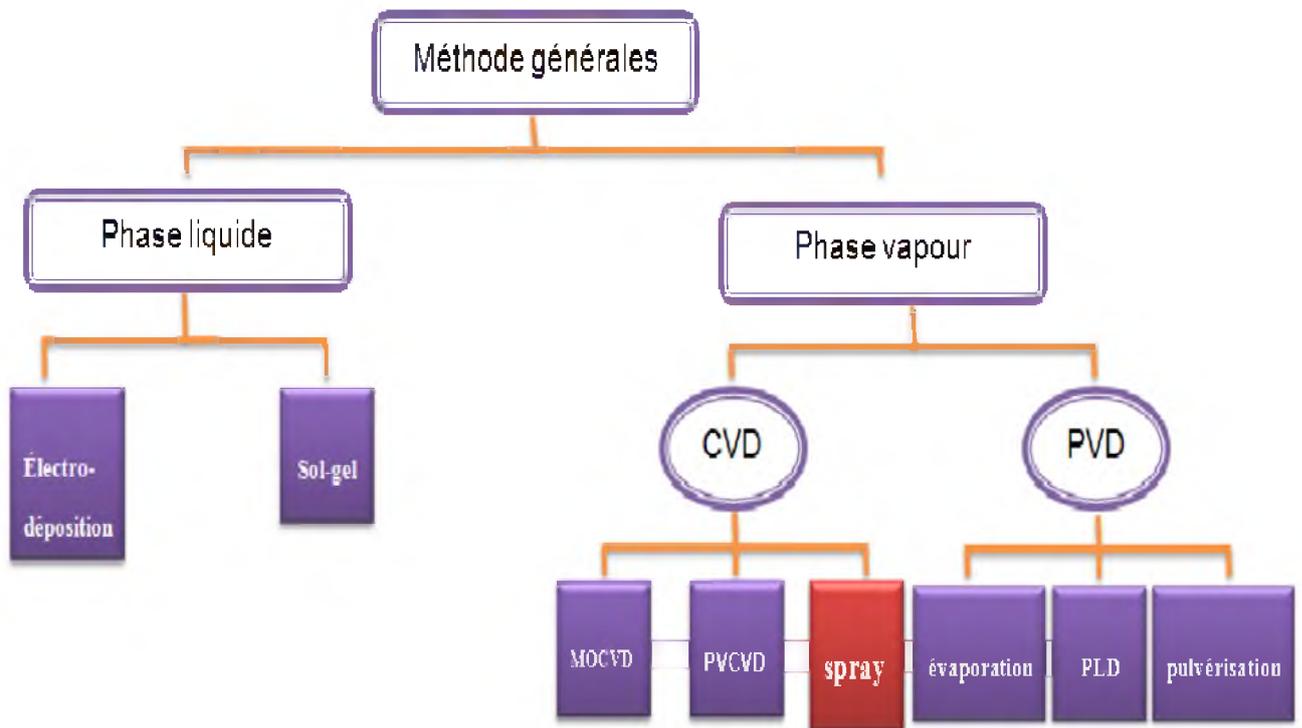


Figure - II -1- Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [1].

II-2) Technique de spray:

II-2-1) Choix de la technique :

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux [2] et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. Elle permet d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et bonne adhérence [3]. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes.

A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

II-2 -2)-définition :

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

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

Pyrolyse : on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : " la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [4].

II-2 -3) Pulvérisation:

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

☒ La pulvérisation pneumatique:

La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

☒ La pulvérisation ultrasonore :

L'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

II-2 -4) La pyrolyse:

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (*Figure - II -2-*).

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [5].

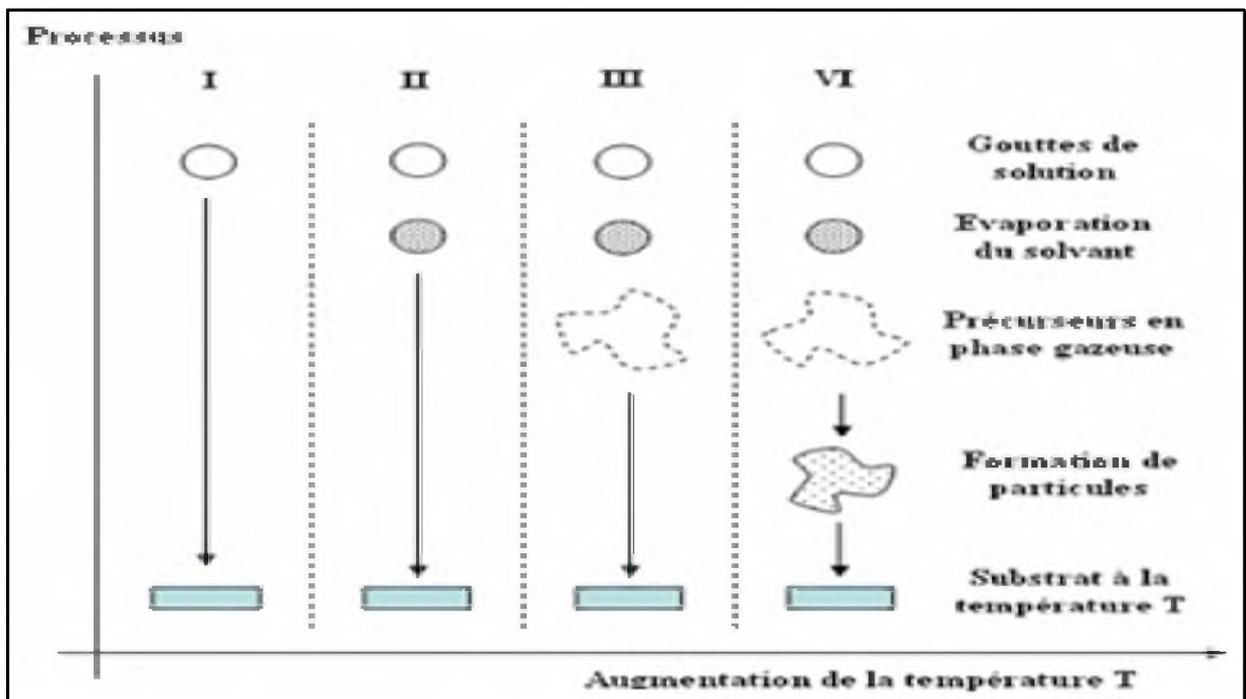


Figure - II -2- Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

II-2 -5)-Principe général du procédé spray:

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 torrs. La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumé comme suit :

- 1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- 2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

II -2-6) Génération de gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [4].

II -2-7) Réaction chimique sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (400°C), dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la

vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [6].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition (pyrolyse) des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

II -2-8) Paramètres modulables

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray pyrolyse pneumatique est un processus empirique, les propriétés du précurseur, le débit ou pression du gaz porteur, les concentrations de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat sont les paramètres de dépôt. Pour tout dépôt, la température et la molarité de la solution sont les deux principaux paramètres.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées. Le contrôle du flux de la matière, relativement peu précis et difficile, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans ce travail nous avons fait varier presque tous les paramètres, pour l'optimisation des paramètres d'élaboration de dioxyde d'étain (SnO₂).

II-3) Les méthodes de caractérisations de couches minces de SnO₂:

II-3-1) Mesure de l'épaisseur

Pour Déterminé l'épaisseur 'd' des couches minces de SnO₂ on a utilisé la méthode gravimétrique:

$$d = m / sp \quad (II-1)$$

Où :

m : est la mass de la couche déposée.

s : est la surface de l'échantillon

ρ : est la densité de la couche

II-3 -2) Diffraction des rayons X :

Cette caractérisation a pour but d'étudier la structure cristalline des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes des dépôts.

II-3 -2-1) Définition :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912 dates à laquelle M.von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes [7].

II-3 -2-2) Principe de mesure de diffraction de rayon X:

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction: $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse [8].

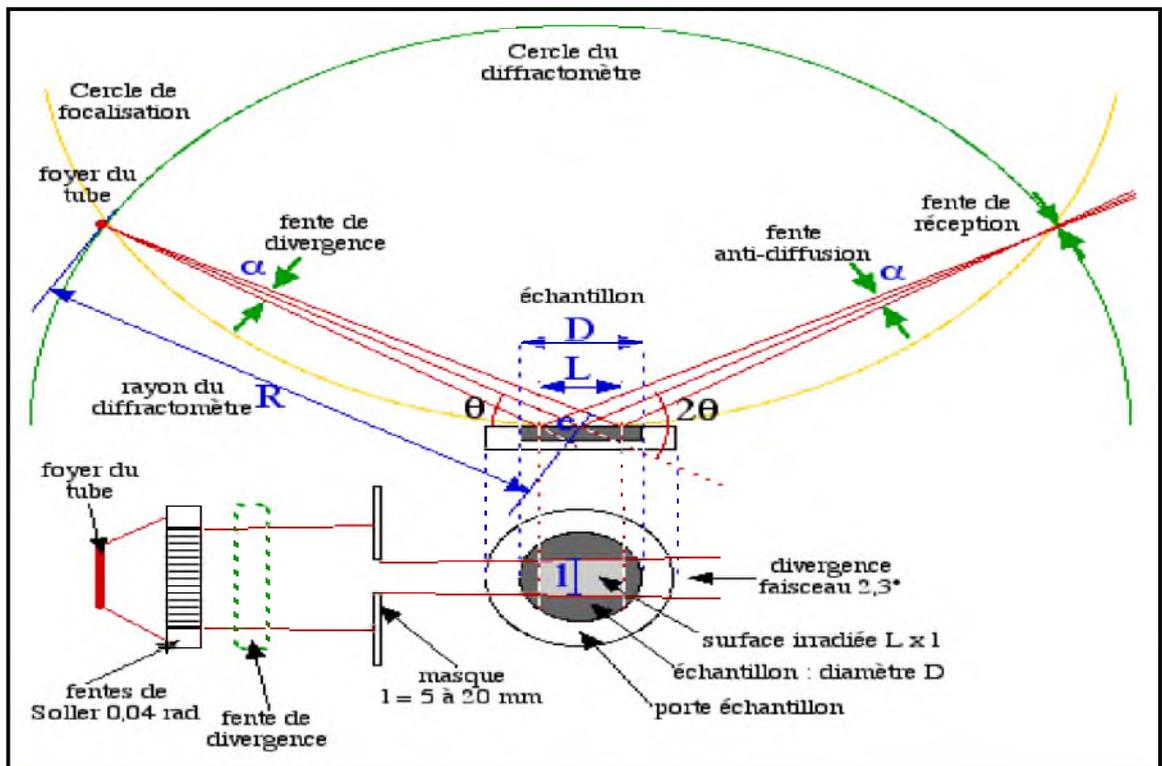


Figure - II -3- Dispositif expérimental de diffraction des rayons X [3.]

II-3 -2-3) Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans les quelles on a du signal figure II-4, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans, alors les interfaces sont conductrices si :

$$2 d \sin (\theta) = n.\lambda \quad (\text{II-2})$$

Avec n : entier, ordre de diffraction

$d_{(hkl)}$: équidistance des plans (hkl)

θ : demi-angle de déviation

λ : longueur d'onde des rayons X

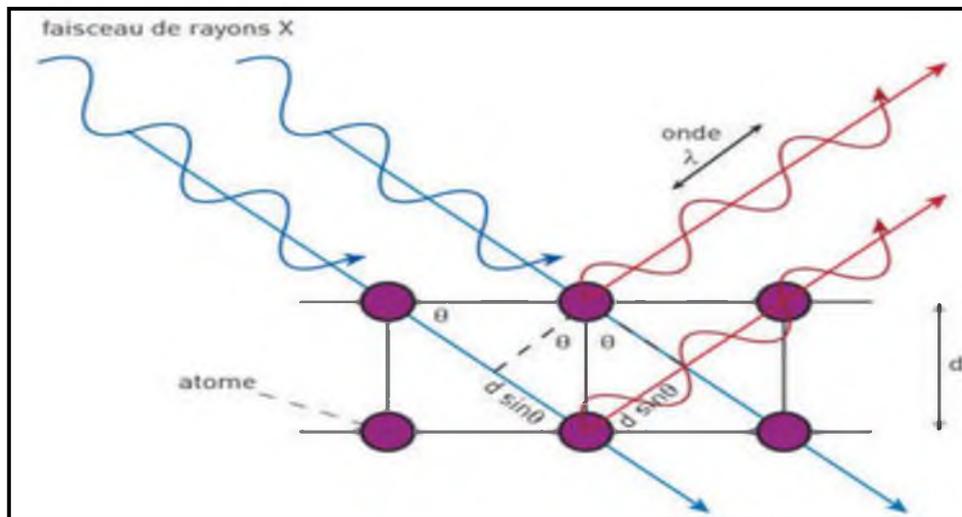


Figure - II -4- : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques.

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type: BRUKER - AXS type D8 ADVANCE (université Mohamed Khider Biskra); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

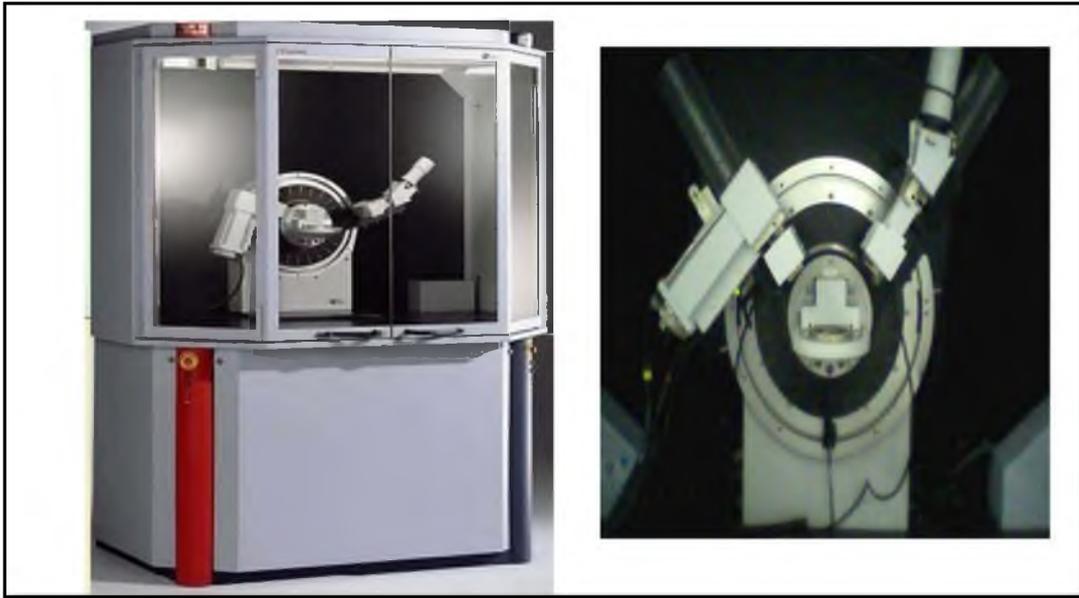


Figure - II -5- Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE)

II-3 -2-4) Les propriétés structurales :

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

II-3 -2-4-a) les paramètres de maille:

Par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM de Dioxyde d'étain (figure III-4) on a pu identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin, on utilise la *loi de Bragg* on peut déterminer les distances inter réticulaires $d(hkl)$.

Pour calculer les paramètres de maille (a et c), on prend le pic le plus intense qui correspond à l'orientation préférentielle de la maille tétragonale de SnO₂ et appliquer la relation:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{L^2}{c^2} \quad \text{et} \quad \frac{c}{a} = 0.672 \quad (II-3)$$

Où d_{hkl} : distance inter réticulaire; c, a : paramètre cristallin; (hkl) : indices de Miller

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.1871 \text{ \AA}$ de la fiche JCPDS No. 41-1445) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

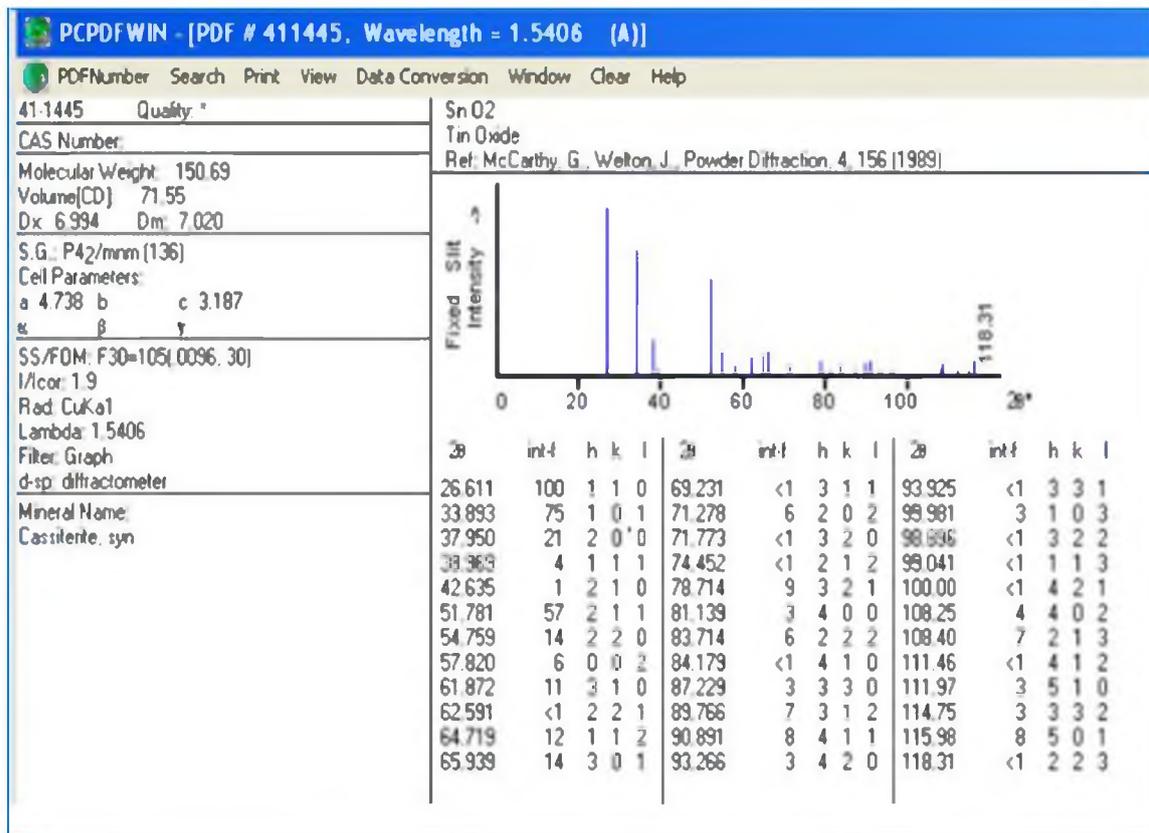


Figure - II -6-Fichier ASTM de SnO₂

II-3 -2-4-b) Détermination de la taille des cristallites (grains) :

La taille des **cristallites** des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilisant la relation de Scherrer : [9]

$$D = \frac{(0.9 \times \lambda)}{\beta \cos \theta_{klm}} \quad (\text{II-4})$$

Où : **D** : la taille moyenne des cristallites **β**: le FWHM (la largeur à mi-hauteur)
θ: l'angle de diffraction **λ**: la longueur d'onde de la raie Cu Kα

II-3 -2-4-c) Détermination des contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires d, et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [10].

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

$$\sigma_{ij} = \epsilon_{kl} C_{ijkl} \quad (\text{II-5})$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (SnO_2) ne sont pas disponibles dans la littérature. Les déformations " ε " et la densité de dislocation " δ " peuvent être calculés par les formules suivantes [11-12].

$$\varepsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (\text{II-6})$$

$$\delta = 1 / D^2 \quad (\text{II-7})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites ; **β** : le FWHM (la largeur à mi-hauteur) ; **θ** : l'angle de diffraction.

II-3 -2-4-d) Coefficient de texture $\text{TC}_{(hkl)}$:

Le coefficient de texture $\text{TC}(hkl)$ représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficients de texture $\text{TC}_{(hkl)}$ ont été calculés à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante [13] :

$$\text{TC}_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}} \quad (\text{II-8})$$

Où : $I_{(hkl)}$: est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl). N : est le nombre de réflexion

II-3 -3) La microscopie à force atomique (AFM)

II-3 -3-1) Généralités

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

II-3 -3-2) Principe

La Figure (II -7) montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultrafine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors

du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction si on connaît la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

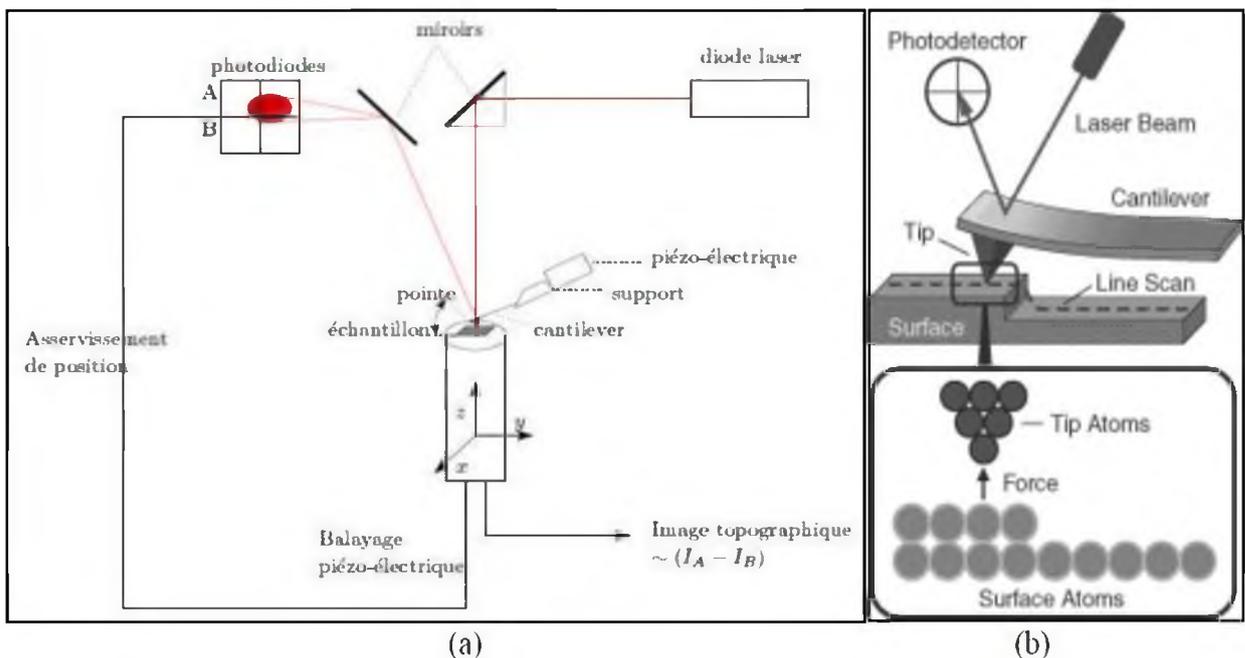


Figure - II -7- (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.

II-3-4) Analyse élémentaire des dépôts

La composition chimique des films déposés a été estimée par microanalyse X dite EDS: spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (ou EDX : X-rays Energy Dispersive Spectroscopy), couplée à un microscope électronique à balayage MEB. Le MEB utilisé est: un Jeol JSM 6390LV (Univ. Biskra). La zone analysée par EDX et la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 .

La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1 %. Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon.

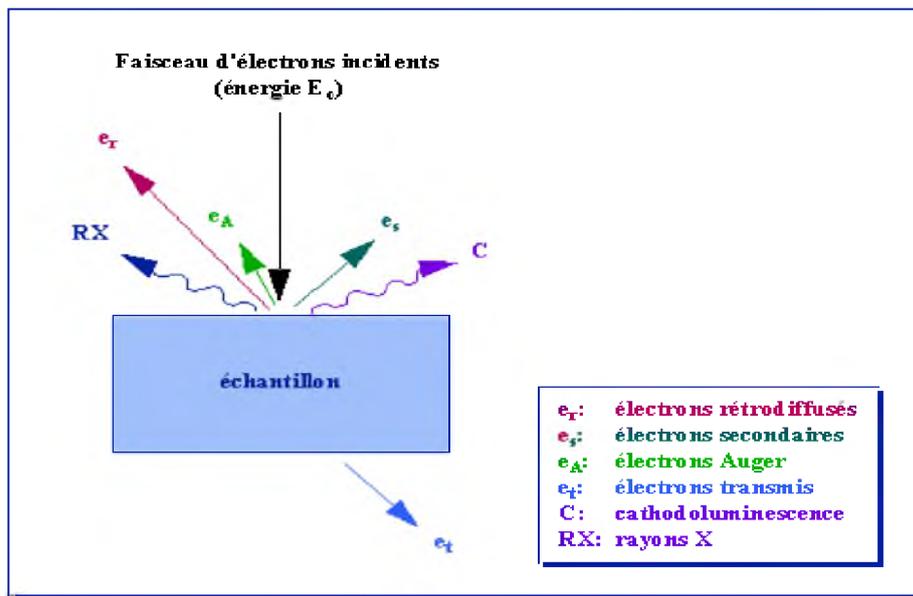


Figure II-8: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [4].

Ce sont les photons X émis lors de l'interaction des électrons avec le film qui permettent de faire l'analyse chimique. En effet l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc certains atomes perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper une place vacante, il y a émission d'un photon X. Le spectromètre qui est composé d'un détecteur semiconducteur (une diode) permet de collecter les photons X et à mesurer l'énergie $h\nu$ de chaque photon émis. En vertu de la relation d'Einstein $\Delta E = h\nu$ (ΔE est la différence d'énergie des niveaux atomiques fondamental et excité de l'atome concerné), il est aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Une fois le spectre acquis, l'identification des pics est simple et suppose une calibration en énergie préalable du spectromètre, la quantification est effectuée de manière automatique.

II-3 -5) Spectroscopie UV-Visible :

II-3 -5-1) Définition :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II-9, par lequel nous avons pu mesurer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques; tels que : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [1].

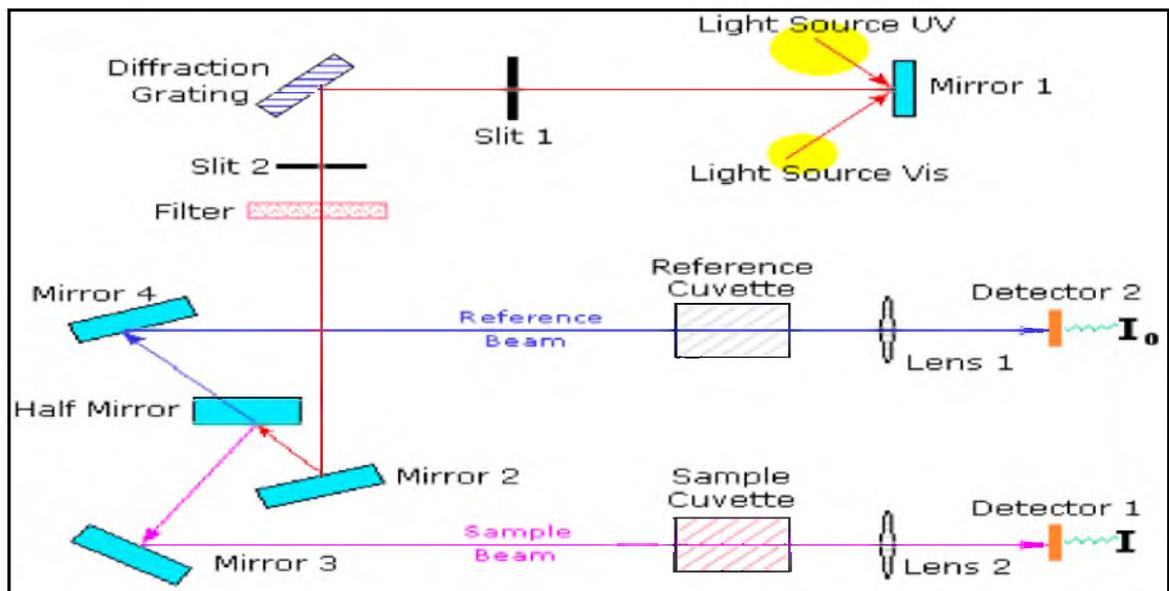


Figure - II-9- Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II-3 -5-2) Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente.

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de SnO_2 , ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectrale étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la (Fig. II-10), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de SnO_2 . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

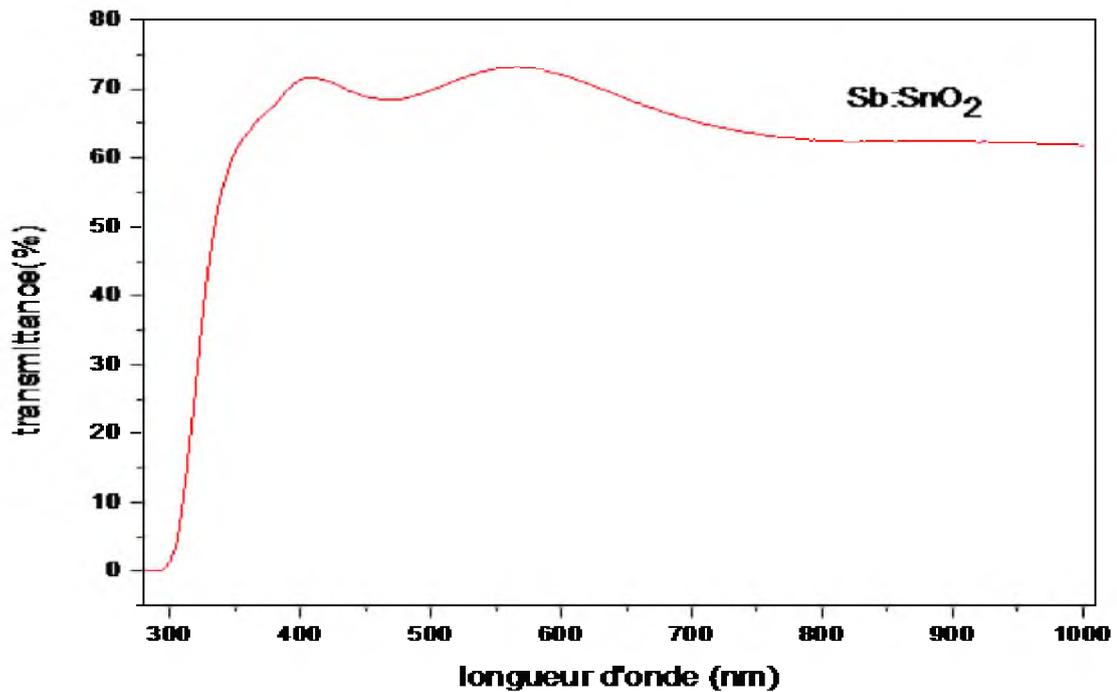


Figure - II -10- Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde

II-3 -5-2-a) Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de *Bouguer-Lambert-Beer* ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer Lambert [14].

$$T = e^{-\alpha d}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right)$$

Où : d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

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

II-3-5-2-b) Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

- **Gap optique**

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Dans le cas de matériaux cristallins, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c .

L'énergie $E_c - E_v$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole (Figure - II -11-) [4].

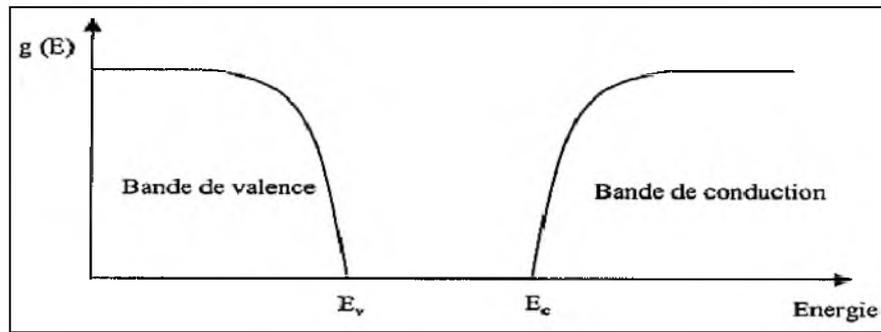


Figure - II -11- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes pour un semi-conducteur cristallin.

Dans le domaine de forte absorption pour la valeur de gap E_g correspond à des transitions directes au sein des matériaux cristallisés, cette valeur du gap peut être déduite du spectre de transmission en appliquant la relation [15]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A[h\nu - E_g]$$

Ou **A** : constant. **E_g [eV]** : gap optique. **$h\nu$ [eV]** : l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g ,

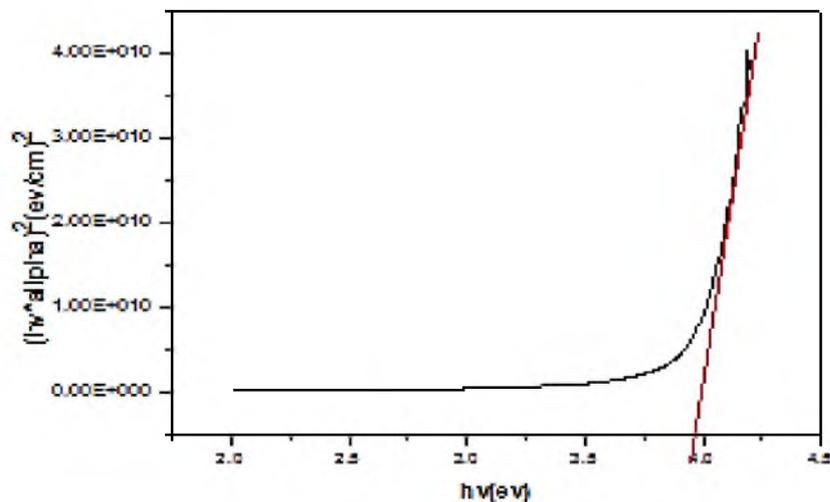


Figure - II -12- Détermination d'énergie du gap

- **L'énergie d'Urbach**

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent

disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (fig .II.13).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [4].

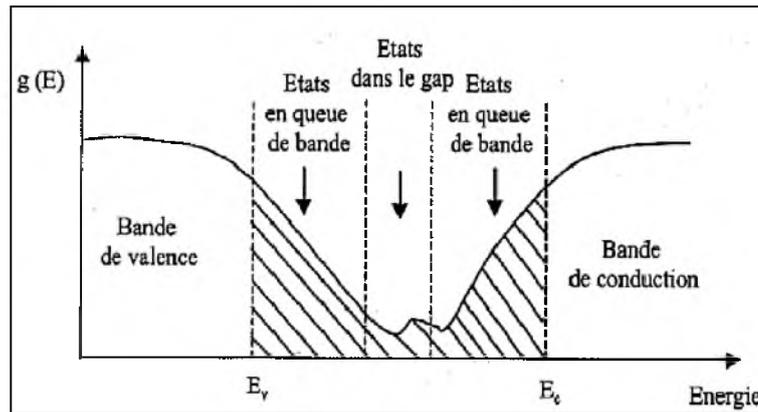


Figure - II -13- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes :
Empiètement des queues dans les bandes.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [16]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp (h\nu /E_U)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_U :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + h\nu /E_U$$

II-3-6) La conductivité électrique

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en ($S.cm^{-1}$) ou ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) est le produit de la densité de porteurs de charges n en (cm^{-3}), de la mobilité μ de ces charges en ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q . La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega.cm$).

$$\sigma = qn\mu = \frac{1}{\rho}$$

Pour mesurer la conductivité électrique des films minces on utilise la méthode de quatre pointes de Valdès. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, soit alignées, soit disposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel (Fig II.14). Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent

être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d}$$

Où ρ : est la résistivité de la couche d : est l'épaisseur de la couche.

Le rapport ρ/d caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω/cm . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

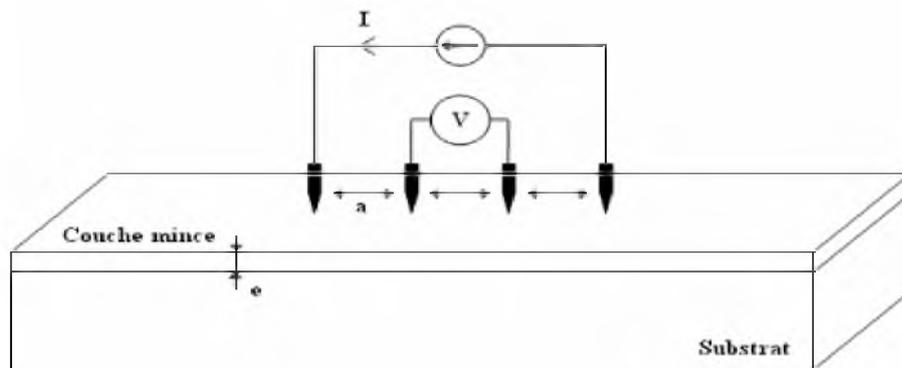


Figure - II -14- Méthode de quatre pointes.

D'après les relations et les considérations précédentes, la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln(2)I} \right) d = R_s \cdot d$$

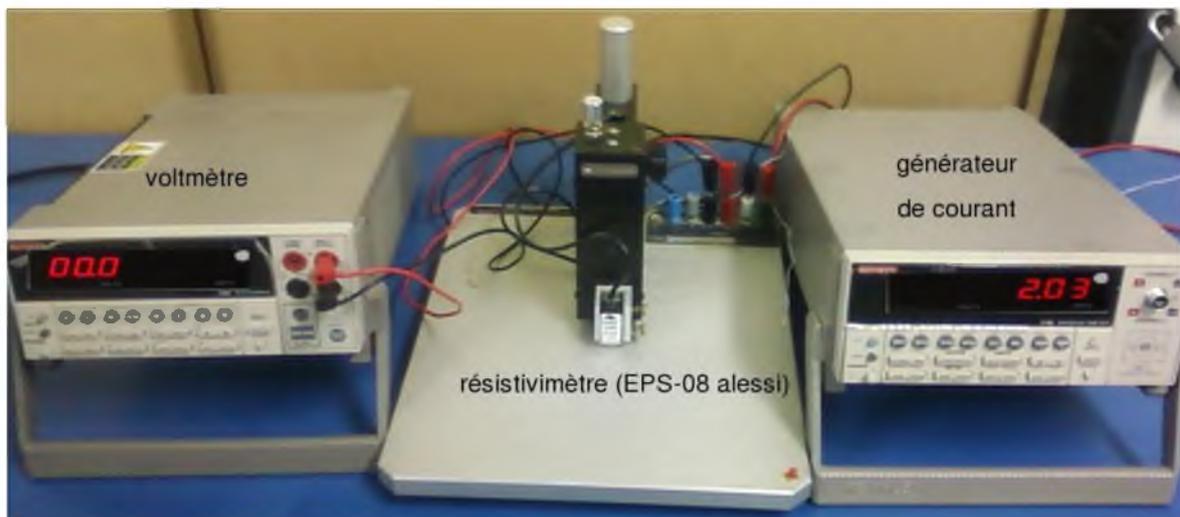


Figure - II -15-Montage expérimental de la technique des quatre pointes.

Références

- [1] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (1 décembre 2006)
- [2] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Thin Solid Films 2000, 63, 366.
- [3] Abdellah moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004
- [4] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [5] Mounir GAID, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de doctorat, UMR 5628 CNRS-ENSPG, 1999
- [6] B. Correa-Lozano, CH. Comminellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26 (1996) 83-89.
- [7] [http://cristallographie.free.fr?titre : diffraction des rayons X](http://cristallographie.free.fr?titre%3A%3Adiffraction+des+rayons+X).
- [8] <http://uatrs.cnrst.ma/parc%20d%27instrumentation/xrd-poudre1.htm>
- [9] R.R. Kasar, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma, Phys. B 403 (2008)3724–3729.
- [10] I.Waller, Annalen der Physik, 83 (1927) 153-183.
- [11] Ashraf M, Akhtar SMJ, Khan A F, Ali Z and Qayyum A 2011 J. Alloys Compd. 509 2414.
- [12] Ravichandran K, Muruganatham G and Sakthivel B 2009 Physica B 404 4299.
- [13] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A.Sanchez Juarez, Synth. Metals 161 (2011) 1509–1516.
- [14] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [15] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** (1972) 569
- [16] F. Urbach, Phys. Rev., **92** (1953) 1324.



Partie Expérimentale



Chapitre3

L'optimisation des couches mince de SnO₂

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées par la technique de spray pyrolyse pneumatique. De multiples paramètres tels que la température de substrat, la concentration de la solution, le temps de dépôt et le type de solution utilisée sont à envisager pour optimiser les paramètres d'élaboration de dioxyde d'étain, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectronique. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible et la technique de quatre pointes, pour étudier les propriétés physiques (structures, optiques et électriques) de film mince SnO_2 . Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le deuxième chapitre.

III-1-Elaboration de couches

III -1-1) Montage expérimental utilisé:

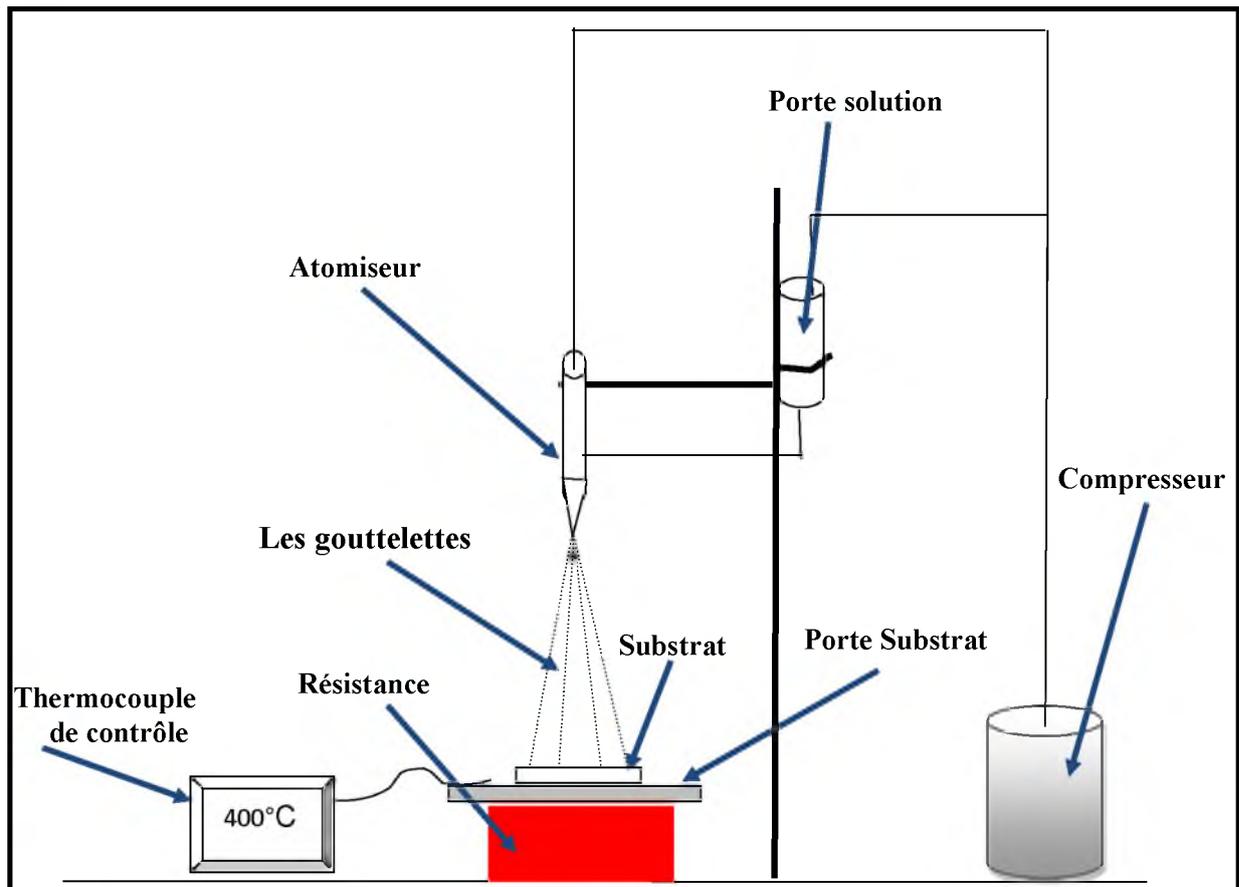


Figure - III -1: Schéma de montage expérimental du système de spray pneumatique.

Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition :

- 1- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- 2- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- 3- **Un chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- 4- **Un porte substrat**: C'est un plateau (de ferre) de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- 5- **Résistance**: Pour chauffer le substrat.
- 6- **Une porte solution** : c'est une burette 100 ml container la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- 7- **Thermocouple de contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un régulateur de température permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

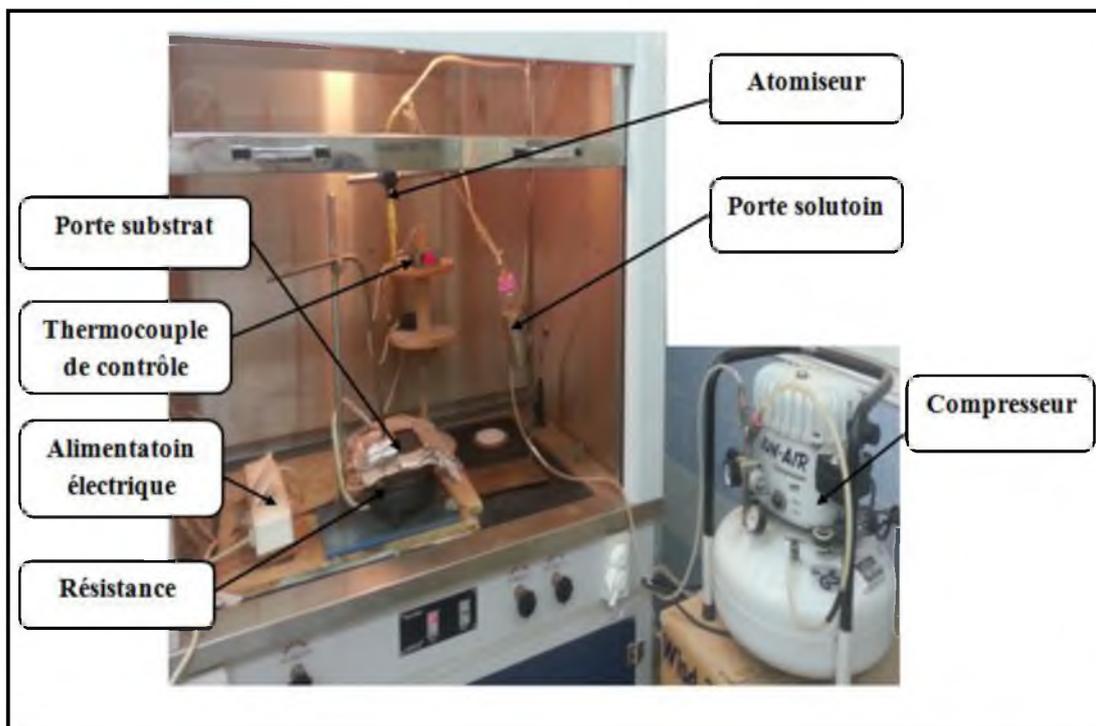


Figure - III -2: Montage expérimental du système de spray pyrolyse pneumatique

Le montage expérimental (home made) du système de spray pyrolyse réalisé au laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'université de Biskra. Ce dernier est constitué à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la **Figure III -1- et 2**

III -1-2) Préparation des substrats :

III -1-2- 1) Choix du substrat de dépôt:

Les substrats utilisés sont des lames de verre (TLC Silicagel 60F254) de surface carrée $1 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 2mm, découpés par un stylo à pointe en diamant après elles subissent un nettoyage. Ce choix de verre comme substrat de dépôt est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat. En plus de sa transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible. Les raisons économiques ne sont pas négligées.

III -1-2-2) Nettoyage des substrats :

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

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

- ❖ Utiliser les papiers absorbants.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant quelques mn.
- ❖ Rinçage par l'eau distillée.
- ❖ Lavage dans l'éthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain.
- ❖ En fin, séchage dans le four à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

III -1-3)-Préparation des solutions :

Les précurseurs (les chlorures) sont dissous dans l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le **Tableau 3.1**

Nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés à la préparation de nos échantillons.

➤ Chlorure d'étain (II) dihydraté

-**Synonymes:** chlorure stanneux, dichlorure d'étain, sel d'étain.

- **Formule moléculaire :** $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

-**Apparence :** Solide cristallin blanc ; Inodore

-**Masse volumique:** $2.71 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

-**Masse moléculaire :** 225.63 (g/mol)

- **Densité :** 2.71

-**Point d'ébullition (°C) :** 652

-**Point de fusion (°C) :** 38

-**Solubilité:** 1187 (g/L) dans l'eau à 20°C.

➤ Chlorure d'étain (IV) penta hydraté

Synonymes : Chlorure stannique ; tétrachlorure d'étain

Apparence: Jaunâtre-blanc; cristallin solide ; petit morceaux fusionnés

Formule moléculaire: $(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$

Masse molaire: $350.60 \text{ (g. mol}^{-1}\text{)}$

Masse volumique: $2.04 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$

Densité: 2.04

Pureté(%): 97.5

➤ Tin(II) sulfate (SnSO_4)

Synonymes: sulfate stanneux

Formule moléculaire : (SnSO_4)

Apparence : Solide cristallin blanc - jaunâtre

Masse moléculaire : 214.773 g/mol

Densité : 4.15 g/cm^3

Point de fusion (°C) : 378 °C

Solubilité: 33 (g/100 mL) dans l'eau à 25°C.

III -1-4- Dépôt des couches:

Le montage expérimental du procédé spray pyrolyse pneumatique est représenté dans la **figure-III-2-** l'air sec est employé en tant que gaz porteur, la procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au-dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

Pour la génération des gouttelettes on applique la pression sur la solution, les gouttelettes seront transmises vers le substrat chauffé, et en fin la formation de la couche mince de SnO₂ sur le substrat.

À la fin du dépôt; nous récupérons l'échantillon après un certain temps pour éviter sa trempe (refroidissement rapide).

Dans le but d'optimiser les paramètres d'élaboration de Dioxyde d'étain (SnO₂) nous avons réalisé une variété de séries d'échantillons. Pour toutes les séries on fixe le débit de la solution à **10 ml/min**, la pression de compresseur **1 bar**, le volume de la solution utilisé est de **100ml** et la distance bec-substrat **30cm**. Ces paramètres sont optimisés dans nos précédentes études (1).

Les échantillons étudiés sont numérotés, correspondant aux paramètres de dépôt qui sont variés:

- ✓ Molarité de la solution du précurseur de 0,05 - 0,25 mol/l, avec un pas de 0,05 mol/l.
- ✓ Temps de dépôt : 1 - 5 minutes.
- ✓ Température du substrat : 400 - 550 C°.
- ✓ Nature de la solution de base, nous avons utilisé séparément trois solutions différentes: la solution du chlorure d'étain dihydraté (**SnCl₂.2H₂O**), la solution du chlorure d'étain penta hydraté (**SnCl₄.5H₂O**) et la solution du sulfate d'étain **SnSO₄**.
- ✓ différent dissolvant.

Tableau III-1: tableau récapitulatif des conditions expérimentales des 5 séries de dépôt réalisées.

Echantillon		Molarité de la solution (Mol/l)	Temps de dépôt (minute)	Température du substrat (°C)	Source d'étain	Type de dissolvant
Série 1	M1	0.05	3	400	(SnCl₂.2H₂O)	Eau
	M2	0.1				
	M3	0.15				
	M4	0.2				
	M5	0.25				
Série 2	t1	0.2	1	400	(SnCl₂.2H₂O)	Eau
	t2		2			
	t3		3			
	t4		4			
	t5		5			
Série 3	T1	0.2	3	400	(SnCl₂.2H₂O)	Eau
	T2			450		
	T3			500		
	T4			550		
Série 4	S1	0.2	3	500	(SnCl₂.2H₂O)	Eau
	S2				(SnCl₄.5H₂O)	
	S3				SnSO₄	
Série 5	D1	0.2	3	500	(SnCl₂.2H₂O)	Eau
	D2					3/4Eau + 1/4éthanol
	D3					1/2Eau + 1/2éthanol
	D4					1/2Eau + 3/4éthanol
	D5					éthanol

III-2-Résultats et discussions.

L'une des propriétés de base d'un substrat recouvert est l'adhérence du film sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance inter-faciale d'un film sur un substrat : on a utilisé la méthode du scratch test, qui a montré que nos films ont une bonne adhérence. La seconde étape de ce travail consiste à obtenir des couches minces de SnO₂ de bonnes qualités semi-conductrices, en particulier, suffisamment transparentes dans le visible, réfléchissantes dans l'I.R, conductrices et rugueuses. Il est nécessaire d'optimiser les conditions d'élaboration, en l'occurrence, la température du substrat, la molarité de la solution initiale et le temps de dépôt.

Pour caractériser les couches de SnO₂ déposées par spray pyrolyse on a utilisé différentes techniques:

- ❖ La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- ❖ La microscope à force atomique (AFM) pour mettre en évidence la surface de nos couches.
- ❖ La technique de quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.
- ❖ La spectrophotométrie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telle que la transmittance, le gap optique et l'énergie D'URBACH.

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le deuxième chapitre.

Pour confirmer la composition des films, l'analyse EDX a été employée. La figure 2 montre un spectre EDX avec SEM image (insert) de film mince SnO₂ déposé à 450 °C. On constate la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux: oxygène et étain. L'autre pic observé, c'est-à-dire le pic de Si est dû au substrat sur lequel l'échantillon a été déposé. La morphologie de surface est homogène et densément emballée. Les films sont formés avec une structure granulaire avec grains réguliers.

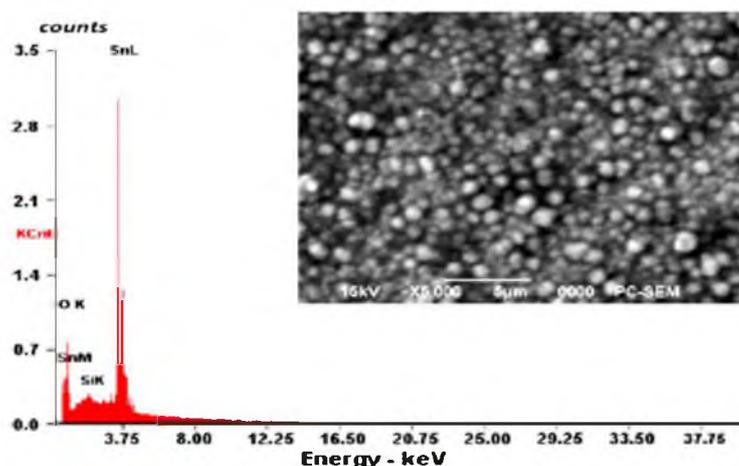


Figure - III -3: Spectre EDX avec image MEB de couche mince de SnO₂ déposée à 450 °C

III-2-1-Influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches minces de SnO₂ :

Pour cette étude, l'influence de la molarité de solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différentes concentrations de la solution du précurseur de 0,05 à 0,25 mol/l, avec un pas de 0,05 mol/l.

❖ Mesure de l'épaisseur

Nous avons estimé l'épaisseur des échantillons à partir des spectres de transmission en utilisant le modèle de ([Swanepoel-1983] par le programme OriginPro 8.5.1), les valeurs estimées sont autour de 500 nm.

❖ Les propriétés structurales

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction de rayon X (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE). La radiation X utilisée est la raie Cu K α ayant la longueur d'onde ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). L'appareil à rayons X fonctionne à 40 kV et 40 mA tandis que l'intervalle de balayage (2θ) était entre 20° et 80°.

La comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM (1991), N°: 41-1445) d'oxyde d'étain, nous a permis de déterminer les indices de Miller (hkl) ainsi que le type de la structure des films.

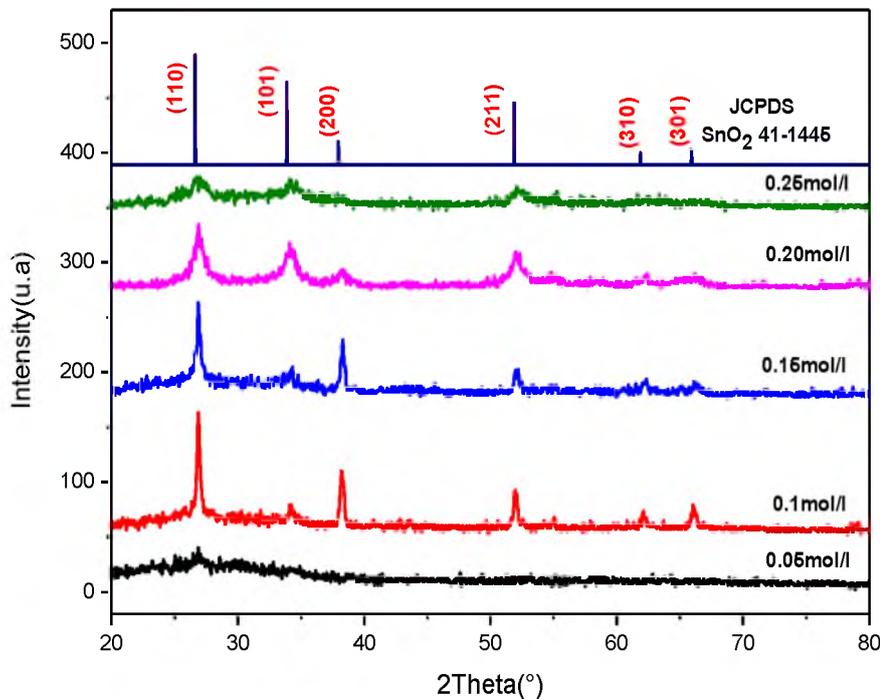


Figure - III -4- Spectres de diffraction des rayons X du SnO₂ pour différentes molarités.

La **Figure III-4**, représente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO₂ en fonction de la molarité. La figure montre que le film obtenu pour la molarité 0.05 mol/l a une faible cristallinité. Après la molarité 0.05 mol/l tous les films de SnO₂ obtenus sont polycristallin avec une structure tétragonale type rutile. Plusieurs orientations sont présentes dans les directions (110), (101), (200), (211), (310) et (301) avec différentes intensités. Le pic le plus intense pour nos échantillons est celui du plan (110) situé autour de l'angle 26°.

Pour mieux comprendre les orientations sous les quelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures TC(hkl). Toutes les valeurs de coefficient de texturation TC(hkl) des couches minces en fonction de la concentration de la solution sont présentées dans la **figure III-5**, les coefficients de texturation TC(hkl) ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule bien connue [2]. On voit que TC(hkl) est inférieure à l'unité ce qui confirme la nature polycristalline des couches minces SnO₂.

Un échantillon qui a une orientation cristalline aléatoire présente TC (hkl) = 1. Plus cette valeur est grande, plus les cristallites sont orientées à la direction (hkl) [3].

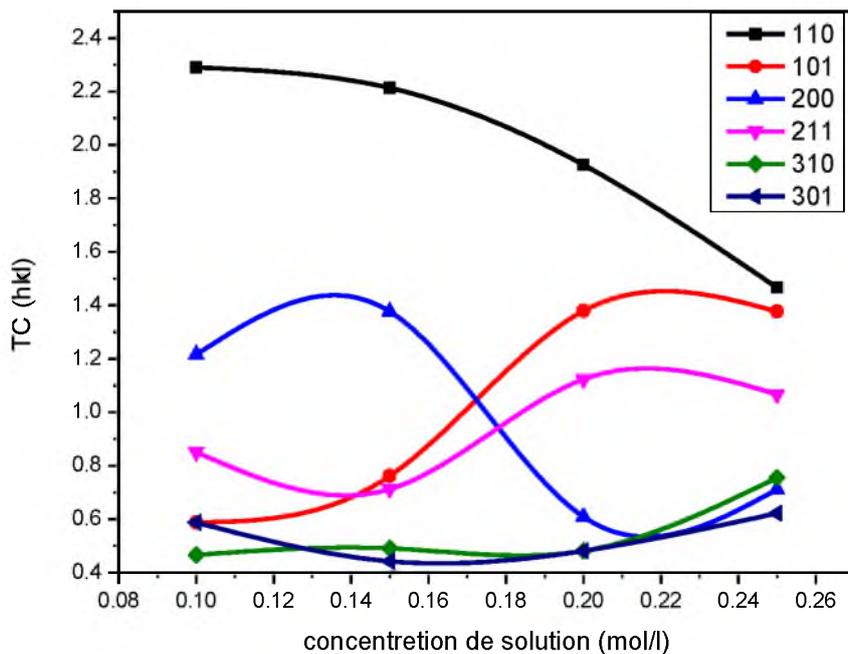


Figure - III -5- Variation de TC(hkl) avec la concentration de solution des couches minces de SnO₂.

Dans cette étude, les valeurs TC du pic (1 1 0) pour tous les échantillons sont plus grandes que l'unité. Dans tous les films, les valeurs TC pour (1 1 0) sont relativement plus élevées que ceux des autres directions. On remarque aussi que les valeurs TC du pic (1 1 0) diminuent de façon continue et des pics (1 0 1), (2 1 1) augmentent, en fonction de la concentration de la solution, ceci confirme la réorientation des cristallites.

La variation des paramètres de maille des cristallites en fonction de la molarité sont présentées dans le **Tableau III.2**. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec la fiche ASTM d'oxyde d'étain et on a constaté qu'il-y-a une différence pour les distances inter réticulaires des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieurs à celles des paramètres standard ($a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.1871 \text{ \AA}$).

Tableau III-2 : les paramètres de maille a et c , la distance inter réticulaire, la taille de grain, la déformation et la densité de dislocation des films de SnO_2

Echantillon	Molarité (mol/l)	D (Å°)	Les paramètres de maille (Å°)				La taille de grain (nm)	déformation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de Dislocations ($\times 10^{13}$ lignes/m ²)
			a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta c = c - c_0$			
M2	0.1	3.317	4.692	0.044	3.153	0.031	27.43	2.3639	13.2907
M3	0.15	3.315	4.689	0.047	3.1512	0.033	21.113	3.1468	22.4336
M4	0.2	3.316	4.690	0.046	3.1517	0.033	10.01	6.6795	99.80
M5	0.25	3.379	4.681	0.055	3.145	0.039	6.64	9.9774	226.810

Dans le **Tableau III.2**, nous avons rapporté la variation de la taille de grain, la déformation et la densité de dislocation pour le pic (110) en fonction de molarité. La variation de la taille des grains de nos films élaborés est de 27.43 jusqu'à 6.64 nm. On remarque que les valeurs des tailles des grains diminuent avec l'augmentation de la molarité de solution. On peut interpréter la diminution de la taille des grains (dégradation de la qualité cristalline) par l'augmentation des centres de nucléations avec l'augmentation de la molarité, ces résultats sont comparables avec ceux d'autres auteurs [4,5,6].

La déformation "misfit" est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales, qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre réseaux cristallins de films et de substrat [7]. Ces déformations peuvent provoquer des contraintes dans les films. Les valeurs de déformation (ϵ) de films SnO_2 calculées pour le pic (1 1 0) sont données dans le tableau III.2, il est claire que la déformation augmente de manière continue à partir de 2.3639×10^{-3} à 9.9774×10^{-3} avec l'augmentation de la concentration de solution.

La densité de dislocations (δ) est définie comme étant la longueur de la dislocation, ligne par unité de volume (lignes / m²). Les valeurs de la densité de dislocations (δ) des films SnO_2 qui est estimée pour le pic (1 1 0), sont données dans le tableau III.2, on remarque une augmentation de cette dernière avec l'augmentation de la molarité de solution.

La Figure III-6, montre la variation de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations avec la concentration de la solution. Nous notons la relation inverse entre la taille des cristallites et la densité de la dislocation, ceci explique la contribution de la densité de dislocations à l'écraser du grain. Il est à noter que la déformation présente une variation inverse à celle de la taille des grains, ceci est dû à l'augmentation des joints de grains.

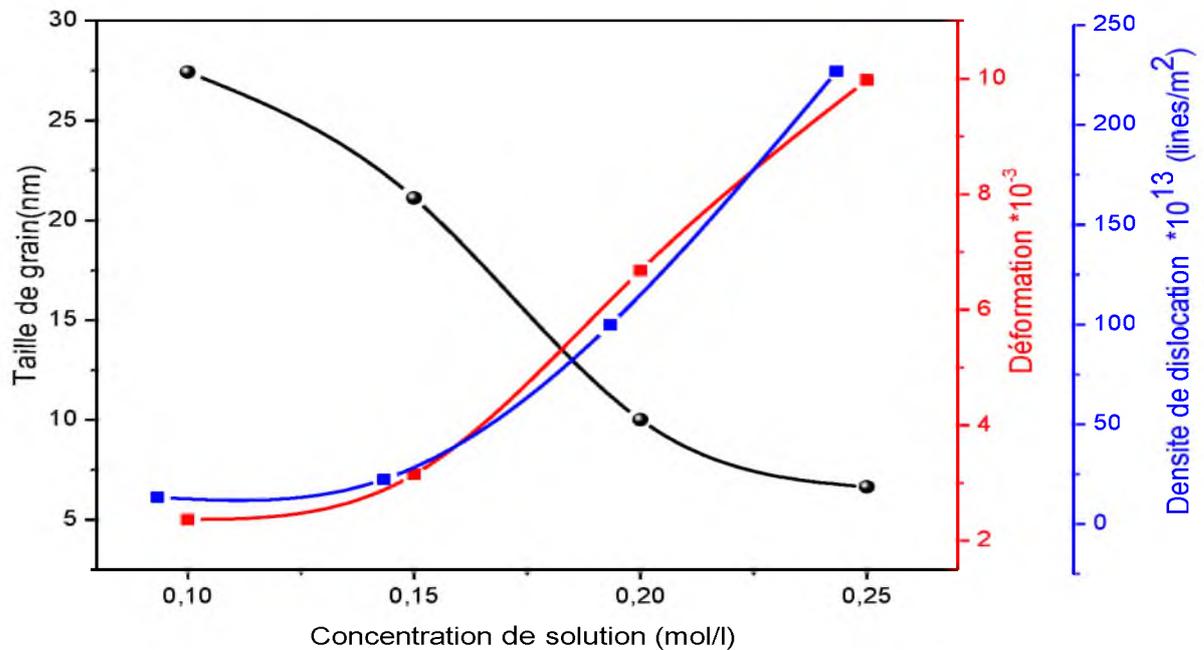


Figure - III -6-Les variations de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations avec la concentration de la solution.

❖ **La morphologie:**

La figure 5 montre une topographie AFM de films SnO₂ préparés avec différente molarité. On peut voir que les films présentent une morphologie uniforme avec petit grain et une faible rugosité de surface. La cristallinité des films s'améliore et la taille des cristallites augmente avec la diminution de la concentration de la solution, ce qui suggère que les particules dans les films SnO₂ deviennent plus petites avec une molarité croissante. Ce résultat correspond bien aux données DRX présentées à la **Figure - III -4**.

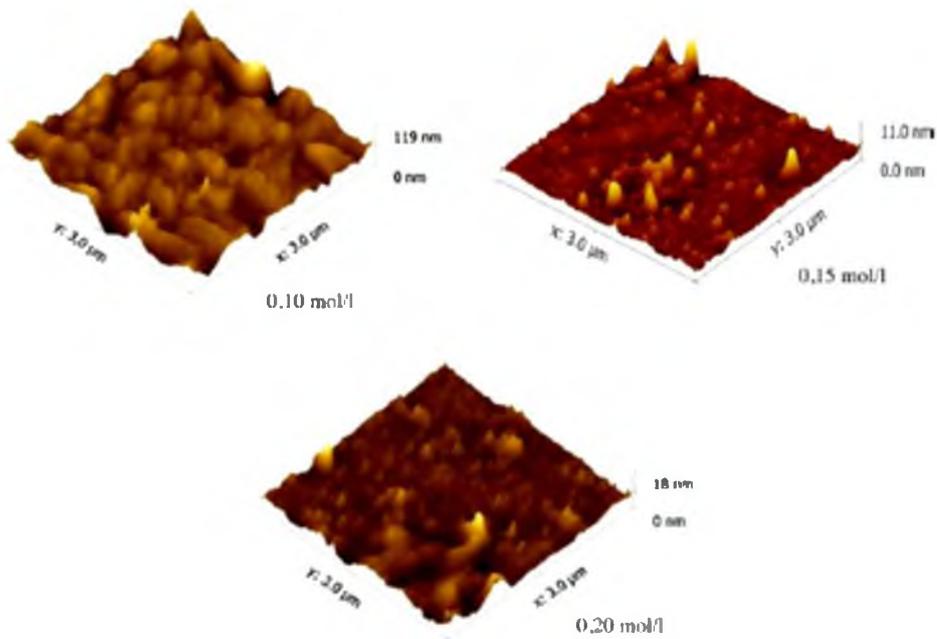


Figure - III -7- Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) du film SnO₂ en fonction de la concentration de solution.

❖ Les Propriétés Optiques :

La caractérisation optique de nos couches minces de SnO₂ a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 200 nm jusqu'à 900 nm à la température ambiante. Les spectres de transmittance de nos échantillons de SnO₂ en fonction de la molarité sont présentés dans la figure - III -8. Dans le domaine du visible les couches ont une transparence moyen supérieur à 80% et une absorption élevée (près de 100%) dans l'ultraviolet. on observe une diminution de transmission en fonction de la molarité de solution ce qui est interprété par l'augmentation de l'épaisseur des films mince de SnO₂. Le bord d'absorption se déplace vers les hautes longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration de la solution. Une région de fortes absorptions correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de SnO₂. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (bande de valence-bande de conduction).

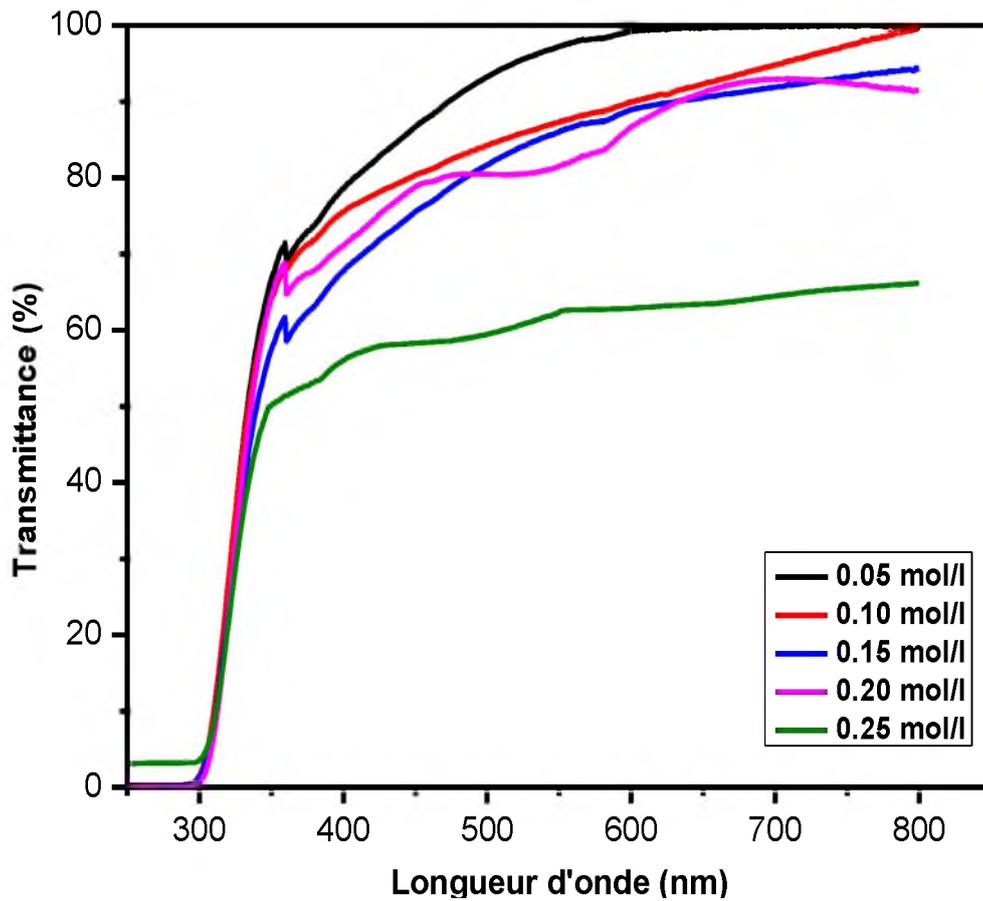


Figure - III -8-Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes molarités de solution.

À partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_{00} de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. La variation du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $(h\nu)$ est représentée sur la Figure III-9. L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique. La variation du gap optique E_g et le désordre E_{00} en fonction de la molarité sont présentés dans le Tableau III.3. Les valeurs déduites sont: de 3.84 à 4.14 eV et de 0.221 à 0.302 eV du gap et du désordre respectivement. Les valeurs de gap optique sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs[8,9,10]

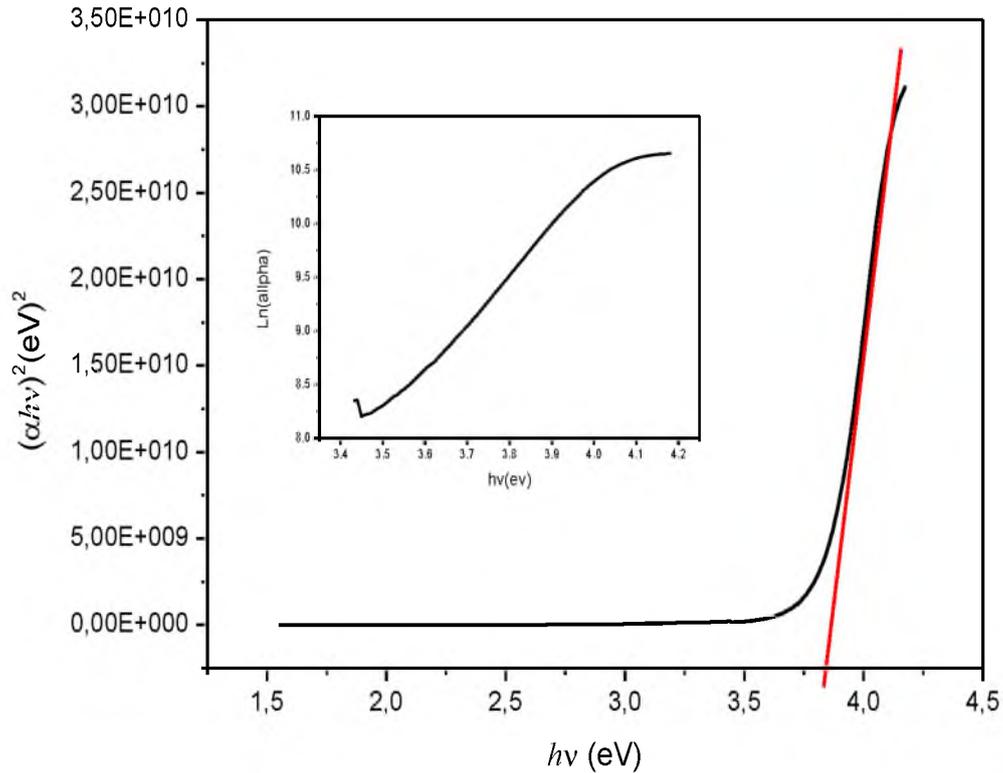


Figure III-9- La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation. L'insert pour déterminer l'énergie d'urbach d'une couche mince de SnO_2

La **Figure III-10-** présente la variation du gap optique E_g et le désordre E_{00} des couches mince de SnO_2 en fonction de la molarité. On remarque que le gap optique augmente avec l'augmentation de la molarité jusqu'à 0.1 mol/l, tandis que le désordre varie de manière inverse, en explique cette élargissement du gap par l'effet « Burstein-Moss »[\[11\]](#) : "les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie située juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence". Donc l'augmentation du gap est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

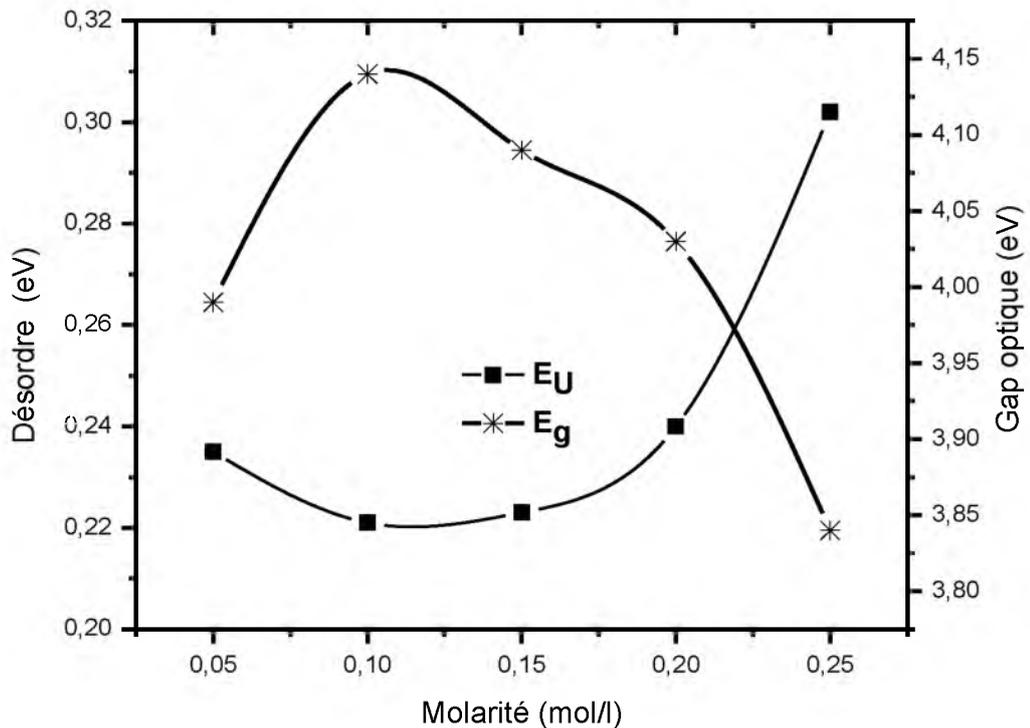


Figure III-10- La variation du gap optique E_g et du désordre E_{00} des couches mince de SnO_2 en fonction de la molarité.

Après 0.1 mol/l le gap optique diminue avec l'augmentation de la molarité de la solution, on explique cette diminution par la diminution de la taille des grains. On estime que la taille des grains nanométrique cause l'augmentation de joint de grains qui augmentent les défauts ceci engendre l'augmentation du désordre qui diminue le gap. La variation inverse entre le gap optique et le désordre est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, une augmentation de désordre, lorsque la concentration des atomes augmente, est accompagnée par une diminution du gap optique.

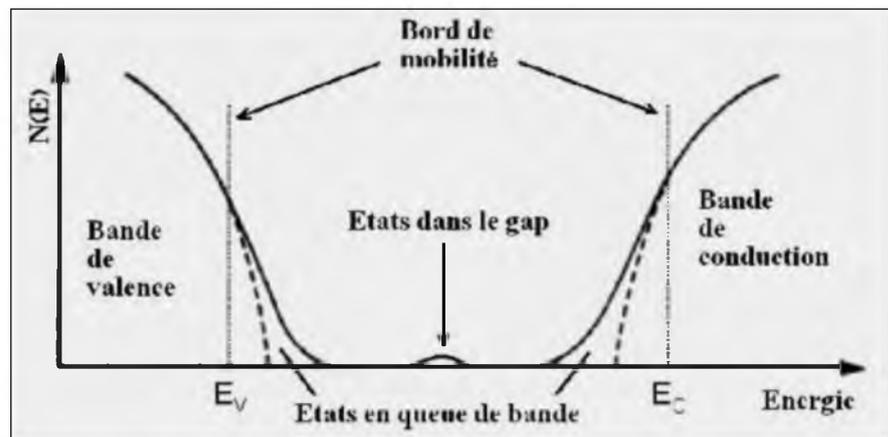


Figure III-11- Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

❖ Les Propriétés Electriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO₂ sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés, on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

Les propriétés électriques des couches minces de SnO₂ déposées à différentes molarités ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

La variation de la résistance surfacique et de la conductivité électrique en fonction de la molarité sont présentées dans le Tableau III.3. Les valeurs mesurés sont: de 350 à 45.25 Ω et de 57.14 à 401.6 (Ω cm)⁻¹ de la résistance surfacique et de la conductivité électrique respectivement. Les valeurs de résistance surfacique sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [12,13]. On remarque dans le tableau une augmentation de la conductivité électrique des films SnO₂ avec l'augmentation de la molarité, ce qui est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres, car l'augmentation du nombre de particules provoque la formation de défauts intrinsèques d'où l'augmentation de la conductivité.

Tableau III-3-Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO₂

Echantillon	Molarité (mol/l)	R _s (Ω)	σ (Ω.cm) ⁻¹	Transmittance (%)				E _g (eV)	E _a (eV)	φ (Ω ⁻¹)
				450	550	650	750			
M1	0.05	/	/	86,74	97,24	99	99,3	3.99	0.235	/
M2	0.1	350	57.14	80,42	87,28	92,33	97,38	4.14	0.221	1.286*10 ⁻³
M3	0.15	338.18	53.66	75,57	86,05	90,53	93,29	4.09	0.223	1.093*10 ⁻³
M4	0.20	136	137.969	78,85	81,56	91,2	92,4	4.03	0.240	2.927*10 ⁻³
M5	0.25	45.25	401.6	58,32	62,49	63,43	65,49	3.84	0.302	2.330*10 ⁻⁴

La **Figure III-12**, montre que la résistance surfacique, la taille de grain et la transmittance diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution. La concentration de la solution augmente conduit à l'augmentation du nombre de particules, ce qui conduit à une augmentation de l'épaisseur ce qui est traduit par la diminution de la résistance surfacique, la taille de grain et la transmittance.

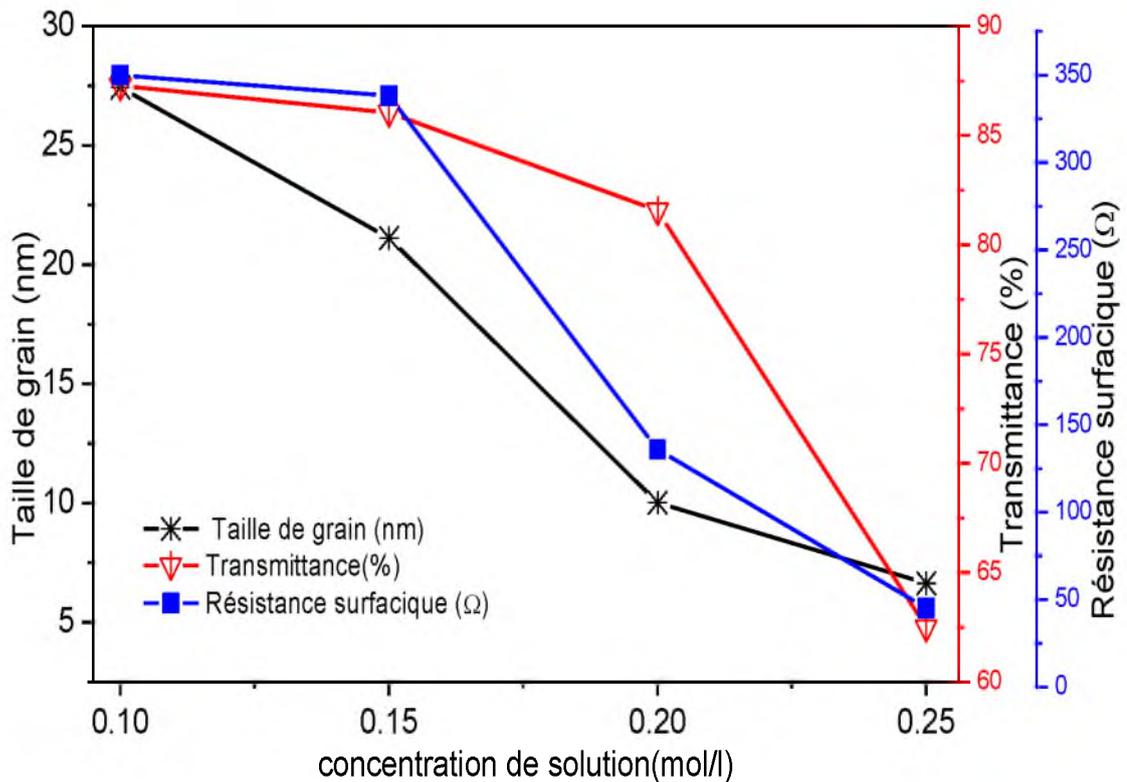


Figure III-12-La variation de la résistance surfacique, la taille de grain et la transmittance des couches minces de SnO₂ en fonction de la molarité.

❖ Figure de mérite

Le figure de mérite est une évaluation quantitative de la qualité d'un TCO, ce paramètre peut être un guide de choix de la molarité de dépôt optimale, on le calcule par la relation de Haacke:

$$\phi = T^{10}/R_s$$

Où **T**: la transmittance de la couche et **R_s** : est la résistance surfacique.

Les valeurs de Figure de mérite calculées des nos films minces avec différentes molarité sont présentés dans le Tableau III.3. On remarque que le film déposé à 0,2 mol/l donnant un figure de mérite supérieur à (2.927*10⁻³Ω⁻¹).

III-2-2-Influence de temps de dépôt sur les Propriétés des couches minces de SnO₂

Pour cette étude, l'influence de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisés une série d'échantillons avec différentes temps de déposition: 1 - 5 minutes.

❖ Mesure d'épaisseur

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de SnO₂ en fonction de temps de dépôt sont présentées dans le **Tableau III.4**, elles passent de 550 à 1130 nm. On remarque d'après la **Figure III-13**, une augmentation d'épaisseur de films mince de SnO₂ avec l'augmentation de temps de dépôt, ce qui est interprété par l'augmentation de la quantité de précurseur sprayé. L'évolution de l'épaisseur se comporte de manière presque linéaire avec le temps de déposition. La vitesse de croissance des films est estimé à partir de cette courbe et elle est de $V_d = 145 \text{ nm/min}$.

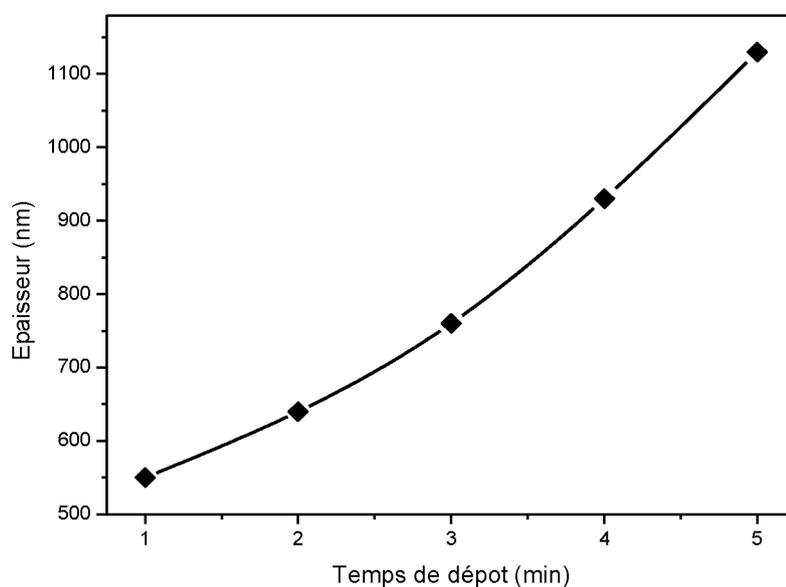


Figure III-13-Variation de l'épaisseur des couches minces de SnO₂ en fonction de temps de dépôt.

❖ Les propriétés structurales

La caractérisation structurale des films minces de SnO₂ a été faite à l'aide d'un diffractomètre (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE), et par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM (American Society for Testing and Materials(1991), N°: 41-1445) qui appartient au groupe d'espace P42 / mnm (numéro 136) d'oxyde d'étain. La **Figure III-14**, représente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO₂ en fonction des temps de dépôt.

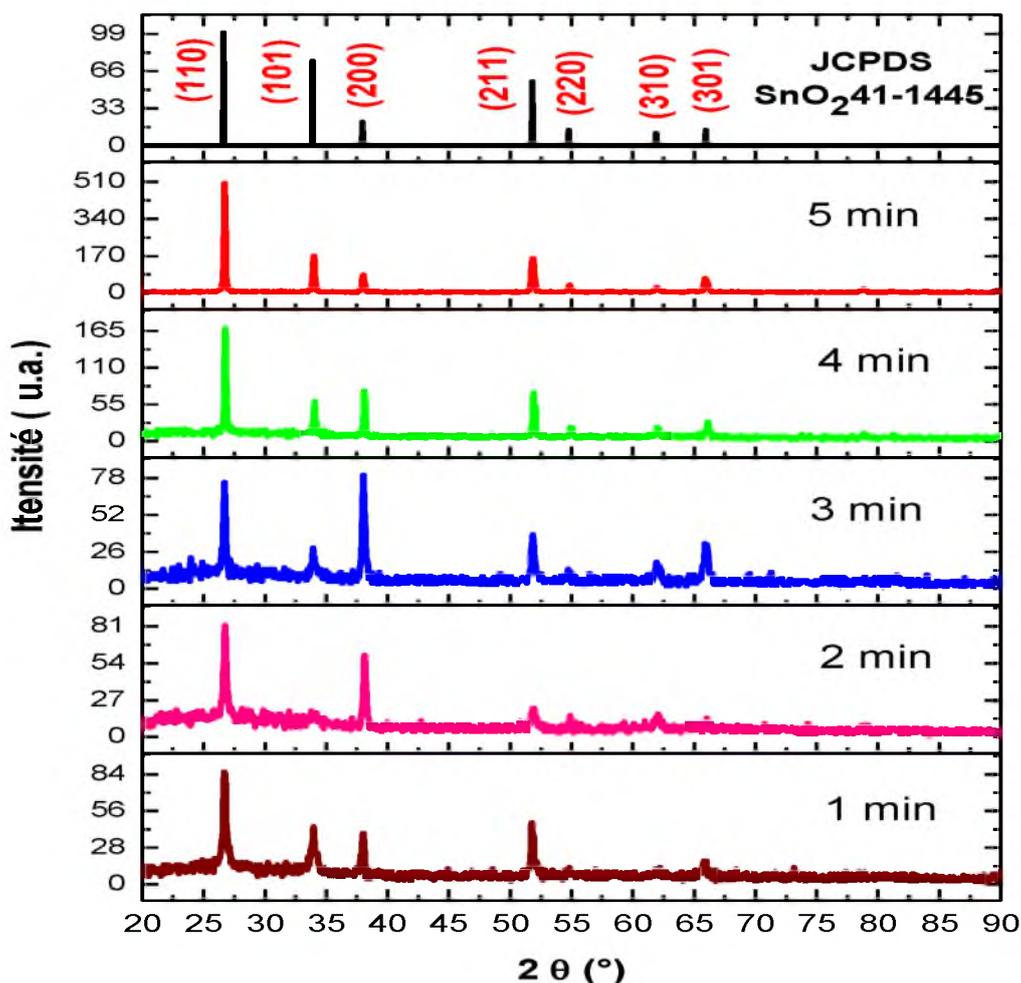


Figure III-14- Spectres de diffraction des rayons X du SnO₂ pour différentes temps de dépôt.

On peut déduire que nos films sont polycristallins avec une structure tétragonale type rutile. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance (110), (101), (200), (211), (220), (310) et (301) avec différentes intensités, le nombre de pic augmente avec l'augmentation d'épaisseur des films. Le pic le plus intense est celui relatif à l'orientation (110), qui est situé autour de l'angle 26°, il correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée[14].

L'intensité du film mince peut être estimée à partir de l'équation:

$$I_{film} = \sum I_{(hkl)}$$

La valeur de l'intensité de film de nos échantillons est présentée dans le **Tableau III.4**. L'intensité de film augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est interprété par l'augmentation de la quantité de matériau de spray avec le temps de déposition.

Pour mieux comprendre les orientations sous les quelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures $TC(hkl)$. Tous les valeurs de coefficient de texturisation $TC(hkl)$ des couches minces en fonction d'augmentation de temps de dépôt sont présentées dans la **Figure III-15**, les coefficients de texturisation $TC(hkl)$ ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule bien connue [2]. On voit que les valeurs de $TC(hkl)$ sont différent à l'unité ce qui confirme la nature de polycristallinité des couches minces SnO_2 .

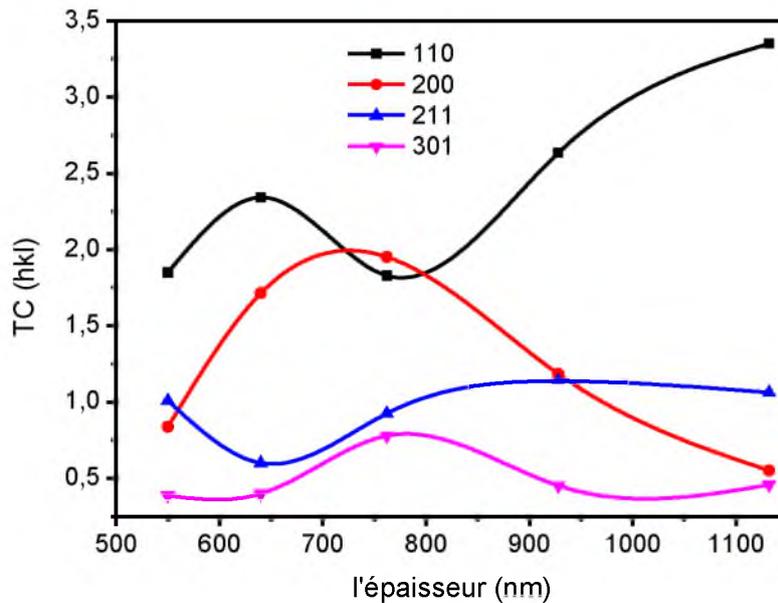


Figure III-15- Variation de $TC(hkl)$ en fonction de l'épaisseur (temps de dépôt) des couches minces de SnO_2 .

Dans cette étude, les valeurs TC de (110) pour tous les échantillons sont plus grandes que l'unité. Dans tous les films, les valeurs TC pour (110) sont relativement plus élevées que ceux des autres orientations. Les valeurs TC de (110) augmentent de façon continue avec l'augmentation de l'épaisseur, ce phénomène peut être attribué à la diminution de la densité des lacunes d'oxygène dans le film, causé par quelques défauts liés à la croissance sur le plan (110).

Tableau III-4- Les paramètres de maille a et c , la distances inter réticulaires, l'épaisseur et l'intensité du film des films de SnO_2 .

Echantillons	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	I_{film} (a. u.)	<i>Paramètres de maille</i> (Å°)				d ($^\circ\text{Å}$)
				a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta c = c - c_0$	
t_1	1	550	236	4.720	0.017	3.1718	0.0132	3.3379
t_2	2	640	210	4.714	0.023	3.1678	0.0172	3.3335
t_3	3	760	287	4.7219	0.0151	3.1731	0.0119	3.3389
t_4	4	930	448	4.7214	0.0156	3.1727	0.0123	3.3386
t_5	5	1130	1074	4.7189	0.0181	3.1711	0.0139	3.3368

La variation des paramètres de maille des cristallites en fonction de temps de dépôt est présentée dans le **Tableau III.4**. La comparaison de nos résultats expérimentaux avec la fiche ASTM d'oxyde d'étain, montre qu'il-y-a une différence pour les distances inter réticulaires et les constantes de maille. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieurs aux paramètres standard selon JCPDS ($a_0 = b_0 = 4.7382 \text{ Å}^\circ$, $c_0 = 3.1871 \text{ Å}^\circ$).

La **Figure III-16**, présente la variation de la taille de grain, déformation et densité de dislocation en fonction de temps de dépôt. La variation de la taille des grains de nos films élaborés est de 32.93 jusqu'à 56.88 nm, Les valeurs de taille des grains sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs[15]. On remarque que les valeurs de la taille des grains augmentent avec l'augmentation de temps de dépôt, où il y a une augmentation de la taille de grain donc une amélioration de la qualité cristalline,

Les valeurs de déformation 'misfit'(ϵ) des films SnO_2 calculées pour le pic (110) sont présentées dans la **Figure III-16**, il est claire que la déformation diminue de manière continue à partir de 1.053×10^{-3} a 0.6098×10^{-3} avec l'augmentation de temps de dépôt. Sur la même figure on remarque aussi la même variation de la densité de dislocations (δ) en fonction de temps de dépôt.

Nous notons que la taille des grains a une variation inverse à celle de la densité de dislocation, ceci explique la contribution de la densité de dislocations à l'écraser de grain. Il est à noter que la déformation présente une variation inverse à celle de la taille des grains, ceci est dû à l'augmentation des joints de grains.

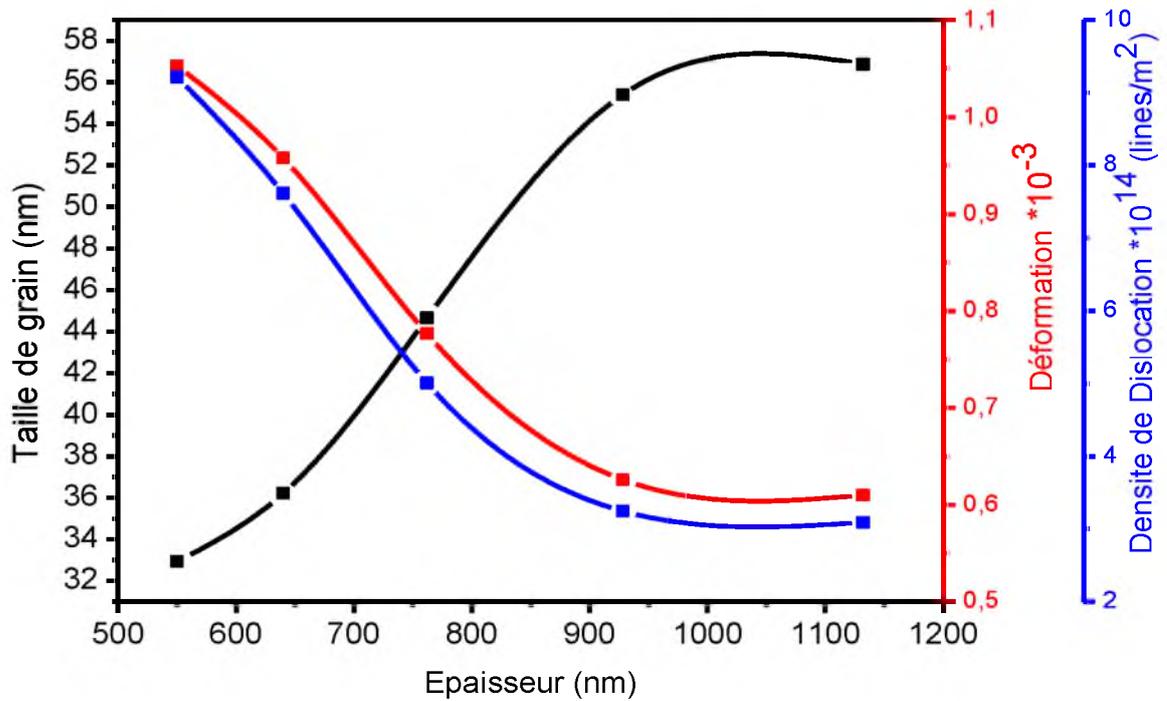


Figure III-16-La variation de la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations avec l'épaisseur (le temps de dépôt).

❖ La morphologie:

La figure 5 montre des topographies AFM des films SnO₂ préparés à différents temps de dépôt. On peut voir que les films présentent une morphologie uniforme avec petits grains et faible rugosité de surface. La cristallinité du film s'améliore et la taille des cristallites devient plus grande avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce résultat convient bien avec les données DRX montrées sur la **Figure - III -14-**

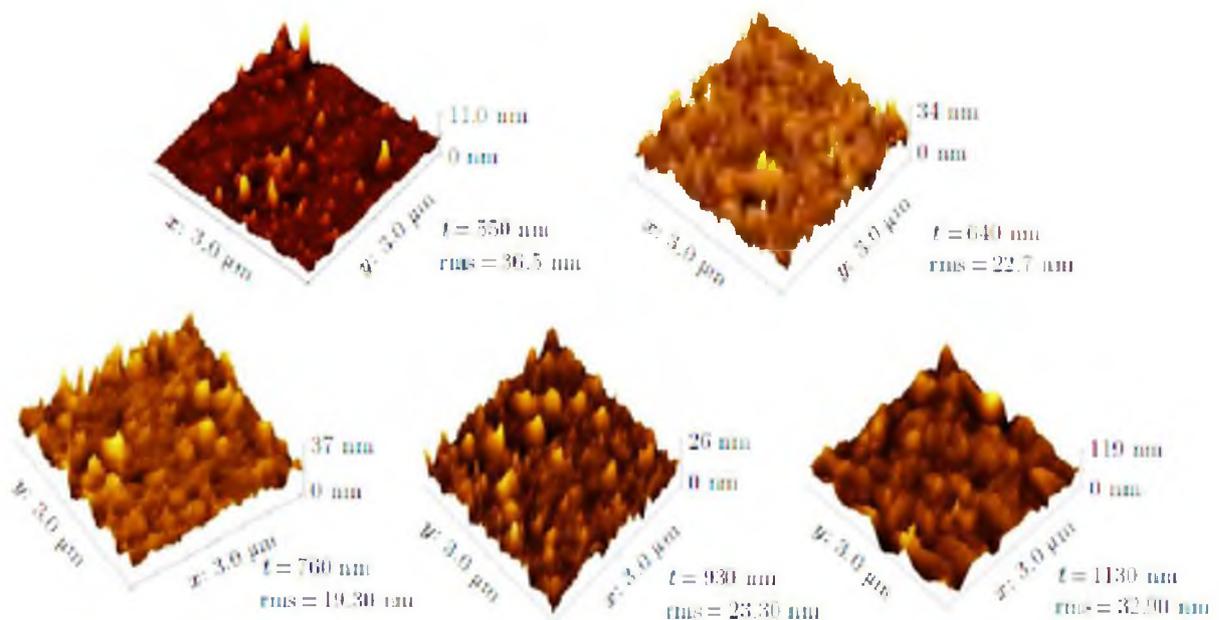


Figure - III -17-Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) des films SnO₂ préparés à différents temps de dépôt.

❖ Propriétés Optiques

La **Figure III-18**, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films élaborés avec les différents temps de dépôt. Les spectres présentent deux régions : la première dans le domaine du visible les couches ont une transparence moyenne supérieure à 65%. La transmittance moyenne du film augmente lorsque l'épaisseur augmente à partir de 550 nm à 730 nm, et diminue ensuite à des valeurs supérieures de l'épaisseur du film. La deuxième région de fortes absorptions correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de SnO₂. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (bande de valence-bande de conduction). Le bord d'absorption de l'échantillon 2 min de dépôt se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde, cependant, les bords d'absorption des échantillons de 4 min et 5 min de dépôts ont un décalage vers le bleu.

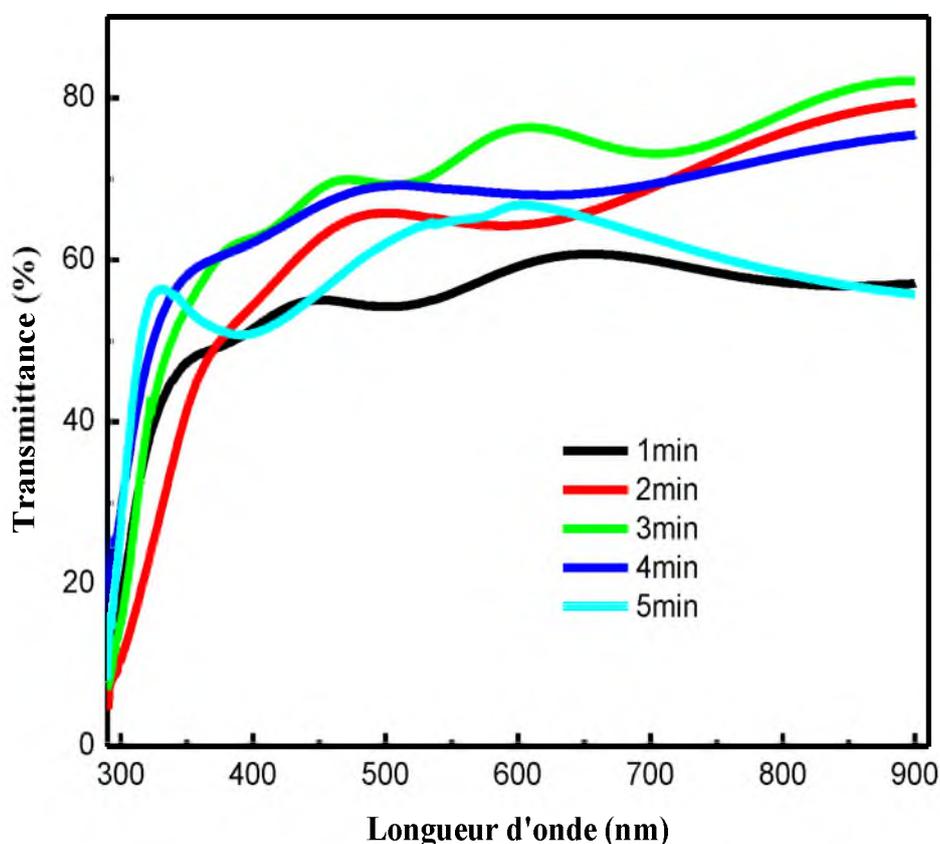


Figure III-18- Spectres de transmittance optique des couches déposées à différentes temps de dépôt.

À partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_{00} de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. La valeur E_g est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ contre $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(\alpha h\nu)^2 = 0$). Comme on le voit d'après le **Tableau III.5**, la largeur de la bande interdite diminue de 3,94 eV à 3,64 eV lorsque l'épaisseur augmente de 550-730

nm, puis s'élargie à des épaisseurs plus grandes du film, nos valeurs de E_g sont en bon accord avec les valeurs déclarées obtenu pour SnO₂ préparées par la technique spray pyrolyse [16,17,18].

Le désordre E_{00} peut être estimé à partir de l'inverse de la pente de la courbe linéaire de $\ln(\alpha)$ par rapport $(h\nu)$. Les valeurs du désordre de nos couches minces de SnO₂ sont regroupées dans le **Tableau III.5**.

Tableau III-5- Les propriétés optiques en fonction d'épaisseur des films de SnO₂

Echantillons	épaisseur (nm)	E_g (eV)	E_{00} (eV)	L'indice de réfraction	Transmittance (%)			Porosité (%)
					à λ (nm)			
					550	650	750	
t ₁	550	3.949	0.4082	2.105	55.859	60,714	58,432	6.52
t ₂	640	3.827	0.5359	2.132	64.795	65,751	72,436	8.17
t ₃	760	3.643	0.5410	2.175	72.006	74,904	74,519	10.75
t ₄	930	3.785	0.5128	2.140	68,307	68,983	71,066	8.68
t ₅	1130	3.949	0.3639	2.109	64,795	65,279	60,414	6.87

La **Figure III-19**, présente la variation du gap optique et le désordre des couches minces de SnO₂ en fonction de l'épaisseur du film, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. On remarque que la largeur de bande interdite diminue lorsque l'épaisseur augmente à partir de 550 nm à 730 nm, et s'élargie ensuite à des épaisseurs plus grande du film. La diminution de la largeur de bande interdite avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité, changement morphologique, les changements de la distance atomique et la taille des grains. Dans le processus de croissance des niveaux d'impuretés (lacunes d'oxygène et / ou interstitiels Sn, etc.) apparaissent près de la bande de conduction avec l'augmentation de l'épaisseur du film [19]. Il y a une possibilité d'apparitions de défauts structuraux dans le film en raison de leur conditions de préparation; cela pourrait donner lieu à des états autorisés près de la bande de conduction dans la bande interdite. Ces états permis peuvent fusionner avec la bande de conduction avec l'augmentation de l'épaisseur du film, ce qui entraîne la réduction de l'écart de la bande. Aussi l'effet de l'élargissement de l'écart de la bande peut se référer à la diminution de la largeur de queue de bande.

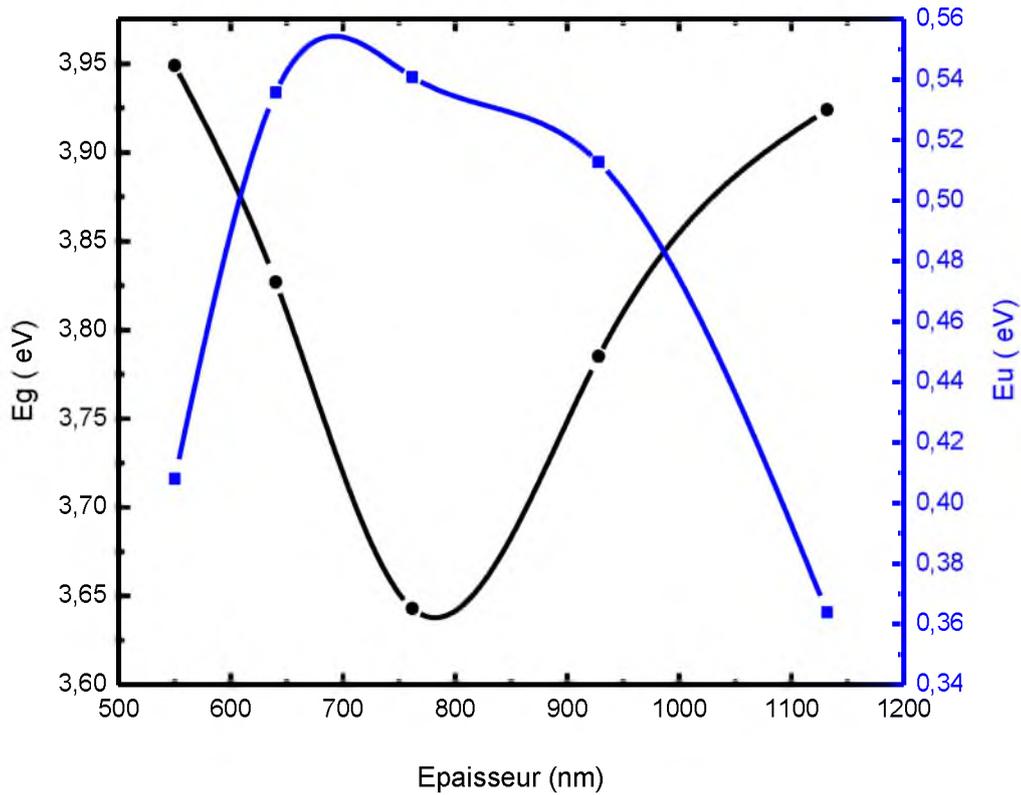


Figure III-19- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO₂ en fonction de l'épaisseur de films.

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [20,21] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2}, \quad (11)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13,6 eV et 3,4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) avec l'épaisseur de film est présentée dans le **Tableau III.5**. Les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.105 et 2.175, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction.

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [22]:

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) \times 100, \quad (12)$$

Où $N = 2$ [23], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de l'épaisseur sont présentées dans le **Tableau III.5**, elles sont en bon accord avec les valeurs déclarées pour SnO_2 préparé par l'évaporation sous vide [24].

À partir du **Tableau III.5**, on peut voir que la transmittance optique à différentes longueurs d'onde augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film, et elle atteint sa valeur maximale lorsque l'épaisseur du film est de 760 nm. Après cette épaisseur, la transmittance optique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film. L'augmentation de la transmission avec l'épaisseur est en contradiction avec la loi de Beer-Lambert [25], mais elle peut être expliquée par la variation de la porosité. Les valeurs de transmission et de porosité sont compatibles. La porosité augmente la proportion de lumière transmise est importante malgré l'augmentation de l'épaisseur.

❖ Propriétés Électriques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO_2 déposées à différents temps ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Les valeurs de la résistance surfacique et la résistivité des films sont indiquées dans le **Tableau III.6**. On remarque que la résistivité augmente en continu à partir 0,01125 ($\Omega \cdot \text{cm}$) jusqu'à 0,03405 ($\Omega \cdot \text{cm}$) avec l'augmentation de l'épaisseur des films. Les valeurs de la résistance surfacique de nos films évoluent entre 205,27 Ω et 325,25 Ω , elles sont compatibles avec les valeurs obtenues pour SnO_2 préparés par spray pyrolyse [26].

Tableau III-6- Les paramètres des propriétés électriques en fonction d'épaisseur des films de SnO_2

Echantillons	épaisseur (nm)	$R_s(\Omega)$	Figure de mérite (Ω^{-1})	Resistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
t_1	550	205.27	$1.44 \cdot 10^{-5}$	0.01125
t_2	640	320.87	$4.06 \cdot 10^{-5}$	0.01764
t_3	760	325.25	$1.15 \cdot 10^{-4}$	0.02478
t_4	930	318.61	$7.37 \cdot 10^{-5}$	0.02956
t_5	1130	300.83	$4.33 \cdot 10^{-5}$	0.03405

La **Figure III-20**, présente la variation de la résistivité des couches mince de SnO₂ en fonction de l'épaisseur des films. On remarque que la résistivité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films. La variation de la résistivité est attribuée à la variation de la concentration des porteurs et / ou la mobilité. Ces paramètres sont directement liés à la structure du film. Les grains de nos couches SnO₂ sont relativement répartis sur la surface et leurs croissance se fait le long du plan dense de la structure rutile, ce qui provoque un minimum densité de porteurs et / ou l'augmentation des pièges à électrons avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les valeurs de résistivité sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [27,28].

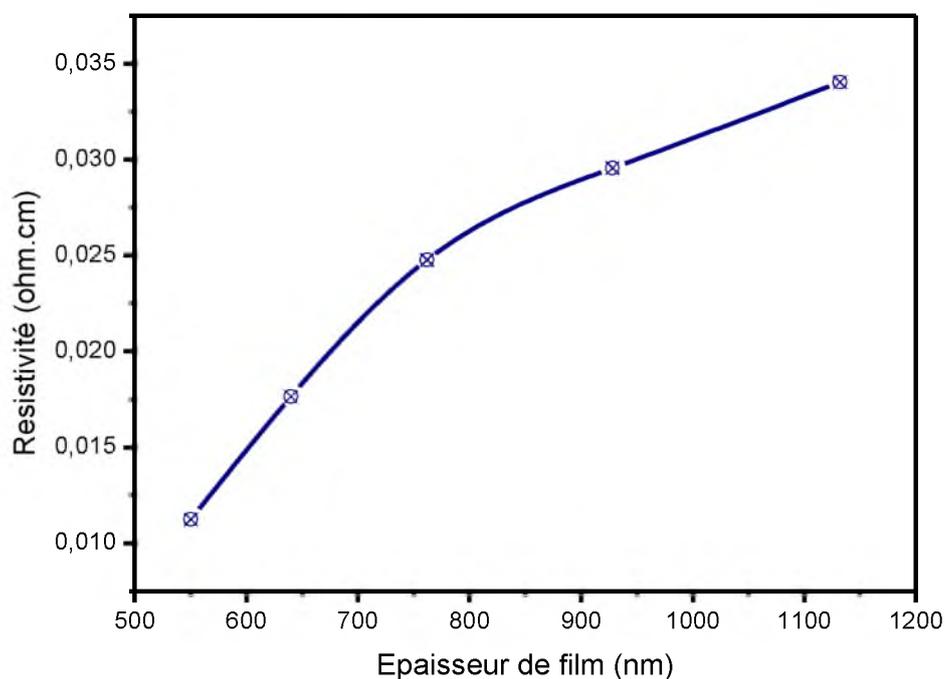


Figure III-20- La variation de la résistivité des couches mince de SnO₂ en fonction de l'épaisseur du film

Figure de mérite

Le figure de mérite calculé à partir de la relation de **Haake**, est un guide de choix de l'épaisseur optimale. Les valeurs de figure de mérite calculées de nos films minces en fonction de l'épaisseur sont présentées dans le **Tableau III.6**. On remarque que le film déposé à 3 min (760 nm d'épaisseur) donne la meilleure valeur du figure de mérite ($1.15 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$).

III-2-3-Influence de Température du substrat sur les Propriétés des couches minces de SnO₂

Pour cette étude, l'influence de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différentes température de substrat de 400 à 550 °C, avec un pas de 50°C.

❖ Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur de film (d) a été mesurée par la méthode gravimétrie, la variation de l'épaisseur de couches minces de SnO₂ en fonction de la température du substrat, qui passe de 1002 à 492 nm, est présentée dans le **Tableau III.7**. Il est clair que l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante:

$$V_d = d / t$$

Où **d**: l'épaisseur du film; **t**: le temps de dépôt

Les valeurs de la vitesse de croissance calculées sont présentées dans la **Figure III-21**, la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

Cette diminution de l'épaisseur et la vitesse est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de l'épaisseur et de la vitesse de déposition.

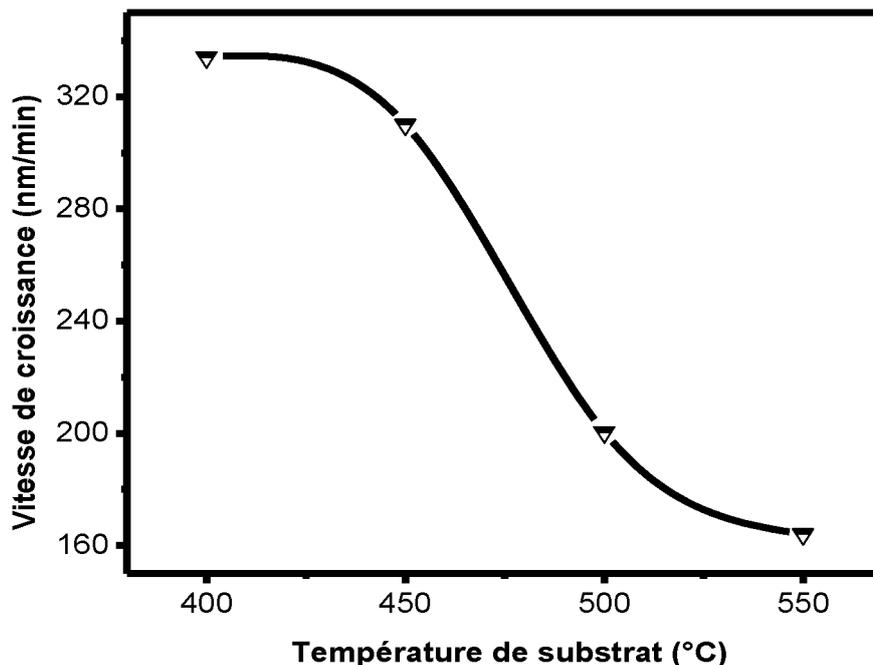


Figure III-21 : La variation de la vitesse de croissance des couches mince de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

❖ Les propriétés Structurales

Afin d'étudier la qualité des films avec divers température du substrat, une analyse par diffraction de rayon X (DRX) a été faite à l'aide d'un diffractomètre (BRUKER - AXS type D8 ADVENCE). La radiation X utilisée est la raie Cu $K\alpha$ de longueur d'onde ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). L'appareil à rayons X fonctionne à 40kV tandis que l'intervalle de balayage (2θ) était entre 20° et 80° .

Par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM, (American Society for Testing and Materials) (1991), N°: 41-1445) qui appartient au groupe d'espace P42 / mm (numéro 136) d'oxyde d'étain, on conclue que l'adaptation des valeurs observées et standard de "2 thêta" confirme que les films déposés sont de l' SnO_2 avec une structure tétragonale cassitérite.

La **Figure III-22**, présente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO_2 en fonction de la température du substrat.

On observe, que le film déposé à 400°C présente six pics à savoir (110), (101), (200) (211), (220) et (221), tandis que les films déposés à des températures plus élevées ont montré un nombre moins de pics. Le pic le plus intense pour tous les échantillons est cèle relatif à l'orientation (110), qui est situé autour de l'angle 26° , il correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée. On remarque aussi une diminution de l'intensité du pic (110) avec l'augmentation de la température du substrat. L'angle de diffraction de Bragg du pic augmente lorsque la température du substrat passe de 400°C à 450°C , et puis diminue à des valeurs plus élevées de la température de substrat. La diminution de l'angle de diffraction de Bragg du pic des films est en raison de l'augmentation des distances inter réticulaires du plan.

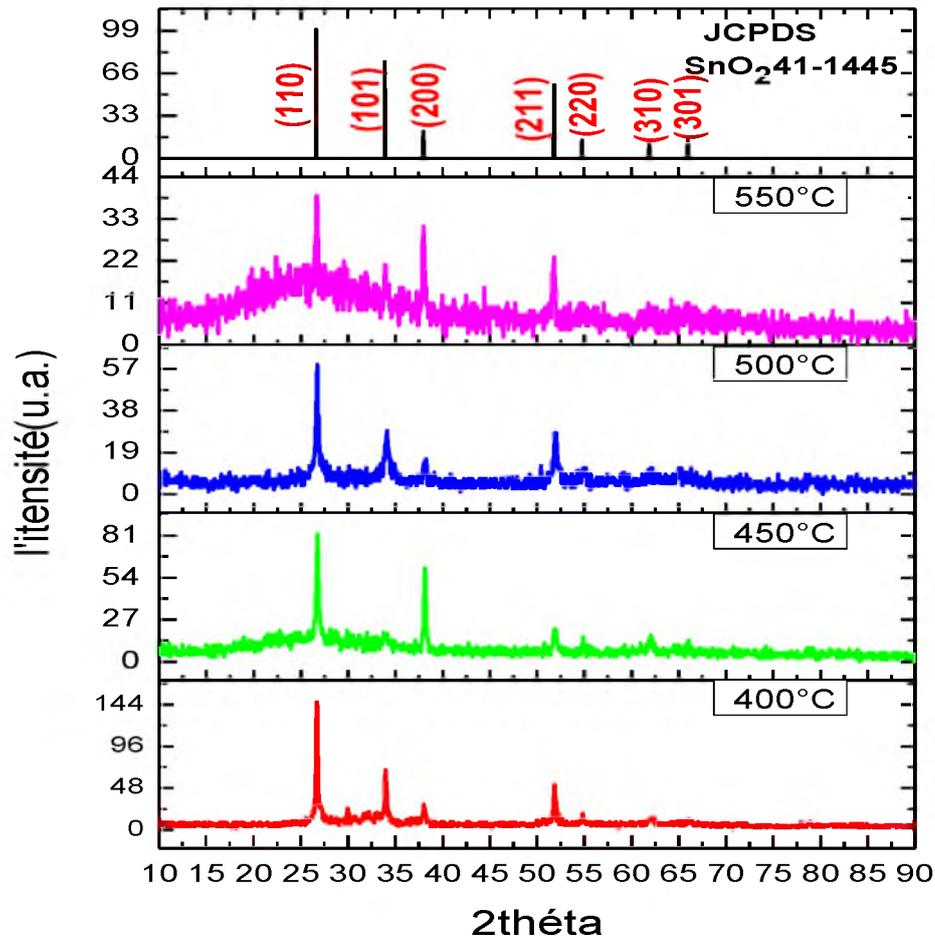


Figure III-22-Spectres de diffraction des rayons X du SnO₂ pour différentes température de substrat.

Les variations des paramètres de maille et les distances inter réticulaires des pics en fonction de la température du substrat sont présentés dans le **Tableau III.7**. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec la fiche ASTM d'oxyde d'étain et on a constaté qu'il-y-a une différence. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieures aux paramètres standard selon JCPDS n^o: 41-1445 ($a_0 = b_0 = 4,7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,1871 \text{ \AA}$).

Tableau III-7- Les paramètres de maille a et c, distance inter réticulaire, 2 théta et l'épaisseur des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

Echantillon	Température de substrat (°C)	2θ (°)	Epaisseur (nm)	d _(hkl) (Å°)	Paramètres de maille (Å°)	
					a	c
T ₁	400	26.692	1002	3.339	4.723	3.173
T ₂	450	26.742	937	3.333	4.714	3.167
T ₃	500	26.713	601	3.337	4.719	3.171
T ₄	550	26.663	492	3.343	4.727	3.177

La variation de la taille des grains (D), la densité de dislocations (δ) et la déformation (ϵ) en fonction de la température de substrat sont indiquées dans le **Tableau III.8**. Pour le pic le plus intense (110), la valeur calculée de la taille des grains diminue en continu de 45,687 à 29,019 nm avec l'augmentation de la température de substrat, Ceci est probablement dû à la baisse de la vitesse de croissance, Les valeurs de taille des grains sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs[29]. La déformation est l'un des facteurs les plus importants qui affectent négativement les propriétés structurales qui résulte du décalage géométrique aux frontières inters phase entre substrat et film [7]. Ces déformations peuvent provoquer des contraintes dans les films, la valeur de déformation calculée augmente de manière continue à partir de 1.462×10^{-3} à 2.304×10^{-3} avec l'augmentation de la température de substrat. La densité de dislocation est définie comme étant la longueur des lignes de dislocation par unité de volume (lignes/m²), la plus grande valeur de la densité de dislocations, 11.8746×10^{14} lignes/m², est obtenue pour une température de substrat de 550 ° C, et la plus petite valeur 4.7908×10^{14} lignes/m², pour 400 °C. La densité de dislocations augmente avec l'augmentation de la température de substrat. Nous notons l'inverse relation entre la taille des cristaux et la densité de la dislocation, ceci explique la contribution de la densité de dislocations à l'écraser de grain. Il est à noter que la déformation présente une variation inverse à celle de la taille des grains, ceci est dû à l'augmentation des joints de grains.

Tableau III-8- La taille des grains, la deformation et la densité de dislocation des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

Echantillon	Temperature de substrate °C	Taille de grain D (nm)	Déformation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de Dislocation ($\times 10^{14}$ lines/m ²)
T ₁	400	45.687	1.462	4.7908
T ₂	450	36.21	1.845	7.6268
T ₃	500	32.176	2.074	9.6587
T ₄	550	29.019	2.304	11.8746

Pour mieux comprendre les orientations sous les quelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures TC(hkl). Tous les valeurs de coefficient de texturisation TC(hkl) des couches minces en fonction de la température du substrat sont présentées dans le **Tableau III.9**, il est claire qu'ils sont différents de l'unité ce qui confirme la nature polycristalline de nos couches.

Dans cette étude, les valeurs TC du pic (110) pour tous les échantillons sont plus grandes que l'unité, et elles diminuent d'une façon continue avec l'augmentation de la température du substrat (voir la Figure III-23). Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la densité des lacunes d'oxygène dans le film mince, provoquée par quelques défauts liés à la croissance sur le plan (110).

Tableau III-9- les coefficients de texturisation TC(hkl) des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

hkl	SnO ₂ (400°C)	SnO ₂ (450°C)	SnO ₂ (500°C)	SnO ₂ (550°C)
110	2.672	2.091	1.787	1.258
101	1.254	/	0.878	/
200	0.527	1.530	0.484	1
211	0.945	0.535	0.848	0.741
220	0.345	0.408	/	/
221	0.254	0.433	/	/

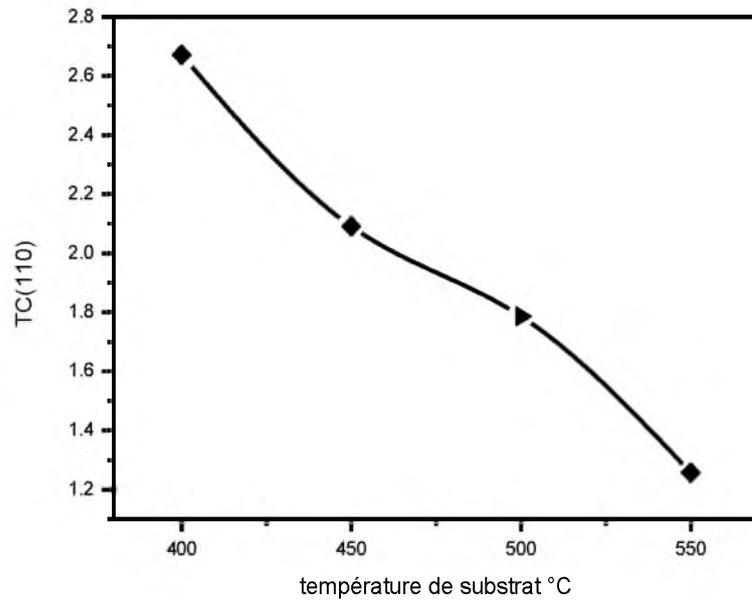


Figure III-23- La variation de coefficient de texturisation TC(110) des films de SnO₂ en fonction de la température du substrat.

❖ **La morphologie:**

La figure 5 montre des topographies AFM de films SnO₂ préparés avec différente température du substrat. On peut voir que les films présentent une morphologie uniforme avec petit grain et faible rugosité de surface. La cristallinité du film s'améliore et la taille des cristallites devient plus grande avec la diminution de la température de substrat. Ce résultat convient bien avec des données DRX montrées sur la **Figure - III -22-**

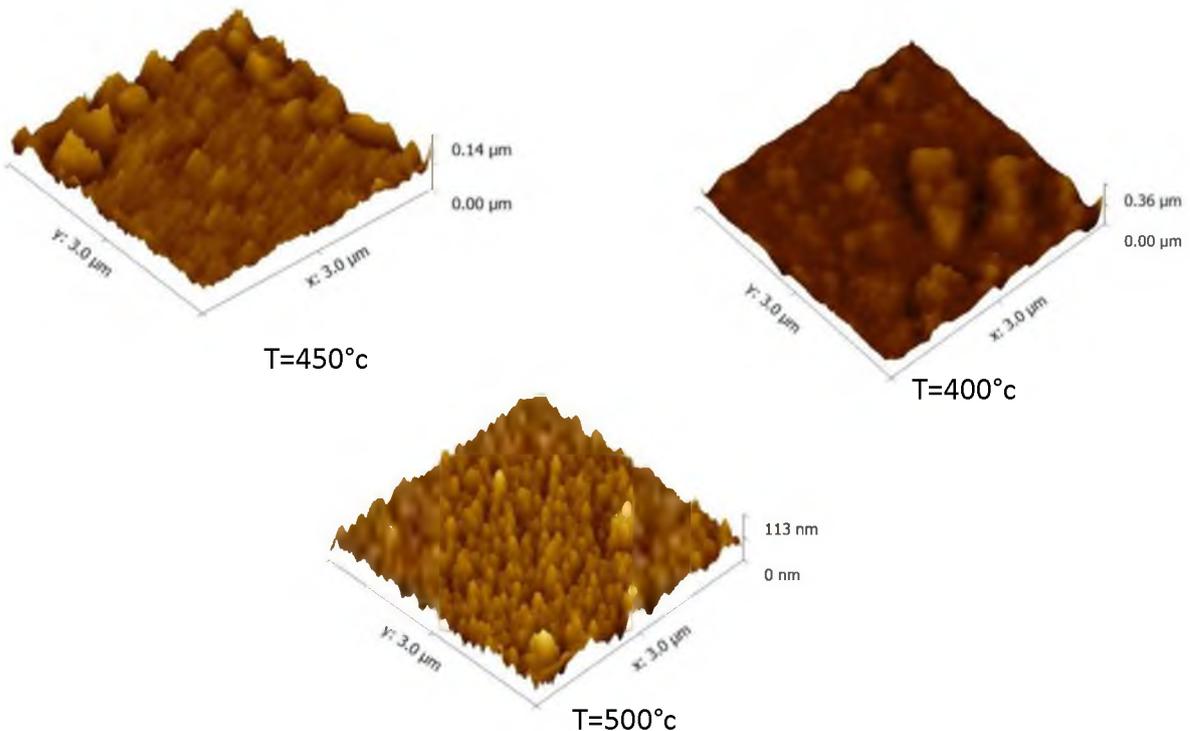


Figure - III -24-Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) du film SnO₂ en fonction de température de substrat.

❖ Les Propriétés Optiques

La **Figure III-25**, présente les spectres de transmission optique de nos couches minces de SnO₂ dans la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 à 900 nm, en fonction de la température du substrat. La température du substrat joue un rôle important dans la formation du film. A une température inférieure à la valeur optimale, un échantillon huileux apparaît en raison du précurseur non converti et pour des températures plus élevées un brouillard blanc se trouve en raison de la quantité excessive de l'étain [30]. A la température de substrat optimale le jet atteint la surface du substrat dans l'oxydation de l'état semi-vapeur et complète aura lieu pour donner un film de SnO₂ clair. D'une manière générale, dans la région visible du spectre, le facteur de transmission est très élevé. Cela est dû au fait que la réflexion est faible et il n'y a pas d'absorption (ou moins) en raison du transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en raison des effets d'interférence optique, il est possible de maximiser la transmission du film mince à une région particulière de longueurs d'onde [31]. **Figure III-25**, montre la bonne qualité optique des films. La dépendance spectrale représentée sur la figure révèle deux zones d'intérêt principales: l'absorption fondamentale et la région d'oscillation d'interférence, le point de données près du bord d'absorption peuvent être utilisés pour déterminer la bande interdite du film semi-conducteur. Les régions d'oscillation d'interférence peuvent être utilisées pour déterminer l'épaisseur du film [32]. Les films avaient des franges d'interférence dans la gamme 400-800 nm, c'est un bon indicateur sur l'homogénéité d'épaisseur des films [33]. Les franges d'interférence sont dues à l'interférence de la lumière, réfléchié entre film - air et des interfaces film substrat [34]. Ces films ont une transmittance moyenne supérieure à 75% dans la région visible (400-800nm). La moyenne de transmittance des film augmente lorsque la température du substrat augmente à partir de 400 °C à 500 °C, cette augmentation est en raison de la diminution de l'épaisseur des films, puis elle diminue à des valeurs supérieures de la température du substrat, la diminution du moyenne de transmittance pour les films peut être due à l'augmentation de la dispersion de photons en raison de défauts cristallins qui, d'autre part, créent la déformation du réseau. En outre, le bord d'absorption déplace vers les basses longueurs d'onde avec l'augmentation de la température de substrat de 400 à 500 °C, cependant, le bord d'absorption de l'échantillon déposé à 550 °C se déplace vers les hautes longueurs d'onde.

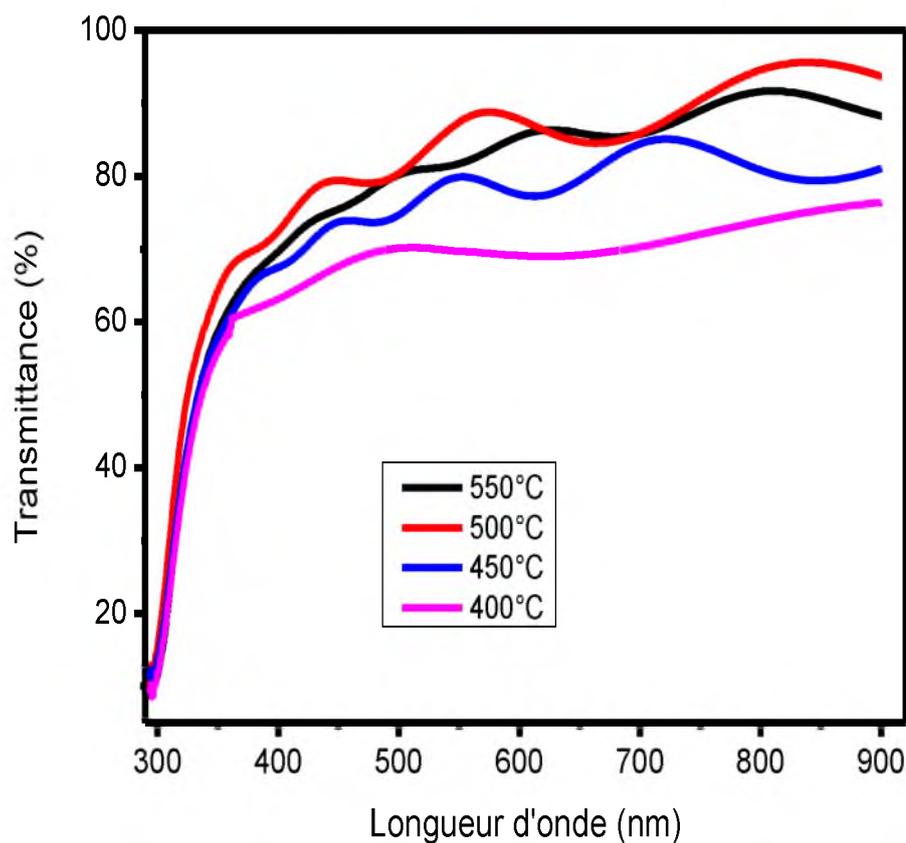


Figure III-25- Spectres de transmittance optique des couches minces de SnO₂ en fonction de la température du substrat

À partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_{00} de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent.

La valeur E_g est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ contre $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire à l'absorption zéro ($(\alpha h\nu)^2 = 0$). Comme on le voit d'après la **Figure III-26**, la largeur de la bande interdite augmente de manière continue à partir de 3,33 à 3,96 eV avec l'augmentation de la température du substrat. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres car avec l'augmentation de la température du substrat il y a plus d'atomes d'étain en position interstitiel c'est ce qui génère plus d'électrons libres d'où l'augmentation de E_g . Les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent des bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction c'est l'effet de «Burstein- Moss». Nos valeurs sont comparables avec ceux trouvés par autre [35].

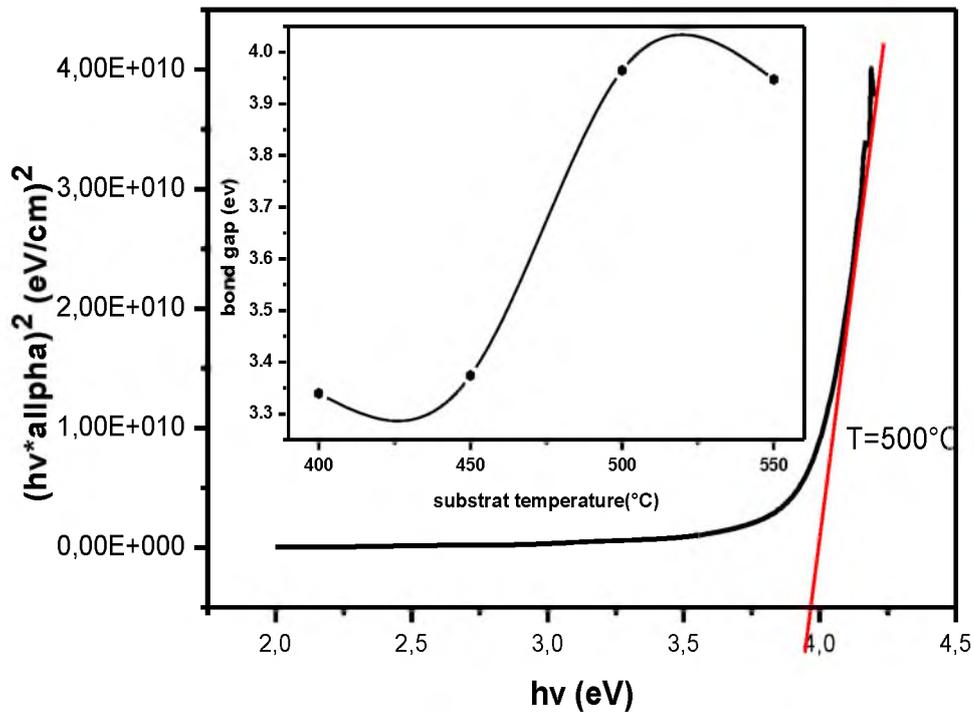


Figure III-26- La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour détermination du gap d'énergie par l'extrapolation d'une couche mince de SnO_2 (l'insert : la variation de gap optique en fonction de la température du substrat).

La variation de l'indice de réfraction (n) avec l'augmentation de la température du substrat est présentée dans le **Tableau III.10**. Les valeurs d'indice de réfraction se situent entre 2,262 et 2,103. Elles sont compatibles avec les valeurs déclarées de l'indice de réfraction obtenue pour SnO_2 préparés par la technique SILAR [36].

Tableau III-10- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO_2 en fonction de la température du substrat

Echantillon	Température de substrat (°C)	Indice de réfraction	Transmittance moyenne (%)	R_{sR} (Ω)	Conductivité ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹
T ₁	400	2.262	72.4355	414.948	24.102
T ₂	450	2.2387	80.9925	419.534	25.438
T ₃	500	2.102	90.527	429.595	38.714
T ₄	550	2.103	87.807	409.127	49.679

❖ Les Propriétés électriques

Les valeurs de la résistance surfacique des films sont regroupées dans le **Tableau III.10**. La résistance surfacique de nos films évolue entre 409.12 Ω et 429.59 Ω , ces valeurs sont

comparables à ceux déclarés de la résistance surfacique obtenus pour l' SnO_2 préparés par la technique de pyrolyse spray [37].

Les valeurs de la conductivité de nos films minces sont présentées dans le **Tableau III.10**. On remarque que la conductivité augmente de 24,102 à 49,67 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ avec l'augmentation de la température du substrat; cette variation est en bon accord avec la variation du gap optique, ce qui est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres.

❖ Figure de mérite

L'oxyde d'étain est largement utilisé dans des applications nécessitant des films conducteurs transparents, la transmission optique et la conductivité électrique doit être aussi élevée que possible. Ceci est particulièrement important pour les applications des cellules solaires. Pour déterminer l'efficacité de SnO_2 dans l'utilisation en tant que contact avant, on a calculée le figure de mérite.

La **Figure III-27**, présente la variation du figure de mérite en fonction de la température du substrat. Il est clair que le figure de mérite augmente avec l'augmentation de la température du substrat. On a constaté aussi que le film déposé à 500°C a la valeur la plus élevée obtenue dans la présente étude $\phi = 14.8 \cdot 10^{-4} (\Omega^{-1})$ ($T = 95.574\%$ à 850 nm). Ceci révèle à la formation d'un film de bonne qualité en termes de conductivité et de transmission.

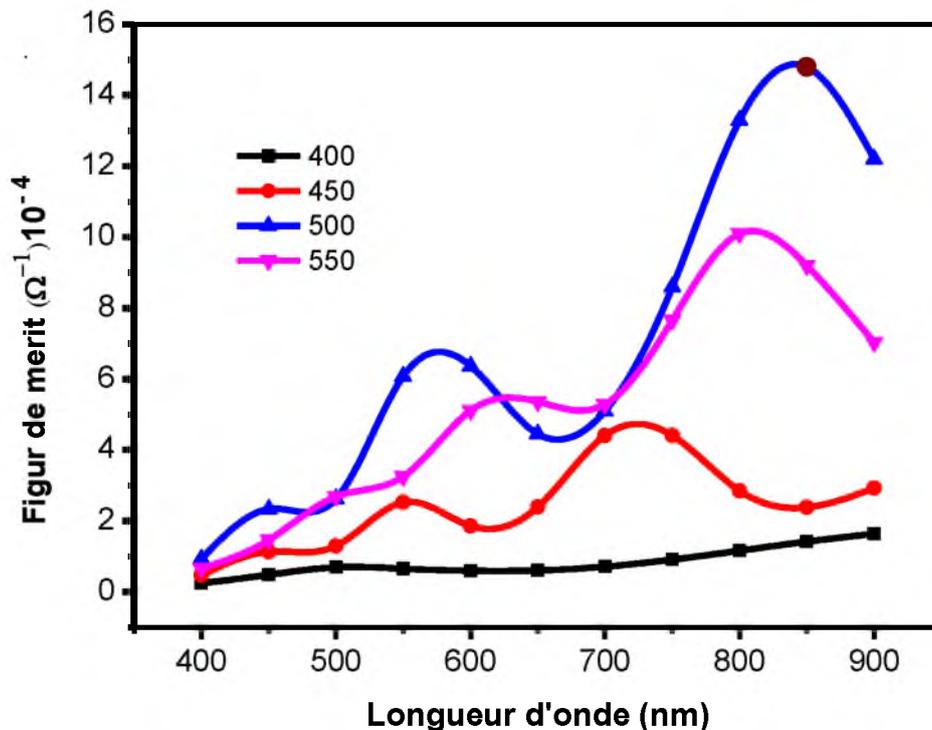


Figure III-27- La variation de figure de mérite dans la région visible pour différentes températures de substrat.

III-2-4- Influence de la nature de la solution de base sur les propriétés des couches minces de SnO₂

Pour cette étude, l'influence de la nature de la solution de base sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différents précurseurs, le chlorure d'étain di-hydraté (**SnCl₂.2H₂O**), le chlorure d'étain penta-hydraté (**SnCl₄.5H₂O**) et le sulfate d'étain **SnSO₄**.

❖ Mesure d'épaisseur

La variation de l'épaisseur des couches minces de SnO₂ pour différents précurseurs est présentée dans le **Tableau III.11**. Les valeurs d'épaisseur se situent entre 1200 et 601 nm. Cela est certainement dû à la contribution de plusieurs facteurs physico-chimiques entrant dans le mécanisme de croissance du film, comme le type de la solution (viscosité, densité, tension superficielle, réactivité, ...).

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peut être estimée en utilisant l'équation suivante:

$$V_d = d / t$$

d: épaisseur du film; **t**: temps de dépôt

Les valeurs de la vitesse de croissance calculées sont présentées dans le **Tableau III.11**, elles se situent entre 6.666 et 3.3388 **nm/sec** pour les différentes natures de la solution de base.

Tableau III-11- L'épaisseur et la vitesse de croissance des films de SnO₂ pour différents précurseurs.

Echantillon	Nature de la solution de base	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/sec)
S1	(SnCl ₂ .2H ₂ O)	601	3.3388
S2	(SnCl ₄ .5H ₂ O)	885	4.9166
S3	SnSO ₄	1200	6.666

❖ Les propriétés structurales

La caractérisation structurale des films minces de SnO₂ a été faite à l'aide d'un diffractomètre, et par comparaison de nos spectres de rayon X avec les fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), (1991, N°: 41-1445) qui appartient au groupe d'espace P42 / mm (numéro 136) d'oxyde d'étain.

La **Figure III-28**, représente les diffractogrammes des rayons X des films de SnO₂

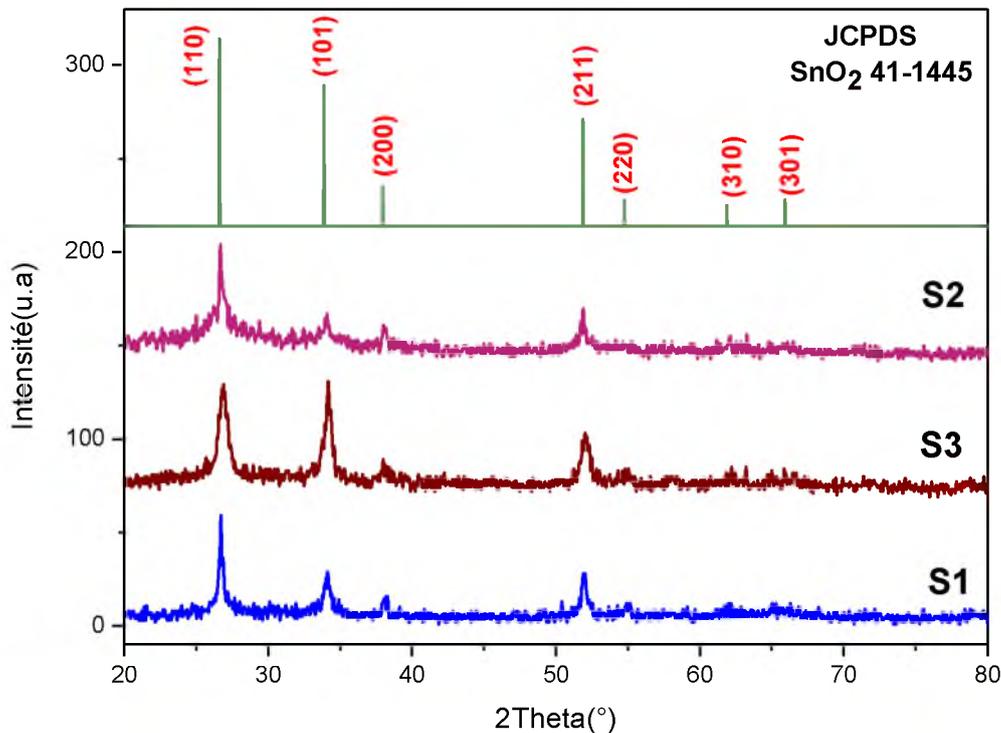


Figure III-28- Spectres de diffraction des rayons X des films mince de SnO₂ pour différentes nature de la solution de base

On peut déduire que nos films sont polycristallins avec une structure tétragonale type rutile. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance (110), (101), (200) et (211) avec différentes intensités. Le pic le plus intense est cèle relatif à l'orientation (110), qui est situé autour de l'angle 26°, il correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée.

Tableau III-12- Les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaires, la taille des grains, la déformation et la densité de dislocations des films de SnO₂ pour différentes nature de la solution de base

Echantillon	Nature de la solution de base	d (Å)	Les paramètres de maille (Å)		La taille de grain (nm)	Déformation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de Dislocations ($\times 10^{14}$ lines/m ²)
			a	c			
S1	(SnCl ₂ .2H ₂ O)	3.337	4.719	3.171	32.176	1.078	9.6587
S2	(SnCl ₄ .5H ₂ O)	3.335	4.716	3.169	21.639	1.6743	21.37
S3	SnSO ₄	3.318	4.692	3.153	12.621	2.8707	62.77

La variation des paramètres de maille des cristallites et les distances inter réticulaires des pics des films minces sont présentés dans le **Tableau III.12**. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec la fiches ASTM d'oxyde d'étain et on a constaté qu'il-y-a une différence dans les distances inter réticulaires des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des

modifications des paramètres de maille qui sont inférieures par rapport aux paramètres standard selon JCPDS n°: 41-1445 ($a_0 = b_0 = 4,7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,1871 \text{ \AA}$).

La variation de la taille des grains (D), la densité de dislocations (δ) et la déformation (ϵ) de couches minces de SnO_2 obtenue avec différentes nature de la solution de base sont indiquées dans le **Tableau III.12**. La valeur calculé de la taille de grain à partir du pic (110), est égale à 32.176, 21.639 et 12.6212 nm pour les films à base de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et SnSO_4 respectivement. La valeur de déformation calculée de nos films évolue entre 1.078×10^{-3} et 2.8707×10^{-3} . La plus grande valeur de la densité de dislocations a été calculée jusqu'à 62.77×10^{14} lignes / m^2 pour les films à base de (SnSO_4), et la plus petite valeur 9.5687×10^{14} lignes / m^2 pour les films à base de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il est à noter que la déformation et la densité de dislocation présentent une variation inverse à celle de la taille des grains, ceci est dû à l'augmentation des joints de grains.

❖ Les Propriétés optiques

La caractérisation optique de nos couches minces de SnO_2 a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale de l'uv-visible à la température ambiante. Les spectres de transmittance de nos échantillons de SnO_2 sont présentés dans la **figure III-29**.

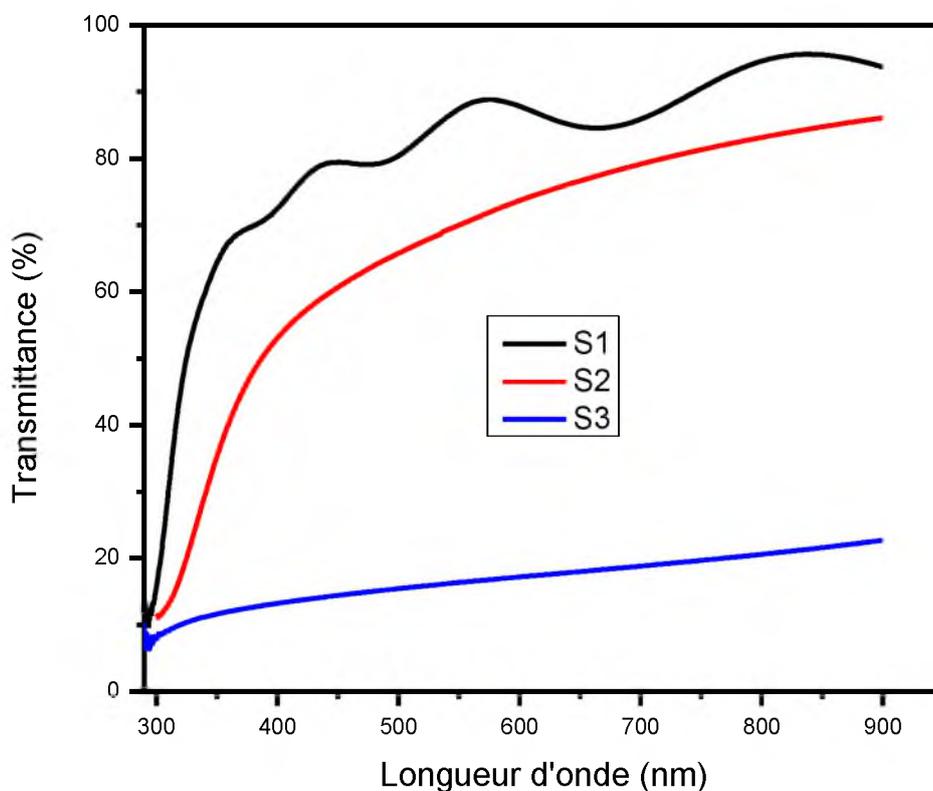


Figure III-29- Spectres de transmittance optique des couches déposées avec différentes nature de la solution de base.

La **Figure III-29**, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 900 nm, des films élaborés avec les différentes natures de la solution de base. La transmittance moyenne est égale à 85.83%, 73.48% et 17.99% pour les films déposés à partir de la solution de base de (SnCl₂.2H₂O), (SnCl₄.5H₂O) et SnSO₄ respectivement. Le film déposé avec de (SnCl₂.2H₂O) (spectre (S1) sur la Figure III-25) montre dans la région de forte transmittance l'apparition des franges d'interférences et a une transparence supérieure à celle des films déposés avec du (SnCl₄.5H₂O) et SnSO₄ (courbes S2 et S3). Cette diminution de la transmittance moyenne des films est expliquée d'une part par l'augmentation de l'épaisseur des films ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert, d'autre part par la dégradation de la qualité cristalline en raison de défauts cristallins qui, d'autre part, créent la déformation du réseau. Une région de fortes absorptions correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de SnO₂. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (bande de valence-bande de conduction).

Tableau III-13- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO₂ pour différentes natures de la solution de base

Echantillon	Nature de la solution de base	Gap optique (eV)	R _{SR} (Ω)	Conductivité (Ω.cm) ⁻¹	Transmittance moyenne dans le visible (%)	Figure de merit (Ω ⁻¹)
S1	(SnCl ₂ .2H ₂ O)	3.9654	429.5 9	38.714	85.8305	5.05076*10 ⁻⁴
S2	(SnCl ₄ .5H ₂ O)	3.7628	348.9 6	32.3834	73.488	1.3163 *10 ⁻⁴
S3	SnSO ₄	/	532.51	15.649	17.9933	6.680 *10 ⁻¹¹

Les résultats obtenus du gap sont présentés dans le **Tableau III.13**, les deux valeurs de gap optique obtenue pour les films déposés avec de (SnCl₂.2H₂O) et (SnCl₄.5H₂O) convergent et proche de sa valeur pour le matériau en poudre, ce la est dû à la bonne cristallinité de ces films.

❖ Les Propriétés électriques

Le **tableau III.13**, regroupe les valeurs de la résistance surfacique des films qui évoluent entre 429.59 à 532.51 Ω. La variation de la résistance surfacique est attribuée au changement de la concentration de porteurs et / ou la mobilité. Ces paramètres sont liés à la structure du film.

La valeur de conductivité calculée des films minces (**Tableau III.13**), évolue entre 38.714 et 15.649 (Ω.cm)⁻¹.

❖ Figure de mérite

Les valeurs de Figure de mérite calculées des nos films minces en fonction de la nature de la solution de base sont présentés dans le **Tableau III.13**. On remarque que la couche déposée à partir de la solution de base (**SnCl₂.2H₂O**) donnant un figure de mérite supérieur à ($5.05076 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$). Ceci est peut-être dû à la formation d'un film de bonne qualité en termes de conductivité et de transmission.

III-2-5- Influence du dissolvant sur les propriétés des couches minces de SnO₂

Pour cette étude, l'influence du dissolvant sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain, nous avons réalisé une série d'échantillons avec différents dissolvants.

❖ Mesure de l'épaisseur

La variation de l'épaisseur des couches minces de SnO₂ en fonction du dissolvant, qui passe de 770 à 360 nm, sont présentés dans le **Tableau III.14**. Il est clair que l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la quantité d'éthanol.

Les valeurs de la vitesse de croissances calculées sont présentées dans le **Tableau III.14**. La vitesse de croissance diminue de manière continue à partir de 4.277 à 2 **nm/sec** avec l'augmentation de la quantité d'éthanol.

Tableau III-14- L'épaisseur et la vitesse de croissance des films de SnO₂ pour différents dissolvant

Echantillon	Le dissolvant	L'épaisseur (nm)	vitesse de croissance (nm/sec)
D1	Eau	770	4.277
D2	3/4Eau + 1/4 éthanol	664	3.688
D3	1/2Eau + 1/2 éthanol	453	2.516
D4	1/2Eau + 3/4 éthanol	420	2.333
D5	Ethanol	360	2

❖ Les Propriétés Structurales

Afin d'étudier la qualité des films avec différents dissolvant, une analyse par diffraction de rayon X (DRX) a été faite.

La comparaison de nos spectres de rayon X avec la fiche ASTM (N°: 41-1445) montre que l'adaptation des valeurs observées et la valeur standard de "2 thêta" confirme que les films déposés sont de l'SnO₂ avec une structure tétragonale cassitérite.

La **Figure III-30**, représente Les diffractogrammes des rayons X des films de SnO₂ en fonction de différent dissolvant.

Le film mince D1 (dissous dans l'eau) présente six pics à savoir (110), (101), (200) (211), (310) et (301), on remarque que le nombre de pics ainsi que l'intensité diminuent avec l'augmentation de la quantité d'éthanol, ceci peut être due au changement dans les propriétés physiques et chimiques de la solution, la température devient inappropriée. Le pic le plus intense pour tous les échantillons est celui relatif à l'orientation (110), qui est situé autour de l'angle 26° , il correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée.

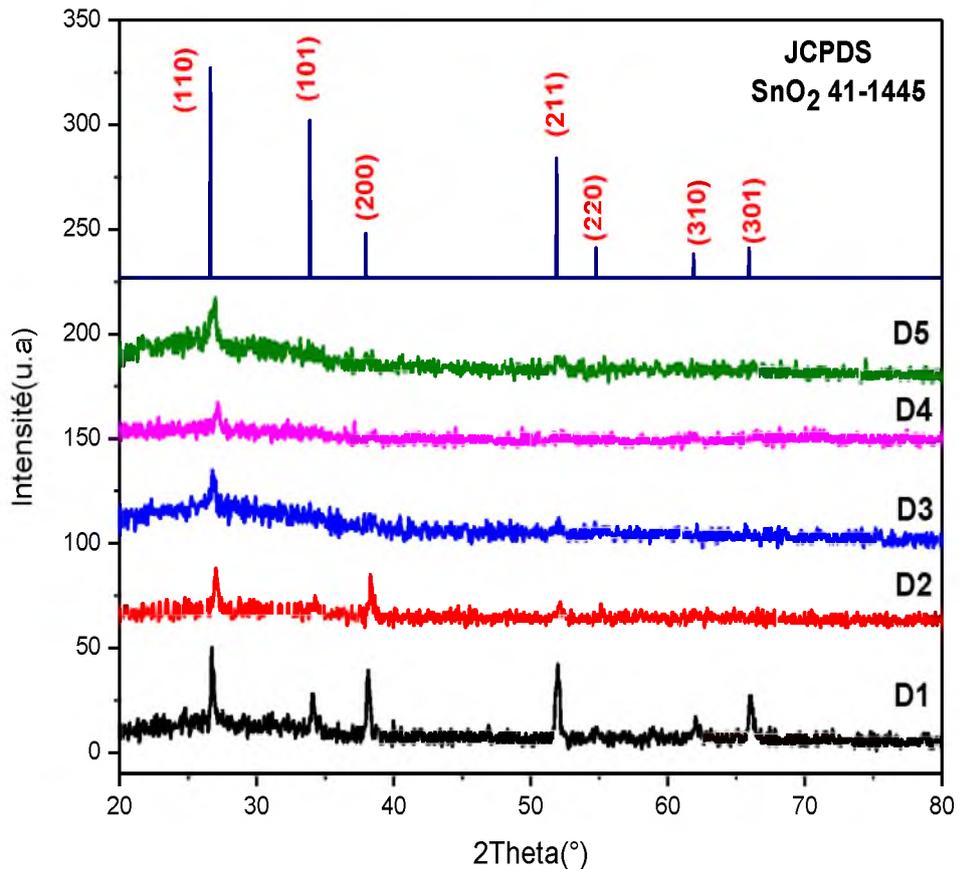


Figure III-30- Spectres de diffraction des rayons X des films mince de SnO₂ en fonction de différents dissolvant

La variation des paramètres de maille et les distances inter réticulaires en fonction des différents dissolvants sont présentées dans le **Tableau III.15**. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec la fiche ASTM d'oxyde d'étain et on a constaté qu'il-y-a une différence dans les distances inter réticulaires des pics et les constantes de maille. Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui sont inférieures aux paramètres standard selon la fiche JCPDS n°: 41-1445 ($a_0 = b_0 = 4,7382 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,1871 \text{ \AA}$).

Tableau III-15- Les paramètres de maille a et c, la distance inter réticulaires, la taille des grain, la déformation et la densité de dislocations des films de SnO₂ pour différentes dissolvant.

Echantillon	Le dissolvant	d (Å°)	Les paramètres de maille (Å°)		La taille de grain (nm)	Déformation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de Dislocations ($\times 10^{15}$ lignes/m ²)
			a	c			
D1	Eau	3.3297	4.7089	3.2114	35	1.0345	0.8163
D2	3/4Eau + 1/4 éthanol	3.2984	4.6646	3.1346	26.886	1.347	1.3684
D3	1/2Eau + 1/2 éthanol	3.3252	4.7026	3.1601	25.4833	1.421	1.54
D4	1/2Eau + 3/4 éthanol	3.2856	4.6465	3.1224	17.1578	2.111	3.396
D5	éthanol	3.3229	4.6992	3.1578	16.3038	2.222	3.762

La variation de la taille des grains (D), la déformation(ϵ) et la densité de dislocations (δ) en fonction du dissolvant est regroupée dans le **Tableau III.15**. Pour le pic (110) le plus intense, on remarque que la taille de grain diminue de 35 à 16.3 nm avec l'augmentation de la quantité d'éthanol, ceci est probablement dû à la diminution de la vitesse de croissance. Contrairement à la variation de la taille des grains, la déformation augmente de manière continue à partir de 1.0345×10^{-3} à 2.222×10^{-3} avec l'augmentation de la quantité d'éthanol. La densité de dislocations à une variation similaire à celle de la déformation, la plus grande valeur de la densité de dislocations (3.762×10^{15} lignes/m²) a été calculée pour le film déposé à l'éthanol pur, et la plus petite valeur (0.8163×10^{15} lignes / m²) pour le film déposé à l'eau pur.

❖ **La morphologie:**

La figure 5 montre des topographies AFM de films SnO₂ préparés avec différentes dissolvant. On peut voir que les films présentent une morphologie uniforme avec petit grain et faible rugosité de surface. La cristallinité du film s'améliore et la taille des cristallites devient plus grande avec la diminution de la quantité d'éthanol. Ce résultat convient bien avec les résultats de DRX montrées sur la **Figure - III -30**.

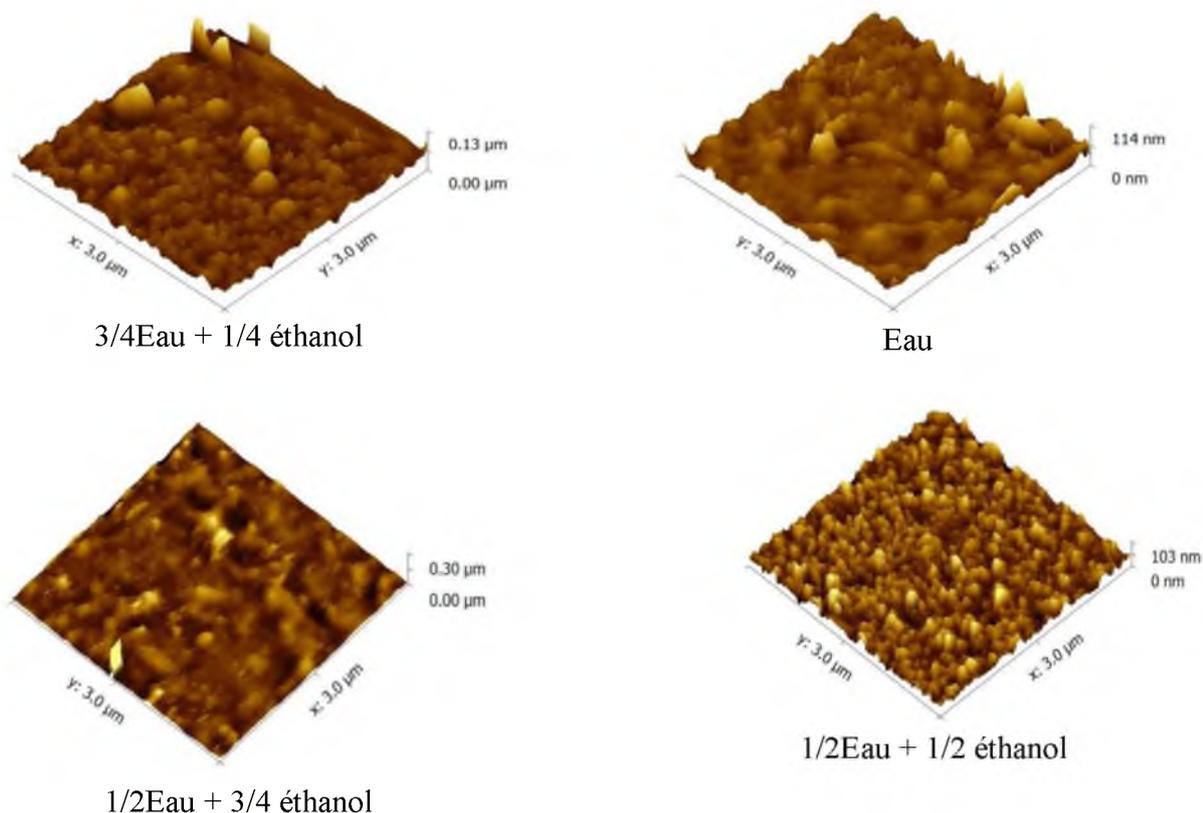


Figure - III -31- Les images de surface du microscope à force atomique (AFM) des films SnO_2 préparé avec différents dissolvants.

❖ Les Propriétés Optiques.

La **Figure III-32**, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 900 nm, des films élaborés avec les différents dissolvants. Dans le domaine du visible les couches ont une transparence moyenne entre 75.633 et 92.377 %. La transmittance moyenne diminue avec l'augmentation de la quantité d'éthanol jusqu'à la fraction (3/4 éthanol), la diminution de la moyenne de transmittance pour les films peut être due à la dégradation de la qualité cristalline qui favorise la dispersion de photons en raison de défauts cristallins qui, d'autre part, créent la déformation du réseau. Ensuite la moyenne de transmittance des films augmente avec l'augmentation de la quantité d'éthanol ce qui est interprété par la diminution de l'épaisseur des films minces de SnO_2 . Une région de fortes absorptions correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les films de SnO_2 .

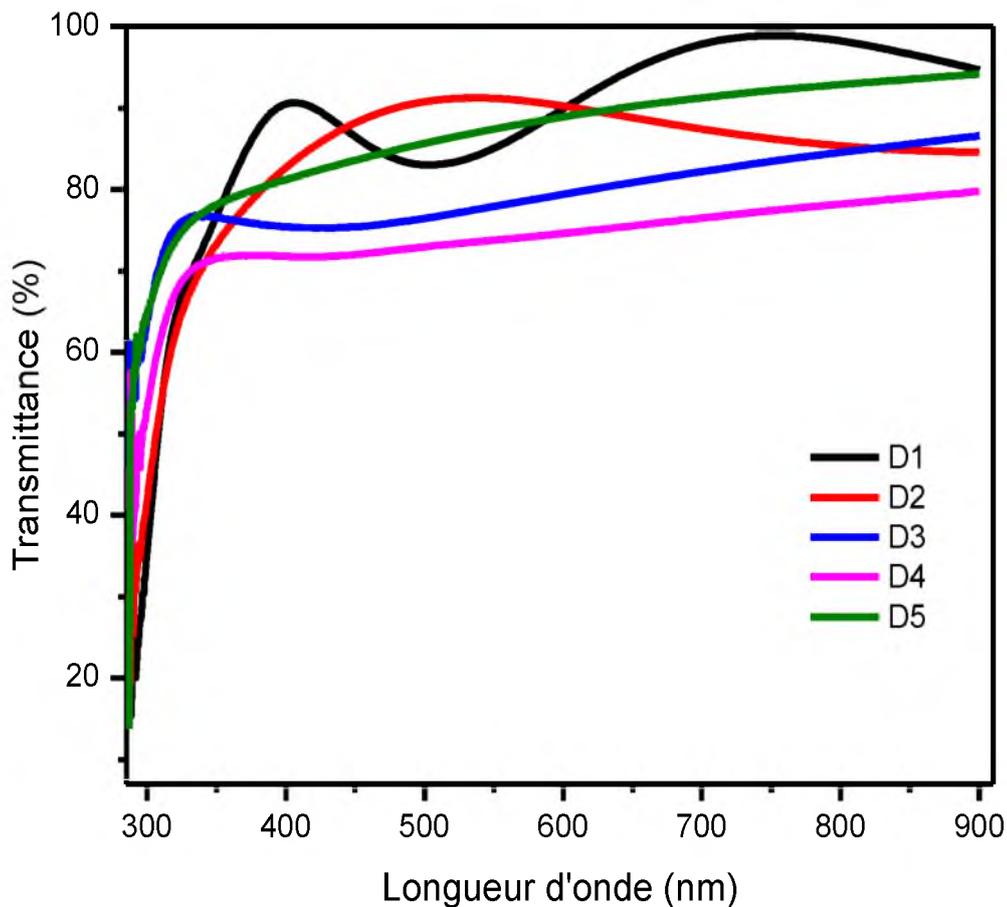


Figure III-32- Spectres de transmittance optique des couches minces de SnO₂ déposées avec différents dissolvants

La variation du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $(h\nu)$ est représentée sur la **Figure III-33**, l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique. Les valeurs du gap optique E_g en fonction du type de dissolvant sont présentées dans le **Tableau III.16**, on remarque que le gap diminue à partir de 4.018 à 3.7799 eV avec l'augmentation de la quantité d'éthanol.

Le désordre E_{00} peut être estimé à partir de l'inverse de la pente de la courbe linéaire entre $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$, **figure (III-9)**. À partir du **tableau III.16**, il est clair que le désordre a une variation inverse à celle du gap, où il augmente de 0.2670 à 0.6897 eV avec l'augmentation de la quantité d'éthanol.

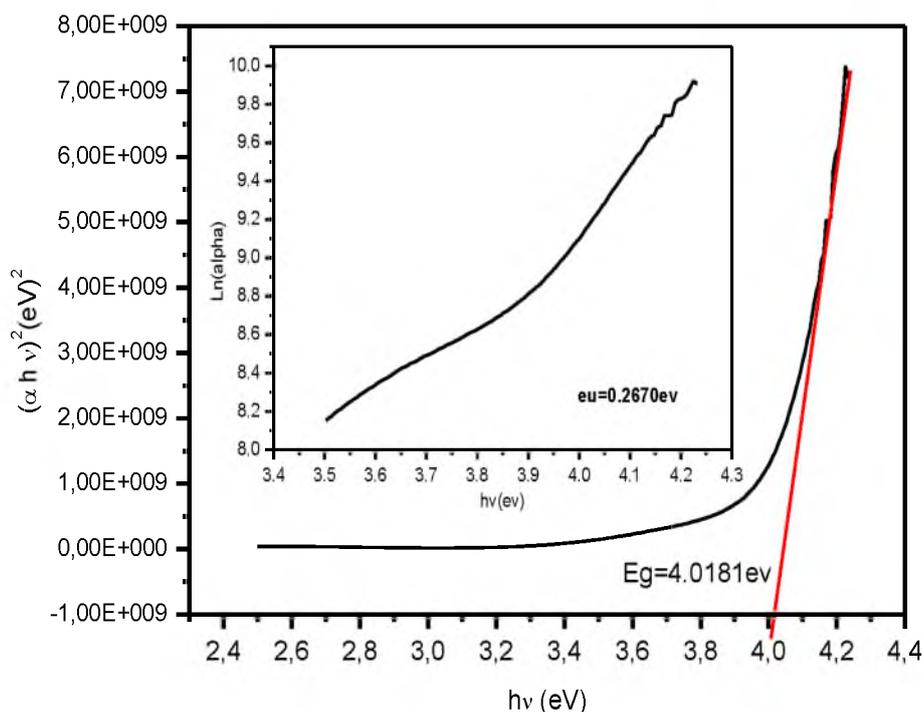


Figure III-33- La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour la détermination du gap d'une couche mince de SnO_2 (l'insert: pour déterminer l'énergie d'urbach)

Tableau III-16- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO_2 déposées avec différents dissolvant.

Echantillon	Le dissolvant	Eg (eV)	Eu (eV)
D1	Eau	4.0181	0.2670
D2	3/4Eau + 1/4 éthanol	3.9461	0.3891
D3	1/2Eau + 1/2 éthanol	3.9443	0.4648
D4	1/2Eau + 3/4 éthanol	3.9093	0.5099
D5	Ethanol	3.7799	0.6897

La **Figure III-34**, présente la variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO_2 en fonction de dissolvant, le gap optique et le désordre varient de manière opposé, le gap optique diminue et le désordre augmente avec l'augmentation de la quantité d'éthanol, en explique cette diminution du gap par la diminution de la taille des grains, ce qui cause l'augmentation de joint de grains qui augmentent les défauts, par conséquent l'augmentation du désordre qui diminue le gap. La variation inverse entre le gap optique et le désordre est logique parce que, le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.

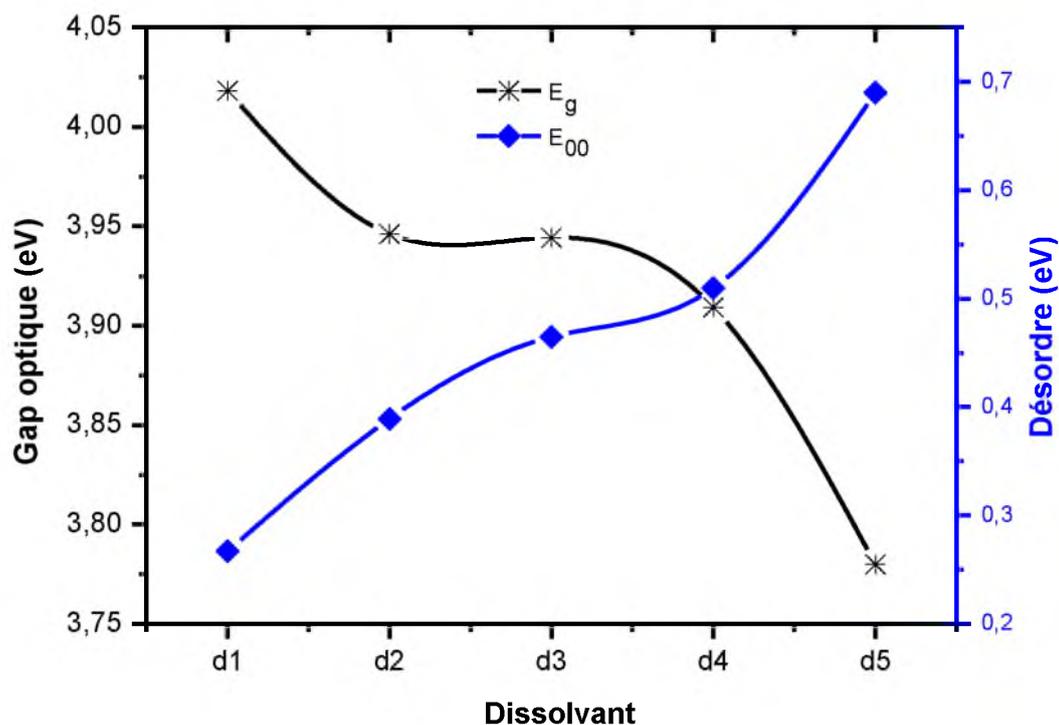


Figure III-34- La variation du gap optique et le désordre des couches mince de SnO_2 déposées avec différentes dissolvant

La variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de différents dissolvants est présentée dans le **Tableau III.17**. L'indice de réfraction augment de 2.0883 à 2.1419 avec l'augmentation de la quantité d'éthanol. Puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la plus petite énergie de gap correspond à une plus grande valeur de l'indice de réfraction.

Tableau III-17- Les paramètres des propriétés optiques et électriques des films de SnO_2 pour différentes dissolvant.

Echantillon	Le dissolvant	R_{sR} (Ω)	σ ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	Indice de réfraction (n)	T (moyenne) (%)	Figure de merit $\times 10^{-3} (\Omega^{-1})$
D1	Eau	93.3592	139.1080	2.0883	92.377	4.4870
D2	3/4Eau + 1/4 éthanol	231.132	65.1586	2.1041	86.855	1.0570
D3	1/2Eau + 1/2 éthanol	513.249	43.0104	2.1045	80.774	0.23034
D4	1/2Eau + 3/4 éthanol	676.49	35.1956	2.1123	75.633	0.090542
D5	éthanol	797.632	34.8253	2.1419	89.0275	0.39213

❖ Les Propriétés Electriques

Les valeurs de la résistance surfacique des films, mesurées par la technique quatre pointes, sont indiquées dans le **Tableau III.17**. On remarque que la résistance surfacique augmente de 93.3592 à 797.632 Ω avec l'augmentation de la quantité d'éthanol, cette variation est attribuée au changement de la concentration des porteurs et / ou la mobilité. Ces paramètres sont fortement liés à la structure des films. La diminution de la taille des grains engendre l'augmentation des joints de grains, qui influe négativement sur la mobilité des porteurs.

❖ Le Figure de mérite

Les valeurs de figure de mérite calculées des nos films minces déposés à partir de différents dissolvant sont présentées dans le **tableau III.17**. On remarque que le film déposait a l'eau pur donne le meilleur figure de mérite ($4.4870 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$).

Conclusion

Dans ce chapitre et pour étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de l'oxyde d'étain, plusieurs séries de dépôt ont été élaborés en variant : la molarité de la solution, le temps de dépôt, le type du précurseur, le dissolvant et la température du substrat. A partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes on peut conclure que les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain, pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectronique sont :

- ✓ La concentration de la solution **0,2 mol/l**.
- ✓ Le temps de dépôt **3 minutes**.
- ✓ La température du substrat **500°C**.
- ✓ La solution de base (**$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**).
- ✓ Le dissolvant **l'eau pure**.

Car cet échantillon a le plus grand Figure de mérite.

Référence

- [1] - synthesis and characterization of zinc oxyde thin films for the optimization of a spray deposition system, madani bdirina, Mémoire Magister 2013, university mohamed khider-biskra
- [2] - allag abdelkrim, saâd rahmane, ouahab abdelouahab, nadjate abdelmalek, gasmi brahim; effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis; *optik* 127 (2016) 2653–2658
- [3] - m. caglar, y. caglar, s. ilıcan, *j. optoelectron. mater.* 8 (4) (2006) 1410–1413
- [4] - saji chacko, ninan sajeeth philip, and v. k. vaidyan; effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO_2 thin films; pss header will be provided by the publisher.
- [5] – atmane benhaoua , achour rahal , boubaker benhaoua , mohamed jlassi; effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO_2 thin films prepared by spray ultrasonic; *superlattices and microstructures* 70 (2014) 61–69
- [6] - s. sujatha lekshmy • k. joy; SnO_2 thin films doped indium prepared by the sol–gel method: structure, electrical and photoluminescence properties; *j sol-gel sci technol* (2013) 67:29–38.
- [7] - m. bedir, m. oztas , o.f. bakkaoglu, r. ormanel, *eur. phys. j. b* 5 (4) (2005) 465–471.
- [8] - asama. n. najel , azhar s.norry2, abdulla. m. suhail; preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles; copyright to ijrset; vol. 2, issue 12, december 2013.
- [9] - g. turgut, e.sonmez, s.aydin, r.dilber, u.turgut; the effect of MO and f double doping on structural, morphological, electrical and optical properties of spray deposited SnO_2 thin films; *ceramics international* 40(2014)12891–12898
- [10] - eyüp fahri keskenler, güven turgut, serdar aydin, seydi dogan, bahattin duzugun; the effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (iv) oxide thin films prepared by sol–gel spin coating method; *optica applicata, vol. xliii, no. 4, 2013*
- [11] - e. burstein, *phys. rev.* 93 (1954) 632.
- [12] - n. memarian, s.m. rozati, *acta phys. pol. a* 122 (2012) 202–206.
- [13] - e.f.k. eskenler, g. turgut, s. aydin, s. dogan, b. duzugun, *optik appl. xliii* (4)(2013) 663

- [14] - Allag Abdelkrim, Sa[^]ad Rahmane, Ouahab Abdelouahab, Attouche Hafida, and Koudri Nabila; Optoelectronic properties of SnO₂ thin films sprayed at different deposition times; *Chin. Phys. B* Vol. 25, No. 4 (2016)
- [15] - P.S. Patil, R.K. Kawar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare; Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films; *Ceramics International* 29 (2003) 725–734.
- [16] - Achour Rahal , Atmane Benhaoua , Chaker Bouzidi , Boubaker Benhaoua , Brahim Gasmi ; Effect of antimony doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic; *Superlattices and Microstructures* 76 (2014) 105–114
- [17] - Syed Mansoor Ali, Syed Tajammul Hussain, Shahzad Abu Bakar , Jan Muhammad, ,Naeem ur Rehman; Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition; *IOP Publishing Conference Series* 439 (2013) 012013
- [18] - S. Sujatha Lekshmy, Georgi P. Daniel, K. Joy; Microstructure and physical properties of sol gel derived SnO₂:Sb thin films for optoelectronic applications; *Applied Surface Science* 274 (2013) 95– 100.
- [19] - ali yıldırım m and aytunc, a 2010 *opt. commun.* 283 1370
- [20] - mezrag f, mohamed w k and bouarissa n 2010 *physica b* 405 2272
- [21] - herve p and vandamme l k j 1994 *infrared phys. technol.* 35 609
- [22] - born m,wolf e 1975 *principle of optics* (new york: pergamon) p. 85
- [23] -chatelon j p, terrier c and roger j a 1999 *semicond. sci. technol.* 14 642
- [24] -sefardjella h, boudjema b, kabir a and schmerber g 2013 *j. phys. chem.solids* 74 1686
- [25] - rahmane s, aidams, djouadima and barreau n 2015 *superlattices and microstructures* 79 148
- [26] - memarian n and rozati s m 2012 *acta physica polonica a* 122 202
- [27] - Saji Chack, Ninan Sajeeth Philip, and V. K. Vaidyan;" Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films"; pss header will be provided by the publisher 2003

[28] - S.M. Rozati; The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis method; *Materials Characterization* 57 (2006) 150–153.

[29] - C.E. Benouis, M. Benhalilibaa, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A. Sanchez Juarez; Physical properties of ultrasonic sprayed nanosized indium doped SnO₂ films; *Synthetic Metals* 161 (2011) 1509– 1516.

[30] - b. thangaraju, *thin solid films* 402, 71 (2002).

[31] - R.R. Kasar, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, S. Ramphal, *Phys. B* 403, 3724 (2008)

[32] - hartridge a, krishna m g and bhattacharya a k 1998 *j. phys. chem. solids* vol 59 nos.6-7 p 859

[33] - swanepoel r 1983 *j. phys. e: sci. instrum.* vol 16 p 1214

[34] - chambouleyron i, martinez j m, morelto a c, mulato m, 1997 *appl. opt.* vol 36 p 8238

[35] - a. k. s. aqili, nazarabbas shah, abidali, and asghari maqsood; effect of antimony doping on the structure, electrical and optical properties of tin oxide thin films; *Sci.Int.(Lahre)*, 18(1), 1-3, 2006

[36] - m. ali yıldırım, yunusakaltun, aytunçates; characteristics of SnO₂ thin films prepared by silar; *solid state sciences* 14 (2012) 1282e1288.

[37] - n. memarian and s.m. rozati; toward finding a commercial method for deposition of nanostructured SnO₂ thin films; *acta physica polonica a*; vol. 122 (2012)

Chapitre 4

application des couches mince de SnO₂

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé grâce à ses propriétés, et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications, comme cellules solaires, anode dans les batteries à base de lithium, transistors. De plus, c'est le semiconducteur le plus utilisé comme capteur de gaz à l'heure actuelle, dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques car il réagit à une large gamme de gaz.

La détection de gaz nocifs et/ou inflammables devient très importante à la fois d'un point de vue domestique et industriel si l'on considère la croissance de la pollution atmosphérique ces dernières années. Les polluants atmosphériques tels que: SO_2 , NO_2 , O_3 et les petites particules de matière (PM) ont des effets sur la santé humaine et animale.

Pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est nécessaire de contrôler l'émission de tels gaz polluants de manière à ne pas excéder une certaine concentration autorisée dans l'atmosphère.

Ce chapitre présente les capteurs chimiques et leur classification. Ensuite, nous présentons plus en détails les différents aspects généraux concernant les capteurs de gaz.

IV-1- Définition et classification des capteurs de gaz

Un capteur chimique est un composant qui transforme une information quantitative ou qualitative en un signal électrique représentant une interaction chimique ou un processus entre le gaz analysé (analyte) et le composant". Cette définition est représentée schématiquement (*Figure III-35*) [1].

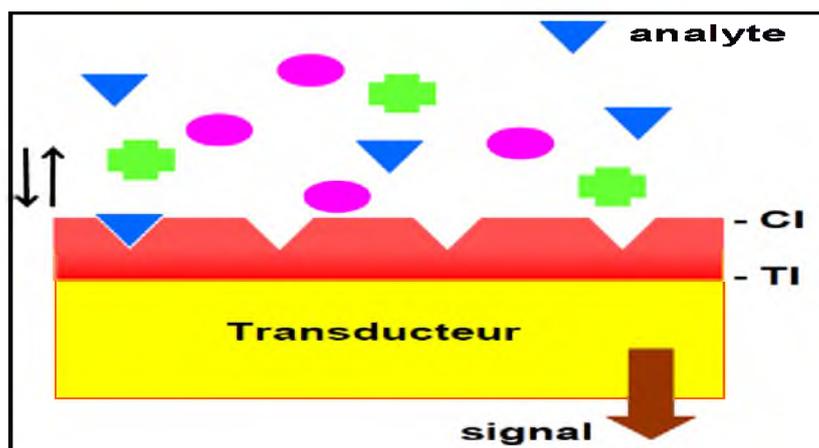


Figure IV-1- Représentation schématique d'un capteur chimique (où CI représente l'interface chimique et TI le transducteur).

Une définition plus complexe et plus compréhensible d'un capteur chimique et de ses propriétés est donnée ci-après [2]:

Un capteur chimique a:

- une couche sensible en contact chimique avec le gaz analysé
- un changement dans la chimie de la couche sensible
- pas de partie mobile

Par conséquent, un capteur chimique :

- répond à la présence d'un composé chimique par une sortie électrique
- est physiquement petit
- travaille en temps réel
- présente beaucoup de propriétés physiques et chimiques dans le signal électrique de sortie
- est moins cher et convient mieux que d'autres instruments pour le même type de mesures chimiques.

Fondamentalement, un capteur chimique est constitué de trois parties: un récepteur, un transducteur, et un module de conditionnement définissant le mode opératoire.

Le *récepteur* correspond à la capacité de la surface du capteur d'interagir avec le gaz cible et de transformer cette information chimique en une forme d'énergie.

Le *transducteur* est la partie du capteur capable de transformer l'énergie en un signal électrique utile. Ces différentes parties sont représentées, **figure III-36**, et expliquées en détail par Simon et al[3].

Le récepteur (la surface du semiconducteur) réagit sous exposition de gaz réducteurs, respectivement oxydants, avec diminution, respectivement augmentation, de la région de déplétion des électrons. Les changements à la surface du semiconducteur sont traduits par le *transducteur* (la microstructure du matériau sensible au gaz), en un signal électrique.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, la taille des grains et les différentes intersections ont une grande influence sur le signal de sortie. Dans de nombreux cas la résistance du capteur sert de signal de sortie, mais les changements en température du capteur (opération à puissance de chauffage constante), ou les changements en puissance de chauffage (opération à température constante) dus à la chaleur spécifique des réactions à la surface peuvent être aussi utilisés.

Ces *modes opératoires* sont multiples et permettent d'utiliser les propriétés des capteurs.

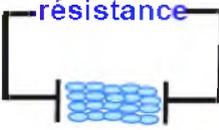
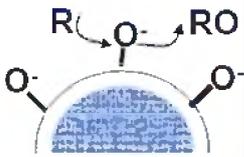
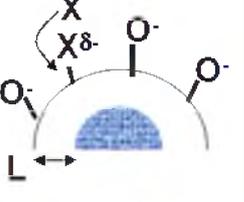
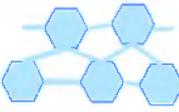
Récepteur	Transducteur	Sortie	Modes d'opération
<p>Air</p> 	<p>Surface</p> 	<p>résistance</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Température de fonctionnement: constante (ou modulé) •Mesure à C.A. ou C.C •Avec/sans champ électrique supplémentaires
<p>Gaz réducteur</p> 	<p>Grain</p> 	<p>thermovoltage</p> 	<ul style="list-style-type: none"> •Température de fonctionnement: constante (ou modulé) •Gradient de la température •constant (ou modulé)
<p>Gaz oxydant</p> 	<p>Liaison</p> 		<ul style="list-style-type: none"> •Température de fonctionnement: constante (ou modulé) •Puissance de chauffage constante (ou modulé)
Surface	Microstructure	Capteur	L'électronique

Figure IV-2-Vue schématique de la détection de gaz (L - épaisseur de la couche de déplétion) [3].

IV-2- Mécanismes de Conduction des Capteurs de gaz

Le mécanisme de conduction d'un MOS est basé sur son changement de conductivité (ou de résistance) quand ce dernier est exposé à différents gaz réducteurs ou oxydants. Malgré un principe de base simple, le mécanisme de détection est souvent complexe. Pour expliquer ce changement de conductivité, on utilise en général un modèle d'adsorption des ions d'oxygène à la surface du semiconducteur de type n, comme l'oxyde d'étain SnO_2 . A ce moment-là l'oxygène adsorbé piège des électrons de conduction de l'oxyde (2O^- , O^- , O^{2-}) et une zone de charge d'espace est formée (barrière de Schottky). Le diagramme des niveaux d'énergie pour SnO_2 est représenté sur la *figure III-37*.

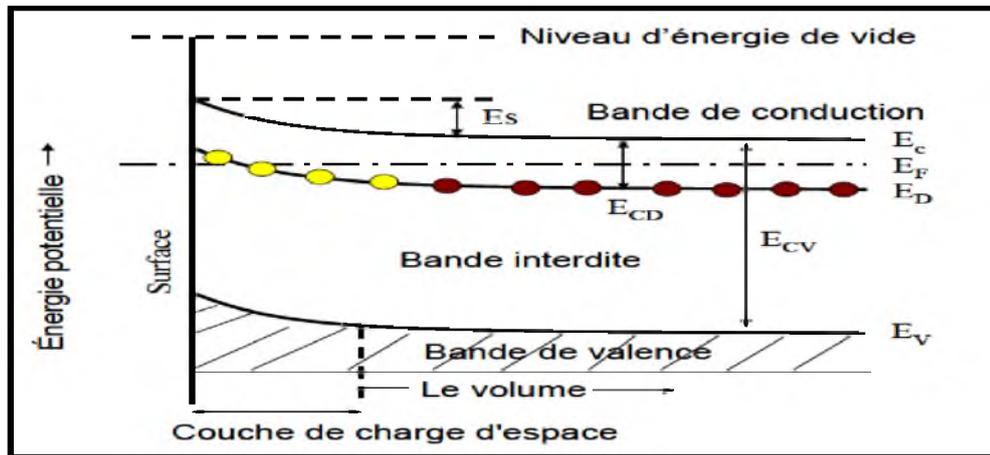


Figure IV-3- Diagramme d'énergie pour SnO_{2-x} avec l'oxygène adsorbé chargé négativement, où: E_s : barrière de potentiel; E_F : Niveau de Fermi; E_D : niveau donneur; E_C : le plus bas niveau de la Bande de Conduction; E_V : le plus haut niveau de la Bande de Valence; E_{CD} : profondeur du niveau donneur; E_{CV} : bande d'énergie entre E_C et E_V [4].

Ce phénomène provoque une diminution de la conductivité. Quand la couche mince est exposée à un gaz réducteur (CO , H_2S , etc.), ces espèces réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains menant à une diminution de barrière de Schottky (Figure III-38 a) et une augmentation de conductivité électrique (Equations II-1 et II-2). Quand la couche mince est exposée aux gaz oxydants, la barrière de Schottky augmente (Figure III-38 b) et une diminution de la conductivité électrique se produit en raison des sorptions chimiques des molécules de gaz et de la capture des électrons de bande de conduction (Equation II-3) [5].

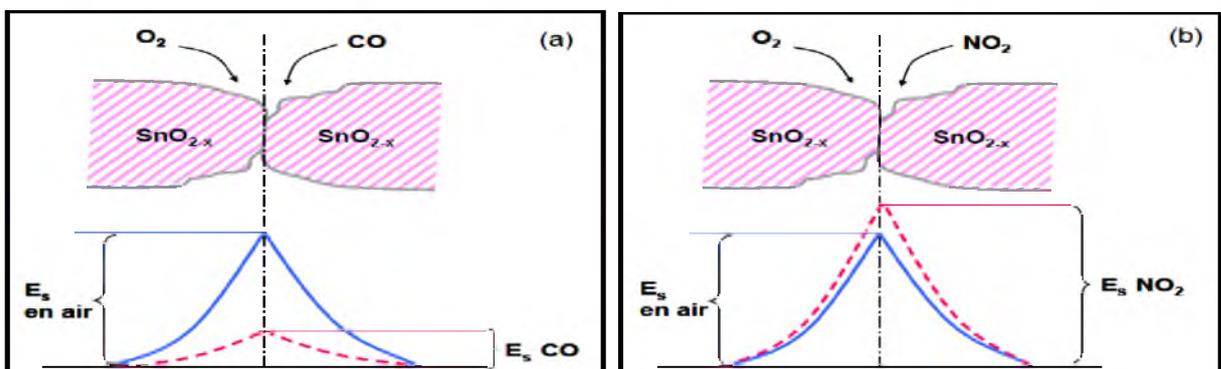
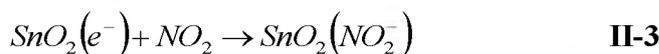


Figure IV-4- Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains (a) gaz réducteurs et (b) gaz oxydants [4].

Le Tableau II-1 résume les changements de la résistance dans le cas de capteurs MOS de type p et n, exposés à des gaz réducteurs et oxydants.

Tableau IV-1: Comportement des capteurs de gaz MOS exposés à des gaz réducteurs ou oxydants.

Type de conductivité	Gaz réducteur	Gaz oxydant
Type n	R↓	R↑
Type p	R↑	R↓

Toutefois, certaines données ne peuvent pas être expliquées par ce modèle simple. Une meilleure approche du mécanisme de conduction doit prendre en compte la possibilité d'interactions chimiques, comme par exemple une réaction redox, entre la phase gaz et la surface de l'oxyde, qui peut amener à une modification des états de valence des ions de surface, des vacances d'anions, des énergies de liaison, et de la coordination des ions [6].

IV-3- Paramètres d'influence et de facteurs de performance des capteurs MOS

Il y a trois paramètres à optimiser pour obtenir un capteur précis. Ce sont la sensibilité, la sélectivité, et la stabilité.

Sensibilité

La sensibilité représente l'aptitude du composant à percevoir une variation dans une propriété physique et/ou chimique du matériau sensible sous exposition gazeuse. Afin d'augmenter cette sensibilité, il faut travailler dans chaque cas avec le matériau sensible le plus approprié à la température de détection maximale. Si l'on prend en compte que les réactions de détection se produisent principalement à la surface de la couche sensible, le contrôle de la composition du semiconducteur, sa morphologie, et sa microstructure sont nécessaires pour favoriser la sensibilité du capteur.

La sensibilité est définie à partir du changement de la résistance quand le capteur est exposé à une certaine concentration de gaz. Toutefois, le paramètre le plus utilisé est le rapport (S) de la résistance sous gaz R_{gaz} à la résistance à l'air de référence R_{air} dans le cas de gaz oxydants, et le contraire soit R_{air} sur R_{gaz} dans le cas de gaz réducteurs. Les expressions habituelles pour un semiconducteur de type n comme SnO_2 sont (Equations II-4 et 5):

$$S = R_s(\text{l'air})/R_s(\text{gaz}) \quad \text{pour des gaz réducteurs Eq. II-4}$$

$$S = R_s(\text{gaz})/R_s(\text{l'air}) \quad \text{pour des gaz oxydants Eq. II-5}$$

Selon cette définition, S doit toujours être plus grande que 1.

Sélectivité

Cette propriété est reliée à la capacité de discrimination d'un gaz donné par un capteur placé dans un mélange de gaz.

Stabilité

Cette propriété prend en compte la répétabilité des mesures après un long usage. Pour éviter les effets de non répétabilité après un long usage, le matériau sensible doit être soumis à un pré-traitement thermique, permettant de diminuer son instabilité durant cet usage. Beaucoup de travaux de recherche sont focalisés sur l'amélioration de ces trois facteurs. Quoique l'instabilité représente le problème le plus difficile à résoudre, différentes méthodes prometteuses permettent d'améliorer la sensibilité et de passer au-delà de la non sélectivité.

IV- 4 - CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'ETAIN

On utilise dans notre travail les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain par spray pyrolyse pour déposer des couches minces de SnO₂, pour la détection de gaz.

Pour étudier la détection de gaz on a varié la concentration et le type de gaz.

Pour caractériser les couches de SnO₂ on a utilisé:

- ❖ La technique de quatre pointes pour déterminer la résistance surfacique.
- ❖ La spectrophotométrie UV-visible pour déterminer les spectres de transmittance.

IV-4-1- Variation du type de gaz

Nous avons utilisés deux types de gaz, gaz réducteurs (H₂S) et gaz oxydants (NO₂), avec la même concentration de 100 ppm.

Nous exposons chaque couche d'oxyde d'étain au gaz pendant 7 minutes à la température ambiante.

Sulfure d'Hydrogène (H₂S)

H₂S est un gaz incolore avec une odeur d'œuf pourri à très faible concentration. Il se produit naturellement dans le pétrole brut, le gaz naturel, les gaz volcaniques, les sédiments lacustres et marins. Il est formé aussi à partir de la décomposition bactérienne de matières organiques contenant du soufre, ou produit par les déchets humains et animaux. Il est aussi produit des processus industriels tels que les raffineries de pétrole, de gaz naturel, les usines de papier, alimentaires, les tanneries....

Oxydes d'Azote (NO_x)

Les principaux oxydes toxiques sont le monoxyde d'Azote (NO) et le dioxyde d'Azote (NO₂). Les deux sont inflammables, et vont d'incolore à brun à température ambiante. A température ambiante NO a une légère odeur douceâtre, alors que NO₂ a une odeur forte et piquante, et est liquide. C'est généralement NO qui est produit dans l'atmosphère, qui s'oxyde en NO₂ en réagissant avec l'Ozone. Il est produit par les véhicules motorisés, les centrales

d'énergie, et les systèmes de combustion. NO_2 est le plus important polluant parmi les oxydes d'Azote à la fois au point de vue risques pour la santé humaine et dommages environnementaux.

Les résultats obtenues sont représentées sur la (figure III-39) et Tableau III.6.

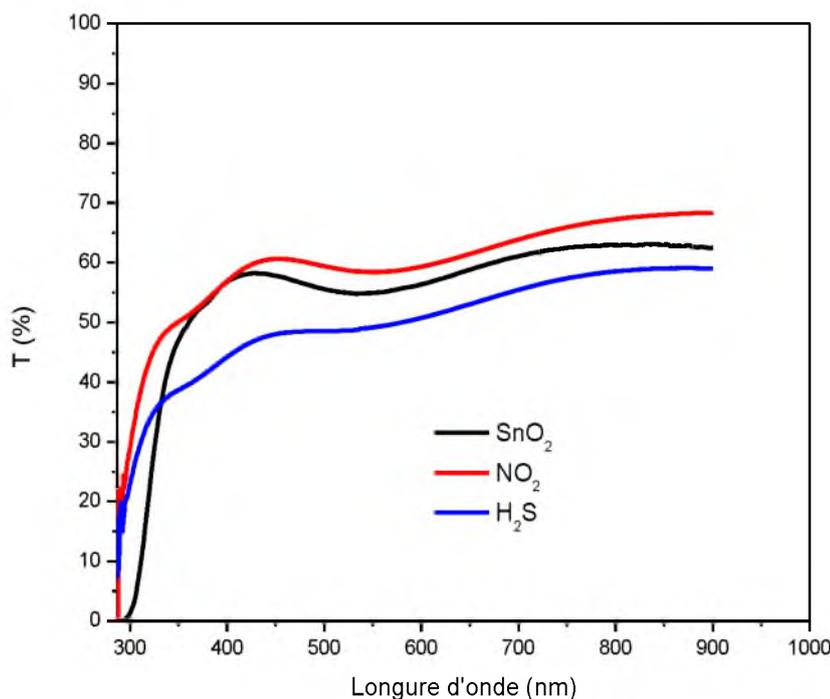


Figure IV-5- Spectres de transmittance optique d'une couche mince de SnO_2 en fonction du type de gaz

La **Figure III-39**, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 900 nm, des films. On remarque le changement de la transmittance moyenne du film avec la variation du type de gaz (réducteur et oxydant). Une augmentation de la transmittance moyenne de la couche mince de SnO_2 lorsque l'interaction est avec le gaz oxydants (NO_2), en explique cette augmentation par l'augmentation de pourcentage d'oxygène dans la couche en raison de l'acquisition de l'oxygène à partir du gaz oxydants. Une diminution de la transmittance moyenne de la couche mince de SnO_2 lorsque l'interaction est avec le gaz réducteurs (H_2S), en explique cette diminution par la diminution de pourcentage de l'oxygène dans la couche en raison de transfère à partir de la couche ver le gaz.

Tableau IV-2- La résistance surfacique et la réponse de la couche de SnO_2 en fonction du type de gaz (réducteur et oxydant)

type de gaz	Résistance surfacique (Ω)	Réponse
NO_3	$R_s = 155.379$	$S = 1.066$
////////////////////////////////////	$R_s = 145.7038$	////////////////////////////////////
H_2S	$R_s = 138.3442$	$S = 1.053$

Le Tableau III.6, présente la réponse et la résistance surfacique de la couche mince de SnO₂ en fonction du type de gaz réducteurs et oxydants; en remarque que la réponse du film est supérieur à 1, ainsi que la résistance surfacique vari avec la variation du type de gaz réducteurs et oxydants. Il est claire que la résistance surfacique de la couche mince de SnO₂ augmente lorsque l'interaction est avec le gaz oxydants (NO₂), en explique cette augmentation par l'augmentation de pourcentage de l'oxygène dans la couche en raison de l'acquisition de l'oxygène à partir d'un gaz, et diminue lorsque l'interaction est avec le gaz réducteurs (H₂S), cette diminution est interprétée par la diminution de pourcentage de l'oxygène dans la couche en raison de transmission à partir de la couche ver de gaz.

IV-4-2- La Variation de la concentration de gaz:

Nous utilisons une pompe à gaz NO₂ (gaz oxydants) avec différentes concentrations 10 ppm; 50 ppm et 100 ppm. à chaque fois, on expose la couche d'oxyde d'étain au gaz pendant 7 minutes à température ambiante.

Les résultats obtenues sont présentées sur la **figure III-40 et III-41**.

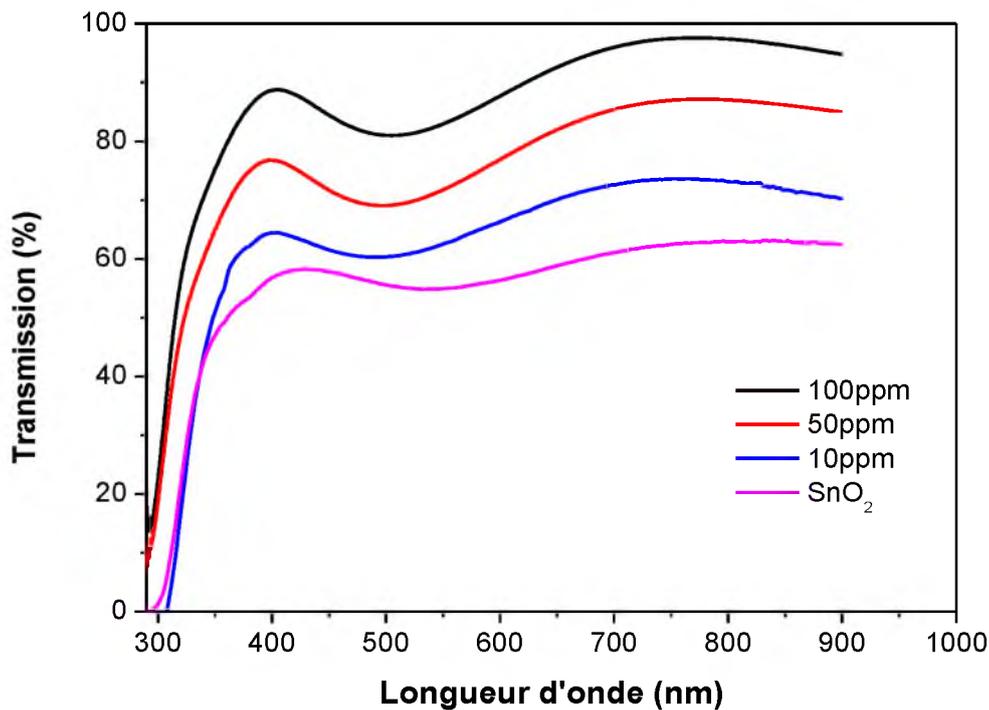


Figure IV-6- Spectres de transmittance optique d'une couche mince de SnO₂ en fonction de la concentration de gaz

La **Figure III-40**, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 900 nm, des films. On remarque l'augmentation de la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ avec l'augmentation de la concentration de gaz. On explique cette augmentation par l'augmentation de pourcentage d'oxygène dans la couche mince de SnO₂ en raison de l'acquisition de l'oxygène à partir du gaz oxydants. Le pourcentage d'oxygène augmente avec l'augmentation de concentrations de gaz.

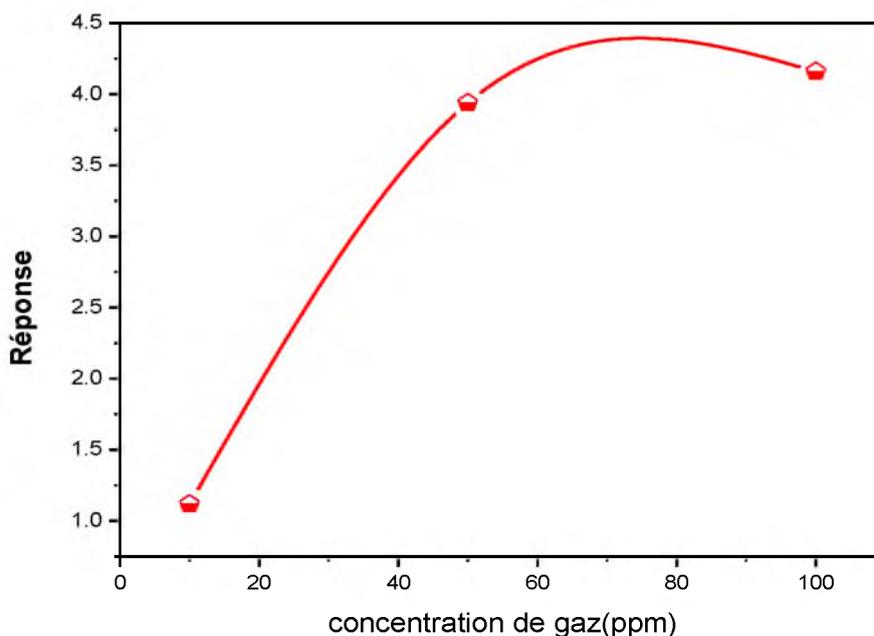


Figure IV-7- Réponse d'une couche mince de SnO₂ versus la concentration de gaz

La **figure III-41**, présente la réponse de la couche mince de SnO₂ en fonction de l'augmentation de concentrations de gaz; en remarque que la réponse du film est supérieur à 1, la réponse de la couche mince de SnO₂ augmente avec l'augmentation de la concentration de gaz. En raison de l'augmentation de la résistance surfacique avec l'augmentation de la concentration de gaz. On explique cette augmentation par l'augmentation de pourcentage d'oxygène dans la couche mince de SnO₂ en raison de l'acquisition de l'oxygène à partir du gaz oxydant. Le pourcentage d'oxygène augmente avec l'augmentation de la concentration de gaz.

Références

- [1] STETTER J. R., PENROSE W. R., YAO S., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, p. S11-S16.
- [2] STETTER J. R., PENROSE W. R., Understanding chemical sensors and chemical sensors arrays (electronic noses): past, present and future. *Sensors Update*, 2002, vol. 10, p. 189-229.
- [3] SIMON I., BARSAN N., BAUER M. et al., Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, vol. 73, p. 1-26.
- [4] WATSON J., IHOKURA K., COLES G. S. V., The tin dioxide gas sensor. *Measurement Science and Technology*, 1993, vol. 4, p. 711-719.
- [5] WILLIAMS G., COLES G. S. V., NO_x response of tin dioxide based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, vol. 15-16, p. 349-353.
- [6] IVANOVSKAYA M., BOGDANOV P., FAGLIA G. et al., The features of thin films and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 68, p. 344-350.



Conclusion générale



Conclusion general

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de dioxyde d'étain par voie spray pneumatique sur des substrats de verre.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons on a effectué plusieurs caractérisation. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et mesure quatre pointes.

Dans la première partie du travail nous avons contribué à la mise au point d'un système de dépôt des couches minces de SnO₂ par la méthode de spray pneumatique. Le principe de dépôt par la méthode de spray pneumatique repose sur le transport de la solution de départ à l'aide d'un compresseur sur une surface chauffée avec une température régulée. Pour ce faire nous avons élaboré une série de dépôt des films avec différents paramètres: la concentration du précurseur (de 0,05 à 0,25 mol/l), le temps de dépôt (de 1 à 5 minutes), la température du substrat (de 400 à 550°C), la nature de la solution de base [(SnCl₂.2H₂O), (SnCl₄.5H₂O), SnSO₄] et le type de dissolvant, dans le but d'étudier leur effet sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques.

Dans la deuxième partie de notre travail, on a utilisé les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain par spray pyrolyse pour déposer des couches minces de SnO₂, dans le but d'étudier l'influence des gaz sur les propriétés des couches minces de SnO₂. En vue d'application dans la détection des gaz, pour ce faire on a varié la concentration (de 10 à 100 ppm) et le type de gaz (H₂S, NO₂).

Les principaux résultats obtenus lors de cette étude sont comme suit :

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés montre que nos films sont polycristallins avec une structure tétragonale type rutile. Dans l'ensemble des films, on observe plusieurs directions de croissance. Le pic le plus intense est cèle relatif à l'orientation (110), qui est situé autour de l'angle 26°. Nous remarquons une évolution des intensités des différents pics de diffraction en fonction des paramètres de dépôts.

• Influence de la Molarité de la solution

- ✓ La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle varie de 6.46 à 27.43 nm pour les films de SnO₂.
- ✓ La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de transparence moyenne supérieure à 80% dans la région visible.
- ✓ Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmission. Les valeurs obtenues varient de 3.84 à 4.14 eV.

✓ Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la résistivité des films SnO₂ et l'influence des conditions d'élaborations, nous avons trouvé des valeurs de conductivité de 57.14 à 401.6 (Ω.cm)⁻¹.

- **Influence de temps de dépôt :**

- La taille des grains varie de 32.93 jusqu'à 56.88 nm pour les films de SnO₂.
- La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de transparence moyenne supérieure à 65% dans la région visible.
- Les valeurs des énergies de la bande interdite varient de 3.94 à 3.64eV.
- Les mesures électriques nous ont permis de déterminer la résistivité des films SnO₂ qui varie de 0.01125 à 0.03405 (Ω.cm).

- **Influence de température du substrat**

- ❖ La taille des grains varie de 45,687 à 29,019 nm pour les films de SnO₂.
- ❖ La transparence moyenne dans la région visible est supérieur à 75%.
- ❖ Les valeurs des énergies de la bande interdite obtenues varie de 3.33 à 3.96 eV.
- ❖ La résistivité des films diminue de 0,04149 à 0,02013 (Ω. cm).

Enfin, et à partir des résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes on peut conclure que les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain, pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectronique (meilleure figure de mérite) sont: la concentration de la solution **0,2 mol/l**, le temps de dépôt **3 minutes**, la température du substrat **500°C**, la solution de base (**SnCl₂.2H₂O**) et le dissolvant **l'eau pure**.

En vue d'application dans la détection des gaz, on a utilisé la couche optimale de notre travail, où on a varié la concentration et le type de gaz. Les résultats obtenus montrent:

- L'augmentation de la résistance surfacique et la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ lorsque l'interaction est avec le gaz oxydant, la diminution de résistance surfacique et la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ lorsque l'interaction est avec le gaz réducteur.
- L'augmentation de la réponse et la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ avec l'augmentation de la concentration de gaz oxydant.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif la déposition et la caractérisation des couches minces d'oxyde de d'étain par la méthode spray pneumatique, en vue d'obtention d'un oxyde transparent conducteur (TCO) de bonne propriété optoélectrique requise pour son utilisation entant qu'électrode transparente ou détecteur de gaz. La motivation pour l'emploi de cette technique est sa simplicité et sa facilité d'élaboration.

Dans la première partie de ce travail, des séries de film de SnO₂ ont été élaborés en variant la molarité de la solution précurseur, la température de substrat, le temps de dépôt, la solution de base et le dissolvant, afin d'optimiser la qualité des couches minces de SnO₂.

Dans la deuxième partie de ce travail, une étude de l'influence des gaz sur les propriétés des couches minces de SnO₂ a été faite.

Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (**DRX**, AFM, **UV-Visible** et **quatre pointes**), montre que les conditions optimales de dépôt de couche mince d'oxyde d'étain, pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectronique, sont : la concentration de la solution **0,2 mol/l**; le temps de dépôt **3 minutes**; la température du substrat **500°C**; la solution de base (**SnCl₂.2H₂O**); et comme l'**eau pure** dissolvant.

L'étude de l'influence des gaz sur les propriétés des couches minces de SnO₂ montre que la résistance surfacique et la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ augmente lorsque l'interaction est avec le gaz oxydant, et diminue lorsque l'interaction est avec le gaz réducteurs. Ainsi la réponse et la transmittance moyenne de la couche mince de SnO₂ augmente avec l'augmentation de la concentration de gaz.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى ترسيب وتشخيص الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير بطريقة الرش بالهواء المضغوط، للحصول على أكسيد موصل شفاف (TCO) يمتلك خصائص كهروضوئية جيدة للاستخدام كقطب شفاف أو كاشف للغاز. الدافع لاستخدام هذه التقنية هو بساطتها وسهولة تحضيرها.

في الجزء الأول من هذا العمل، أعدت مجموعات من الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير حيث غيرنا تركيز المحلول، درجة حرارة المسند، وقت الترسيب، مصدر القصدير والمذيبات، من أجل تحسين نوعية الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير.

في الجزء الثاني من هذا العمل، تم إجراء دراسة تأثير الغاز على خصائص الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير.

النتائج المتحصل عليها من خلال مختلف التشخيصات التي أجريناها (إنعراج الأشعة السينية و المجهر ذو القوة الذرية والمطياف فوق البنفسجي-المرئي و الأشعة تحت الحمراء وجهاز تقنية أربع نقاط) يدل على أن الشروط المثلى لترسيب طبقات رقيقة من أكسيد القصدير ذات خواص كهروضوئية جيدة هي: تركيز المحلول 0.2 مول / لتر؛ وقت ترسب 3 دقائق، درجة حرارة المسند 500 درجة مئوية؛ مصدر القصدير (SnCl₂.H₂O) و الماء المقطر كمذيب.

وتظهر دراسة تأثير الغاز على خصائص الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير أن المقاومة السطحية ومتوسط النفاذية للطبقة يزيد عند التفاعل مع غاز مؤكسد، وتنخفض عندما يكون التفاعل مع غازات مرجعة. كذلك الإستجابة ومتوسط النفاذية للطبقة الرقيقة لأكسيد القصدير تزداد مع زيادة تركيز الغاز.

ABSTRACT

This work aims to the deposition and characterization of tin oxide thin films by pneumatic spray method, in order to obtain a transparent conductive oxide (TCO) of good optoelectric property required for its use, as transparent electrode or gas detector. The motivation for using this technique is its simplicity and ease of elaboration.

In the first part of this work, SnO₂ film series were developed by varying the molarity of the precursor solution, the substrate temperature, the deposition time, the base solution and the solvent, in order to optimize the quality of SnO₂ thin films. In the second part of this work, a study of the influence of gases on the properties of SnO₂ thin films was made.

The results obtained during the various characterizations carried out (DRX, AFM, UV-Visible and four points), shows that the optimal conditions of tin oxide thin films deposition, to obtain a material having good optoelectronic properties, are: the concentration of the solution 0.2 mol / l; the deposition time 3 minutes; the temperature of the substrate 500 ° C; the basic solution (SnCl₂.2H₂O); and pure water as dissolvent.

The study of the influence of gases on the properties of SnO₂ thin films shows that the surface resistance and the average transmittance of the SnO₂ thin film increases when the interaction is with the oxidizing gas, and decreases when the interaction is with the reducing gases. Thus the response and mean transmittance of the SnO₂ thin layer increases with increasing gas concentration.