

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider - Biskra



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

N° Série : .....

N° Ordre : .....

Département des Sciences de la Matière

Spécialité : Physique

Option : Physique des semiconducteurs et des couches minces

Mémoire

pour obtenir le diplôme de Magister

présenté par :

Salah YAHIAOUI

Thème :

L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  élaborées par Spray Ultrasonique

soutenue le : 09 février 2014

Membres de jury :

|                   |       |                                     |            |
|-------------------|-------|-------------------------------------|------------|
| <b>A. ZERARKA</b> | Pr.   | Université Mohamed Khider-Biskra    | Président  |
| <b>M. S. AIDA</b> | Pr.   | Université Mentouri - Constantine 1 | Examineur  |
| <b>N. ATTAF</b>   | Pr.   | Université Mentouri - Constantine 1 | Examineur  |
| <b>S. RAHMANE</b> | M.C.A | Université Mohamed Khider-Biskra    | Examineur  |
| <b>A. ATTAF</b>   | Pr.   | Université Mohamed Khider-Biskra    | Rapporteur |

# ReMeRcIeMeNtS

Premièrement, je remercie ALLAH le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette mémoire au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'université de Biskra.

Je commence d'abord par mon encadreur, le Professeur **Abdallah ATTAF**, qui m'a guidé avec beaucoup de bienveillance tout au long de ces années. Qu'il trouve ici l'expression de mon entière gratitude pour ses orientations précieuses et ses critiques fructueuses, qu'il ne cessait de me faire tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **A. ZERARKA**, Professeur à l'université de Biskra, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **M. S. AIDA**, Professeur à l'université de Mentouri (Constantine), qui m'a été de grand aide tout au long de ce mémoire, et qui m'a fait savoir non seulement comment commenter un résultat, mais comment l'admirer, et aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **N. ATTAF**, Professeur à l'université de Mentouri (Constantine), qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que monsieur **S. Rahmani**, Maître de Conférence (A) à l'université de Biskra, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Sans oublier les efforts donnés par le groupe de la Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie à l'Université Mohamed Khider-Biskra, et surtout :

**Pr. A. Chala, Pr. A. Meghezzi , Pr. Dj. Barkate , M.C. Ben Tammam, et  
Dr. R. Makhloufi**

qui n'ont épargné aucun effort pour me venir en aide.

Mes remerciements vont également à tout le personnel des laboratoires :

**B. Gasmi, N. LEHRAKI, H. Bendjedidi** à l'université de Biskra

**Laboratoire des Matériaux Photoniques** à l'université de Rennes 1 France.

**CMEBA** à l'université de Rennes 1 France

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble de mes collègues et amis thésards durant ces quelques années (promo 2010) : **Benchikha K., Kameli K., Benamra H., Thabet A., Mennacer F.** ainsi que tous mes amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables dans cette université.

À la fin de ce modeste travail j'ai réalisé que j'ai pu l'accomplir grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et quoi que je dise, je ne pourrais jamais tous autant les remercier.

## DéDiCaCe

Je dédie ce mémoire à :

Mère

Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et l'Âme de mon père. Grâce à vous que je suis là, et grâce à vous que je serai loin. Vous re

...Mon frère et me  
leurs soutiens.

...Mon encadreur Attaf Abdallah.

... l'Âme de mon meilleur ami Lorgane Nabil

...tout

...tous ceux et celle

# Table des matières

|  |          |
|--|----------|
| Remerciements  | i        |
| Dédicace   | iii      |
| Liste des figures  | xi       |
| Liste des tableaux   | xii      |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE  | 1        |
| <b>1 CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                                    | <b>3</b> |
| 1.1 Introduction . . . . .   | 4        |
| 1.2 Définition d'une couche mince . . . . .                          | 4        |
| 1.2.1 Introduction aux semiconducteurs . . . . .                     | 5        |
| 1.2.1.1 Semiconducteurs extrinsèques . . . . .                       | 6        |
| 1.2.1.2 Semiconducteur de type- $n$ . . . . .                        | 6        |
| 1.2.1.3 Semiconducteur de type- $p$ . . . . .                        | 7        |
| 1.3 Oxydes transparents conducteurs (TCO) . . . . .                  | 8        |
| 1.4 Applications des TCO . . . . .                                   | 10       |
| 1.4.1 Capteurs à gaz . . . . .                                       | 10       |
| 1.4.2 Revêtements de surface . . . . .                               | 11       |
| 1.4.3 Systèmes optoélectroniques . . . . .                           | 13       |
| 1.4.4 Cellules solaires . . . . .                                    | 14       |
| 1.4.5 Décoration . . . . .   | 15       |
| 1.5 Propriétés et applications des films de $\text{SnO}_2$ . . . . . | 15       |
| 1.5.1 Propriétés . . . . .   | 16       |
| 1.5.1.1 Gap du $\text{SnO}_2$ . . . . .                              | 16       |

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 1.5.1.2  | Structure électronique de la bande interdite de SnO <sub>2</sub> | 17        |
| 1.5.1.3  | Structure cristallographique                                     | 18        |
| 1.5.1.4  | Structure électrique   | 19        |
| 1.5.1.5  | Propriétés optiques  | 21        |
| 1.5.2    | Applications   | 21        |
| 1.5.2.1  | Vitrage à isolation thermique                                    | 21        |
| 1.5.2.2  | Électrodes   | 22        |
| 1.5.2.3  | Piles au lithium   | 23        |
| 1.5.2.4  | Capteurs chimiques   | 24        |
| 1.5.2.5  | Applications photovoltaïques                                     | 26        |
| 1.5.3    | Applications diverses  | 27        |
| <b>2</b> | <b>TECHNIQUES DE DÉPÔT DES COUCHES MINCES</b>                    | <b>28</b> |
| 2.1      | Introduction   | 29        |
| 2.2      | Étapes pour déposer une couche mince                             | 29        |
| 2.2.1    | Source   | 29        |
| 2.2.2    | Transport  | 30        |
| 2.2.3    | Dépôt  | 31        |
| 2.2.4    | Analyse  | 31        |
| 2.3      | Techniques de dépôt  | 31        |
| 2.3.1    | Dépôt chimique en phase vapeur CVD                               | 31        |
| 2.3.2    | Sol-Gel  | 33        |
| 2.3.3    | Procédé par voie chimique assistée par plasma                    | 33        |
| 2.3.4    | Spray CVD  | 34        |
| 2.3.5    | Dépôts physiques en phase vapeur                                 | 36        |
| 2.3.6    | Pulvérisation cathodique   | 36        |
| 2.3.7    | Ablation Laser   | 37        |
| 2.3.8    | Spray pyrolyse ultrasonique                                      | 38        |
| 2.3.9    | Procédés d'élaboration des couches d'oxyde d'étain               | 39        |
| <b>3</b> | <b>MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET ÉLABORATION DES FILMS</b>      | <b>41</b> |
| 3.1      | Introduction   | 42        |
| 3.2      | Caractérisations structurales                                    | 42        |

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2.1    | Diffraction des rayons X . . . . .  | 42        |
| 3.2.2    | Détermination de la taille des grains . . . . .   | 45        |
| 3.2.3    | Microscopie Électronique à Balayage . . . . .   | 45        |
| 3.2.3.1  | Principe de fonctionnement . . . . .  | 46        |
| 3.2.3.2  | Description du MEB . . . . .  | 47        |
| 3.2.4    | Mesure d'épaisseur par MEB . . . . .  | 48        |
| 3.2.5    | Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) . . . . .                                | 48        |
| 3.3      | Caractérisation optique . . . . .   | 49        |
| 3.3.1    | Spectroscopie UV-visible . . . . .  | 49        |
| 3.3.2    | Gap optique . . . . .   | 50        |
| 3.3.3    | Méthode des quatre pointes . . . . .  | 51        |
| 3.4      | Principe du procédé de Spray Ultrasonique . . . . .   | 54        |
| 3.4.1    | Montage expérimental . . . . .  | 55        |
| 3.4.2    | Élaboration des films . . . . .   | 56        |
| 3.4.2.1  | Choix du substrat de dépôt . . . . .  | 56        |
| 3.4.2.2  | Préparation des substrats . . . . .   | 57        |
| 3.4.3    | Préparation des sources et des solutions . . . . .  | 57        |
| 3.4.3.1  | Chlorure d'étain (IV) pentahydraté ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) . . . . . | 58        |
| 3.4.3.2  | Chlorure d'étain (II) dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .    | 59        |
| 3.4.3.3  | Acétate d'étain (II) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . . . . .                | 61        |
| 3.4.4    | Solutions utilisées dans la préparation des films de $\text{SnO}_2$ . . . . .               | 62        |
| 3.4.4.1  | Méthanol . . . . .  | 62        |
| 3.4.5    | Étapes d'élaboration des films . . . . .  | 63        |
| <b>4</b> | <b>INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS</b>   | <b>68</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .  | 69        |
| 4.2      | Variation de la molarité . . . . .  | 69        |
| 4.3      | Cinétique de croissance . . . . .   | 69        |
| 4.4      | Étude structurale . . . . .   | 71        |
| 4.4.0.1  | Taille des grains . . . . .   | 77        |
| 4.4.1    | Étude quantitative (EDS-MEB) . . . . .  | 77        |
| 4.4.1.1  | Transmittance . . . . .   | 80        |
| 4.4.1.2  | Gap optique . . . . .   | 82        |

|   |  |            |
|---|--|------------|
| 4.4.2   | Propriétés électriques . . . . .                             | 82         |
| 4.5   | Cas de la 3 <sup>ème</sup> source, acétate d'étain . . . . . | 83         |
| <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>                        |  | <b>85</b>  |
| <b>RÉFÉRENCES</b>                                 |  | <b>87</b>  |
| <b>A Documents de référence pour les solvants</b> |  | <b>94</b>  |
| <b>B Quelques composants de l'étain</b>           |  | <b>98</b>  |
| <b>RÉSUMÉS</b>                                    |  | <b>101</b> |

# Liste des figures

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Structure de bande des matériaux . . . . .   | 5  |
| 1.2  | Diagramme énergétique des semiconducteurs de type- $n$ . . . . .                   | 7  |
| 1.3  | Diagramme énergétique des semiconducteurs de type- $p$ . . . . .                   | 8  |
| 1.4  | Nombre de publications par année en relation avec les TCO . . . . .                | 9  |
| 1.5  | Quelques applications des TCO . . . . .  | 10 |
| 1.6  | Exemple de capteur à gaz . . . . .   | 11 |
| 1.7  | Exemple d'une fenêtre électrochromique . . . . .                                   | 13 |
| 1.8  | Exemples de cellules photovoltaïques incorporées dans des modules . .              | 15 |
| 1.9  | Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain . . . . .                    | 18 |
| 1.10 | Maille élémentaire du $\text{SnO}_2$ . . . . .                                     | 19 |
| 1.11 | Diagramme énergétique du $\text{SnO}_2$ . . . . .                                  | 20 |
| 1.12 | Transmission optique en fonction de la résistivité du film du $\text{SnO}_2$ . . . | 22 |
| 1.13 | Évolution de la charge électrique de différents films . . . . .                    | 23 |
| 1.14 | Réponse à l'éthanol d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain . . .             | 25 |
| 1.15 | Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz . . . . .                        | 26 |
| 1.16 | Schéma de principe d'une électrode Si-TCO . . . . .                                | 27 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces . . .    | 29 |
| 2.2  | Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces . . .    | 32 |
| 2.3  | Différents processus en Spray CVD selon la température de dépôt . . . .    | 36 |
| 2.4  | Technique de pulvérisation cathodique . . . . .                            | 37 |
| 2.5  | Ablation laser . . . . .   | 38 |
| 3.1  | Famille des plans cristallins en conditions de Bragg . . . . .             | 43 |
| 3.2  | Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X .   | 44 |
| 3.3  | Diffractomètre de type (D8 ADVANCE) . . . . .                              | 44 |
| 3.4  | Définition de $\delta\theta_{hkl}$ (largeur du pic à mi-hauteur) . . . . . | 45 |
| 3.5  | Microscope Électronique à Balayage JEOL JSM-6340F . . . . .                | 46 |
| 3.6  | Principe de fonctionnement du MEB . . . . .                                | 47 |
| 3.7  | Mesure de l'épaisseur d'une couche mince à partir de l'image MEB. . .      | 48 |
| 3.8  | MEB type JEOL JSM-6340f avec EDS . . . . .                                 | 49 |
| 3.9  | Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible . . . . .       | 50 |
| 3.10 | Détermination du gap d'énergie . . . . .                                   | 51 |
| 3.11 | Technique des quatre pointes . . . . .                                     | 52 |
| 3.12 | Montage expérimental de la technique des quatre pointes . . . . .          | 54 |
| 3.13 | Dispositif expérimental de la technique Spray Ultrasonique . . . . .       | 55 |
| 3.14 | Lames en verre utilisées comme substrats . . . . .                         | 56 |
| 3.15 | Chlorure d'étain (IV) pentahydraté . . . . .                               | 58 |
| 3.16 | Chlorure d'étain (II) dihydraté . . . . .                                  | 59 |
| 3.17 | Acétate d'étain (II) . . . . .   | 61 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.18 | Formes développées des solvants . . . . .  | 62 |
| 3.19 | Méthanol utilisé comme solvant . . . . .   | 62 |
| 3.20 | Étapes d'élaboration des films de SnO <sub>2</sub> . . . . .   | 67 |
| 4.1  | Épaisseur des films SnO <sub>2</sub> en fonction de la molarité pour les deux sources.   | 70 |
| 4.2  | Vitesse de la croissance en fonction de la molarité pour les deux sources.   | 70 |
| 4.3  | Spectres des rayons X de couches minces SnO <sub>2</sub> de la source (SnCl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O)   | 71 |
| 4.4  | Spectres des RX de couches minces SnO <sub>2</sub> de la source SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O)  | 72 |
| 4.5  | Fichier ASTM de SnO <sub>2</sub> . . . . .   | 73 |
| 4.6  | Les contraintes en fonction de la molarité pour les deux sources. . . . .  | 76 |
| 4.7  | Les contraintes et la vitesse de la croissance en fonction de la molarité<br>pour la 1er source. . . . .   | 76 |
| 4.8  | La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de SnO <sub>2</sub><br>élaborées à différentes molarités (source (SnCl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O)). . . . .           | 78 |
| 4.9  | La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de SnO <sub>2</sub><br>élaborées à différentes molarités (source (SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O)). . . . .           | 79 |
| 4.10 | Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde : (A) la source<br>(SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O), (B) la source (SnCl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O) . . . . . | 81 |
| 4.11 | Variation du gap optique de couches minces en fonction de la molarité<br>pour les deux sources. . . . .  | 82 |
| 4.12 | Variation de la résistivité électrique en fonction de la molarité par la<br>technique des quatre pointes pour les deux sources. . . . .  | 83 |
| A.1  | Propriétés physico-chimiques détaillées du méthanol . . . . .  | 95 |
| A.2  | Propriétés physico-chimiques détaillées du DMF . . . . .   | 96 |
| A.3  | Propriétés physico-chimiques du dimethylsulfoxide (DMSO) . . . . .   | 97 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| B.1 | Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain (II) (SnO) . . . . .                    | 98  |
| B.2 | Quelques composantes d'étain . . . . .  | 99  |
| B.3 | diffraction RX de la structure <i>rutile</i> d'une poudre de SnO <sub>2</sub> . . . . . | 100 |

# Liste des tableaux

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Quelques propriétés physico-chimiques du SnO <sub>2</sub> . . . . .  | 16 |
| 2.1 | Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD . . . . .   | 39 |
| 3.1 | Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (IV) pentahydraté . .   | 58 |
| 3.2 | Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté . . . . .  | 60 |
| 3.3 | Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'étain (II) . . . . .   | 61 |
| 3.4 | Propriétés physico-chimiques des solutions utilisées . . . . .   | 64 |
| 3.5 | Propriétés physico-chimiques des solutions utilisées (suite) . . . . .   | 65 |
| 3.6 | Les différents échantillons des sources et paramètres expérimentaux . .  | 66 |
| 4.1 | Valeurs des paramètres $a$ et $c$ de la maille et de la taille de grain $d_{hkl}(\text{Å})$  | 75 |
| 4.2 | Résultats de la solubilité de l'acétate d'étain dans différents solvants<br>( '-' : mauvaise solubilité ; '+' : bonne solubilité . . . . . | 84 |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes conductrices transparentes (OTC). L'existence de la double propriété, des OTC : *conductivité électrique* et *transparence dans le visible*, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électro-chromiques.

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

Dans ce mémoire nous allons utiliser la technique *Spray Ultrasonique* pour déposer l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Le choix de cet oxyde est dû à ses propriétés physiques et chimiques intéressantes applicables dans plusieurs domaines tels que :

- La surveillance de la pollution atmosphérique où il est utilisé comme détecteur des gaz toxiques ;
- L'énergie solaire, comme couches transparentes et conductrices associées aux cellules solaires ;
- En catalyse, comme facilitateur de la décomposition de nombreux hydrocarbures ;
- ... et bien d'autres applications mentionnées à travers les chapitres.

Nous avons fixé comme objectif l'étude de l'influence des différentes sources, ainsi que la variation de la molarité de la solution sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de  $\text{SnO}_2$  déposées par la technique Spray-Ultrasonique. On a

divisé notre rapport en quatre chapitres :

- Le *premier chapitre* présente les OTC en général et les couches minces de l'oxydes d'étain en particulier (leurs propriétés cristallographiques, électriques et optiques) avec quelques applications.
- Le *deuxième chapitre* est consacré aux étapes et techniques de dépôt. Et plus particulièrement à la technique *Spray Ultrasonique*.
- Le *troisième chapitre* expose les méthodes de caractérisation (optiques et électriques) : diffraction des RX, micrographie MEB, microanalyse EDS, transmission optique dans l'UV-Visible et la technique des quatre pointes. Ainsi que les procédures expérimentales réalisées pour élaborer les films SnO<sub>2</sub> (choix et préparation des substrats, préparations des sources et des solutions),
- Le *quatrième chapitre* résume nos résultats expérimentaux avec les interprétations associées

# Chapitre 1

## CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons définir les couches minces, plus une introduction générale sur les semiconducteurs. Ensuite nous allons exposer une revue bibliographique sur l'historique des TCO ainsi que leurs propriétés essentielles (cristallographiques, électriques et optiques) et quelques applications.

## 1.2 Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'*épaisseur* a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom  $\text{Å}$  et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera important. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

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

ristiques essentielles d'une couche mince, la conséquence suivante : *une couche mince est anisotrope par construction.*

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [3].

### 1.2.1 Introduction aux semiconducteurs

Les semiconducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semiconducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. À température ambiante, la résistivité des semiconducteurs se situe entre  $10^{-2}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et celles des matériaux isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

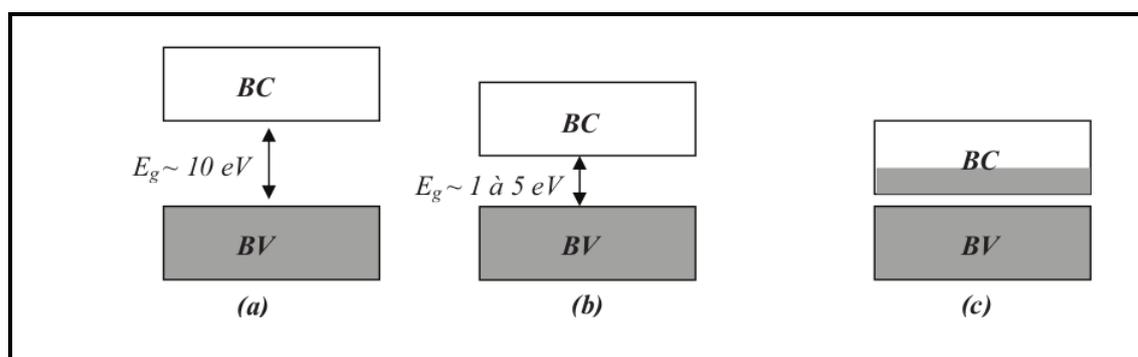


FIGURE 1.1 – Structure de bande des matériaux : (a) isolants ; (b) semiconducteurs ; (c) métaux.

### 1.2.1.1 Semiconducteurs extrinsèques

L'équilibre qui existe entre les densités d'électrons et de trous dans un semiconducteur se rompt lorsque des impuretés atomiques s'incorporent dans la matrice cristalline, et les densités de porteurs libres (électrons ou trous) se renforcent selon le nombre d'électrons de valence de ces impuretés. On parlera alors du dopage  $n$  ou  $p$ .

### 1.2.1.2 Semiconducteur de type- $n$

Un semiconducteur est de type- $n$  lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice. Ainsi les impuretés ayant cinq électrons de valence incorporés dans une matrice de silicium sont de type donneur : par exemple un atome de phosphore incorporé dans le silicium partagera quatre électrons de sa couche périphérique pour former des liaisons covalentes avec ses quatre atomes voisins, et l'électron de valence supplémentaire ne contribuera à aucune liaison chimique, ce qui fait qu'une faible énergie suffira à faire passer cet électron dans la bande de conduction.

À température ambiante, pratiquement toutes les impuretés perdent leurs électrons de valence excédentaires, et la densité des porteurs libres de type- $n$  du semiconducteur est dans ce cas :

$$n = n_i + N_d \tag{1.1}$$

où  $N_d$  est la concentration des impuretés et  $n_i$  la concentration des porteurs de charge intrinsèque.

Ces impuretés rajoutent des niveaux énergétiques supplémentaires appelés niveaux donneurs, situés dans la bande interdite juste en dessous de la bande de conduction. Généralement l'écart énergétique entre la bande de conduction et le niveau des donneurs est faible devant l'agitation thermique à température ambiante, les électrons de ces impuretés se placent ainsi dans la bande de conduction à température ambiante. La Fig-1.2 schématise le diagramme énergétique des semiconducteurs de type- $n$  :

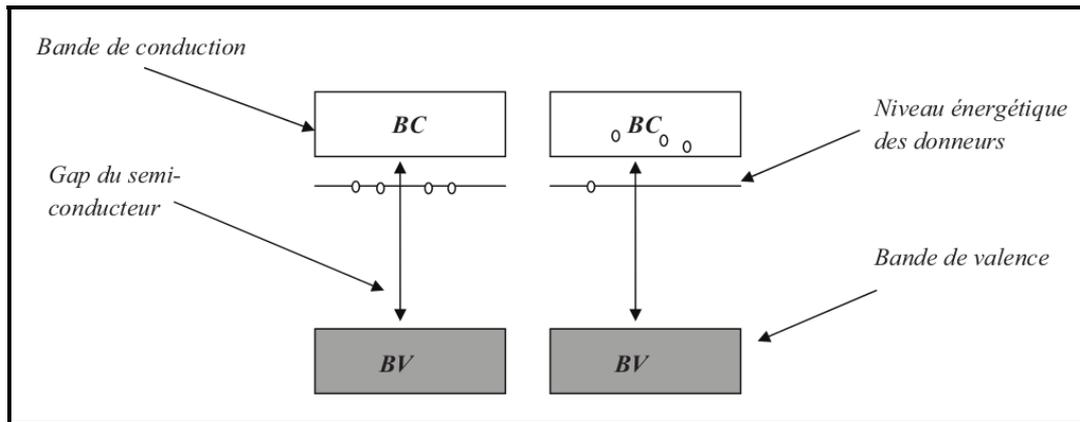


FIGURE 1.2 – Diagramme énergétique des semiconducteurs de type-*n*

### 1.2.1.3 Semiconducteur de type-*p*

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi- conducteur, ce dernier est dit de type-*p*. Le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semiconducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques ; ce déficit électronique induit la création de trous. Dans le cas pratique du silicium le dopage P se fait par l'introduction d'éléments trivalents tels que le bore : cette impureté est liée au réseau cristallin en partageant sept électrons de valence avec ses plus proches voisins alors que la liaison chimique nécessite la mise en contribution de huit électrons de valence ; ce déficit en électrons de valence se traduit par l'apparition d'un trou. Un faible apport en énergie suffit alors, pour qu'un électron d'un des atomes voisins se fasse capturer par ce trou, générant ainsi un autre trou dans une autre position du réseau. Ces trous se comportent comme des charges positives libres. À température ambiante pratiquement toutes les impuretés capturent des électrons. La densité de porteurs libres de type-*p* à température ambiante est donnée par :

$$p = p_i + N_a \quad (1.2)$$

où  $N_a$  est la concentration des impuretés (atomes accepteurs) et  $p_i$  la concentration des porteurs de charge intrinsèque.

Et ainsi comme pour les semiconducteurs de type- $n$ , les impuretés introduisent des niveaux énergétiques dits accepteurs à l'intérieur de la bande interdite mais qui sont plus proche de la bande de valence. Et généralement une énergie plus petite que l'agitation thermique à la température ambiante suffit à faire passer ces trous du niveau accepteur à la bande de valence.

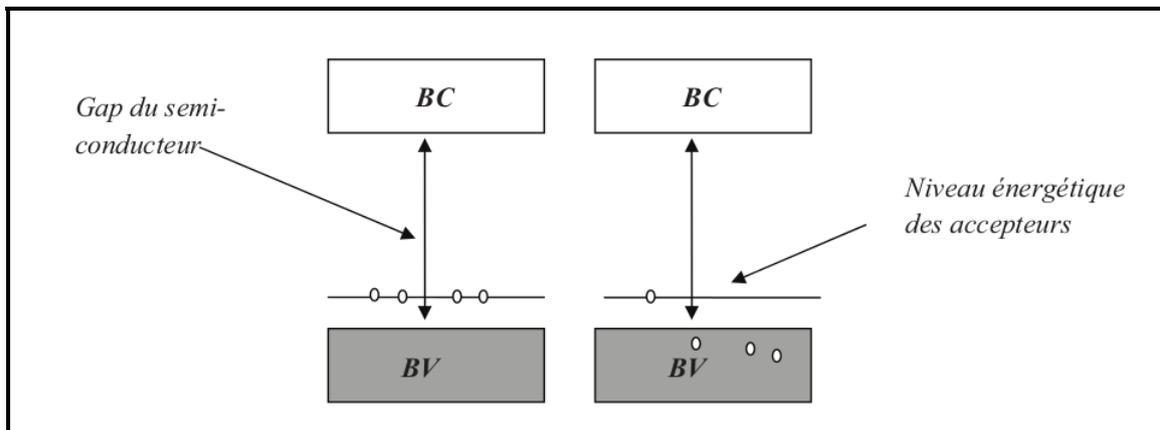


FIGURE 1.3 – schématise le diagramme énergétique des semiconducteurs de type- $p$  [4]

### 1.3 Oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs, sont des semiconducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être, à la fois transparents, et de bons conducteurs électriques.

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et à la synthèse de ces matériaux (Fig-1.4).

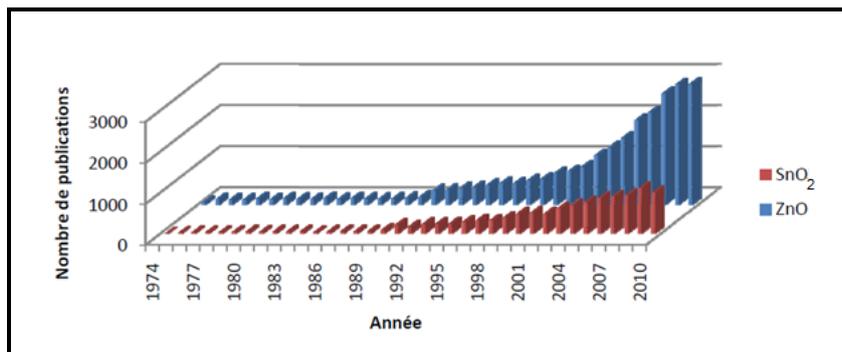


FIGURE 1.4 – Nombre de publications par année en relation avec les TCO : ZnO et SnO<sub>2</sub> [5]

Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci, devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [6]. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, ceci, respectivement en 1931 et 1942 [7, 8]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation *sputtering* par J.M. Mochel [7]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [9]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO [10], l'oxyde de cadmium indium Cd – In – O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O [11].

Les TCO se présentent comme des semiconducteurs dégénérés de type-*n*. Ces dernières années quelques TCO dopés -*p* sont étudiés [12, 13]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [14–17], les capteurs de gaz [18], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite).

## 1.4 Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

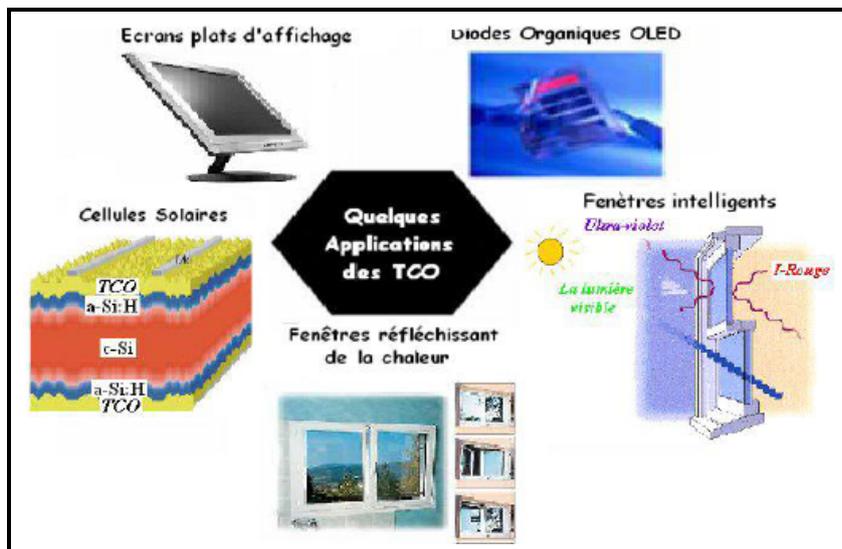


FIGURE 1.5 – Quelques Applications des TCO [19].

### 1.4.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base du  $\text{SnO}_2$  est présenté (Fig-1.6) pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité,...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [20].

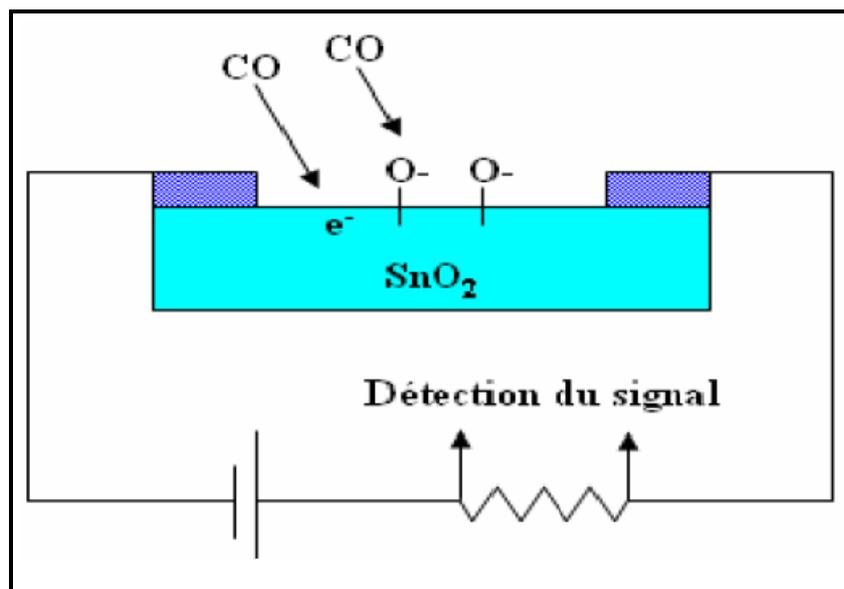


FIGURE 1.6 – Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO<sub>2</sub> [20]

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces du SnO<sub>2</sub> et ZnO [20]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO<sub>2</sub> sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu et al. montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparée aux dopages Al, Cu ou Pd [19]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche du SnO<sub>2</sub> pour détecter du CO. En associant des TCO à multiéléments tels que Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl<sub>2</sub> d'une très grande sensibilité : 7 ppm [6]. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO<sub>2</sub> [21] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [22].

#### 1.4.2 Revêtements de surface

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette

réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges.

Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants HMF<sup>1</sup>. Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [23]. Des multicouches à base de TiO<sub>2</sub> sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [24]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal–semiconducteur à 68 °C. Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semiconducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [25]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations des couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont basées sur des couches dites *passives* car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde

---

1. Heat mirror films

de tungstène  $WO_3$  [26]. Un exemple de cellule est donné à la (Fig-1.7). D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [27, 28]

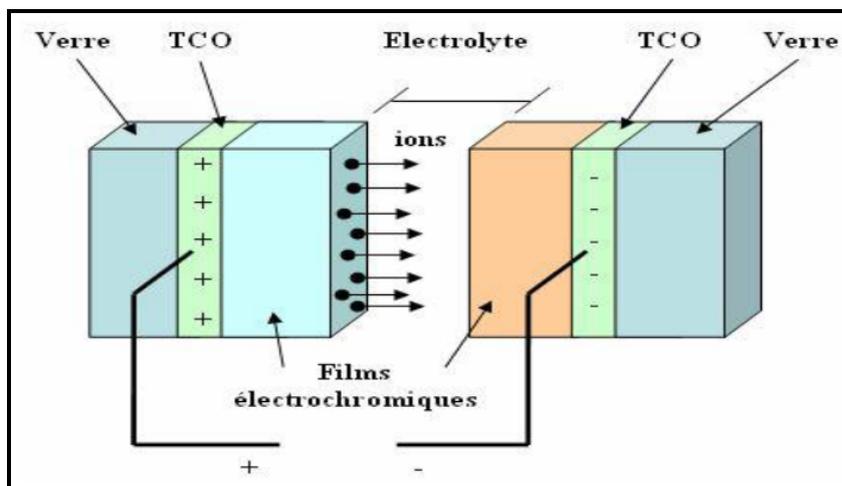


FIGURE 1.7 – Exemple d'une fenêtre électrochromique avec ses différentes couches [20]

### 1.4.3 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction  $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ . Grâce à l'émergence des TCO de type- $p$ , des systèmes basés sur des jonctions  $p\text{-}n$  réalisées toutes en TCO ont vu le jour. Elles ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions  $p\text{-}n$  ont été réalisées avec les TCO de type- $n$  communes telles que la jonction  $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$  pour construire une LED. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semiconducteur de type- $p$ , par conséquent, des jonctions  $p\text{-}n$  transparentes réalisées toutes en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type- $p$  qui a permis de réaliser une jonction  $p\text{-}n$  et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur  $p\text{-ZnO}$  pour des applications en tant que LED [37].

### 1.4.4 Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration  $nV$  : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de  $nV$  dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [1]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si :H, poly-Si :H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al, dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes [2]. Principalement deux types de structures sont déposées :

**-homojonction** : deux couches distinctes en contact ;

**-hétérojonction** : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

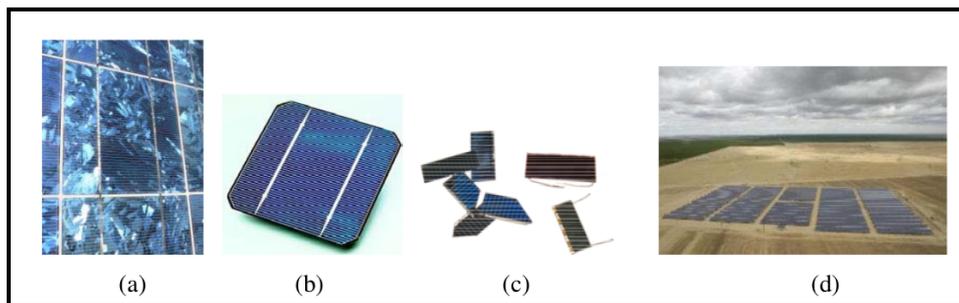


FIGURE 1.8 – Exemples de cellules photovoltaïques incorporées dans des modules : (a) Polycristallines laminées sur une surface d'un matériel, (b) wafer en silicium monocristallin, (c) Polycristallines, (d) Film mince de matériau amorphe : Solar-Craft ground-mounted (UNI-SOLAR, USA) [43]

### 1.4.5 Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts des couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique [19].

## 1.5 Propriétés et applications des films de $\text{SnO}_2$

Il existe deux types d'oxyde d'étains :

**Monoxyde d'étain (II) ou oxyde stanneux ( $\text{SnO}$ )** instable dans l'air, de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et bases forts. Le  $\text{SnO}$  se décompose sous l'effet d'un chauffage. Il est utilisé comme réducteur et comme intermédiaire chimique.

**Dioxyde d'étain (IV) ou *oxyde stannique* ( $\text{SnO}_2$ )** qui 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 possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1600 °C) [44]. Il est résistant aux attaques des acides minérales sauf l'acide sulfurique concentré.

Ce dernier va être le sujet de notre étude et on va utiliser l'appellation "oxyde d'étain" pour le désigner.

### 1.5.1 Propriétés

L'oxyde d'étain est un semiconducteur de type- $n$  à large bande interdite, le tableau 1.1 résume quelques propriétés physiques de ce matériau :

TABLEAU 1.1 – Quelques propriétés physico-chimiques du  $\text{SnO}_2$  [44]

| propriété                                 | Valeur |
|---|--------|
| Masse Molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )     | 150.70 |
| Densité spécifique ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) | 6.915  |
| Point de fusion °C                        | 1630   |
| Point d'ébullition °C                     | 2330   |
| Dureté (MOHS <sup>2</sup> Scale)          | 7.8    |

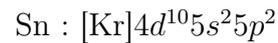
#### 1.5.1.1 Gap du $\text{SnO}_2$

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV [45,46]. Ces variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrêmes de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $\vec{k}$  (Fig-1.9) ( $\vec{k}$  est le vecteur d'onde

dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [47].

### 1.5.1.2 Structure électronique de la bande interdite de SnO<sub>2</sub>

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



Les ions Sn<sup>4+</sup> ont 10 électrons dans leur couche externe *d* qui est 4*d*<sup>10</sup> 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  $\Gamma^{1+}$  et  $\Gamma^{4+}$  mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO<sub>2</sub>, l'état  $\Gamma^{1+}$  est au dessous de l'état  $\Gamma^{4+}$  (Fig-1.9). En 1974, J. L. Jacquemin a fait un calcul par la méthode KKR<sup>3</sup> pour préciser la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [48] qu'il avait déjà supposé en 1964 que ce minimum se trouvait en  $k = 0$ . Pour le niveau d'énergie du haut de la bande de valence plusieurs auteurs [49, 50] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau *p* de l'ion O<sup>2-</sup> puisque la couche 2*p*<sup>6</sup> est pleine [51].

---

3. Korringa Kohn-Rostoker

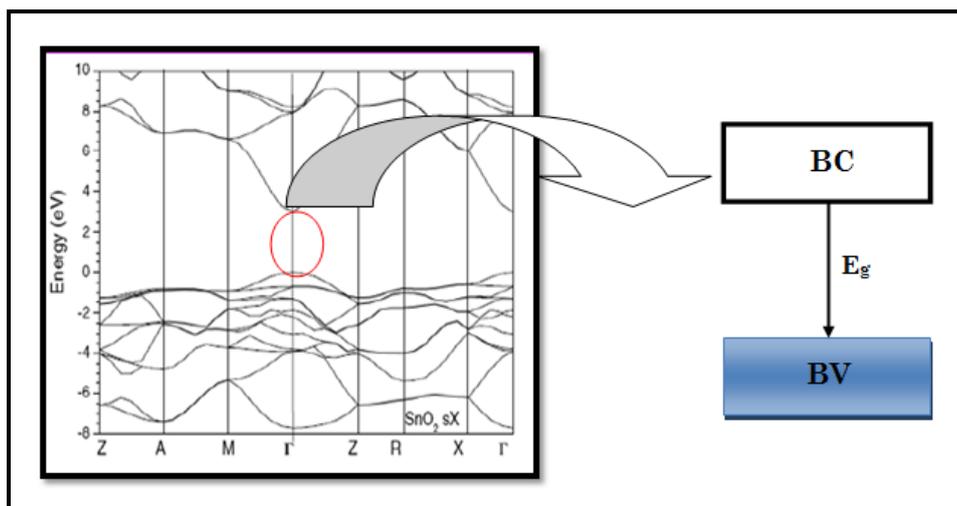
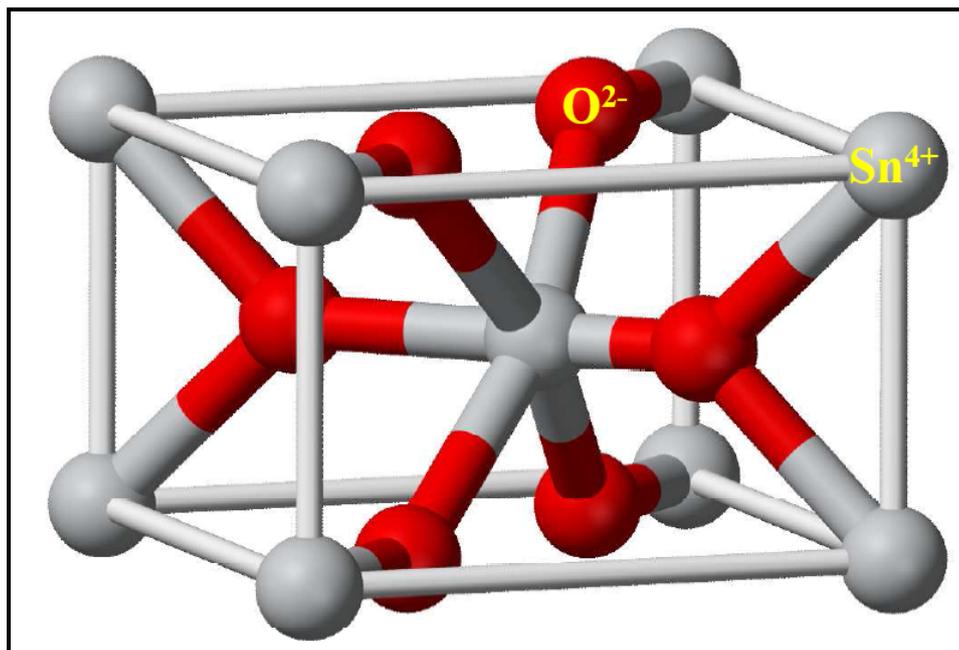


FIGURE 1.9 – Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [4, 47].

### 1.5.1.3 Structure cristallographique

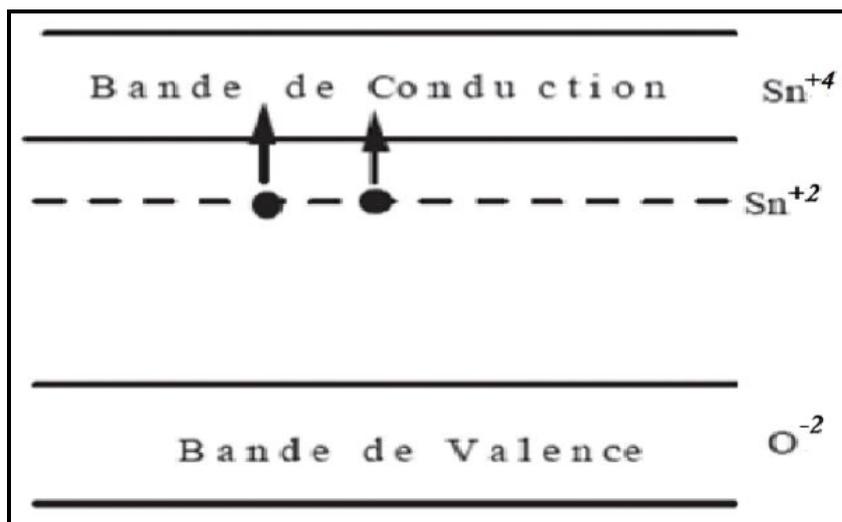
L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [52] appelée *cassitérite* et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est **P4/mnm**. La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm et contient six atomes. Chaque ion étain  $\text{Sn}^{4+}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène,  $\text{O}^{2-}$ , tandis que chaque  $\text{O}^{2-}$  est entouré par trois  $\text{Sn}^{4+}$  situés aux sommets d'un triangle isocèle (Fig-1.10).

FIGURE 1.10 – Maille élémentaire du  $\text{SnO}_2$  (structure rutile) [53]

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  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  $(0; 0; 0)$  [54].

#### 1.5.1.4 Structure électrique

Sous sa forme stœchiométrique, le  $\text{SnO}_2$  est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semiconducteur de type- $n$  avec un gap de 3,6 eV [44, 69] (pour la méthode Spray  $E_g = 3,9$  eV [70]). Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semiconducteur de type- $n$ . En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons -elle est alors dite neutre- qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $\text{Sn}^{4+}$ . Ils deviennent alors  $\text{Sn}^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons (Fig-1.11).

FIGURE 1.11 – Diagramme énergétique du SnO<sub>2</sub>

Dans la gamme de températures 200-1350°C, ont mis en évidence dans SnO<sub>2</sub>, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par  $x$  dans SnO<sub>2-x</sub>, dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène qui varie, en général, entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> % atm. La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en  $(P_{O_2})^{-1/6}$ .

En étudiant l'évolution de la conductance électrique du SnO<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures. Enfin, les propriétés électriques des couches du SnO<sub>2</sub> semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres. En conclusion, toutes les études portant sur l'influence de la taille des grains, attribuent l'augmentation de la sensibilité, à une augmentation de la surface d'adsorption accessible aux gaz lorsque la taille de grain diminue [54].

### 1.5.1.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semiconducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [19].

## 1.5.2 Applications

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semiconducteur type-*n*, conductivité électrique élevée. . .) permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques.

### 1.5.2.1 Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur.

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par

des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [55]. Comme on peut le voir sur la Fig-1.12, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [56].

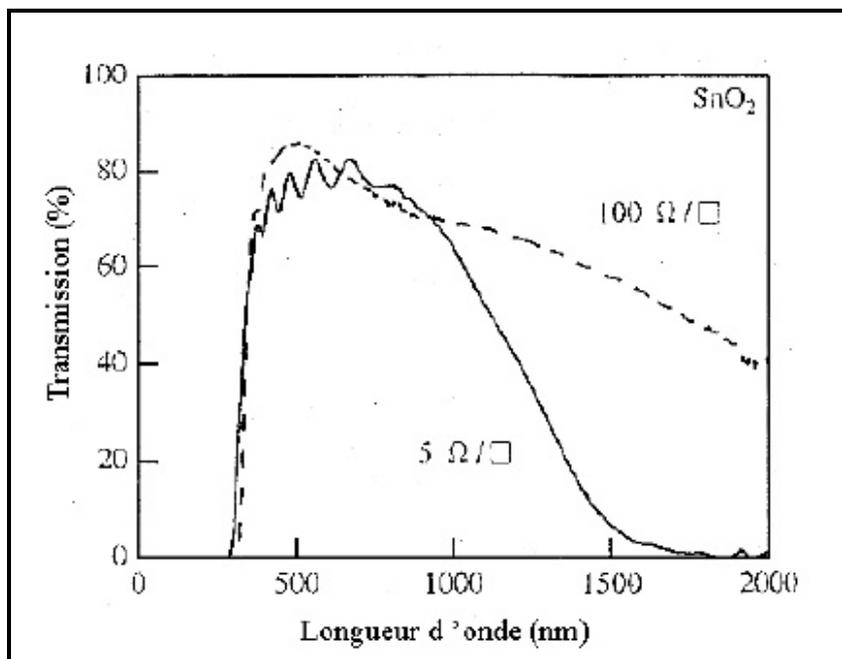


FIGURE 1.12 – Transmission optique en fonction de la résistivité du film du SnO<sub>2</sub> [56]

### 1.5.2.2 Électrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [57]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

### 1.5.2.3 Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [58, 59].

Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, étain et magnésium :  $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [60] ou bien sous forme de multicouches  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$  [61]. Dans ce dernier cas, la Fig-1.13 nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

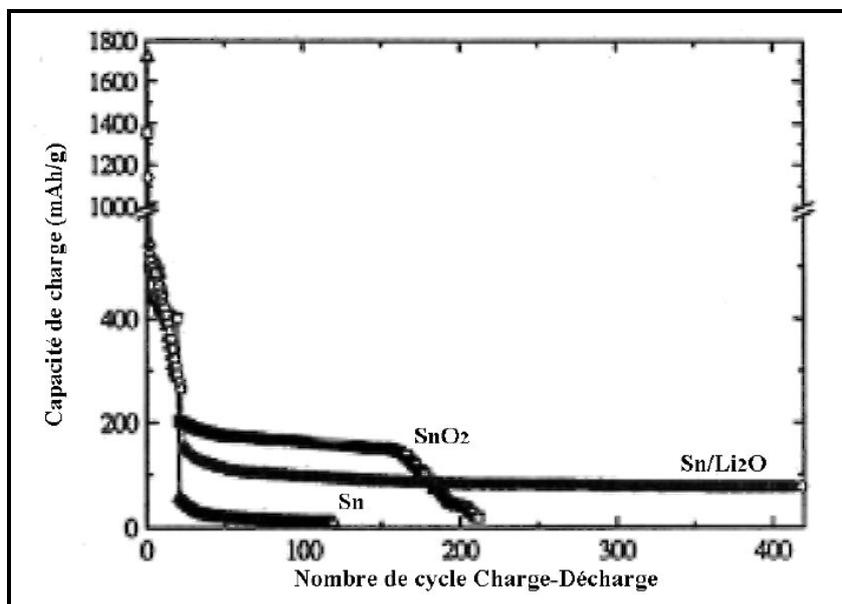


FIGURE 1.13 – Évolution de la charge électrique de différentes couches :  $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}$  ou  $\text{SnO}_2$  [61].

#### 1.5.2.4 Capteurs chimiques

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semiconducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce processus se fait en trois étapes [62]. Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme **O—espèce la plus stable à haute température** par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique au prorata du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface.

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation. La Fig-1.14 présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé au laboratoire [63]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.

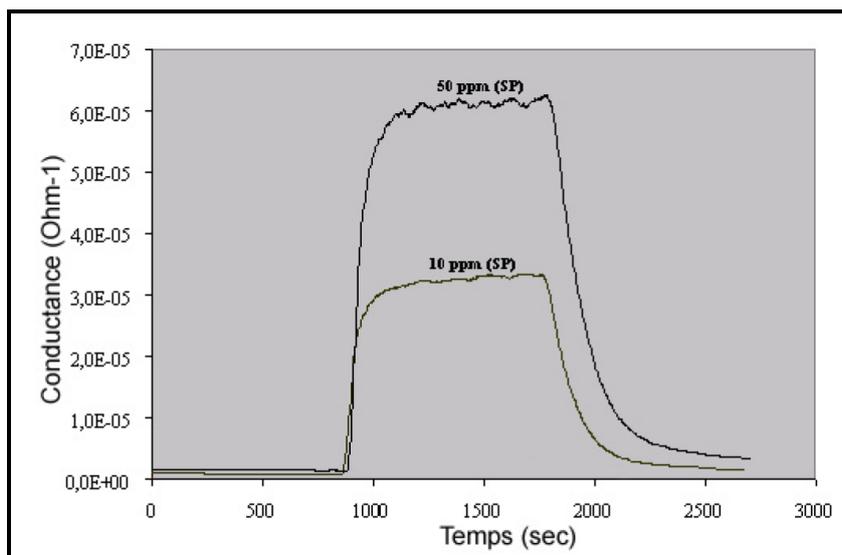


FIGURE 1.14 – Réponse à l'éthanol d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain à 450°C

De plus, les capteurs chimiques possèdent des sensibilités différentes [62] suivant le gaz détecté. Ainsi, comme on peut le voir sur la Fig-1.15, les capteurs développés au laboratoire montrent une meilleure sensibilité à l'éthanol qu'au monoxyde de carbone, propane ou encore au sarin. La sensibilité des capteurs vis à vis de différents gaz peut être modifiée par l'utilisation de dopants (généralement des terres rares [64] ou des métaux [65]) afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules ou bien jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation.

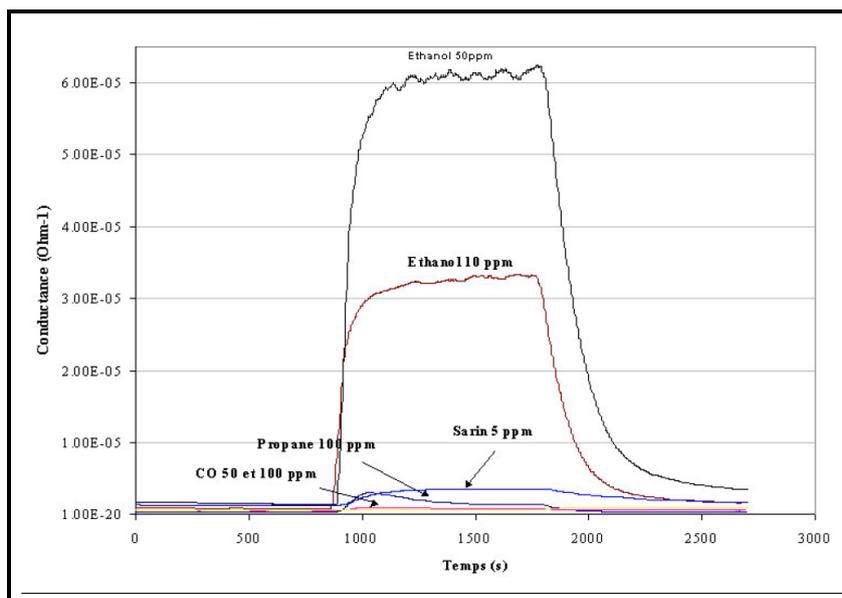


FIGURE 1.15 – Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz [62].

### 1.5.2.5 Applications photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semiconducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semiconducteurs de nature différente (hétérojonction [66]), par la barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur ou bien par l'interface entre deux semiconducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type- $n$  ou - $p$ . Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent

le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (Fig-1.16).

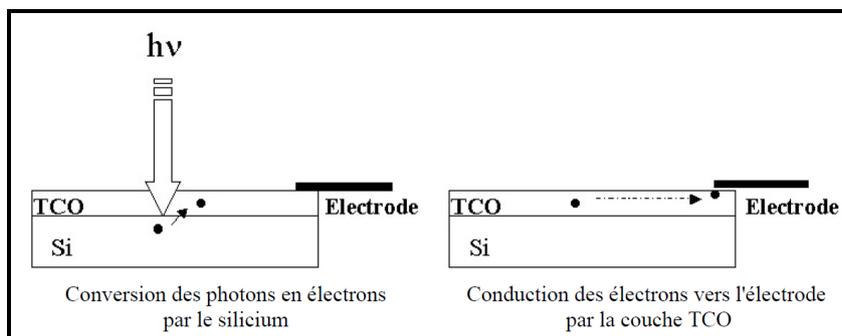


FIGURE 1.16 – Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO (Transparent Conductive Oxide).

### 1.5.3 Applications diverses

L'ajout de petits cristaux opacifiants à une matrice vitreuse est l'un des modes de fabrication des verres opaques. Parmi ces cristaux, l'oxyde d'étain, ajouté dans une proportion de 5-15% en masse, est abondamment utilisé dans la production des lustres opaques et glacés. Bien que la zircone puisse être une bonne alternative, sa quantité doit être deux fois plus grande que la quantité d'oxyde d'étain pour produire le même degré d'opacité.

## Chapitre 2

# TECHNIQUES DE DÉPÔT DES COUCHES MINCES

## 2.1 Introduction

Nous citons, dans ce chapitre, les principales étapes et les méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces suivant deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD.

## 2.2 Étapes pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition des couches minces contiennent quatre étapes successives, comme le montre la figure (Fig-2.1).

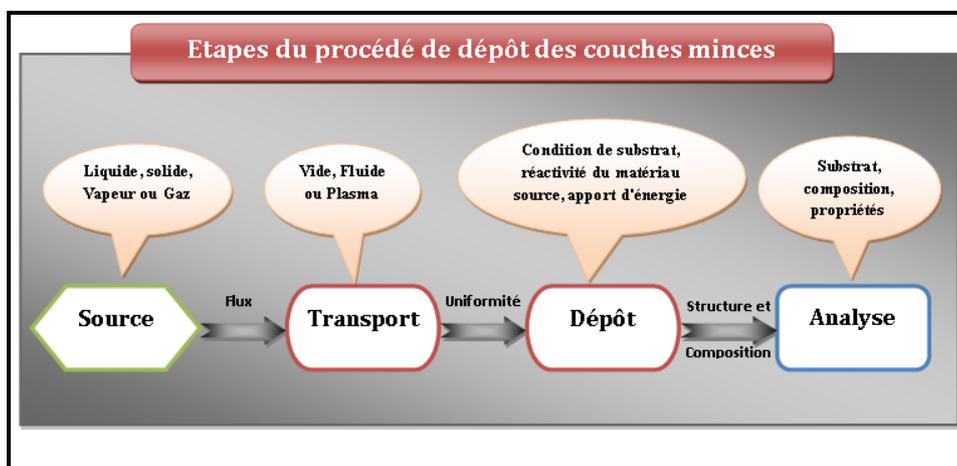


FIGURE 2.1 – Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces [75]

### 2.2.1 Source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD<sup>1</sup>.

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une

1. Physical Vapor Deposition

pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD<sup>2</sup>.

### 2.2.2 Transport

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide (principalement des gaz).

Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réacteur, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique<sup>3</sup>, quant à elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt des couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide.

---

2. Chemical Vapor Deposition

3. Chemical Beam Epitaxy

### 2.2.3 Dépôt

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface *coefficient de collage* et l'énergie déposée sur la surface *température de substrat, photons, ions positifs*.

### 2.2.4 Analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [22].

## 2.3 Techniques de dépôt

Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

### 2.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence). Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur)

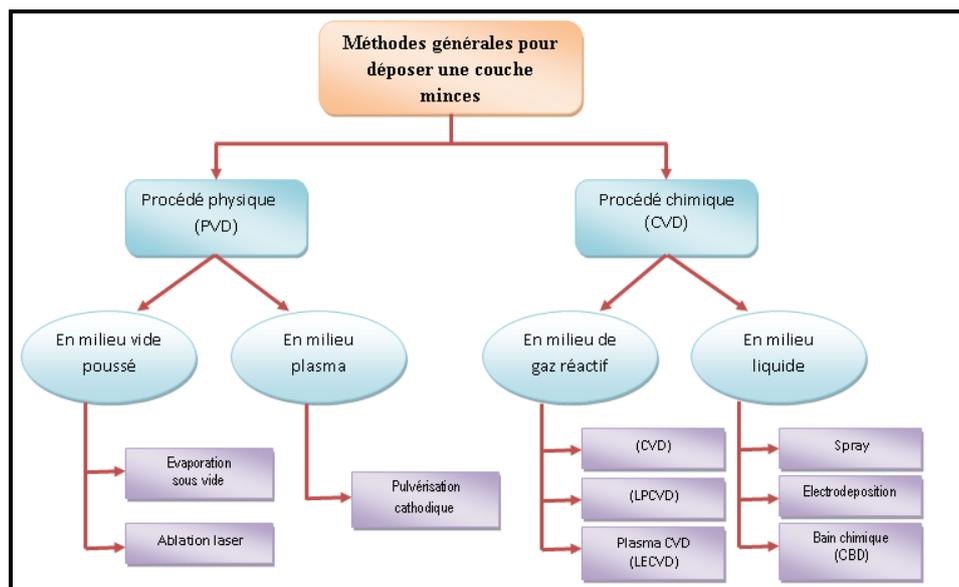


FIGURE 2.2 – Diagramme des différentes méthodes de déposition des couches minces [28]

avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [29]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- adsorption des réactifs sur la surface ;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film ;
- désorption des produits secondaires volatils ;
- transport et évacuation des produits gazeux.

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température MOCVD<sup>4</sup>, la CVD à basse pression LPCVD<sup>5</sup> ou encore le chauffage très localisé par laser LACVD<sup>6</sup> [30]

4. Metal Organic CVD

5. Low Pressure CVD

6. Laser Assisted CVD

### 2.3.2 Sol–Gel

L'une des techniques de dépôts des films minces de  $\text{SnO}_2$  est et la technique Sol Gel [31], La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [31, 32], l'électronique [33], les biomatériaux [34]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [35]. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Il est nécessaire de rappeler quelques définitions [35, 36] :

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

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

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

### 2.3.3 Procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD

Le procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD<sup>7</sup> ou PACVD<sup>8</sup>, est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et

---

7. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

8. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

de réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

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

- la difficulté de déposer des matériaux purs ;
- la température des substrats étant relativement basse ;
- les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche.

Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [36].

### 2.3.4 Spray CVD

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

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

— Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du Spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de Spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, (Fig-2.3) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [37].

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

**Processus II** Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré, sans passer par la phase gazeuse (Fig-2.3).

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

**Processus IV** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film

ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

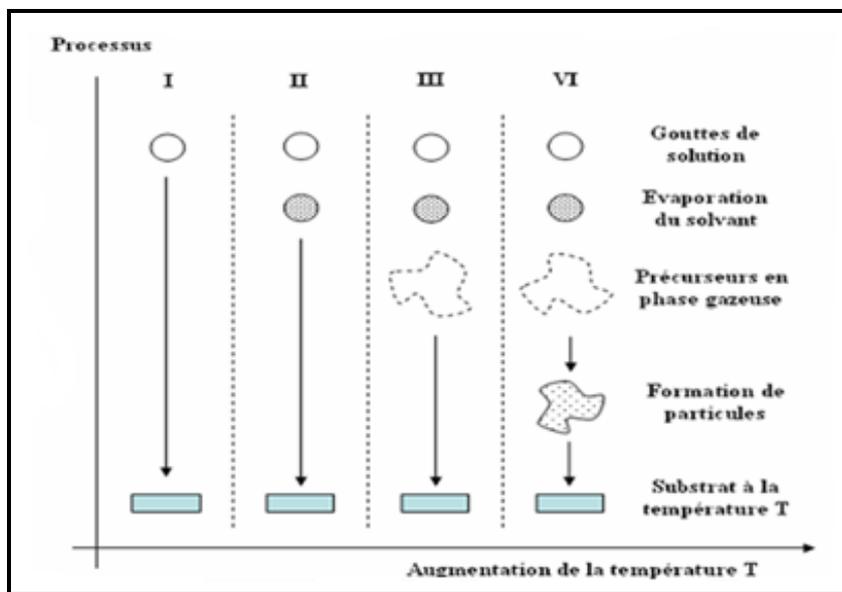


FIGURE 2.3 – Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [37].

### 2.3.5 Dépôts physiques en phase vapeur

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

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

### 2.3.6 Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [36,37]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [3]. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques et réduites.

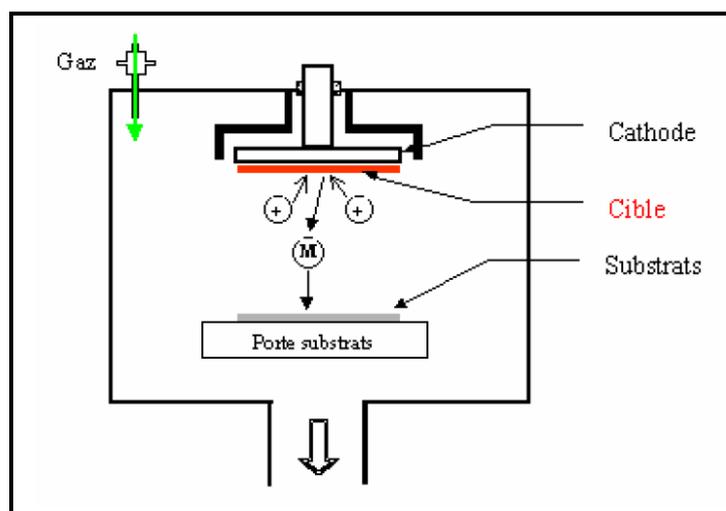


FIGURE 2.4 – Technique de pulvérisation cathodique [37]

### 2.3.7 Ablation Laser

L'ablation laser PLD<sup>9</sup> consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt des couches minces de SnO<sub>2</sub> par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des

9. Pulsed Laser Deposition

films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [39].

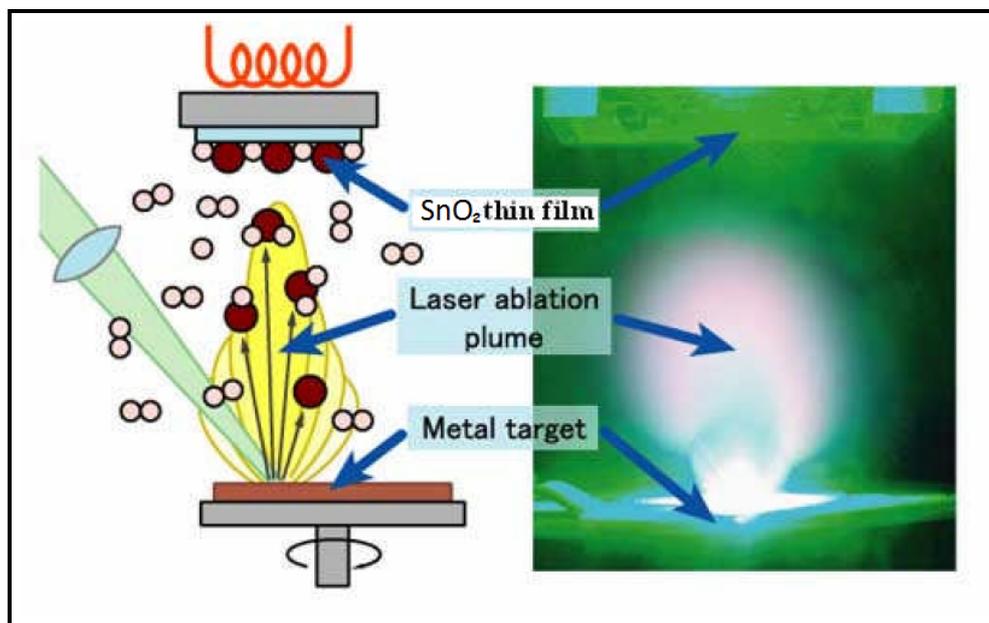


FIGURE 2.5 – Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [38]

La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de  $\text{SnO}_2$  sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [40]. Matsubara et al. [41] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de  $\text{SnO}_2$ . Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [42]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

### 2.3.8 Spray pyrolyse ultrasonique

Une solution de différents réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température élevée du substrat permet l'activation

de la réaction chimique entre les composés. La procédure de déposition des couches minces peut être réalisée à l'air, ou dans une enceinte (Chambre de réaction) sous un vide, environ 50 Torr [76].

La description de la formation des films par la méthode de Spray pyrolyse peut être résumée comme :

- formation des gouttelettes à la sortie du bec ;
- décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction pyrolytique.

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [30] :

TABLEAU 2.1 – Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD

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

### 2.3.9 Procédés d'élaboration des couches d'oxyde d'étain

Quelques soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants :

1. le milieu environnant (gaz, liquide...);
2. les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...);
3. le substrat (nature, température);
4. recuits éventuels des couches.

La complexité de ces processus nous oblige à voir au travers d'exemples quels sont les différents modes de croissance des couches et quelles peuvent être les différences majeures concernant les caractéristiques physico-chimiques des films minces d'oxyde d'étain [6].

# Chapitre 3

## MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET ÉLABORATION DES FILMS

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons quelques méthodes de caractérisation des couches minces (DRX<sup>1</sup>, Spectroscopie UV-visible<sup>2</sup>, Technique des quatre pointes<sup>3</sup> ...). Ainsi que notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation de nos couches minces d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), en l'occurrence la technique de spray ultrasonique.

Nous allons, aussi, exprimer les étapes d'élaboration des films de SnO<sub>2</sub> et la préparation des sources et des solutions utilisées dans cette élaboration.

## 3.2 Caractérisations structurales

### 3.2.1 Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale de films minces a été effectuée par analyse de (DRX) qui permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique [25]. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique frappe un cristal sous un angle  $\theta$  (Fig-3.1), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

Cette loi relie la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle d'incidence  $\theta$  par la loi de Bragg :

$$PP' = PO + OP' = (OO' \cdot \sin \theta) + (OO' \cdot \sin \theta) = 2(OO' \sin \theta) = 2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Pour une famille de plans cristallins d'indices (hkl) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \tag{3.1}$$

$n$  : un entier naturel qui représente l'ordre de la réflexion ;

- 
1. Diffraction de rayons X : Pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes
  2. Pour la déterminer l'épaisseur et des propriétés optiques
  3. pour déterminer les propriétés électriques

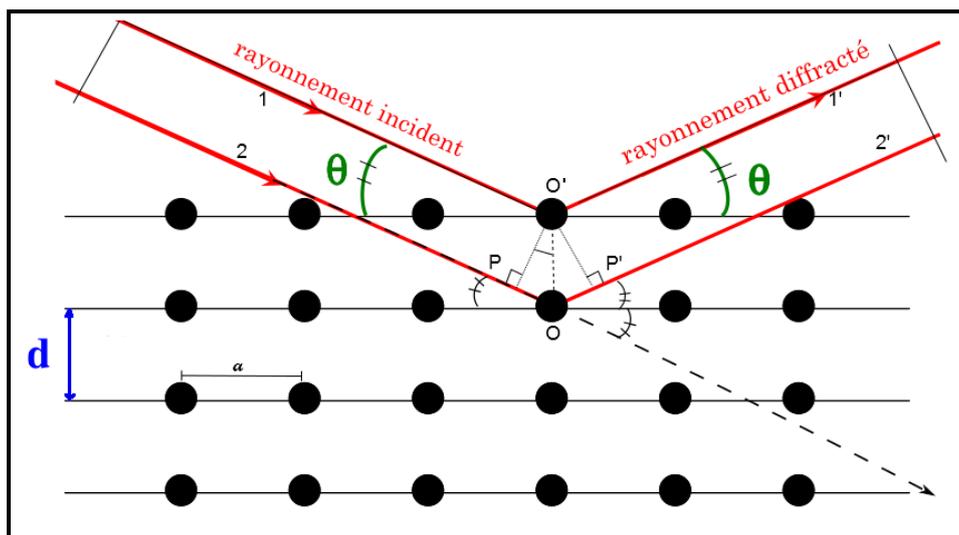


FIGURE 3.1 – Famille des plans cristallins en conditions de Bragg

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire ;

$\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct (Fig-3.2). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations :

- la ou les phases cristallines (position des pics) ;
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [26].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [3].

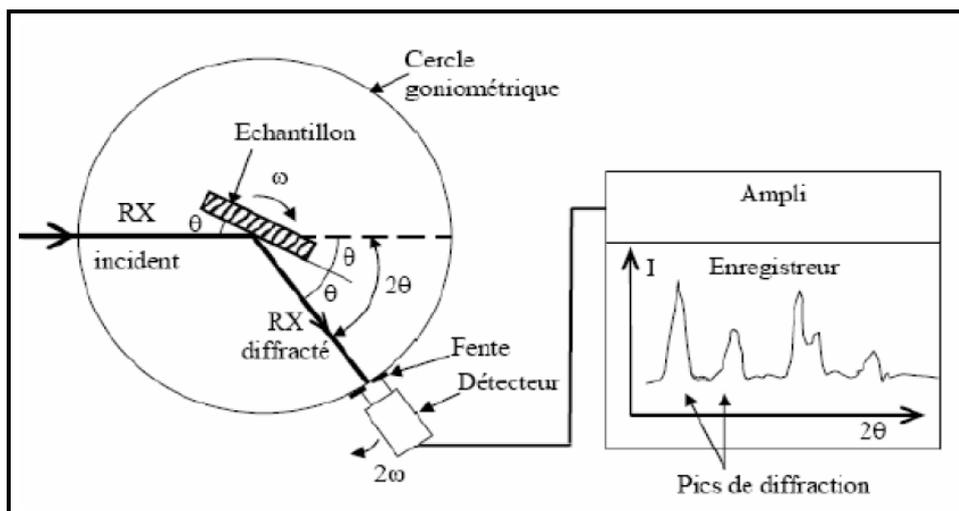


FIGURE 3.2 – Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X

Dans notre étude, ont été utilisés : diffractomètre **D8 ADVANCE** (Fig-3.3) ; les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ .

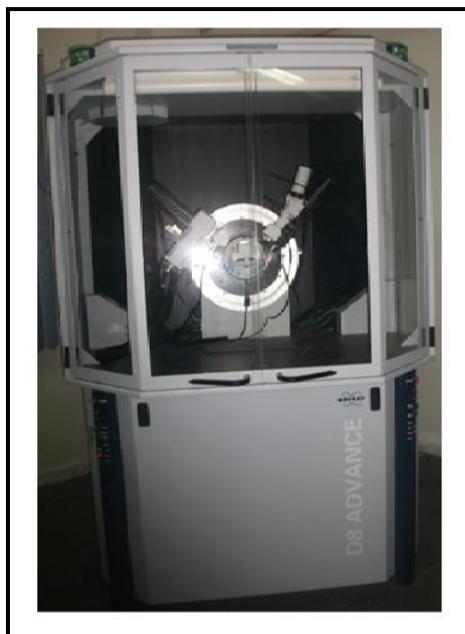


FIGURE 3.3 – Diffractomètre de type (D8 ADVANCE)

### 3.2.2 Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille des grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [73].

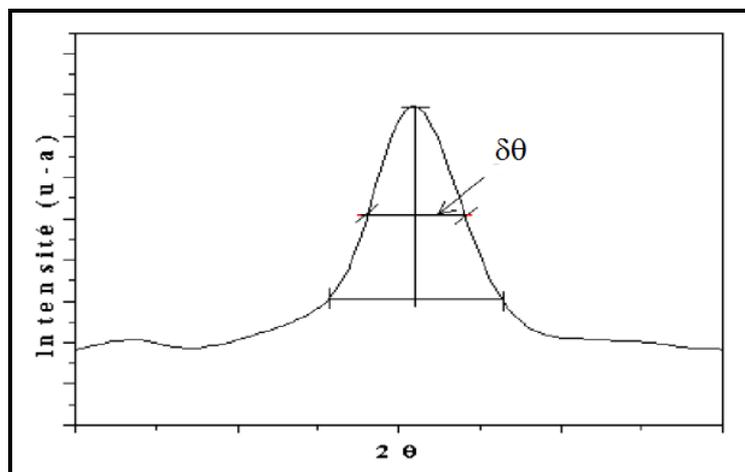


FIGURE 3.4 – Illustration montrant la définition de  $\delta\theta_{hkl}$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\delta\theta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

$D$  : taille moyenne des cristallites ( nm ).

$\delta\theta_{hkl}$  : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

$\theta_{hkl}$  : l'angle de diffraction en degrés( deg).

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de RX (nm).

### 3.2.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée afin de vérifier la reproductibilité de la morphologie des dépôts suivant les substrats employés. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation des tranches après clivage des couches minces [71].

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues sur un appareil « JEOL, model JSM 6340F Scanning Microscopy ». Les grossissements vont de 20 à 20 000 fois (Fig-3.5).



FIGURE 3.5 – Microscope Électronique à Balayage JEOL JSM-6340F

### 3.2.3.1 Principe de fonctionnement

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons focalisés balaye la surface de l'échantillon. En fonction de la nature physico-chimique de la surface, des électrons se-

conduites, rétro diffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres encore donnent lieu à de la cathodo-luminescence et des rayons X (Fig-3.6).

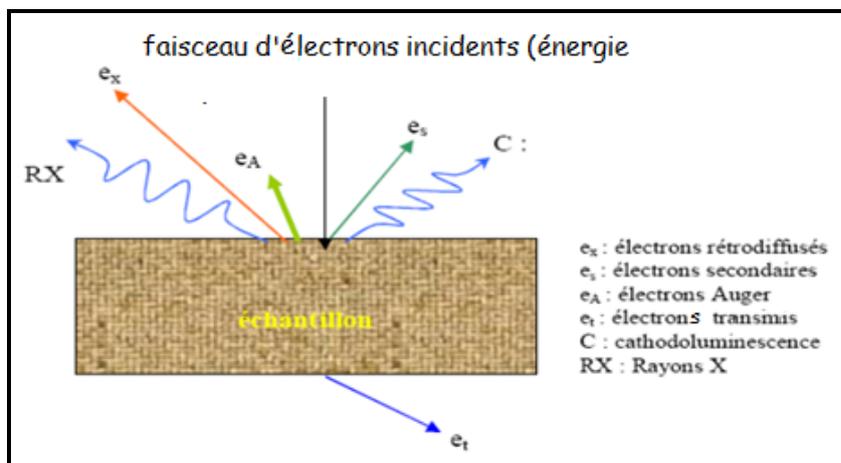


FIGURE 3.6 – Un faisceau d'électrons focalisés, balaye la surface d'un échantillon

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

### 3.2.3.2 Description du MEB

- Une colonne contient le canon à électron à effet de champ (FEG<sup>4</sup>). La colonne sous vide poussé proche de l'ultravide au niveau du canon.
- La chambre d'analyse, maintenue sous vide secondaire, contient d'objectif focalisant le faisceau sur l'échantillon.
- Système de pompage :
  - ▷ trois pompes ioniques (vide-colonne) ;
  - ▷ une pompe à diffusion équipée d'une pompe à palettes (vide-chambre) ;
  - ▷ et une pompe à palette pour le sas.
- Une console regroupe l'électronique de gestion et de commande du microscope.
- Une chambre d'environnement à double couche de métal protège la chambre colonne contre les rayonnements magnétiques.

4. Field Effect Gun

### 3.2.4 Mesure d'épaisseur par MEB

Les mesures des épaisseurs des films déposés ont été déterminées par deux méthodes différentes :

- la microscopie électronique à balayage ;
- la méthode d'enveloppe (méthode de Swanepoel).

Pour notre étude on a mesuré l'épaisseur des couches minces directement à partir des photos MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre.

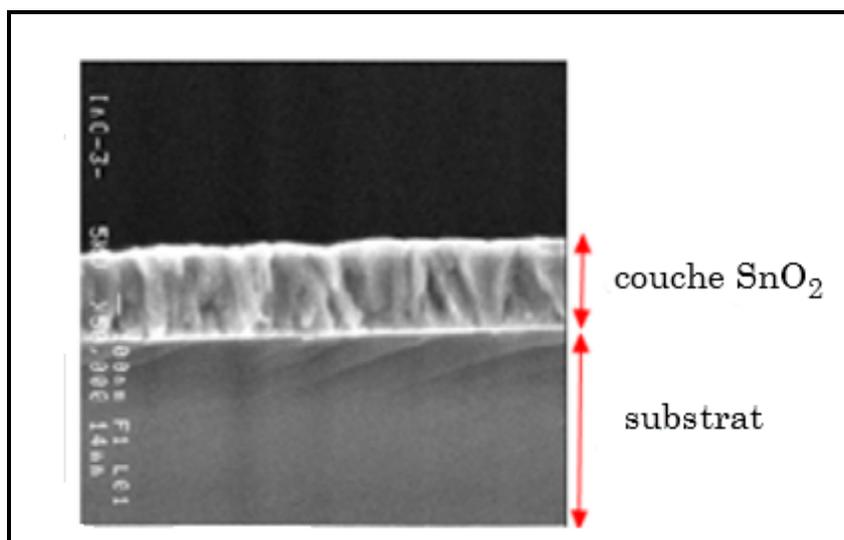


FIGURE 3.7 – Mesure directe de l'épaisseur de la couche de  $\text{SnO}_2$  à partir l'image obtenue par MEB [20]

### 3.2.5 Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Dans notre travail on a utilisé la technique EDS pour obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB). Ces électrons se heurtent avec les électrons d'échantillon, et faire échapper certains d'entre eux de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus. Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

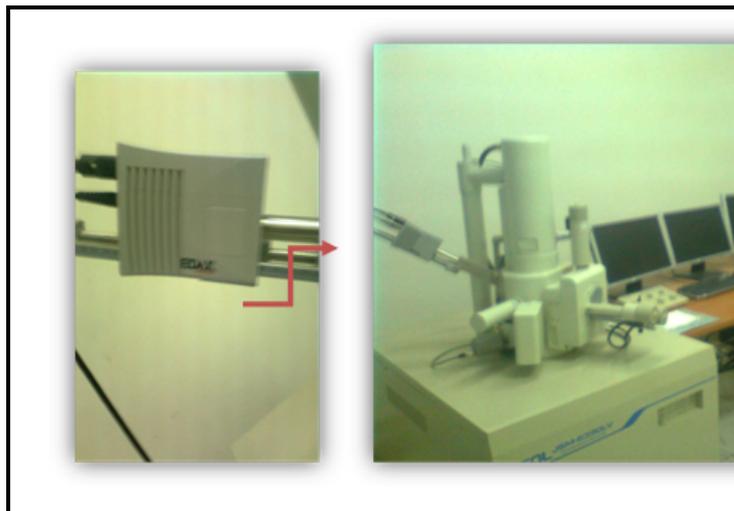


FIGURE 3.8 – Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6340f avec EDS [21].

### 3.3 Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathode-luminescence [3].

#### 3.3.1 Spectroscopie UV-visible

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

avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Fig-3.9.

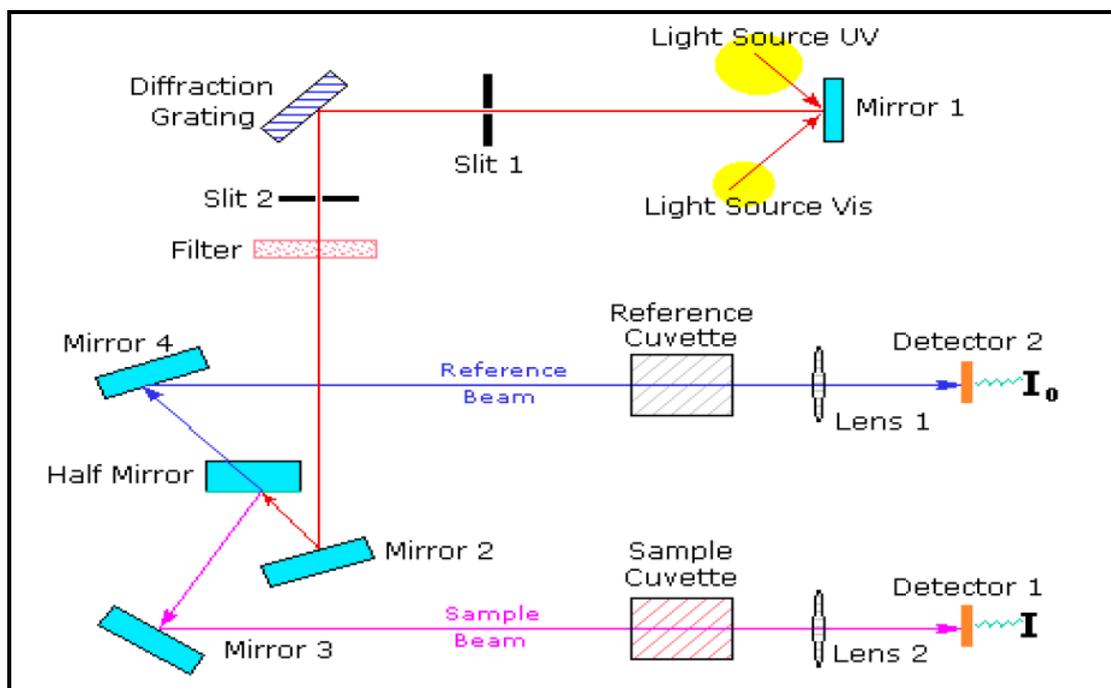


FIGURE 3.9 – Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [22].

À l'aide d'un spectromètre, on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, l'énergie d'activation...). Le spectromètre de transmission est un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (UVI-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau : l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon (verre-couche). Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectrale. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200 \sim 2200$  nm. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (Fig-3.9).

### 3.3.2 Gap optique

Pour un gap direct tel que celui de  $\text{SnO}_2$ ,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [78].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

Où :

$A$  : une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe ;

$E_g$  : gap optique (eV) ;

$h\nu$  : énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace en fonction de l'énergie d'un photon sachant que :

$$h\nu[\text{eV}] = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda} \quad (3.4)$$

et qu'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$  (Fig-3.10)

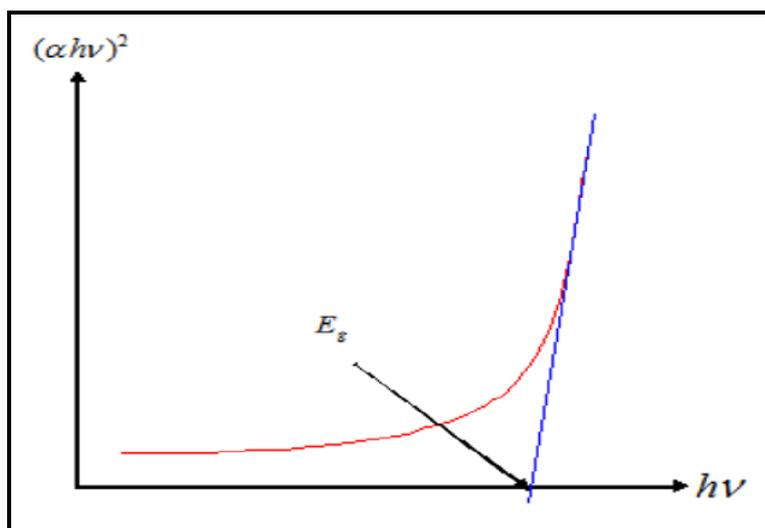


FIGURE 3.10 – Détermination du gap d'énergie

### 3.3.3 Méthode des quatre pointes

Elle est utilisable pour un lingot, une tranche, ou une couche déposée sur un substrat isolant ou isolé par jonction. On applique sur l'échantillon quatre pointes métalliques qui peuvent être soit alignées soit disposées en carré. Deux pointes servent d'amenée de courant : ce sont les deux pointes externes dans la version pointes alignées.

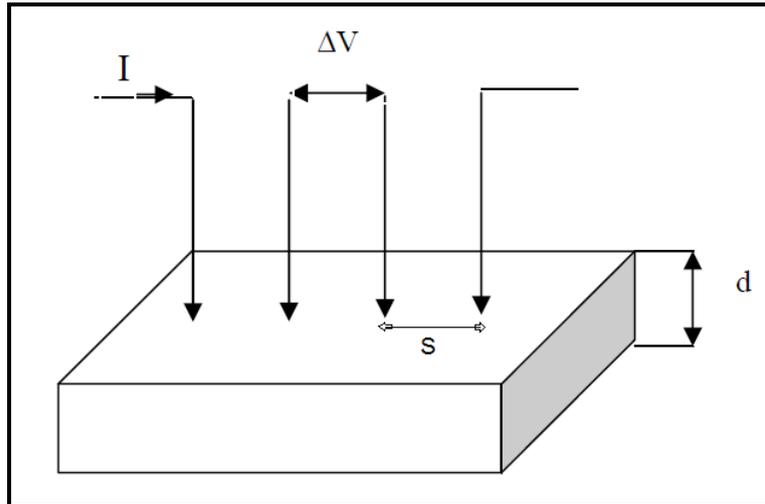


FIGURE 3.11 – Technique des quatre pointes

Les deux autres pointes servent de prise de potentiel. La résistivité est liée à la mesure du rapport  $|\Delta V/I|$  suivant la relation (Eq-3.5) :

$$\rho = \left| \frac{d}{I} \right| \cdot \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot d \cdot \Delta V = 4,53 \times \left| \frac{\Delta V}{I} \right| \cdot d \quad (3.5)$$

La résistance carrée est liée à la résistivité par la relation :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (3.6)$$

$\rho$  : résistivité du film ;

$d$  : épaisseur du film.

La différence de potentiel  $\Delta V$  est donnée en fonction de la valeur du courant injecté par la relation suivante :

$$\Delta V = \frac{\rho I}{\pi d} \ln(2) \quad (3.7)$$

de Eq-3.5 et Eq-3.6 on peut tirer la valeur de la résistance carrée :

$$R_{\square} = 4,53 \left| \frac{\Delta V}{I} \right| \quad (3.8)$$

En se basant sur les hypothèses suivantes :

- Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant  $S$  ;
- L'épaisseur de la couche, est très inférieure à la distance entre les pointes  $S$  ;
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointes-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

On considère que l'échantillon est bidimensionnel et que les équipotentiels du courant injecté en  $I$  sont cylindriques (la couche isolée du substrat est  $d \ll S$ ). Sur la base de ces hypothèses, nous déterminons les expressions fondamentales qui conduisent à l'expression de la résistivité.

Les procédures de mesures utilisées dans la méthode de quatre pointes sont :

- Branchement des différents câbles de connexions correspondants à la configuration de quatre pointes en lignes,
- Mettre la source de courant en mode DC,
- Branchement du millivoltmètre, ajustement du courant délivré par source de courant jusqu'à une valeur  $I = 0.3$  mA,
- abaissement des pointes doucement jusqu'à les mettre en contact avec l'échantillon,
- relèvement de trois mesures de la tension générée par le passage du courant puis calculer  $V_{moy}$  (direct) avec la relation :

$$V_{moy} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (3.9)$$

Inversement du sens du courant et mesure du  $V_{moy}$  (inverse). calcul de  $\rho$  à partir de la relation 3.5 pour les deux cas afin d'obtenir  $\rho_{moy}$  repositionnement de la tête des quatre pointes à sa position initiale, éteindre les différents appareils.



FIGURE 3.12 – Montage expérimental de la technique des quatre pointes

### 3.4 Principe du procédé de Spray Ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur à ultrasons de 40 kHz qui permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température de 400 °C qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (oxyde d'étain) qui se dépose sur le substrat.

### 3.4.1 Montage expérimental

La Fig-3.13 illustre le dispositif expérimental du système de dépôt que nous avons utilisé dans notre travail.



FIGURE 3.13 – Dispositif expérimental de la technique Spray Ultrasonique

Les principaux éléments du montage sont :

- (1) **flacon porte solution** : alimente, *par gravité*, un atomiseur à faible débit ;
- (2) **porte substrat** : plateau métallique de diamètre 20 cm, chauffé par effet Joule, dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température consigne peut atteindre jusqu'à 400°C ;
- (3) **générateur ultrason** : (à fréquence de 40 kHz) permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelette très fine de 40 µm de diamètre.
- (4) **résistance** : source de chauffage pour le substrat ;

- (5) **régulateur de température** : il sert à contrôler les variations de la température ;
- (6) **atomiseur** : l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat ;
- (7) **contrôleur de débit** : sert à maîtriser la quantité de solution qui alimente l'atomiseur.

## 3.4.2 Élaboration des films

### 3.4.2.1 Choix du substrat de dépôt

Les couches de  $\text{SnO}_2$  sont déposées sur le verre comme un seul type de substrats. Le choix du verre est à cause du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le  $\text{SnO}_2$ , 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 négligés

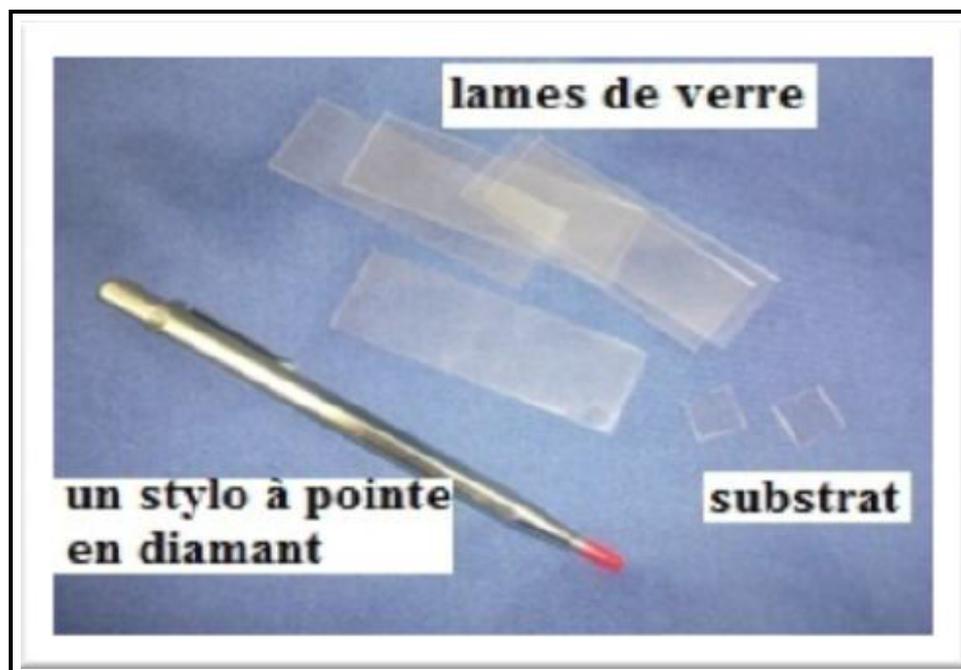


FIGURE 3.14 – Lames en verre utilisées comme substrats

### 3.4.2.2 Préparation des substrats

Pour obtenir un dépôt des couches minces de  $\text{SnO}_2$  propres, il faut préalablement un (*nettoyage satisfaisant des substrats*) car les caractéristiques des films (optiques, électriques...) sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil nu, ni rayures ni autres. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence film-substrat. On peut établir un protocole de nettoyage comme suit :

- Coupure des substrats par un stylo à pointe diamant en petits carrés de dimensions ( $13 \times 13$  mm) ;
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'acétone (5 min) ;
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min) ;
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) ;
- Séchages, *en douceur*, à l'aide d'un séchoir.

### 3.4.3 Préparation des sources et des solutions

Pour obtenir une couche mince de dioxyde d'étain il faut une solution de départ qui contient l'étain et l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisé trois sources : le chlorure d'étain dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), chlorure d'étain pentahydraté ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et l'acétate d'étain (II) ( $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ). Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés physiques et chimiques de nos trois sources :

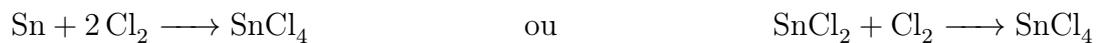
3.4.3.1 Chlorure d'étain (IV) pentahydraté ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )FIGURE 3.15 – Illustration de la source chlorure d'étain (IV) pentahydraté ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )

TABLEAU 3.1 – Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (IV) pentahydraté [80, 84]

|  |  |
|--|--|
| <b>nom</b>   | Chlorure d'étain (IV) pentahydraté                               |
| <b>synonymes</b>   | chlorure stannique ; tétrachlorure d'étain ;                     |
| <b>apparence</b>   | jaunâtre-blanc ; cristalin solide ;<br>petits morceaux fusionnés |
| <b>formule moléculaire</b>                                 | ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )                   |
| <b>masse molaire</b> ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  | 350.60   |
| <b>masse volumique</b> ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | 2,04   |
| <b>Densité</b>   | 2,04   |
| <b>pureté (%)</b>  | 97.5   |
| <b>référence [C.A.S]</b>                                   | 10026-06-9   |

**solubilité** Eau froide, alcool, huile de "turpentine", éthanol, acétone, disulfide du carbon, benzène, "tolouene", chloroforme, kérozène.

**Préparation** Chlorure d'étain (IV) est préparé à partir de la réaction du chlorure d'étain (II) ou de l'étain avec le chlore :



### 3.4.3.2 Chlorure d'étain (II) dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )



FIGURE 3.16 – Chlorure d'étain (II) dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

TABLEAU 3.2 – Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté [84]

|  |  |
|--|--|
| <b>nom</b>                                 | Chlorure d'étain (II) dihydraté                      |
| <b>synonymes</b>                           | chlorure stanneux ; dichlorure d'étain ; sel d'étain |
| <b>apparence</b>                           | solide cristallin blanc ; inodore                    |
| <b>formule moléculaire</b>                 | (SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)              |
| <b>masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>  | 225.63   |
| <b>masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b> | 2,71   |
| <b>Densité</b>                             | 2,71   |
| <b>pH</b>                                  | 1-2  |
| <b>point d'ébullition (°C)</b>             | 652  |
| <b>point de fusion (°C)</b>                | 38   |
| <b>solubilité (g.L<sup>-1</sup>)</b>       | 1187 dans l'eau à 20 °C                              |
| <b>pureté (%)</b>                          | 99   |
| <b>référence [CAS]</b>                     | 10025-69-1   |

3.4.3.3 Acétate d'étain (II)  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$



FIGURE 3.17 – Acétate d'étain (II)

TABLEAU 3.3 – Propriétés physico-chimiques de l'acétate d'étain (II) [83,84]

|   |   |
|---|---|
| nom   | acétate d'étain (II)                          |
| apparence   | Solide cristallin blanc                       |
| formule moléculaire                               | $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ |
| masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  | 236,8   |
| masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 2,31  |
| point d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )         | 240   |
| point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )            | 182,5   |
| solubilité  | HCl dilué                                     |
| référence [C.A.S]                                 | 638-39-1                                      |

### 3.4.4 Solutions utilisées dans la préparation des films de SnO<sub>2</sub>

On a utilisé quatre solvants pour préparer nos solutions : méthanol, cyclohexanol, DMF, DMSO et cyclohexanone.

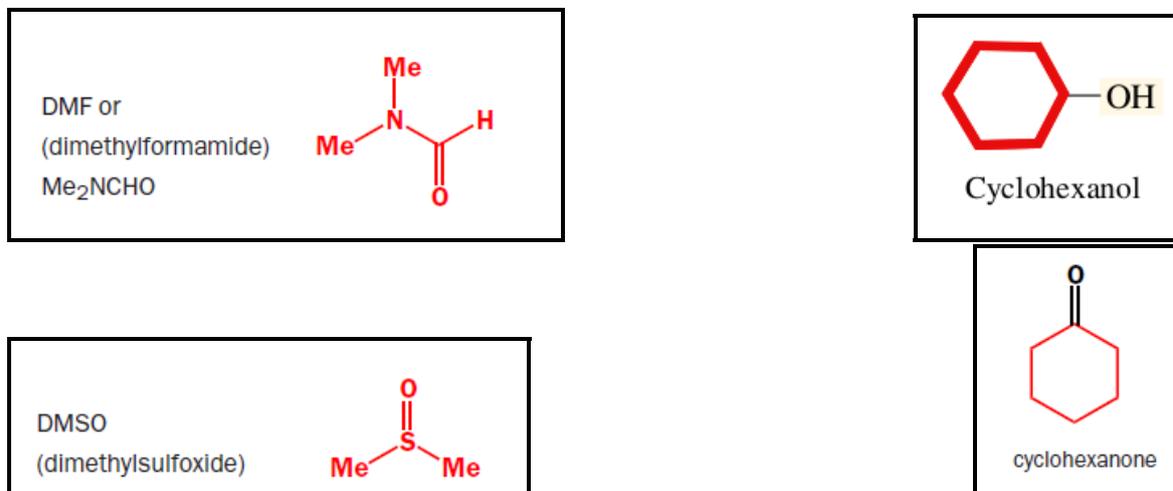


FIGURE 3.18 – Formes développées des solvants, Me=CH<sub>3</sub> [83]

#### 3.4.4.1 Méthanol

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique, de carbinol, d'alcool de bois, de naphte de bois ou d'esprit de bois est un hydrocarbure de formule chimique : CH<sub>3</sub>OH.



FIGURE 3.19 – Méthanol utilisé comme solvant

C'est le plus simple des alcools, et il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique un peu écœurante, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique). À température ambiante, c'est un solvant liquide polaire utilisé comme antigel pour liquide de refroidissement, comme solvant, comme carburant ou comme dénaturant de l'alcool éthylique dont il est indissociable par simple distillation. Il est également utilisé pour la production de biodiesel par réaction de transestérification [85].

### 3.4.5 Étapes d'élaboration des films

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes (Fig-3.20) :

1. On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température ;
2. On chauffe le substrat jusqu'à la température choisie (400 °C) ;
3. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'amplitude de l'onde sonore.
4. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé ;
5. La provocation par pyrolyse conduit à la formation d'une couche mince, de telle sorte que le solvant s'évapore en raison de la réaction endothermique ;
6. À la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante ;
7. Afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre, le chauffage et le refroidissement doivent être réalisé *progressivement*.

TABLEAU 3.4 – Propriétés physico-chimiques des solutions utilisées

| nom                                      | eau [86, 89]  | Diméthyleformamide [86, 88, 89]                  | Diméthylsulfoxyde [86, 88, 89] (DMSO)                    |
|--|---|--|--|
| synonymes                                |   | N,N-Diméthyleformamide (DMF)                     |  |
| apparence                                | incolore<br>liquide <sup>a, b</sup> ;<br>transparent ; incolore ; | Liquide incolore ou jaunâtre<br>odeur du poisson | inodore<br>légère odeur d'ail suivant le taux d'impureté |
| formule moléculaire                      | H <sub>2</sub> O  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO                       |
| masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | 18,02   | 73,09  |  |
| masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )    | 1   | 0,9487 <sup>c</sup>                              | 1,0955 <sup>b</sup>                                      |
| densité <sup>e</sup>                     | 1   |  | 1,1014 <sup>c</sup>                                      |
| pH                                       | 7   | 6,7 (sol aq 0,5M)                                |  |
| point d'ébullition (°C)                  | 100 <sup>a</sup>  | 153  | 189 <sup>a</sup>   |
| point de fusion (°C)                     | 0 <sup>a</sup>  | -60,5  | 18,45  |
| référence [C.A.S]                        |   | 68-12-2  | 67-68-5  |

*a.* à 1 atm

*b.* à 25 °C

*c.* à 20 °C

*d.* à 15 °C

*e.* /eau à 4 °C

TABLEAU 3.5 – Propriétés physico-chimiques des solutions utilisées (suite)

| nom                                      | Cyclohexanol [83]                | methanol [85]          | Cyclohexanone [87-89]              |
|--|----------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| synonymes                                |                                  |                        | anone; nadone; sextone             |
| apparence                                | solide                           |                        | liquide <sup>a d</sup> visqueux;   |
| formule moléculaire                      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O | CH <sub>3</sub> OH     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO |
| masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | 100,160                          | 32,041905 <sup>b</sup> | 98,143                             |
| masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )    | 0,9684 <sup>b</sup>              | 0,16 <sup>c</sup>      | 0,9421 <sup>b e</sup>              |
| densité <sup>e</sup>                     |                                  |                        |                                    |
| point d'ébullition (°C)                  | 161,10 <sup>a</sup>              |                        | 155,65 <sup>a</sup>                |
| point de fusion (°C)                     | 25,1                             | -97.8                  | -31                                |
| points de vaporisation( °C )             |                                  | 647                    |                                    |
| indices de réfraction                    |                                  | 1,33066 <sup>d</sup>   | 1,448 <sup>b</sup>                 |
|  |                                  | 1,32840 <sup>c</sup>   |                                    |
|  |                                  | 1,32652 <sup>b</sup>   |                                    |
| référence [C.A.S]                        | 108-93-0                         | 67-56-1                | 108-94-1                           |

*a.* à 1 atm

*b.* à 25 °C

*c.* à 20 °C

*d.* à 15 °C

*e.* /eau à 4 °C

TABLEAU 3.6 – Les différents échantillons des sources et paramètres expérimentaux

| source  | échantillon | molarité<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | masse<br>(g) | volume<br>(mL) | T° substrat | distance bec-substrat<br>(cm) | temps-dépôt<br>(min) |
|---|-------------|------------------------------------|--------------|----------------|-------------|-------------------------------|----------------------|
| chlorure d'étain (IV)<br>pentahydraté<br>(SnCl <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O) | S1          | 0,01                               | 0,14         | 40             | 400         | 4,5                           | 10                   |
|   | S2          | 0,025                              | 0,35         |                |             |                               |                      |
|   | S3          | 0,05                               | 0,7          |                |             |                               |                      |
|   | S4          | 0,075                              | 1,05         |                |             |                               |                      |
|   | S5          | 0,1                                | 1,4          |                |             |                               |                      |
| chlorure d'étain (II)<br>dihydraté<br>(SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O)    | S6          | 0,01                               | 0,090        | 40             | 400         | 4,5                           | 10                   |
|   | S7          | 0,025                              | 0,225        |                |             |                               |                      |
|   | S8          | 0,05                               | 0,451        |                |             |                               |                      |
|   | S9          | 0,075                              | 0,676        |                |             |                               |                      |
|   | S10         | 0,1                                | 0,902        |                |             |                               |                      |

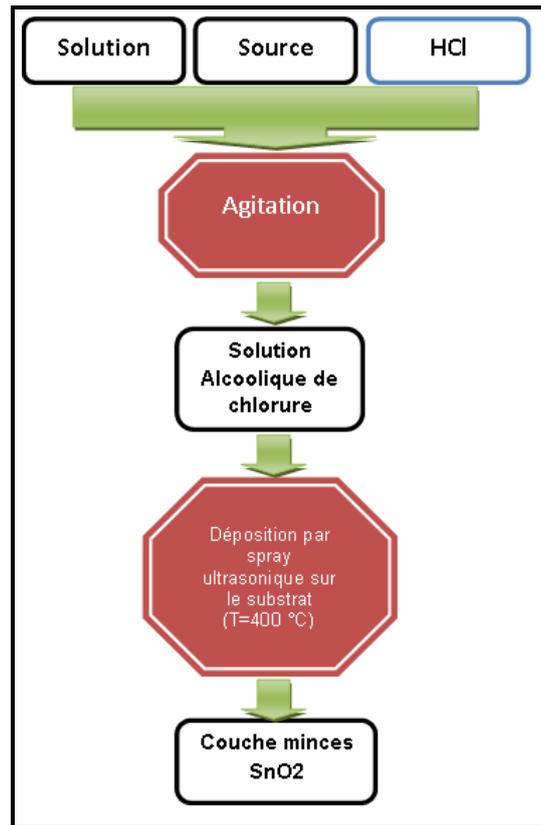


FIGURE 3.20 – Étapes d'élaboration des films de SnO<sub>2</sub>

## Chapitre 4

# INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

## 4.1 Introduction

Nous avons réalisé deux séries de dépôts d'oxyde d'étain par Spray Ultrasonique. Au laboratoire de physique des couches minces et applications(LPCMA), de l'Université de Biskra. Dans ce chapitre nous allons discuter l'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub>. Les couches obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la taille des grains. La micrographie MEB pour mettre en évidence la surface de nos films, mesurer leurs épaisseurs, et la microanalyse EDS pour déterminer leurs compositions chimiques. La transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales et le gap optique. La technique des quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.

## 4.2 Variation de la molarité

Dans les deux séries on a utilisé cinq échantillons qui ont été préparés avec différentes concentrations de la solution de départ. La molarité varie de 0,01 à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> avec un *pas* de 0,025 mol.L<sup>-1</sup> . Cependant que la température du substrat est fixée à 400 °C.

## 4.3 Cinétique de croissance

Sur les figure (4.1 et 4.2) nous avons représenté la variation de l'épaisseur et vitesse de croissance en fonction de la molarité de la solution pour un temps dépôt égal à 10 min.

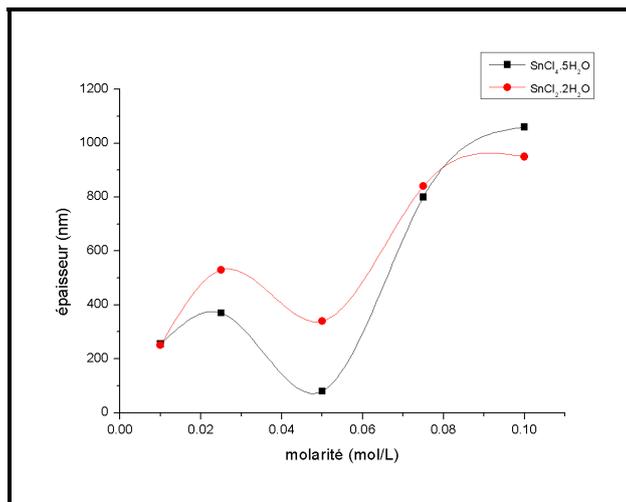


FIGURE 4.1 – Épaisseur des films SnO<sub>2</sub> en fonction de la molarité pour les deux sources.

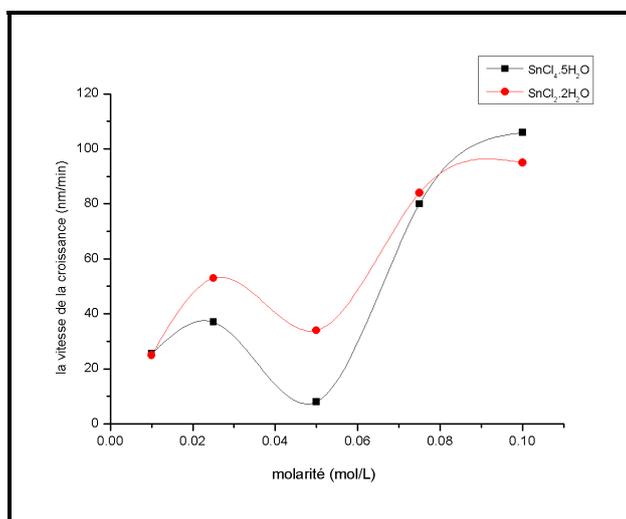


FIGURE 4.2 – Vitesse de la croissance en fonction de la molarité pour les deux sources.

Comme on peut le voir le comportement de l'épaisseur et la vitesse de croissance sont similaires pour les deux précurseurs. Généralement l'épaisseur augmente avec la molarité car en effet avec l'augmentation de la molarité il y a plus de matière qui contribue à la formation du film. Cependant on note que la molarité 0,05 est critique, elle correspond à la plus faible épaisseur. La cinétique de formation des films minces est gouvernée par la réaction en surface et le flux des espèces formant les films. À faible molarité, la quantité de Sn arrivant est réduite les films sont peu denses et poreux (voir figure (4.8 et 4.9) par contre à forte molarité le flux des atomes Sn est plus important ce qui a pour conséquence une vitesse de croissance élevée mais un film peu ordonné .

En revanche pour une molarité  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  le flux des de Sn et la vitesse de réaction sont proches ce qui conduit à un film dense, lisse et par une plus faible épaisseur [69]. Par ailleurs on observe que la vitesse de croissance est plus dans le cas du précurseur  $\text{SnCl}_2$  que celui du  $\text{SnCl}_4$ , ceci est probablement du à la facilité de dissociation du premier précurseur [90].

## 4.4 Étude structurale

L'étude structurale des deux séries a été faite à l'aide du diffractomètre, dont les résultats sont exposés dans les figures (4.3, 4.4).

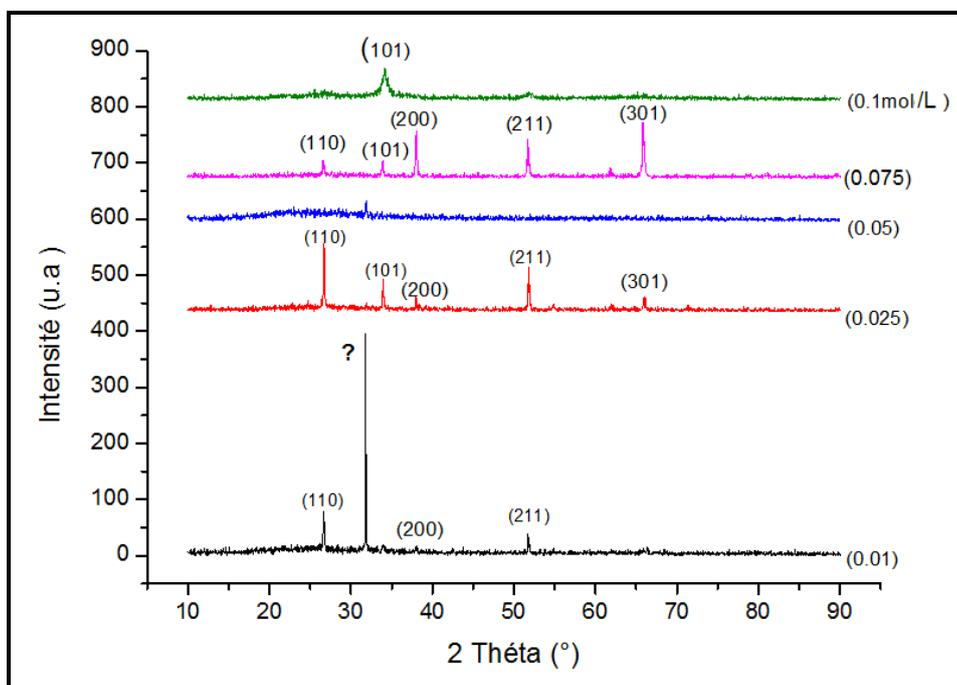


FIGURE 4.3 – Spectres des rayons X de couches minces  $\text{SnO}_2$  de la source  $(\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$

Les deux figures (4.3) et (4.4) représentent les diagrammes de diffraction X pour des échantillons préparés avec des différentes molarités pour des différentes sources. Les orientations sont présentées dans les diagrammes de diffraction X selon les réflexions (110), (101), (211) et (200). Les pics les plus intenses pour nos échantillons sont déterminés à partir des deux plans (101) et (200) dans les deux sources, nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [91].

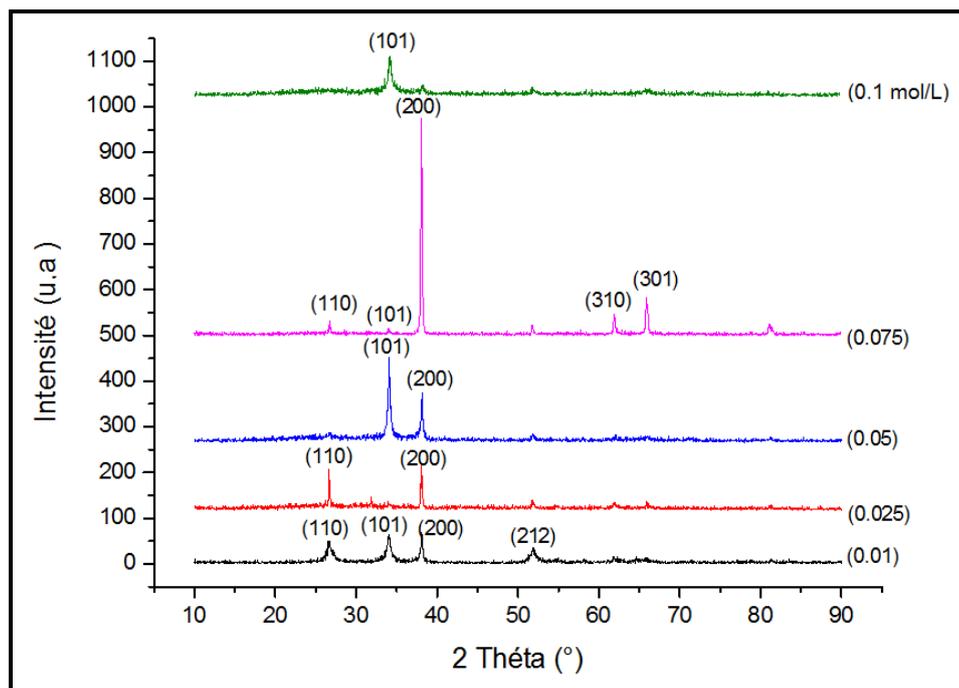


FIGURE 4.4 – Spectres des rayons X de couches minces SnO<sub>2</sub> de la source SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)

Les spectres du rayon X nous permis de déterminer l'état de nos couches de SnO<sub>2</sub> pour les deux sources qu'elles sont poly cristallins avec des différentes orientations dont l'intensité varie selon la molarité et la source.

Nous avons comparé nos graphes avec les résultats des fiches ASTM (figure 4.5) on a constaté qu'il-y-a une différence de positions des pics et des constantes de maille (comme il est indiqué dans le tableau 4.1), entre ces deux là. Ceci est probablement dû à des contraintes déformant la maille ce qui a entraîné des modifications des paramètres de maille qui décalent plus ou moins la position des pics [92].

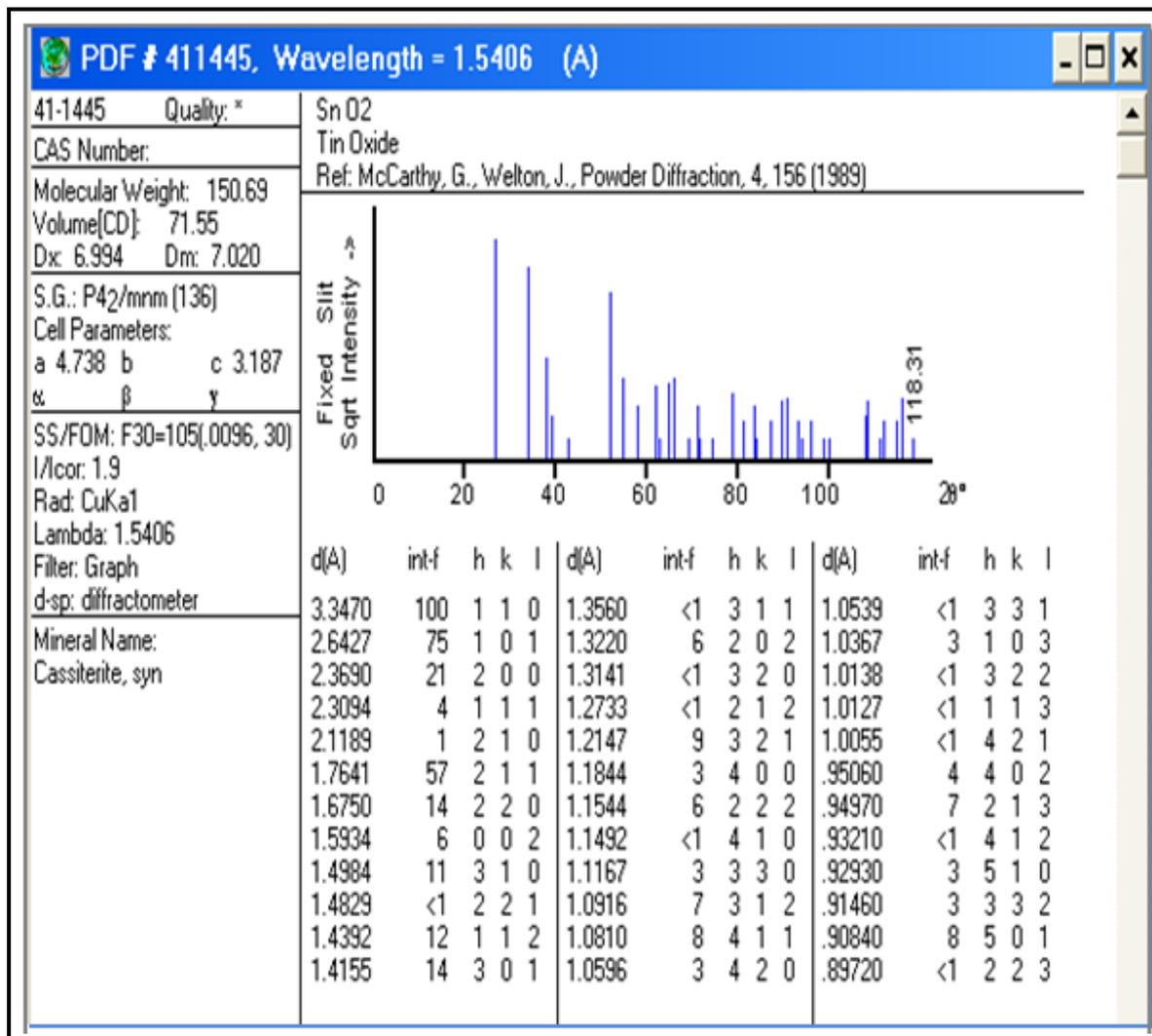


FIGURE 4.5 – Fichier ASTM de SnO<sub>2</sub> représente un spectre DRX [6].

On peut dire que les résultats de nos échantillons sont plus proche au fiche ASTM de SnO<sub>2</sub>. Donc le type de réseau de SnO<sub>2</sub> est tétragonal. Pour calculer les paramètres  $a$  et  $c$ , on utilise la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2) + (k^2) + (l^2)\left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (4.1)$$

qui correspond au pic à  $(\theta = 13,32^\circ)$  et à la direction correspondante  $(hkl)=(110)$ .

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2\left(\frac{a}{c}\right)^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,34\text{\AA} \implies a = 4,723\text{\AA} \quad (4.2)$$

Sachant que ( $\frac{c}{a} = 0,672$ ) [44], on peut déduire la valeur de  $c$  :

$$c = 0,672 \times a \implies c = 3,173\text{\AA} \quad (4.3)$$

Le calcul précédent concerne la couche de (0.05 mol/L), source ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Les autres valeurs sont résumées dans la tableau (4.1-p.75.)

Après la comparaison entre le fichier ASTM et les résultats des paramètres de mailles obtenus dans les échantillons on remarque une déviation dans les deux paramètres  $a$  et  $c$  de la maille. Ce qui nous laisse conclure que nos échantillons ont des contraintes extensives et compressives suivant que les paramètres calculés sont supérieurs ou inférieurs aux valeurs théoriques.

Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage ( $\Delta d$ ) de la distance interréticulaire par rapport à sa valeur ( $d_0$ ) de la maille cristalline. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité  $C_{ij}$  de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature on a recours, pour l'estimation de la contrainte du film, au rapport  $\epsilon = \Delta d/d_0$  qui représente la déformation du réseau. Les déformations " $\epsilon$ " ont été calculées à l'aide de la formule suivante [93] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4.4)$$

Sur la figure (4.6) nous avons rapporté les valeurs des contraintes déduites de spectres DRX ; comme on peut le voir : les films préparés avec une molarité 0.05 sont les plus relaxes comme nous l'avons déduit des mesure des épaisseurs [94].

TABLEAU 4.1 – Valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille et de la taille de grain  $d_{hkl}(\text{Å})$ 

| sources   | Ech | Molarité<br>(mol/L) | $d_{hkl}(\text{Å})$ |        | hkl | $a(\text{Å})$ |       | $c(\text{Å})$ |       | taille de<br>grain(nm) |
|---|-----|---------------------|---------------------|--------|-----|---------------|-------|---------------|-------|------------------------|
|   |     |                     |                     | ASTM   |     |               | ASTM  |               | ASTM  |                        |
| La 1 <sup>ère</sup> source<br>( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) | S1  | 0.01                | 3.34199             | 3.347  | 110 | 4.726         | 4.738 | 3.176         | 3.187 | 69.92                  |
|   | S2  | 0.025               | 2.80401             | 2.6427 | 101 | 4.746         | 4.738 | 3.389         | 3.187 | 69.23                  |
|   | S3  | 0.05                | 3.33951             | 3.347  | 110 | 4.722         | 4.738 | 3.173         | 3.187 | 38.22                  |
|   | S4  | 0.075               | 1.41821             | 1.4155 | 301 | 4.749         | 4.738 | 3.191         | 3.187 | 65.78                  |
|   | S5  | 0.1                 | 2.62923             | 2.6427 | 101 | 4.713         | 4.738 | 3.167         | 3.187 | 17.16                  |
| La 2 <sup>ème</sup> source<br>( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) | S6  | 0.01                | 3.36327             | 3.347  | 110 | 4.718         | 4.738 | 3.176         | 3.187 | 68.05                  |
|   | S7  | 0.025               | 2.34434             | 3.347  | 110 | 4.729         | 4.738 | 3.176         | 3.187 | 57.01                  |
|   | S8  | 0.05                | 2.63256             | 2.6427 | 101 | 4.719         | 4.738 | 3.171         | 3.187 | 70.45                  |
|   | S9  | 0.075               | 2.36374             | 2.369  | 200 | 4.727         | 4.738 | 3.176         | 3.187 | 35.63                  |
|   | S10 | 0.1                 | 2.63145             | 2.6427 | 101 | 4.716         | 4.738 | 3.169         | 3.187 | 20.13                  |

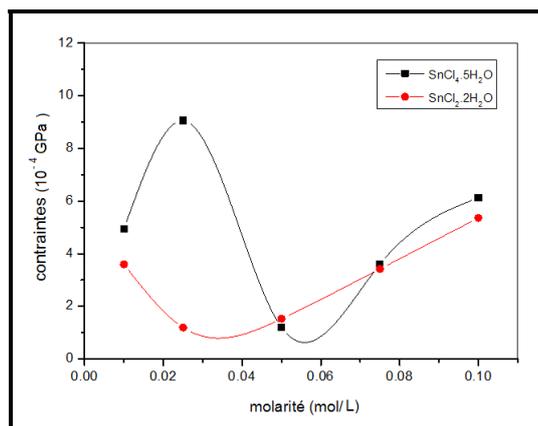


FIGURE 4.6 – Les contraintes en fonction de la molarité pour les deux sources.

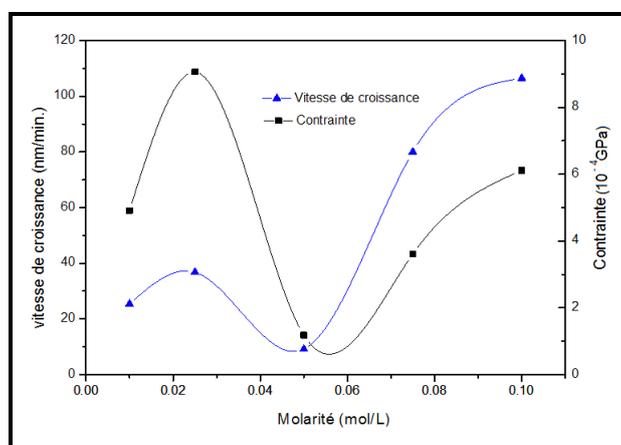


FIGURE 4.7 – Les contraintes et la vitesse de la croissance en fonction de la molarité pour la 1er source.

Comme on peut voir sur la figure (4.7) montrant la variation de la vitesse et des contraintes avec la molarité, les variations de ces deux grandeurs ont la même tendance. À des vitesses de croissances élevées, les films ont une plus large contrainte. Ceci est parfaitement logique car lorsque le film croît rapidement les atomes n'ont pas suffisamment le temps pour occuper les sites favorables, d'où l'apparition d'une large contrainte dans le réseau du film [94].

#### 4.4.0.1 Taille des grains

Nous avons calculé la taille des cristallites par la relation (3.2) du chapitre 3 avec différents angles de diffraction dont ils possèdent une forte intensité. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4.1). D'une manière générale, la taille de grain a tendance à diminuer avec la molarité ; en effet avec l'augmentation de la molarité, le centre de nucléation est plus élevé car ils se bloquent mutuellement lors de leur croissance ce qui la taille de grains [91].

#### 4.4.1 Étude quantitative (EDS-MEB)

La morphologie de nos films a été caractérisée par les images MEB rapportées sur la figure (4.8 et 4.9). D'après ces images, l'ensemble des films ont une structure dense. Nous notons la présence de pores dans les films préparés à des faibles molarités quelque soit la nature du précurseur. À partir de la molalité  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  les films ne contiennent pas de pores. Nous notons aussi que pour cette molarité critique les films sont parfaitement lisses, par contre au-delà de celle-ci l'aspect des films redevient rugueux [90].

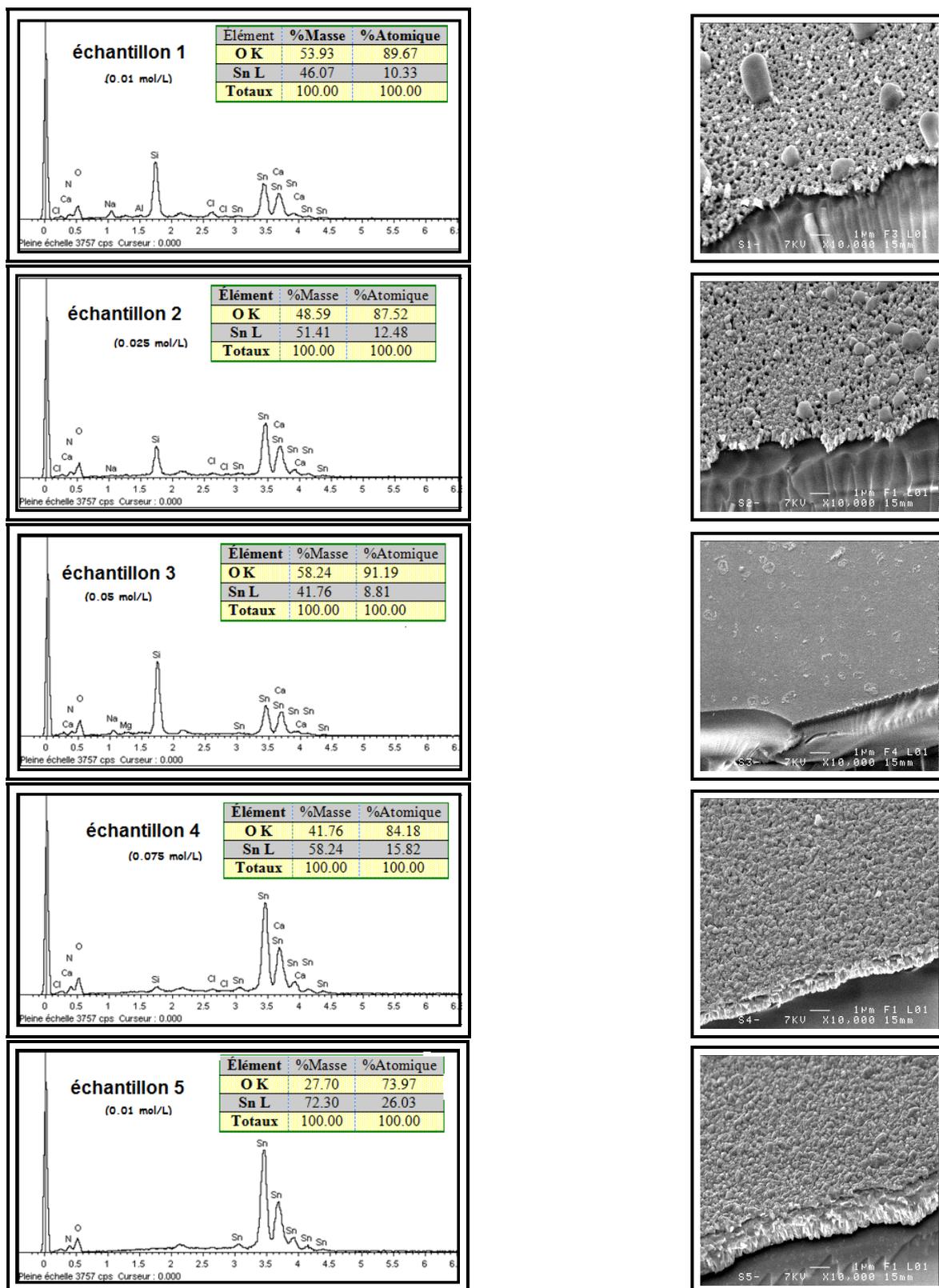


FIGURE 4.8 – La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées à différentes molarités (source (SnCl<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O)).

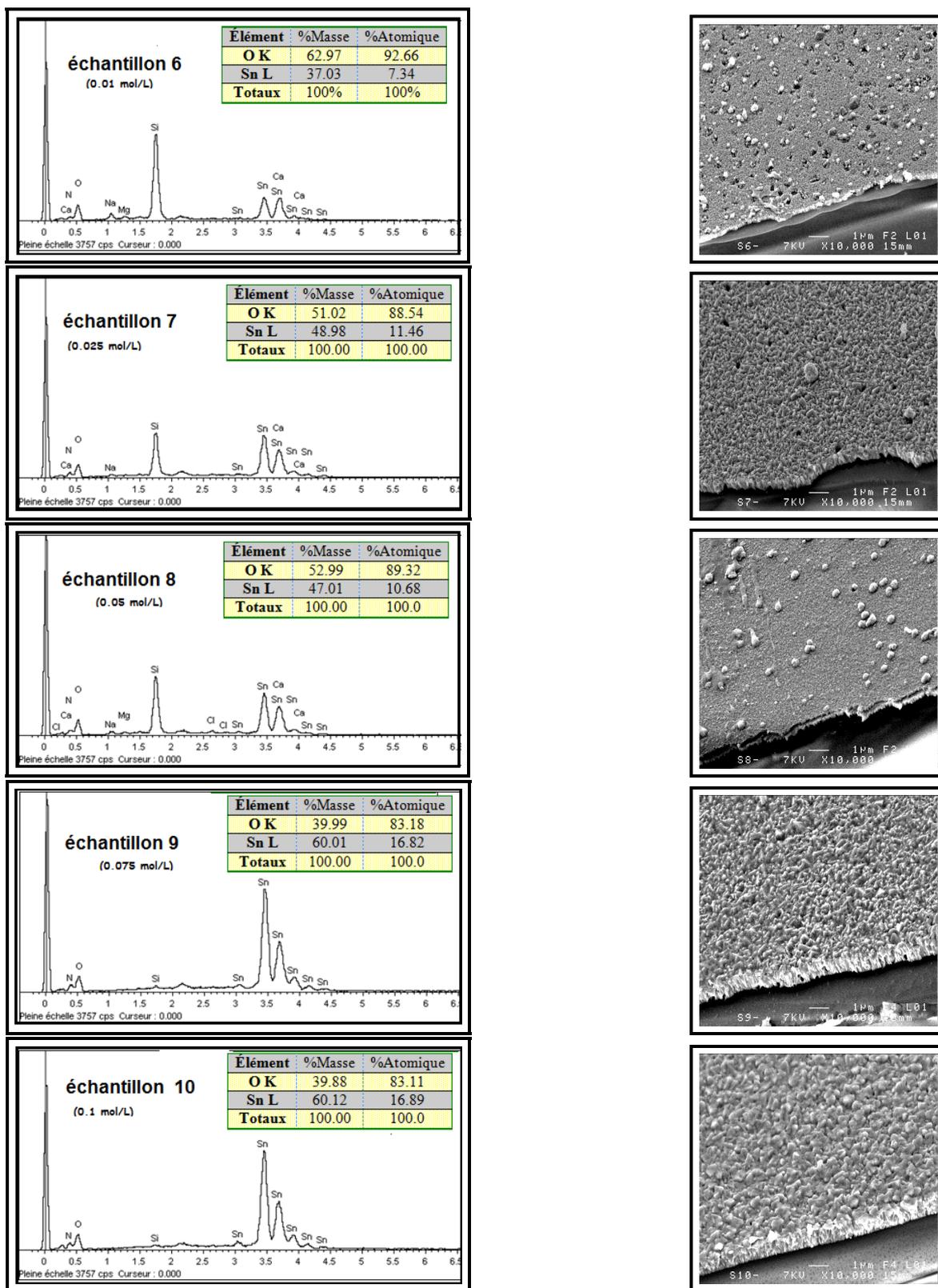
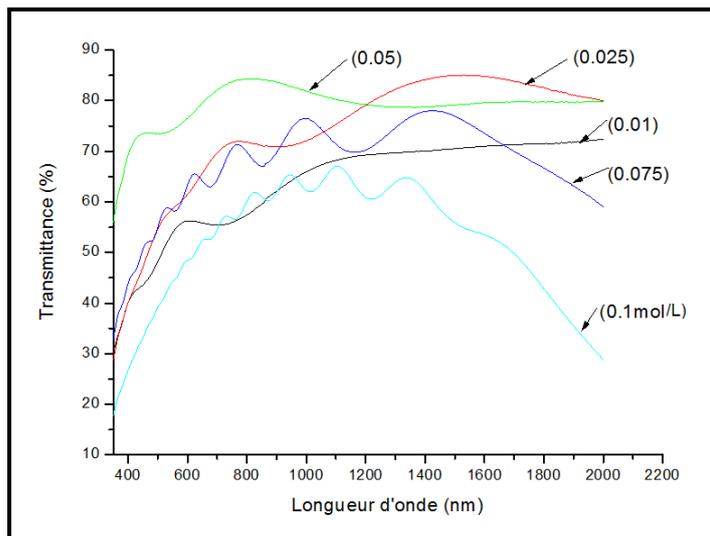


FIGURE 4.9 – La micrographie par MEB et spectres EDS des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées à différentes molarités (source (SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O)).

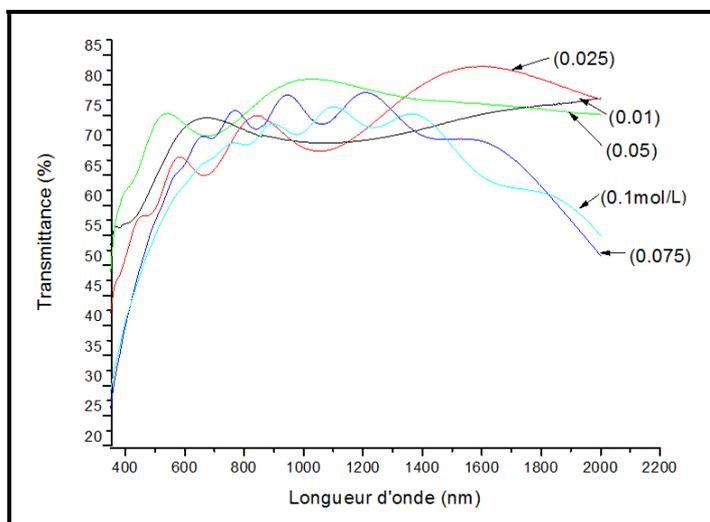
D'après les spectres EDS nous constatons la présence des éléments Sn et O indiquant la réussite de la synthèse des films d'oxyde d'étain. Il est difficile de tirer une conclusion sur la stœchiométrie de nos films car une bonne partie de l'oxygène détectée provient du substrat, ce qui est confirmé du pic Si sur substrat en verre. La contribution des éléments du substrat est plus importante dans les films les plus minces. Par contre pour le film le plus épais, en l'occurrence les échantillons S5 et S10, nous notons que leur composition est proche de la stœchiométrie ( le rapport O/Sn est proche de 2). D'autre part l'échantillon S5 a une meilleur stœchiométrie que l'échantillon S10. Ce qui nous laisse dire que le précurseur  $\text{SnCl}_4$  est le plus favorable pour l'obtention d'un oxyde d'étain stœchiométrie [95].

#### 4.4.1.1 Transmittance

Sur les figures (4.10a et 4.10b) nous avons rapporté la variation des spectres de transmittance mesurés dans l'Uv visible et le proche infrarouge mesuré dans les films  $\text{SnO}_2$  préparés avec les deux précurseurs. La transmittance à 800 nm des nos films varie de 85 à 67%. La variation de la transmittance avec la molarité s'explique par celle des épaisseurs. D'une manière générale les films le plus minces sont les plus transparents. Nos valeurs de la transmittance sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (78%, 85%) Güven Turgut et al [96].



(A)



(B)

FIGURE 4.10 – Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde : (A) la source  $(\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ , (B) la source  $(\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$

#### 4.4.1.2 Gap optique

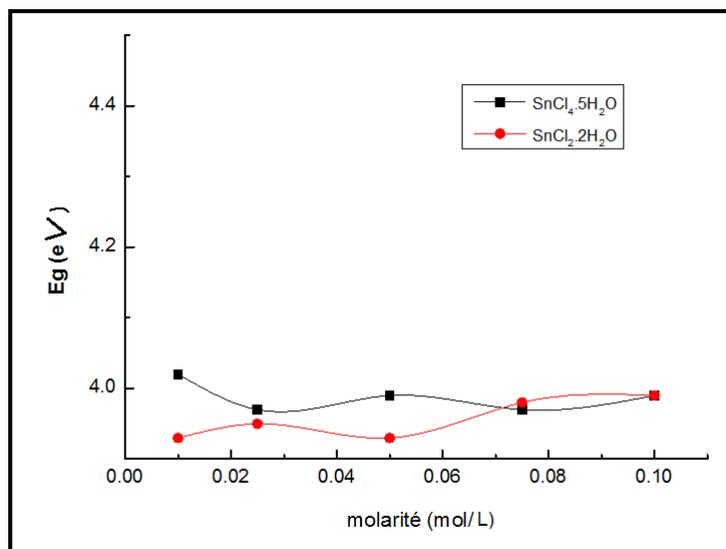


FIGURE 4.11 – Variation du gap optique de couches minces en fonction de la molarité pour les deux sources.

La figure (4.11) montre la variation du gap optique des films SnO<sub>2</sub> en fonction de la molarité pour les deux sources. On remarque une légère variation du gap optique (entre 3.97 et 4.02 eV) pour la 1<sup>ère</sup> source, tandis que pour la 2<sup>ème</sup> source, les valeurs sont très proches de celles de la 1<sup>ère</sup> source. Le gap optique de nos couches minces déposées par spray ultrasonique est comparable avec ceux dans les autres recherches (de 3.9 à 4.2 eV) [97–99].

#### 4.4.2 Propriétés électriques

Les différents résultats obtenus à partir des deux sources sont résumés dans la figure (4.12)

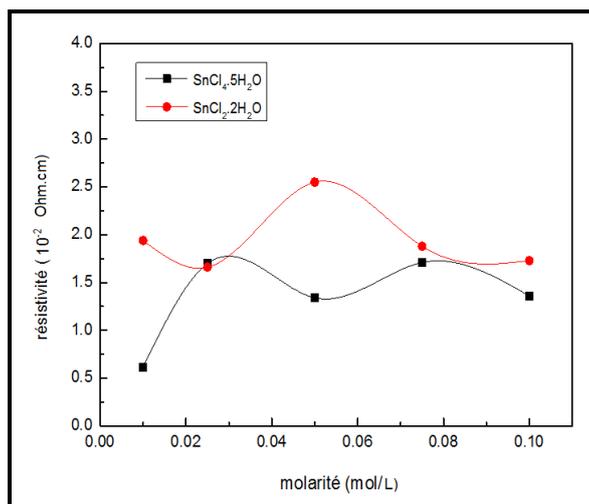


FIGURE 4.12 – Variation de la résistivité électrique en fonction de la molarité par la technique des quatre pointes pour les deux sources.

La figure (4.12) montre la variation de la résistivité des films  $\text{SnO}_2$  en fonction de la molarité pour les deux sources. Comme on peut le déduire, les résistivités de nos films restent dans le même ordre de grandeur. Les valeurs sont faibles : elles varient de  $0,5$  à  $2,5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Nos valeurs de la résistivité sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs ( $0,789 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [96].

Il faut rappeler que les valeur de résistivité de nos films sont à deux décades près de la valeur exigée pour les TCO . Cette faible résistivité mesurée dans nos échantillons peut provenir de la présence des défauts qui se comportent comme donneurs. Ces derniers sont les lacunes d'oxygène ou les interstices de Sn [100].

## 4.5 Cas de la 3<sup>ème</sup> source, acétate d'étain

Il existe deux formes d'acétate : l'acétate d'étain (II) qui a la formule ( $\text{SnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ) (ou  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) et l'acétate d'étain (IV) : ( $\text{SnC}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$ ) (ou  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ). Dans cette troisième source de Sn, on a choisi l'acétate d'étain (II). Après plusieurs essais nous n'avons pas réussi à obtenir une solution convenable pour notre système. Le tableau (4.2) résume l'ensemble des essais menés :

TABLEAU 4.2 – Résultats de la solubilité de l'acétate d'étain dans différents solvants ('-' : mauvaise solubilité; '+' : bonne solubilité)

| Agitation→           | 4h | 4h (+50°C) | 8h | 8h(+50°C) |
|----------------------|----|------------|----|-----------|
| solution ↓           |    |            |    |           |
| eau                  | -  | -          | -  | -         |
| cyclohexanol         | -  | -          | -  | -         |
| diméthylformamide    | -  | -          | -  | -         |
| methanol             | -  | -          | -  | -         |
| <b>cyclohexanone</b> | -  | -          | +  | ++        |

On a constaté que la solubilité de l'acétate n'a été *positive* que dans le cas du *cyclohexanone* après une agitation de 8h, et encore mieux dans le même solvant, après une agitation de 8h avec une température de 50 °C. La solution finale a manifesté une viscosité très élevée, ce qui empêche l'utilisation efficace de la technique Spray Ultrasonique. On suggère d'utiliser la technique du sol-gel avec ce type de solution.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude entre dans le cadre de la science des matériaux. Son objectif est la réalisation et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain, élaborées par la technique Spray Ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa disponibilité au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

Dans la présente étude nous avons utilisé deux sources d'étain en l'occurrence le  $\text{SnCl}_2$  et le  $\text{SnCl}_4$  tout en variant la molarité afin d'optimiser ce dernier paramètre. Pour ce faire nous avons préparé deux serie de films en variant la molarité de  $0.01$  à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La caractérisation des films nous a ramené à porter les conclusions suivantes :

- La molarité influe sur la cinétique de croissance des films. Nous avons noté que  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  est une molarité critique, elle a conduit à la plus faible vitesse de croissance pour les deux sources. D'autre part, les films préparés à partir de source  $\text{SnCl}_4$  ont une plus faible vitesse de croissance.
- La caractérisation structurale à l'aide de l'analyse DRX a révélé que les films ont une structure poly cristalline avec une structure tétragonale. Les films ont une taille qui a une tendance à diminuer avec la molarité. D'autre part, nous avons noté que les films préparés ont des contraintes dans leur réseau. Cependant les films préparés à la molarité critique sont les plus relaxes.
- L'analyse de la morphologie de films par imagerie MEB a révélé que les films préparés avec des faibles molarités sont poreux ; mais ils deviennent denses et

continus avec l'augmentation de cette dernière. Un fait important est que les films déposés avec la molarité critique  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  ont un aspect lisse et dense.

- L'analyse EDS a prouvé la formation d'oxyde d'étain. Cependant nous avons noté que la source  $\text{SnCl}_4$  permet d'obtenir les films dont la composition est la plus proche de stœchiométrie.
- La spectroscopie de Transmittance optique a montré que les films ont une transparence variante de 85 à 65%, l'épaisseur des films est le principal paramètre qui contrôle la Transmittance. Le gap optique de nos films est dans l'ordre de valeurs rapporté dans la littérature.
- La molarité n'influe pas d'une manière sensible sur la résistivité des films quelque soit la nature de la source. Les résistivités mesurées restent dans le même ordre de grandeur variant de  $0.5$  à  $2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .
- Nous avons testé une troisième source l'acétate d'étain sans succès à cause de la difficulté de sa solubilité dans l'eau distillée ou le méthanol.
- Enfin on peut conclure que l'utilisation de la source  $\text{SnCl}_4$  comme source d'étain et la molarité  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  sont les meilleurs conditions pour obtenir un oxyde d'étain de bonne qualité.

# RÉFÉRENCES

- [1] C. M. Ghimbeu, *Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi conducteurs pour la détection de gaz Polluants atmosphériques*, Thèse doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [2] T. Dauzhenka, *Couches minces d'oxyde d'étain : la localisation faible et les effets de l'interaction*, Thèse doctorat. Université de Toulouse, (2011).
- [3] M. Khachane, *Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couches minces à base de nimbâtes alcalino-terreux et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz*, Thèse doctorat. Université du Sud Toulon- Var, ( 2007).
- [4] T. Brouri, *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [5] K. Lagha-Menouer, *Étude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si – SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub> – ZnO par APCVD*, Thèse Doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [6] D. Lambe et al., *Thin solid films*, 518(2009)1222-1224.
- [7] G. Gordon, *MRS Bulletin*, 25(2000)52-57.
- [8] Y. Saadeddin, Thèse Doctorat, université Bordeaux I, 2009.
- [9] M. Matsuoka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(1971)736-746.
- [10] P. T. Erslev et al., *Journal of Non-Crystalline solids*, 354(2008)2801-2804.
- [11] M. G. MacDowell et al., *Applied Physics Letters*, 92(2008)1-3.
- [12] A. J. Freeman et al., *MRS Bulletin*, 25(2000), 45-51.
- [13] K. Numera, *Nature*, 432(2004)488-491.
- [14] D. G. Baik et al., *Thin Solid Films*, 354(1999)227-231.
- [15] G. R. R. A. Kumara et al., *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 215(2010)1-10.

- [16] J. Muller et al., *Solar Energy Materials & solar cells*, 77(2004)917-930.
- [17] S. Fay et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86(2005)385-397.
- [18] H. Bo et al., *Superlattices and Microstructures*, 46(2009)664-671.
- [19] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)*, mémoire de magistère, université de Constantine, (2010).
- [20] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, 98( 2005) p.041301. 73.
- [21] L. A. Goodman, *RCA Rev*(1974)35 : 613.
- [22] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, *Thin Solid Films*.(1983)102-105.
- [23] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc*. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand (2004).
- [24] Z. Sofiani, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO*, Thèse Doctorat, (2007).
- [25] M. Othmane, *Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray pyrolyse Ultrasonique*, mémoire de magistère, université de Biskra, (2010).
- [26] C. Ballif, *Propriétés électriques et optiques des couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques*, Thèse Doctorat, (1998).
- [27] T. Steiner, *Semiconductors and nanostructures for optoelectronic applications*, Artech house, Boston-London, (2004).
- [28] G. Huertas, *Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour microbatteries au Lithium*, Thèse Doctorat.
- [29] H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur des couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Thèse doctorat, université de Limoges, (2003).
- [30] M. Salhi, Thèse de magistère, université M'Hamed Bougarra – Boumerdes, (2006).
- [31] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup, *Des hybrides organo-minéraux pour l'optique*, Images de la Physique, (1998), p.44-51.
- [32] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Novel photorefractive sol-gel materials*, Optical Materials, (1998), p.265-270.

- [33] D. Wolfe, J. Love, K. Paul, M. Chabiny, G. Whitesides, *Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing*, Appl. Phys. Lettres. (2002), p.2222-2224.
- [34] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor*, Analytica Chimica Acta, (1999), p.71-78.
- [35] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-gel science, Academic Press, New York (1990).
- [36] C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions Septima, Paris (1992).
- [37] J. Garnier, *Élaboration des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD assistée par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Thèse Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [38] L. Tomasini, (Sollac Group Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT, (2001).
- [39] W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Q. Q. Xu and D. Feng, Z. M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58(1997)953.
- [40] S. S. Kim, B. T. Lee, *Thin Solid Films*, 446(2004)307.
- [41] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 369(2003)431-432.
- [42] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, J. H. Kim and S. Y. Lee. App. Surf. Sci., 196(2002)474.
- [43] M. Urbani, *Synthèse de systèmes supramoléculaires photo-actifs combinant porphyrines et fullerènes*, Thèse Doctorat, université de Toulouse 3, (2007).
- [44] W. Hamd, *Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO<sub>2</sub>*, Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009).
- [45] T. J. Stanimirova, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7(2005), 13335-1340.
- [46] E. Centinorgu et al., Journal of Crystal Growth, 299(2007)259-267.
- [47] E. Elangovan, M. P. Singha, M. S. Dharmaprasanth, K. Ramamurthi, *some physical proprieties of Spray deposited SnO<sub>2</sub>*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2004), p.197-203.
- [48] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan 15, (1960), 916.
- [49] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, J.Phys. & Chem. Solids 25, (1964), 1465.

- [50] L. D. Loch, J. of the Electrochem. Soc. 110(1963)1081.
- [51] J. L. Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35, p. C3-255, Avril (1974).
- [52] Y. Kim, T. Hsu, *A reflection electron microscope (REM) study of  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3(001)$  surfaces*, surf. Sci. 258(1991)131.
- [53] P. R. Ribic , G. Bratina, *Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing*, Surf. Sci. 601(2007)44.
- [54] M. Gaidi, *Films minces de  $\text{SnO}_2$  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).
- [55] Joret, Prost *Vitrages à isolation thermique renforcée* , Techniques de l'ingénieur, BE 9080, novembre (1999).
- [56] D. Ginley, C. Bright, *Transparent Conducting Oxides* Materials Research Society Bulletin, (2000), p.15, .
- [57] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1 : physical and electrochemical properties of  $\text{SnO}_2$  anodes* , Journal of Electrochemistry, 21, (1991), p.14, .
- [58] G. Goward, L. Nazar, W. Power, *Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li – ion batteries*, Journal of Material Chemistry, 10, (2000), p.1241.
- [59] *Thin film crystalline  $\text{SnO}_2$ –Lithium electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, (1998), p.1.
- [60] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan, *Li –  $\text{SnO}_2$  anodes for Lithium rechargeable batteries* , Proceeding of the 197<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [61] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun, *Charge/discharge performances of  $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$  layered structured tin oxides thin film for negative electrode* , Proceeding of the 197<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [62] F. Hellegouarc'h, *Procédé plasma CVD de dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques*, Thèse Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, (1998).

- [63] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux, *PECVD prepared SnO<sub>2</sub> thin films for ethanol sensors*, Sensors and Actuators, B 3574, (2000), p.1.
- [64] P. Wei, G. Li, S. Zhao, L. Chen, *Gas-sensing properties of Th/SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor to tetramethylamine*, Journal of the Electrochemical Society, 146(1999), p.3536.
- [65] G. Williams, G. Coles, *The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique*, Materials Research Society Bulletin, (1999), p.25.
- [66] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, *Preparation of SnO<sub>2</sub>/CuInSe<sub>2</sub> Heterojunction*, Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, (1993), p.77, .
- [67] S. B. Sinnott, E. C. Dickey, *Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and mesoscale properties*, Mat. Sci. Eng. R 43, (2003), 1.
- [68] D. J. Siegel, L. H. Hector Jr, J. B. Adams, *Adhesion atomic structure, and bonding at the Al(111)/ $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) interface : a first principles study*, Phys. Rev. B 65, (2002), 854151.
- [69] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 79(2005)47-154.
- [70] S. Belgacem et R. Bennaceur, *Revue Phys. Appl.* 25(1990)1245-1258.
- [71] J. Guillot, *Couches minces d'oxyde de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique*, Thèse Doctorat, université de Bourgogne, (2002).
- [72] D. Lu, D. I. Florescu, D. S. Lee, V. Merai, J. C. Ramer, A. Parekh, E. A. Armour, *Sapphire substrate misorientation effects on GaN nucleation layer properties*, J. Cryst. Growth. (2004), 272.
- [73] C. M. Lampert, (1981), 6-11.
- [74] McCarthy, G. Welton, *J. Powder Diffraction*, 4 (1989) 156.
- [75] N. Attaf, *Etudes énergétique d'une décharge lumineuse utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si :H*, Thèse Doctorat d'état, université de Constantine, (2003).
- [76] S. Abed, Thèse de magistère, *Elaboration et Caractérisation des Couches Minces D'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse*. Université de Constantine, (2005).
- [77] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F. J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE(1991).
- [78] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 569(1972)8-10.
- [79] A. Ricaud, *Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux fibres, matériaux et procédés*, Presses Polytechniques et universitaires romandes, (1997).
- [80] J. A. Dean, *Lange's Handbook Of Chemistry*, 15<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, Inc, (1998).

- [81] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Hazardous Chemical Properties*, ed. Butterworth-Heinemann (2000)
- [82] *McGraw-Hill Dictionary of Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., (2003).
- [83] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed.
- [84] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, (2002).
- [85] *Handbook of chemistry and physics*, 56 th edition, Ed.R.C.Weast, CRS Press, (1980-1981)
- [86] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus,, *Basic inorganic chemistry*, troisième édition, John Wiley, New York, (1995), p. 97-99.
- [87] M. H. Abraham, P. P. Duce, D. V. Prior, D. G. Barratt, J. J. Morris, P. J. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1989), 1355-1375.
- [88] *Chemical Properties Handbook*, édité par Yaws, C.L. McGraw-Hill, tableaux 22-1 et 22-2 (1999).
- [89] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 66ième édition, p.D151, 0164, 0167-169, 0221, 0232-0242, E-59-61, E194, F7, F10, F37-38, F165-F169, (1985).
- [90] G. Korotcenkov, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, Y. Blinov, *Faceting characterization of tindioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution*, Thin Solid Films, 2005,471 :310–9.
- [91] C. Thanachayanont, V. Yordsri, C. Boothroyd, *Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO<sub>2</sub> thin films*, Materials Letters, 65, (2011), 2610–2613.
- [92] A. Boumaiza, T. Baudin, N. Rouag, R. Penelle, *Electron Backscattered Diffraction of Transgranular Crack Propagation in Soft Steel*, Chinese Physics Letters, 2007, p. 1759-1762.
- [93] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth, 285, (2005), 41-48.
- [94] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran, *effect of Li doping on the structural , optical and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films*, thin solid films, 517(2009)6129-6136.
- [95] X. Huang, Z. Yu, S. Huang, Q. Zhang, D. Li, Y. Luo, et al., *Preparation of fluorine-doped tin oxide (SnO<sub>2</sub> : F) film on polyethylene terephthalate (PET) substrate*. Mater Lett., 2010, 64 :1701–3.
- [96] G. Turgut, E. Fahri Keskenler, S. Aydın, E. Sonmez, S. Doguan, B. Düzgün, M. Ertugur, *Effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films*, Superlattices and Microstructures, 56(2013)107–116.

- [97] M. Madhat Abdullah, M. Hassan Suhail and S. Ibrahim Abbas, *Fabrication and Testing of SnO<sub>2</sub> Thin Films as a Gas Sensor*, Archives of Applied Science Research,(2012)1279-1288.
- [98] S. O'Brien, M. G. Nolan, M. Copuroglu, J. Hamilton, I. Povey, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, M. Pemble, *Thin Solid Films*,2010, 518, 4515.
- [99] A.Y. Suzuki, K. Nose, A. Ueno, M. Kamiko, Y. Mitsuda, *Appl. Phys. Exp.* 5 (2012) 011103.
- [100] P. Agoston, K. Albe, R. M. Nieminen, & M. J. Puska, *Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides : A comparative hybrid-functional study of in-2o-3, SnO<sub>2</sub>, and ZnO*, *Physical Review Letters*, (2009), 103, 245501+.

# Annexe A

## Documents de référence pour les solvants

A Responsible Care<sup>®</sup> Company

## FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

Basée sur la directive 2001/58/CE de la Commission des Communautés Européennes

### MÉTHANOL

#### 9. Propriétés physiques et chimiques

##### 9.1 Informations générales:

|                        |   |                       |
|------------------------|---|-----------------------|
| Etat physique (à 20°C) | : | Liquide limpide       |
| Odeur                  | : | Légère odeur d'alcool |
| Couleur                | : | Incolore              |

##### 9.2 Informations importantes relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement:

|                                      |   |                                      |
|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| Valeur pH                            | : | N.E.                                 |
| Point/intervalle d'ébullition        | : | 64.5 °C                              |
| Point d'éclair                       | : | 11 °C (TCC)                          |
| Limites d'explosivité                | : | 6 - 36 vol%                          |
| Pression de vapeur (à 20°C)          | : | 127 hPa                              |
| Pression de vapeur (à 50°C)          | : | 535 hPa                              |
| Densité relative (à 20°C)            | : | 0.792                                |
| Hydrosolubilité                      | : | Complète                             |
| Soluble dans                         | : | Éthanol, éther, acétone, chloroforme |
| Densité de vapeur relative           | : | 1.1                                  |
| Viscosité                            | : | 0.0006 Pa.s                          |
| Coefficient de partage n-octanol/eau | : | -0.82/-0.66                          |
| Taux d'évaporation                   | : |                                      |
| par rapport à l'acétate de butyle    | : | 5.9                                  |
| par rapport à l'éther                | : | 5.3                                  |

##### 9.3 Autres informations:

|                             |   |                      |
|-----------------------------|---|----------------------|
| Point/intervalle de fusion  | : | -97.8 °C             |
| Température d'auto-ignition | : | 385 °C               |
| Concentration de saturation | : | 166 g/m <sup>3</sup> |

FIGURE A.1 – Propriétés physico-chimiques détaillées du méthanol

**Table 14.100: Dimethylformamide (11)**

DMF



DMF, dimethylformamide, is a uniquely versatile and powerful solvent with the following general properties:

|                                     |                                |   |                   |
|-------------------------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| Appearance                          | Colorless, mobile liquid       | Flash point, T.O.C., °C                         | 67 (153°F)        |
| Molecular weight                    | 73.09                          | Ignition temperature, °C                        | 445 (833°F)       |
| Boiling point, 760mm, °C            | 153 (307°F)                    | Flammability limits in air                      |                   |
| Freezing point, °C                  | -61 (-78°F)                    | lower   | 2.2 vol %         |
| Specific gravity 0°/4°C             | 0.9683                         | upper   | 15.2 vol %        |
| 25°/4°C                             | 0.9445                         | Dielectric constant, 25°C                       | 36.71             |
| Density, lbs/gal, 20°C              | 7.92                           | Dipole moment, 20°C                             | 3.82 Debye Units  |
| Refractive index, $n_D^{25}$ , 25°C | 1.4269                         | Hygroscopicity, 30°C (300 hrs @ 50% RH)         | 34% gain          |
| Vapor pressure, 25°C                | 3.7mm                          | Relative evaporation rate (butyl acetate = 100) | 17                |
| Viscosity, 25°C                     | 0.802 cp                       | Solubility parameter                            | 12.1              |
| Surface tension, 25°C               | 35.2 dynes/cm                  | Ionization constant (@ 20°C)                    | 10 <sup>-18</sup> |
| Specific heat (liquid, 20°C)        | 0.49 Btu/lb/°F                 | Azeotropes:                                     |                   |
| Heat of vaporization                | 248 Btu/lb                     | DMF (18.7 wt %), p-xylene (81.3%)               | 135.1°C at 760mm  |
| Heat of combustion                  | 457.5 kg cal/gm mol            | DMF (69 wt %), formic acid (31 wt %)            | 162.4°C at 760mm  |
| Thermal conductivity (at 23.5°C)    | 11,280 Btu/lb                  | DMF (7 wt %), tetrachlorethylene (93.0 wt %)    | 117.5°C at 750mm  |
|                                     | 440 cal/sec cm <sup>2</sup> °C |   |                   |

FIGURE A.2 – Propriétés physico-chimiques détaillées du DMF [80]

**Table 5.2: Typical DMSO Properties (36)**

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Auto ignition temperature in air | 300-302°C (572-575°F)   |
| Boiling point (1 atmosphere)     | 189°C (372°F)   |
| Coefficient of expansion         | 0.00088/°C  |
| Conductivity (Electrical)        |   |
| 20°C                             | 3x10 <sup>-8</sup> (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )                                    |
| 80°C                             | 7x10 <sup>-8</sup> (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )                                    |
| Critical heat flux               | 1.3x10 <sup>5</sup> Btu/hr x ft <sup>-2</sup><br>(4.10x10 <sup>5</sup> J/s/m <sup>2</sup> ) |
| Critical molar volume            | 2.38x10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup>  |
| Critical Pressure                | 56.3 atm. abs.  |
| Critical temperature             | 447°C (837°F)   |
| Density, at 25°C (see Figure 3)  | 1.0955 g/cm <sup>3</sup>  |
| Dielectric constant, 1MHz        |   |
| @ 20°C                           | 48.9  |
| @ 40°C                           | 45.5  |
| Diffusion coefficient            | 9.0x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /sec.  |
| Dipole moment, D                 | 4.3   |
| Evaporation rate index @ 25°C    |   |
| Relative to n-butyl acetate      | 0.026   |
| Relative to diethylether         | 0.0005  |
| Flammability limits in air       |   |
| lower (100°C)                    | 3-3.5% by volume  |
| upper                            | 42-63% by volume  |
| Flash point (open cup)           | 95°C (203°F)  |
| Flash point (closed cup)         | 89°C (192°F)  |
| Freezing point                   | 18.55°C (65.4°F)  |

FIGURE A.3 – Propriétés physico-chimiques du diméthylsulfoxyde (DMSO) [80]

# Annexe B

## Quelques composants de l'étain

### TIN(II) OXIDE

[21651-19-4]

Formula: SnO; MW 134.71

Synonyms: stannous oxide; tin monoxide; tin protoxide

#### Uses

Tin(II) oxide is a reducing agent; and is used in preparing other tin(II) salts. Also, it is used to make soft abrasive putty powder.

#### Physical Properties

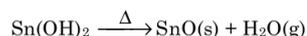
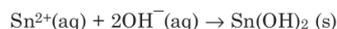
Bluish-black powder; tetragonal crystals; density 6.45 g/cm<sup>3</sup>; decomposes at 1,080°C; insoluble in water; dissolves in acids to form Sn<sup>2+</sup> and in base to form stannite ion, Sn(OH)<sup>3-</sup>.

#### Thermochemical Properties

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| $\Delta H_f^\circ$ (cry) | -67.1 kcal/mol   |
| $\Delta H_f^\circ$ (gas) | 3.61 kcal/mol    |
| $\Delta G_f^\circ$ (cry) | -60.2 kcal/mol   |
| $\Delta G_f^\circ$ (gas) | -2.01 kcal/mol   |
| $S^\circ$ (cry)          | 13.7 cal/deg mol |
| $S^\circ$ (gas)          | 55.5 cal/deg mol |
| $C_p$ (cry)              | 10.6 cal/deg mol |
| $C_p$ (gas)              | 7.55 cal/deg mol |

#### Preparation

Tin(II) oxide is prepared by heating tin(II) hydroxide. The latter is obtained as a white precipitate by reacting Sn<sup>2+</sup> ions with hydroxide ions:



#### Analysis

Elemental composition: Sn 88.12%, O 11.88%. Tin oxide is dissolved in nitric acid, diluted, and analyzed for tin (See Tin).

FIGURE B.1 – Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain (II) (SnO) [84]

| Name                | Formula  | Formula weight | Density | Melting point,<br>°C      | Boiling point,<br>°C | Solubility in<br>100 parts solvent  |
|---------------------|--|----------------|---------|---------------------------|----------------------|---|
| Tin (white)         | Sn   | 118.710        | 7.265   | 231.928                   | 2602                 | s conc HCl, hot H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              |
| (II) acetate        | Sn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 236.80         | 2.31    | 182.5                     | 240                  | d aq; s dilute HCl  |
| (II) bromide        | SnBr <sub>2</sub>  | 278.52         | 5.12    | 215                       | 639                  | 85 g/100 mL <sup>0</sup> aq; s alc, eth                                     |
| (IV) bromide        | SnBr <sub>4</sub>  | 438.33         | 3.34    | 31                        | 205                  | v a (hyd) aq; s acet, alc   |
| (II) chloride       | SnCl <sub>2</sub>  | 189.61         | 3.90    | 246.9                     | 623                  | 84 g/100 mL <sup>0</sup> aq; s acet, alc, eth                               |
| (IV) chloride       | SnCl <sub>4</sub>  | 260.52         | 2.234   | -3.3                      | 114.1                | s aq (hyd), alc, acet, bz, eth  |
| (II) fluoride       | SnF <sub>2</sub>   | 156.71         | 4.57    | 213                       | 850                  | 30% aq  |
| (IV) fluoride       | SnF <sub>4</sub>   | 194.70         | 4.78    |                           | subl 705             | hyd aq  |
| hexafluorozirconate | Sn[ZrF <sub>6</sub> ]  | 323.92         | 4.21    |                           |                      | s aq  |
| (II) iodide         | SnI <sub>2</sub>   | 372.52         | 5.285   | 320                       | 714                  | 0.98 <sup>20</sup> aq (d); s bz, chl, alk Cl <sup>-</sup> or I <sup>-</sup> |
| (IV) iodide         | SnI <sub>4</sub>   | 626.33         | 4.46    | 143                       | 364                  | hyd aq; s alc, bz, chl, eth, CCl <sub>4</sub> , CS <sub>2</sub>             |
| (II) oxalate        | SnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                | 206.73         | 3.56    | 280 d                     |                      | s dilute HCl  |
| (II) oxide          | SnO  | 134.71         | 6.45    | to SnO <sub>2</sub> , 300 |                      | s acids, conc KOH   |
| (IV) oxide          | SnO <sub>2</sub>   | 150.71         | 6.95    | 1630                      |                      | s hot conc KOH (slow)   |
| (II) selenide       | SnSe   | 197.67         | 6.179   | 861                       |                      | s aqua regia, alkali sulfides   |
| (II) sulfate        | SnSO <sub>4</sub>  | 214.77         | 4.15    | to SnO <sub>2</sub> , 378 |                      | 18.9 g/100 mL <sup>20</sup> aq; s dilute H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     |
| (II) sulfide        | SnS  | 150.78         | 5.08    | 880                       | 1210                 | s conc HCl, hot conc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         |
| (IV) sulfide        | SnS <sub>2</sub>   | 182.84         | 4.5     | d 600                     |                      | s aq reg, alkali hydroxides & sul-  |

FIGURE B.2 – Quelques composantes d'étain [80]

| SnO <sub>2</sub> a = 0.4737 nm, c = 0.3186 nm |              |                    |
|---|--------------|--------------------|
| <i>hkl</i>                                    | <i>d</i> /nm | Relative intensity |
| 110   | 0.3350       | 100                |
| 101   | 0.2644       | 81                 |
| 200   | 0.2368       | 22.4               |
| 111   | 0.2309       | 3.8                |
| 210   | 0.2118       | 1.3                |
| 211   | 0.1764       | 61.7               |
| 220   | 0.1675       | 14.6               |
| 002   | 0.1593       | 7.0                |
| 310   | 0.1498       | 13.2               |
| 112   | 0.1439       | 13.2               |
| 301   | 0.1415       | 16.5               |
| 202   | 0.1322       | 6.3                |
| 321   | 0.1215       | 9.7                |

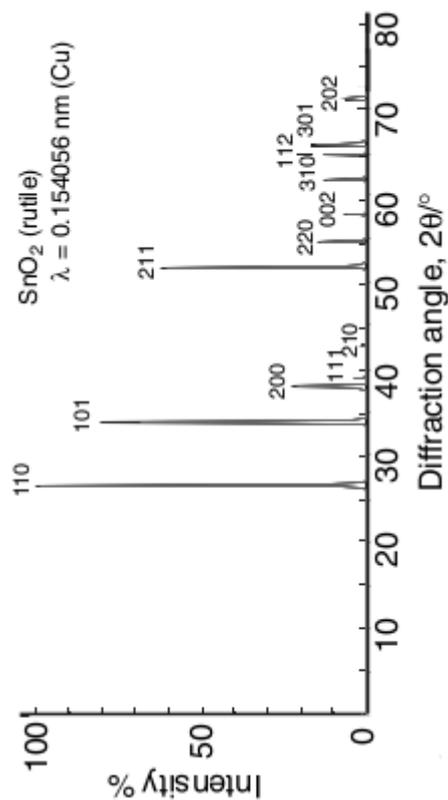


FIGURE B.3 – diffraction RX de la structure *rutile* d'une poudre de SnO<sub>2</sub> avec une radiation  $\lambda_{\text{Cu}} = 0.1540562$  nm

# Résumés

تأثير مولارية مختلف مصادر القصدير على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) الموضوعة بطريقة الرش فوق الصوتي.

**ملخص:**

- تمنا في هذا العمل بتكريب جهاز الرش فوق الصوتي الذي من خلاله رسبنا شرائح وأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) على صفائح من الزجاج وذلك:
  - بتغير المصادر ( $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OSn}$ ) مع تثبيت باقي الوسائط أي: درجة حرارة المسند ( $400^\circ\text{C}$ ) مدة الترسيب (10 د)
  - بتغير مولارية المصادر من: (0.01 مول ل إلى 0.1 مول ل) مع تثبيت باقي الوسائط مثل درجة حرارة المسند ( $400^\circ\text{C}$ ) ومدة الترسيب (10 د)
- وهذا لدراسة الخصائص البنيوية؛ الصوتية والكمربانية لهذه الشرائح وذلك من أجل معرفة أي الشروط أفضل لترسيب شرائح رقيقة لأكسيد القصدير بواسطة هذه الطريقة والتي تعطي نتائج وخصائص أحسن. وكان الشريحة المحصل عليها ذات المولارية (0.05) من المصدر ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) هي الأفضل.
- الكلمات الدالة:** نضوء ناقل - طبقات رقيقة - رش فوق الصوتي - وأكسيد القصدير - الخصائص الصوتية والخصائص الكمربانية.

\*\*\*

## L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain ( $\text{SnO}_2$ ) élaborées par spray Ultrasonique

**Résumé** Dans ce travail, nous avons tout d'abord réalisé un system de dépôt par la technique de Spray Ultrasonique, pour déposer des couches minces d'Oxyde d'étain( $\text{SnO}_2$ ), et en divisant les lames en deux séries :

1. Variation des sources d'Oxyde d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sn}$ ), en fixant les autres paramètres, également la température ( à  $400^\circ\text{C}$ ) et le temps de dépôt ( à 10 min ) ;
2. Variation de la concentration de la solution à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  en fixant les autres paramètres (la température à  $400^\circ\text{C}$  et le temps de dépôt à 10 min)).

Il s'agit d'étudier les caractéristiques structurales, optiques et électriques de ces films minces, pour identifier les meilleures conditions de dépôt d'oxyde d'étain par cette technique.

**Mots clés** : semiconducteur, couches minces, Spray Ultrasonique, Oxyde d'étain, propriétés optiques et électriques qui donne bons résultats et bonnes propriétés. la couche mince obtenue ayant la molarité( $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  ) de la source ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) a les meilleurs Caractéristiques.

**Molarity resources changes on Tin Oxide ( $\text{SnO}_2$ ) thin films deposited by Ultrasonic spray technique.**

**Abstract :** In this study, we have realized an Ultrasonic Spray system on which we have deposited Tin Oxide films ( $\text{SnO}_2$ ) on glass substrates that divided into two series.

1. Variety of Tin Oxide resources ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sn}$ ), in the same time we fix the other settings (the temperature equals to  $400^\circ\text{C}$  and deposition's time of equals to 10 min).
2. Variety of molarity resources from ( $0.01$  to  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and we fix the other settings such as temperature at  $400^\circ\text{C}$ , and the deposition's time at 10 min).

In order to study the structural properties of these films, and to know which conditions are better to deposite Tin Oxide thin films by this system which gives best results and properties. The slide with a Molarity ( $0.05 \text{ mole/L}$ ) from the source ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) is the best.

**Key words :** Semiconductor Thin films, Ultrasonic spray, Tin Oxide, Optical and electrical properties