

Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de physique



N° d'ordre :
N° de série :

Thèse présentée en vue d'obtention de diplôme

Doctorat en sciences

Physique

Option : énergétique

Par: Atmane BEN HAOUA

Intitulée

**Caractérisation des couches minces de SnO₂
élabore par spray ultrasonique utilisées dans
les cellules solaires**

Membre de jury :

M. Kamel AIADI	Pr	Université d'Ouargla	Président
M. Boubaker BEN HAOUA	Pr	Université d'El-Oued	Rapporteur
M. Smail CHIHI	Pr	Université d'Ouargla	Examineur
M. Saad RAHMAN	Pr	Université de Biskra	Examineur
M. Abdelouahed CHALA	Pr	Université de Biskra	Examineur

OUARGLA: 09/10/2016

Remerciements

Le travail présenté dans cette **thèse** a été effectué au sein du laboratoire **V.T.R.S** de l'**Université chahid hama lakhder d'El-oued**.

J'exprime mes sincères remerciements au professeur **M. djilaci mohamed de Bordj Cedria Tunisie** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (LPV).

Ce travail a été effectué sous la direction de **M. Ben Haoua Boubaker, Professeur à l'Université Chahid Hama Lakhder d'El-oued**, auquel je tiens à exprimer tout mes remerciements pour son aide, son expérience et ses connaissances et je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie aussi **M. AIADI Kamel Eddine, Professeur** à l'Université de Ouargla d'avoir accepté la présidence de jury de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à **M. CHIHI Smail, Professeur** à l'Université de Ouargla d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à **M. Saad Rahman, Professeur** à l'Université de Biskra d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse

J'exprime mes remerciements aussi à **M. CHALA Abdelouahed, Professeur** à l'Université de Biskra d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse

Je tiens aussi à remercier **M. Rahal Achour** pour son aide précieuse et ses qualités en compétences.

Enfin, mes remerciements vont aussi aux Ma Mère, Mon Père, mes frères, mes sœurs, ma femme, mes enfants, et à tous ceux et celles qui m'ont soutenu et encouragé de proche ou de loin pendant mes années de thèse.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Références.....	5

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DE TCOs/L'OXYDE D'ETAIN SnO₂ ET TECHNIQUES DE CHARAXTERISATION

I. 1 Introduction :.....	6
I. 2 Les propriétés des TCOs.....	6
I. 3 Enjeu économique.....	7
I. 4 Propriétés physicochimiques de SnO ₂	8
I. 4. 1 Propriétés électroniques (Structure électronique de bande) :.....	8
I. 4. 2 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	9
I. 4. 3 Propriétés optiques et électriques :.....	10
I. 4. 3 1 Propriétés optiques.....	10
I. 4. 3. 1.1 La transmittance.....	10
I. 4. 3. 1. 2 Gap optique E_g	11
I. 4. 3. 2 Propriétés électriques.....	11
I. 5 Techniques de caractérisations utilisées :.....	12
I. 5. 1 Diffraction des rayons X (DRX)	12
I. 5. 1. 1 Introduction.....	12
I. 5. 1. 2 Principe de fonctionnement du diffractomètre :	12
I. 5. 1. 3 La taille de Grains et paramètres de la maille :	14
I. 5. 1. 4 Le coefficient de texturisation $TC(hkl)$:	14
I. 5. 2 La spectrométrie UV- visible :	14
I. 5. 2.1 Détermination des grandeurs optiques des couches minces.....	15
I. 5. 3 Microscope à Force Atomique (AFM)	16
I. 5. 4 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes :	18
I. 5. 5 Effet Hall.....	19
I. 5. 6 Le TCO dans les cellules solaires.....	20
I. 5. 6 Figure de mérite.....	23
I. 5. 7 La spectroscopie de photoluminescence (PL) :	23
Références du chapitre I.....	25

CHAPITRE II : L'OXYDE D'ETAIN DOPE FLUORE SnO₂ :F

II.1. Introduction.....	28
-------------------------	----

II. 2. Elaboration des couches de SnO ₂ non dopées et dopées :	28
II. 3. Résultats et discussions.....	29
II. 3. 1. Caractérisation structurale.....	29
II. 3. 2 Le coefficient de texturisation $TC(hkl)$:	30
II. 4. 3 La taille de Grains et paramètres de la maille :	31
II. 4. Propriétés optique des couches SnO ₂ non dopées et dopées Fluor.....	33
II. 4. 1. Transmittance.....	33
II. 4. 1. 1 Effet du temps sur la Transmittance des couches SnO ₂ non dopées.....	33
II. 4. 1. 2 Effet du temps sur la Transmittance des couches SnO ₂ dopées 6.0 wt% F/Sn	33
II. 4. 1. 3 Effet du dopage sur la Transmittance des couches SnO ₂ dopées Fluor.....	34
II. 4. 2. Détermination de l'indice de réfraction des couches SnO ₂ dopés fluore.....	36
II. 4. 3 Détermination du gap optique des couches SnO ₂ non dopé et dopé fluore.....	37
II. 5 Vitesse de croissance des couches SnO ₂	38
II. 6 Etude électrique des couches SnO ₂ dopées Fluore.....	39
II. 6. 1. Conductivité électrique des couches SnO ₂ et dispositif à quatre pointes.....	40
II. 6. 2. Effet Hall.....	41
II. 7 Figure de mérite.....	42
II. 8 Photoluminescence.....	44
II. 9 Conclusion :	45
Références du Chapitre II	46

CHAPITRE III : L'OXYDE D'ETAIN DOPE ANTIMOINE SnO₂ :Sb

III.1 Introduction.....	48
III. 2. Partie expérimentale.....	48
III. 2. 1 Préparations des solutions chimiques et déposition des couches minces de SnO ₂ et SnO ₂ dopé Sb.....	48
III. 3. Résultats et discussions	49
III. 3. 1. Caractérisation structurale.....	49
III. 3. 1.1 Diffraction des rayons X	49
III. 3. 1.2 Morphologique des surfaces.....	54
III. 3. 2 Les propriétés optiques.	55
III. 3. 2. 1 Les spectres de transmission optique.....	55
III. 3. 2. 2 Le gap optique (E _g : bande interdite)	56
III. 3. 3. Propriétés électriques.....	57

III. 3. 4 Figure de mérite.....	60
III. 4. Conclusions.....	60
Références du chapitre III.....	62

CHAPITRE IV : L'OXYDE D'ETAIN DOPE AU LITHIUM SnO₂ :Li

IV. 1 Introduction.....	63
IV. 2. Expérimentale :	63
IV. 3. Résultats et discussion :	63
IV. 3. 1 COUCHES ÉLABORÉES PAR ULTRA-SON À NOZLE MOUVANT	
IV. 3. 1. 1 Effet du dopant sur les couches élaborées par ultra-son.....	64
IV. 3. 1. 1. 1 Structure et morphologie :	64
IV. 3. 1. 1. 2 Taille de Grain(D)	64
IV. 3. 1. 1. 3 Propriétés optiques des couches minces SnO ₂ non dopée et dopée Lithium ultra-soniquement élaborées.	65
IV. 3. 1. 1. 3 .1 Transmittance.	65
IV. 3. 1. 1. 3 .2 Détermination de l'indice de réfraction(n) et de l'épaisseur (d) des couches ultra-soniquement élaborées.	66
IV. 3. 1. 1. 3 .3 Détermination du gap optique(E _g) des couches ultra-soniquement élaborées.....	67
IV. 3. 1. 1. 4 Propriétés électriques des couches ultra-soniquement élaborées.....	67
IV. 3. 1. 1. 5 Figure de mérite des couches SnO ₂ dopé au Li ultra-soniquement élaborées.....	69
IV. 3. 2 COUCHES ÉLABORÉES PAR ATOMISEUR PNEUMATIQUE À NOZLE MOUVANT.....	
IV. 3. 2. 1 Effet de la taille de gouttelette de solution sur les caractéristiques de SnO ₂	69
IV. 3. 2. 1. 1 Structure et morphologie :	69
IV. 3. 2. 2 Effet du dopant (Li) sur les couches élaborées par Atomiseur pneumatique à nozle mouvant.....	70
IV. 3. 2. 2.1 Structure et morphologie :	70
IV. 3. 2. 2. 2 Propriétés optiques des couches minces SnO ₂ non dopée et dopée Lithium pneumatiquement élaborées.	73
IV. 3. 2. 2. 2 .1 Transmittance.	73
IV. 3. 2. 2. 2 .2 Détermination du gap optique des couches SnO ₂ non dopé et dopé Lithium pneumatiquement élaborées.	75
IV. 3. 2. 2. 3 Propriétés électriques des couches pneumatiquement élaborées.....	76
IV. 3. 2. 2. 3 1 : Conductivité électrique des couches SnO ₂	76
IV. 3. 2. 2. 3 2 : Concentration des porteurs libre de SnO ₂ non dopé et dopé en Li élaboré pneumatiquement.....	77
IV. 3. 2. 2. 4 Figure de mérite.	78

IV. 4 : Conclusion.....	79
Références du chapitre IV.....	81

Chapitre V : Synthèse des résultats

V.1 Introduction.....	83
V. 2 Propriétés Physiques des couches de SnO₂ dopé (7%F, 0.8%Sb et 8.0% Li).....	83
V. 2. 1 Propriété structurales.....	83
V. 2. 2 Propriétés optiques.....	84
V. 2. 2.1 Transmittance.....	85
V. 2. 2. 2 Energie de Gap.....	86
V. 2. 2. 3 Propriétés électriques et figure de mérite.....	86
V. 2. 2. 3. 1 Propriétés électriques.....	86
V. 2. 2. 3. 2 Figure de mérite.....	88
V. 3 Conclusion.....	89
Références du chapitre V.....	91
Conclusion générale.....	92

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Introduction Générale

Vu que les oxydes semi-conducteurs, en couches minces, envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique suit aux méthodes d'élaboration et de dopage. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser, les capteurs chimiques et les cellules photovoltaïques. Une autre catégorie des ces semi-conducteurs est les oxydes transparents conducteurs (TCOs) qui ont un rôle majeur dans le développement rapide des applications ; due aux faits des propriétés qu'elles possèdent ces derniers qui sont le comportement métalliques et la transparence [In. 1]. Les TCOs ont une bonne transparence dans le domaine du visible et une réflexion dans l'infrarouge avec une excellente conductivité et grande mobilité [In. 2]. Quand ces TCOs sous formes des couches minces sont déposées selon des conditions de travail et dopage appropriées seront employés comme des électrodes dans les cellules solaires SnO_2/Si [In. 3], des résistors en couches minces, anti reflet dans le chauffage, les procédés photochimiques et les verres conducteurs [In. 4]. Les TCOs sont toujours élaborés à des températures élevées (200-500°C) pour aboutir aux propriétés voulues ; l'ordre croissant des températures de quelques TCOs est comme suit : $\text{ITO} < \text{ZnO} < \text{SnO}_2 < \text{Cd}_2\text{SnO}_4$ [In. 2]. Cet ordre est aussi vrai pour la stabilité thermique des ces composés.

Le matériau le plus exploité dans ces domaines d'applications est l'oxyde d'Indium dopé étain (ITO) notamment sa baisse températures pour le dépôt des polymères ; alors que le Cd_2SnO_4 ou le SnO_2 sont employés quand la stabilité thermique ou chimique, du produit, est exigée [In. 5]. Ce qui à noter pour le (ITO) comme matériau il contient un élément rare qui l'indium ; ce dernier est connu par sa cherté.

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils sont employés dans plusieurs applications opto-électroniques [In. 6, 7], comme des électrodes transparentes et fenêtres [In. 8]. Parmi ces TCOs l'oxyde d'étain (SnO_2) est un matériau promoteur élaboré facilement au sein de notre laboratoire par une méthode nouvelle dite Spray ultrasonique à partir d'un précurseur chimique contenant un sel de l'étain. La maîtrise des conditions opératoires de ce matériau pour optimiser ses propriétés

Introduction Générale

optoélectroniques qui lui confiée d'être en premier lieu un alternative à l'oxyde d'Indium qui contient de l'Indium, élément connu par leur rareté, et en deuxième lieu de préparer des électrodes collectrices pour les employer dans les cellules solaires; ceci nécessite une étude fondamentale pour la détermination des ces grandeurs optoélectroniques (Transparence, réflectance, gap optique, conductivité électrique notamment son facteur de mérite ...etc) en fonction des éléments dopant tel que le fluore, l'antimoine et le lithium. L'aspect énergétique de cette étude se résume dans l'effet de rassembler la conductivité électrique des couches élaborées et leur transparence et les étudier en vue de l'appliquer dans le solaire photovoltaïque. La conjonction de ces deux propriétés antagonistes a vu la lumière par Fraser et al. [In. 9]. Où ils ont défini l'index de performance F_{TC} et après Haacke et al. [In. 10] on fait le rapport de transmittance à la résistance carré des couches et l'appelé figure de mérite ($\Phi = T^{10}/R_{sh}$) ; Plus cette grandeur est grand plus son usage est adéquat.

L'étude et la détermination des ces grandeurs optoélectroniques avant et après dopage par ces éléments a fait l'objet de cette thèse.

En premier lieu l'objet de ce travail est de trouver un alternative à l'ITO et de faire des dépôts des couches minces de SnO_2 non dopé et dopées, par différent dopant ayant des rayons ioniques comparables à ceux des éléments de l'étain (Sn) ou l'oxygène (O) tel que le Fluore, l'Antimoine et le Lithium, en utilisant la méthode de Spray ultrasonique, sur des substrats en verre et de les caractériser structuralement et opto électriquement.

En deuxième lieu et en raison de l'intérêt croissant que revêt le SnO_2 nous avons choisi dans ce travail de thèse d'élaborer des couches minces de SnO_2 non dopé et dopées en utilisant ces éléments cités si dessus dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales, optiques et électriques pour des applications dans des cellules solaires comme des électrodes conductrices.

Ce travail est constitué comme suit :

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés (structurales, optiques, électriques et catalytiques) de SnO_2 en couche mince et ses principales applications dans les domaines technologiques (cellules solaires, détection de gaz, TCO...etc), ainsi que la méthode, d'élaboration de dépôts et les méthodes de caractérisations, utilisées dans ce travail.

Dans le premier chapitre intitulé : Généralités sur les couches minces de SnO_2 et leurs applications, dans un premier temps on va exposer l'état de l'art sur le matériau et l'objet de son étude ainsi que la problématique à soulever qui est la faisabilité de produire un alternatif au TCO à base d'Indium, qui est un élément rare et chère. Puis dans ce contexte on fera un

Introduction Générale

rappelle aux méthodes de caractérisation employées dans ce travail de thèse qui sont respectivement DRX, MFA, UV-Visible, et la méthode de 4 points/ou effet Hall.

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration (dépôts) des couches minces de SnO₂ non dopé et dopées en Fluore sous différentes concentrations de dopant, par la dite méthode, sur des substrats en verre et de les caractériser structurellement et opto-électriquement pour voir l'effet du dopant, qui est le fluore, sur les propriétés du SnO₂ suite à leur incorporation dans le SnO₂, en utilisant dans notre étude les caractérisations tel que la diffraction des rayons x (XRD), la spectrophotométrie UV-visible, la photoluminescence, les mesures de courant-tension par la méthode de quatre points et la microscopie à force atomique (AFM). Dans ce chapitre on s'intéressera à l'effet du dopage en fluore de SnO₂ où une étude des propriétés physicochimiques des tel que la structure, la taille des grains, la transmittance des couches et la détermination des grandeurs optoélectroniques du SnO₂ dopé, en fluore, élaboré par Spray ultrasonique, où une substitution de l'atome d'oxygène (O) qui entre en jeu.

Le troisième chapitre est consacré à l'effet de l'antimoine Sb comme dopant sur les propriétés, (structurales, optiques et électriques), de SnO₂ en couche mince en suivant un travail systématique comme le deuxième chapitre. Dans ce chapitre on s'intéressera à l'effet du dopage en antimoine du SnO₂ où une substitution de l'atome d'étain (Sn) qui entre en jeu. Aussi une étude des propriétés physicochimiques similaire à celle du deuxième chapitre mais cette fois ci l'intérêt de l'étude sera donner à l'effet du dopage en antimoine sur les propriétés des couches de SnO₂.

Afin de contribuer toujours à l'amélioration des propriétés du SnO₂, un dopage par le Lithium fera l'objet du quatrième chapitre. Dans on s'intéressera à présenter les propriétés du SnO₂ dopé Li avec différents taux de dopage allant du faible 1% au fort 10% et d'étudier l'effet de la taille des gouttelettes du précurseur sur la croissance de ce matériau, en utilisant deux méthodes de dépôts qui sont la méthode ultra-sonique et la méthode pneumatique ayant bien sure des tailles des gouttelettes différentes. Aussi le quatrième chapitre fera l'objet de la taille de l'atome entrant en substituant et la taille de gouttelettes du précurseur pulvérisé. Pour ceci le dopage du SnO₂ est fait par du lithium (rayon atomique du lithium plus petit que ceux du fluore ou l'antimoine) où une substitution de l'atome d'étain (Sn) qui entre en jeu. En plus de l'étude similaire à celle du deuxième et troisième chapitre, la taille des gouttelettes sur les propriétés physicochimiques du SnO₂ sera entreprise.

Alors que le cinquième chapitre regroupera la synthèse de tous les résultats obtenus de ce travail en utilisant les méthodes de caractérisation décrites dans le premier chapitre. La synthèse des résultats sera fait sous l'optique d'appliquer ces couches dans des cellules

Introduction Générale

solaires en quel que sorte leurs figure de mérite qui est grandeurs faisant la conjonction de deux propriétés physiques différentes.

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

Introduction Générale

Références de l'Introduction

- [In. 1] Calnan, S.; Tiwari, A. N. High Mobility Transparent Conducting Oxides for Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 1839-1849.
- [In. 2] Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bull.* **2000**, 25, 52-57.
- [In. 3] Chaudhuri, U. R.; Ramkumar, K.; Satyam, M. Variation of Resistivity with Thickness of Tin Oxide Films Grown by Spray Pyrolysis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1990**, 23, 994-995.
- [In. 4] Chacko, S.; Philip, N. S.; Vaidyan, V. K. Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Spray Pyrolytically Grown Nanocrystalline SnO₂ Thin Films. *Phys. Status Solidi A* **2007**, 204, 3305-3315.
- [In. 5] Wang, H.-W.; Wesolowski, D. J.; Proffen, T. E.; Vlcek, L.; Wang, W.; Allard, L. F.; Kolesnikov, A. I.; Feygenson, M.; Anovitz, L. M.; Paul, R. L. Structure and Stability of SnO₂ Nanocrystals and Surface-Bound Water Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6885-6895.
- [In. 6] A. Chowdhury, D.W. Kang, M. Isshiki, T. Oyama, H. Odaka, P. Sichenugrist, M. Konagai, Effect of textured glass substrates coated with LPCVD-deposited SnO₂:F on amorphous silicon solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* 140 (2015) 126-133.
- [In. 7] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO₂:F thin films for photovoltaic application, *Optik* 126 (2015) 708-714.
- [In. 8] Q. Gao, M. Li, X. Li, Y. Liu, C.L. Song, J.X. Wang, Q.Y. Liu, J.B. Liu, G.R. Han, Microstructural and functional stability of large-scale SnO₂:F thin film with micronano structure, *J. Alloys Compd.* 550 (2013) 144-149.
- [In. 9] D.B. Fraser, H.D. Cook, Highly conductive transparent films of sputtered In_{2-x}Sn_xO_{3-y}, *J. Electro. Chem. Soc.* 119 (1972) 1368-1374.
- [In. 10] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086-4089.

CHAPITRE I

I. 1 Introduction :

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [I. 1,2]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan d'atome (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [I. 3, 4] tel que la température de dépôt, la concentration des précurseurs, le dopant, le temps de dépôt....etc. Un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde d'étain. Les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses de films minces et les résultats indiquant la possibilité d'exploiter sa haute conductivité du type n et sa haute transmittance en tant que couches minces ont fait de ce matériau un candidat très convoité. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications en photovoltaïque, ceci est dû à ces multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre en commençant par donner un aperçu sur les propriétés (structurales, optiques, électriques et catalytiques) de SnO₂ en couche mince en tant qu' semi conducteur transparent conducteur (TCO) et ses principales applications dans les domaines technologiques tels que les cellules solaires la détection de gaz....etc ; ainsi que la méthode, d'élaboration de dépôts et les méthodes de caractérisations, utilisées dans ce travail.

I. 2 Les propriétés des TCOs

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [I. 5]. Cependant, les études avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [I. 6] ont démontré cette bivalence dans une étude de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui. D'autres oxydes tel que le SnO₂ dopées au fluor, antimoine, Lithium [I. 7] ont fait l'objet de plusieurs études récentes.

I. 3 Enjeu économique

Malgré les performances de l'ITO, cependant les analystes du point de vue industriel, l'oxyde d'étain dopé Fluore (FTO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche, selon Nano Markets, une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries avait passé de 3.2 milliards de dollars à plus de 8.3 milliards de dollars en 2009 et 2014 selon les prévisions de Garnier [I. 8] y compris le revenu des entreprises du photovoltaïques. L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat et presque les raretés des sources d'indium. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser en importance la dominance de l'ITO sur le marché dans les années qui viennent.

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [I. 9]:

- Indium: 250 µg/kg ;
- Etain: 2300 µg/kg;.
- Zinc: 70000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001 ce qui reflète son faible importance. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 80 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, jusqu'à présent des solutions sans ce matériau ne sont pas encore suggérées pour le développement de fabrication des écrans. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent en soulignant que le développement de produits tels que les Organic Light Emitted Diodes (OLED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Un marché a été prévoyez à plus de 567 millions de dollars pour 2014. A cet marché s'ajoute, les nanotechnologies qui, part le développement de nouveaux matériaux nanostructures, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non

Seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais aussi de part son coût élevé. Un tel marché, des nanotechnologies, de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux a été prévu pour la même année 2014.

L'une des utilisations des TCOs est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie.. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à Energie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records: un rendement de 41.1 % ceci reste toujours selon la communiqué de ceux chercheurs. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur un substrat de germanium.

Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes. Un recours à un TCO autre que l'ITO est nécessité permanente pour l'industrie solaire.

I. 4 Propriétés physicochimiques de SnO₂

I. 4. 1 Propriétés électroniques (Structure électronique de bande) :

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

O: $1s^2 2s^2 2p^4$;

Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Les ions Sn⁴⁺ ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau s et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction.

A 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 SnO₂, l'état $\Gamma 1+$ est au dessous de l'état $\Gamma 4+$ Figure I-1.

Pour positionner le niveau du minimum de la bande de conduction, J. L. Jacquemin, en 1974, a fait un calcul par la méthode KKR (Korringa Kohn-Rostoker) pour la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin et confirmait les travaux d'Arai [I. 10] 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 [I. 11, 12] affirment que le haut de la bande de valence serait du au niveau p de l'ion O²⁻ puisque la couche $2p^6$ est pleine.

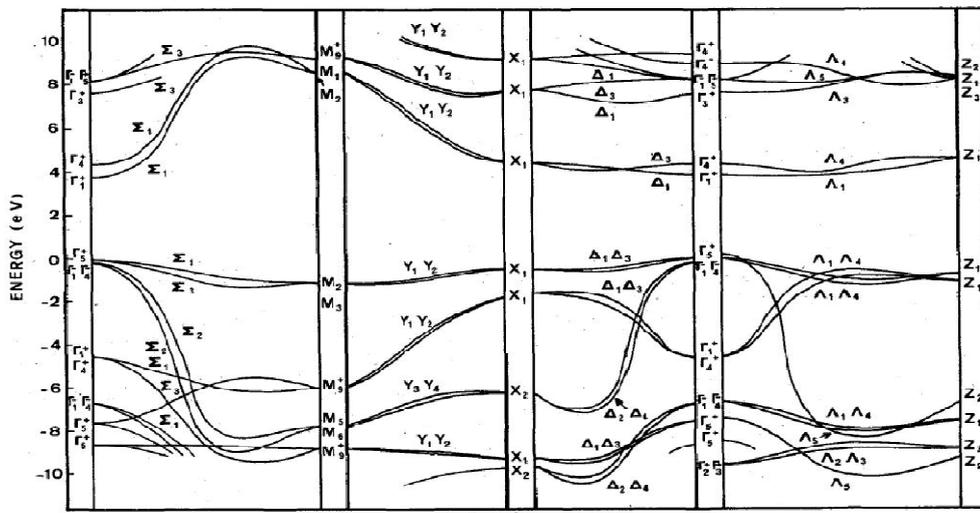


Figure I-1. La structure électronique des bandes de SnO₂ [I. 13]

Il est intéressant à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($k = 0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. Ce qui veut dire que les électrons de valence peuvent être excités à la bande de conduction sans dissipation des énergies sous forme des phonons.

I. 4. 2 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence des lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente sous forme SnO₂ ou bien SnO.

L'oxyde d'étain à l'état naturel se trouve (sous forme cassitérie) cristallisé avec une structure tétragonale, comme le montre la **figure I-2**, de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h}. les paramètres du réseau cristallin sont les suivant $a = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatérale et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier voir **Figure I-2**.

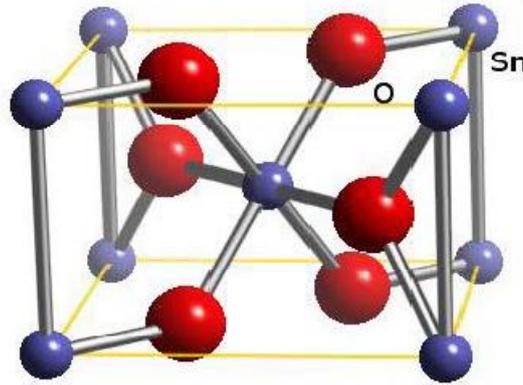


Figure I-2 Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [I. 14, 15] la plupart des auteurs signale une orientation préférentielle en (110) de basse énergie de formation [I. 16] et (101) mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tel que les méthodes d'élaboration le taux de dopage [I. 17]. Ainsi, comme il a été constaté que pour des températures inférieures à 375°C, les films déposés sont amorphes [I. 18, 19]. Une étude couvrant une gamme de température de 400 à 500°C a montré que les films déposés sont poly cristallines et changent de direction en fonction de la température de substrat sur lequel les couches minces sont élaborées [I. 20].

I. 4. 3 Propriétés optiques et électriques :

I. 4. 3 1 Propriétés optiques

I. 4. 3. 1.1 La transmittance

Les mesures de la transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et réflexion dans l'infrarouge (**Figure I. 3**). L'augmentation d'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

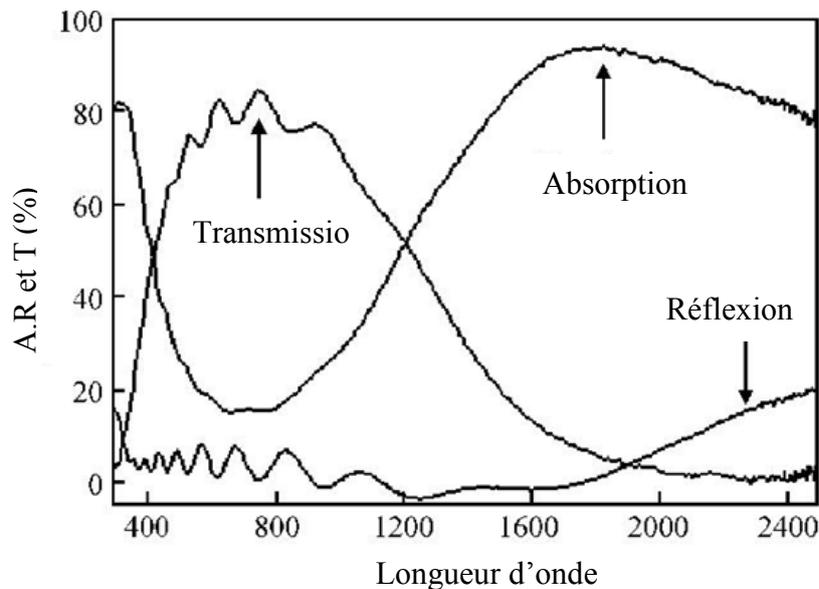


Figure I.3. Transmittance, reflectance et absorbance du SnO₂ d'après [I. 21]

I. 4. 3. 1. 2 Gap optique E_g

L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.8 eV. Loin de sa stœchiométrie le SnO₂ a une gamme allant de 3.6 à 4.15 eV [I. 22]. Ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration. L'indice de réfraction n est compris entre 1.8 à 2.2 [I. 23].

I. 4. 3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SnO₂ caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Méthode de quatre pointes ;
- Effet hall.

L'oxyde d'étain SnO₂ pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO₂ stœchiométrique) mais une fois il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque c'est les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes de II-VI et qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn⁺⁴ (0,071nm) ou l'ion oxygène (0,140nm). L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO₂ se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence

l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type *n*, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore [I. 24]. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO₂ déposées ont une structure poly-cristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe.

I. 5 Techniques de caractérisations utilisées :

L'identification des matériaux se fait généralement par la détermination des propriétés physiques de ces derniers et qui nécessite des moyens de caractérisations, on donne dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de SnO₂. Notamment les techniques utilisées dans ce travail pour suivre les propriétés structurales, optiques et électriques.

I. 5. 1 Diffraction des rayons X (DRX)

I. 5. 1. 1 Introduction

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique expérimentale très importante qui a été pour longtemps l'outil essentiel aboutissant aux informations sur la structure cristalline des solides: l'identification des matériaux inconnus, les constantes et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux, l'orientation préférentielle des poly cristallins et les contraintes etc. La diffraction des rayons X a l'avantage d'être non destructive et n'exige pas une préparation spécifique de la couche à caractériser. Cette technique repose sur la loi de Bragg dont le principe est le suivant :

I. 5. 1. 2 Principe de fonctionnement du diffractomètre :

Un diffractomètre est composé d'une source de rayon X; d'un monochromateur; d'une platine goniométrique assurant le déplacement angulaire de l'échantillon et d'un détecteur associé à la chaîne de mesure (**figure I-5**). Quand le faisceau de rayon X monochromatique est dirigé sur un matériau une partie de l'énergie est diffusée, c'est à dire qu'un rayonnement

de même longueur d'onde que le rayonnement incident est émis dans des directions différentes de celles du faisceau primaire. Ces rayonnements émis sont la source des informations à récolter sur le matériau en question.

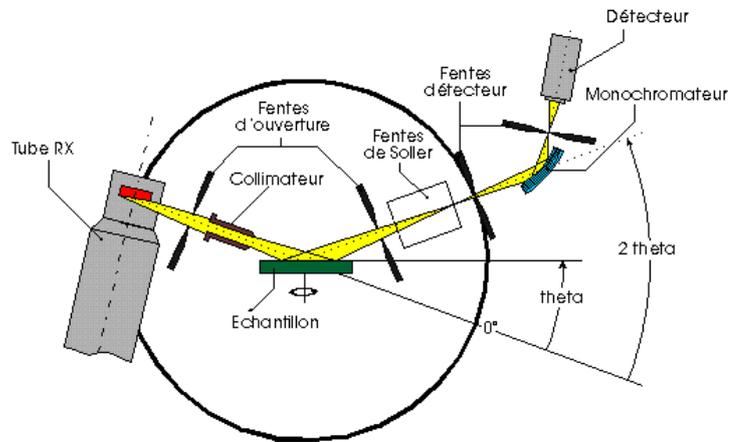


Figure I. 5 : Schéma d'un diffractomètre [I. 25]

Chaque atome va alors être la source d'un rayonnement diffusé. Toutes les sources sont cohérentes, donc susceptibles d'interférer. Le signal obtenu suivant une direction donnée sera la résultante des ondes émises par chaque atome. Si les atomes sont repartis irrégulièrement, comme dans le cas des couches amorphe, l'accord de phase entre les ondes diffusées ne peut être réalisé que partiellement. Au contraire, la régularité des dispositions des atomes dans les cristaux fait que cette condition d'accord peut être effective, d'où la possibilité d'obtenir des phénomènes de diffraction intenses avec les cristaux. Les ondes diffractées en phase donnent des amplitudes constructives des ondes détectables par le détecteur de l'appareil. L'état cristallin est caractérisé par une distribution périodique des atomes que l'on peut grouper en famille de plans réticulaires comme le montre la **figure I. 6**.

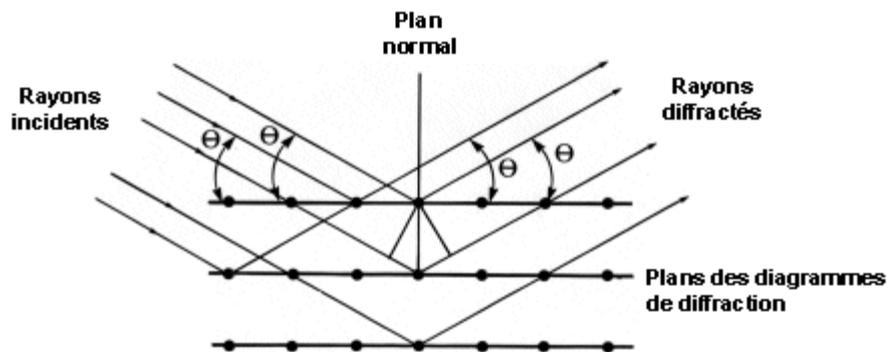


Figure I. 6 : Principe de diffraction de rayons X. [I. 25]

La diffraction est obtenue si la condition de Bragg est vérifiée:

$$2.d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{I-1})$$

Où d , θ , λ et n sont respectivement la distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon, la longueur d'onde des photons X et en fin n est l'ordre de diffraction. La distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) de l'oxyde d'étain (rotule tétragonale) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I- 2})$$

I. 5. 1. 3 La taille de Grains et paramètres de la maille :

La taille de grains a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [I.26]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{I-3})$$

où D représente la taille du Grains, λ la longueur d'onde des rayons X, θ est l'angle de Bragg et β la largeur à mi-hauteur de pic (FWHM). La taille moyenne de cristallites est déduite de la largeur à mi-hauteur de pic (FWHM).

I. 5. 1. 4 Le coefficient de texturisation $TC(hkl)$:

Le coefficient de texture $TC(hkl)$ représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficient de texture $TC(hkl)$ ont été calculées à partir des données de rayons X en utilisant la formule connue (I-4) suivante [I. 27]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{I-4})$$

Avec :

$I(hkl)$, est l'intensité relative mesuré d'un plan (hkl).

$I_0(hkl)$, est l'intensité standard du plan (hkl) pris à partir des données JCPDS carte.

N , est le nombre de réflexion.

n est le nombre des pics de diffraction.

I. 5. 2 La spectrométrie UV- visible :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et la cristallinité de ces matériaux en faisant appelle à l'énergie d'Urbach, elle peut aussi nous

renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Dans ce travail on fera appelle aux deux appareils Shimatzu 1800 et 3100 qui opèrent dans les gammes UV-visible 200-900nm et UV-visible-NIR 200-3200nm à double faisceau respectivement. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800nm et de l'ultra-violet entre 200 et 400nm [I. 28].

Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des matériaux. En revanche, l'absorbance dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse pour la recherche de la largeur de la bande interdite. Les deux spectromètres utilisés dans notre étude, comme on les a cité avant, sont de type Shimadzu UV-VIS et UV-VIS-NIR à double faisceau dont le schéma de principe est représenté sur la **figure I-4**.

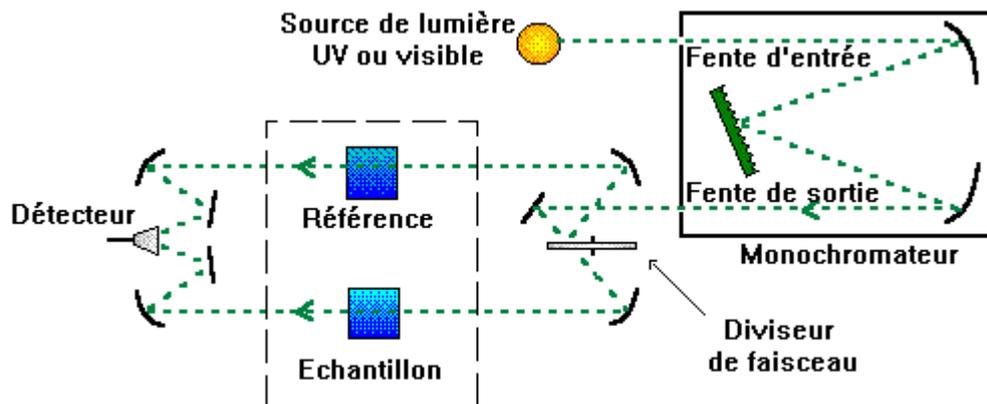


Figure I-4 Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceau

I. 5. 2.1 Détermination des grandeurs optiques des couches minces

C'est à partir des spectres de transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde de la et l'application de relations citées ci-dessous qu' on déterminera les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur) et d'autres paramètres tel que le coefficient d'absorption α .

Aussi les courbes de transmittance nous avons déterminé les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur). Pour cela, nous avons utilisé les formules suivantes données par la méthode de Manifacier et Swanepoel [I. 29, 30] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{I-5})$$

où d est l'épaisseur de la couche, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivante:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}} \quad (\text{I-6})$$

Avec

$$N_{1,2} = \left(\frac{1 + S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right) \quad (\text{I-7})$$

où S est l'indice de réfraction du substrat (S du verre=1.54), T_{\max} et T_{\min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

Quant à la détermination du gap optique des films est déduite par la relation de Tauc [I. 31] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I-8})$$

où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et ν est la fréquence d'absorption.

D'ailleurs, on peut calculer les coefficients d'absorption α du matériau par l'utilisation de la relation de Bouguer-Lambert-Beer [I. 32] :

:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{I-9})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{I-10})$$

I. 5. 3 Microscope à Force Atomique (AFM)

Pour la caractérisation morphologiques de surfaces de nos échantillons on a fera appelle microscope à force atomique (AFM). Ce dernier a été inventé en 1986 par G. Binnig, C. Quate, et C. Gerber. Il s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche, à l'instar du microscope à effet tunnel (STM: Scanning Tunnel Microscopie). Le principe des

microscopies à champ proche repose sur l'interaction, contrôlée par une céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Il est intéressant à mentionner que les surfaces analysées par cette technique est de 2 à 3 μm de coté. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un micro-levier qui balaye la surface où les forces s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique **figure I-7**. L'échantillon est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace. Pour chaque point que la pointe vient sonder, la force d'interaction pointe-surface varie, ce qui mène a l'observation d'une variation de la déflexion. Une boucle de rétroaction maintient la position du micro-levier constante et l'image est obtenue grâce aux dilatations et aux contractions du tube piézo-électrique. L'AFM a l'avantage d'être utilisée sur des échantillons non conducteurs sans passer par la métallisation de la surface de l'échantillon. Elle permet également de travailler dans un milieu contrôlé (en cellule fluide à 37.5°C, par exemple, si l'on veut étudier un échantillon en milieu physiologique) ce qui en fait un outil de plus en plus utilisé pour les études d'échantillons biologiques.

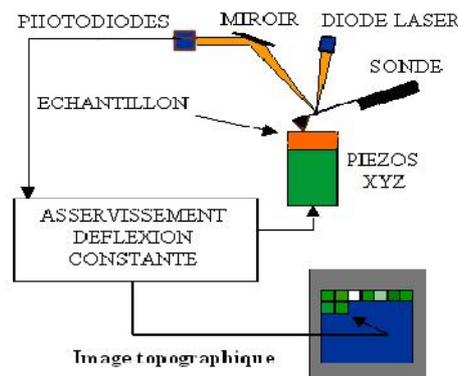


Figure I-7: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [I. 33]

Le potentiel d'interaction moléculaire est donné par le AFM comme méthode de caractérisation des surfaces de matériaux.

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse:

- L'analyse qualitative, où on peut comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping).
- L'analyse quantitative, où on peut calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image certaines caractéristiques de l'échantillon.

Parmi les informations à récolter sur la surface est sa rugosité. Cette dernière est un paramètre statistique défini sur une ligne ou une aire. On s'intéressera plus particulièrement à l'écart

quadratique de rugosité (R_q , S_q) qui est la moyenne de l'écart moyen. Un histogramme permettra aussi de répertorier le nombre d'évènements (c'est à dire le nombre de points scannés) situés à une altitude relative. Ces paramètres permettent de rendre compte de l'homogénéité de la surface de l'échantillon. Aussi la taille de grain du matériau déposé est déterminée par le biais d'une auto-corrélation de l'image toute en calculant la taille moyenne des grains qui compose la surface de l'échantillon. Ceci se fait à partir de la tache centrale de l'image convoluté qui correspond à une gaussienne dont la largeur à mi hauteur nous donne la taille moyenne d'un grain. Dans ce travail on s'intéressera uniquement à la morphologie des surfaces.

I. 5. 4 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur substrat isolant (généralement Pyrex ou verre de microscope optique comme se sera le cas de nos couches minces de SnO₂), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm **Figure I-8**. Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant i , les deux autres pointes (2 et 3) servent à la prise de la chute de potentiel ΔV .

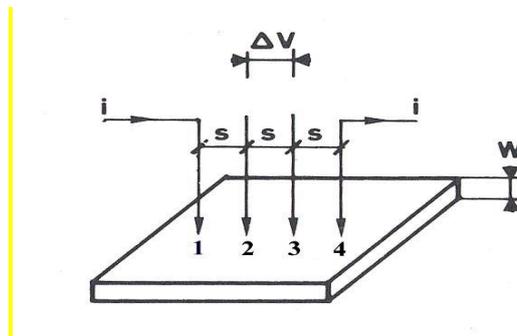


Figure I-8 : Schéma illustrant la méthode de quatre pointes.

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s)

Les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [I. 34]. La densité de courant à

une distance r de la pointe vaut : $\mathbf{J} = \frac{i}{2\pi r w}$:

La chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut :

$$dv = \int - \frac{i \rho}{2\pi r w} dr$$

Où ρ et e sont respectivement la résistivité et l'épaisseur de la couches.

Il en résulte que la différence de potentiel ($dv = V_{1/32}$) entre les pointes 2 et 3 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$V_{1/32} = dv = \int - \frac{i \rho}{2\pi r w} dr$$

Où les bornes d'intégrale sont de s à $2s$

$$V_{1/32} = - \frac{i \rho}{2\pi w} [\ln 2s - \ln s] = - \frac{i \rho}{2\pi w} \ln 2$$

De même la ddp ($\Delta V = V_{1/32}$) entre 3 et 2 résultant du courant i extrait en 4 vaut :

$$V_{4/32} = - \frac{i \rho}{2\pi w} \ln 2$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) w \frac{\Delta V}{i} = 4.53 w \frac{\Delta V}{i} (\Omega \text{ cm})$$

La résistance carré R_{\square} est souvent appelé R_{sh} sera égale donc:

$$R_{\square} = 4.53 \frac{\Delta V}{i} = \frac{\rho}{w} (\Omega) \quad (\text{I-11})$$

Si l'on connaît l'épaisseur w , on pourra ainsi déduire R_{\square} , et la résistivité ρ . Les épaisseurs des films sont souvent mesurées par profilométrie ou MET en coupes transverses ou bien déduite à partir des franges d'interférences.

I. 5. 5 Effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_V ont été déterminées par les mesures d'Effet Hall.

Les mesures sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique RS résulte de ces mesures. Le schéma de la **figure I-9** représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts. Pour des contacts difficiles entre l'échantillon et les pointes métalliques une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact.

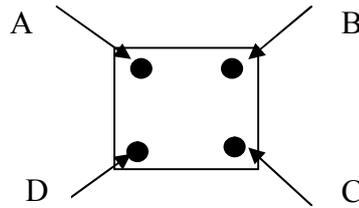


Figure I-9. Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_s (cm⁻²) est calculée avec la relation (I-12). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs électrons ou trous :

$$n_s = \frac{I.B}{q.V.y} \quad (\text{I-12})$$

Où I : courant injecté

B : champ magnétique

q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C

V : la tension de Hall mesurée

y : valeur géométrique de notre système

La concentration de porteurs volumique n_v (cm⁻³) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur (w)

$$n_v = n_s / w. \quad (\text{I-13})$$

La conductivité est donnée par la relation suivant :

$$\sigma = q n_v \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-14})$$

Finalement, avec les valeurs de n_s et R_s , la mobilité μ des porteurs est calculée suivant la relation (I-5) déduite des formules (I-2 et I.4) :

$$\mu = \frac{1}{q.n_s .R_s} \quad (\text{I-15})$$

I. 5. 6 Le TCO dans les 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 photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration $n\nu$: 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 $n\nu$ dépend du rendement quantique de la couche active.

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. des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes . Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs

Le fonctionnement d'une telle cellule commence par l'absorption d'un photon qui génère un exciton. Celui-ci diffuse dans la couche avec une longueur typique de 10 nm. A l'interface donneur-accepteur, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite, le transport des charges s'effectue jusqu'aux électrodes où la collecte des charges a lieu. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photo générées, les travaux de sortie des électrodes doivent être au même niveau que ceux des couches actives.

La figure I.10 représente la structure de bande des couches typiques d'une cellule solaire organique. L'électrode transparente est constituée d'un film mince de TCO. La couche active est une jonction PN de deux semi-conducteurs organiques : l'un de type n, **le donneur** et l'autre de type p **l'accepteur**. LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons. Φ_{TCO} et $\Phi_{\text{métal}}$ sont les travaux de sortie des électrodes.

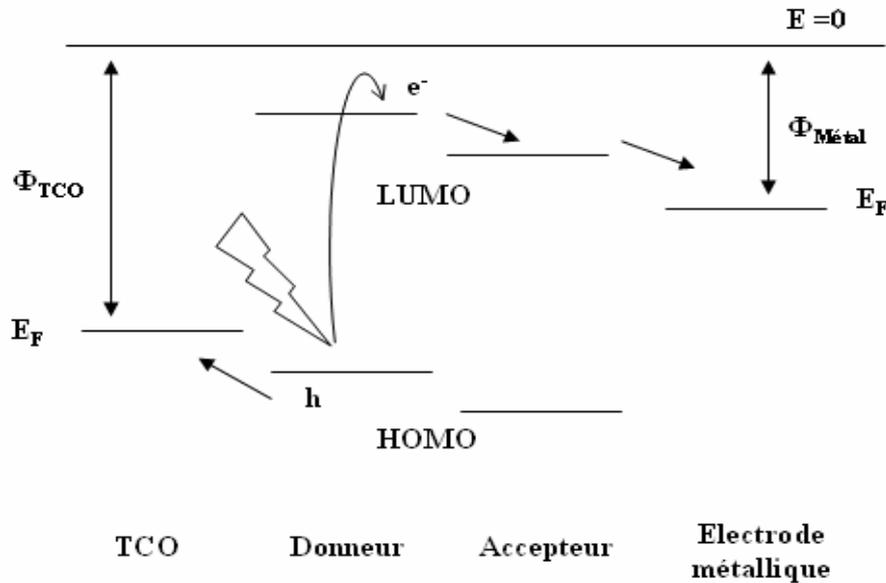


Figure I-10 : Structure de bandes typiques d'une cellule solaire organique

Dans les cellules solaires en couches minces de silicium. Les couches dopées de silicium amorphe ou microcristallin étant de relativement mauvaise qualité, il est nécessaire de réduire au mieux leur épaisseur, afin de minimiser les pertes dans ces couches par recombinaison des porteurs photo générés (électrons-trous). C'est pourquoi les couches conductrices, servant à collecter le courant doivent être déposées sur toute la surface de la cellule solaire. Ainsi, les électrons et trous qui atteignent les couches dopées n'auront qu'à les traverser pour se retrouver dans ces "autoroutes à courant" que sont les couches conductrices. La couche conductrice supérieure, qui doit en plus être transparente pour laisser passer la lumière qui entre dans la cellule solaire. Malheureusement, tous les métaux standard, qui sont très conducteurs, possèdent, du fait de leur haute concentration de porteurs de charge, une réflectivité élevée dans le visible et ne sont donc pas transparents dans cette région spectrale. D'un autre côté, tous les matériaux standards utilisés en raison de leur haute transparence dans le visible (verre, ...) ne sont pas bons conducteurs.

Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes **des oxydes transparents conducteurs (TCO)**. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement

dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, dans les Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

Des comptes-rendus sur l'état général de la recherche sur les TCO sont régulièrement publiés depuis les années 1950 [I.35-I.36-I.37-I.38-I.39-I.40-I.41]. Ces comptes-rendus rapportent les avancées de la recherche concernant les TCO, les valeurs de conductivité atteintes, les techniques de préparation développées, les nouveaux TCO synthétisés, ...

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche de TCO. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "figures de mérite" Haacke et al. [I. 42], dont un exemple est décrit par l'équation (I-16)

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est trop élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible, cette figure de mérite va avoir une faible valeur. Cela permet ainsi de comparer plusieurs TCO. A l'aide de l'équation (I-16).

I. 5. 7 Figure de mérite.

La conjonction de ces deux propriétés antagonistes a vu la lumière par Fraser et al. [I. 43]. Où ils ont défini l'index de performance F_{TC} et après Haacke et al. [I. 42] on fait le rapport de transmittance à la résistance carré des couches et l'appelé figure de mérite ($\Phi = T^{10}/R_{sh}$) ; Plus cette grandeur est grand plus son usage est adéquat.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke a défini un rapport entre le coefficient de transmission T et la résistance surfacique R_s , appelé le figure de mérite et notée Φ_{TC} s'exprimant en Ω^{-1} est donné d'après la relation suivante :

$$\Phi_{TC} = T^{10}/R_{sh} \quad (I-16)$$

I. 5. 8 La spectroscopie de photoluminescence (PL) :

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi conducteurs et isolants. Lorsque la lumière passe à travers le

matériau une partie est absorbée en cédant son énergie au matériau, l'énergie du matériau augmentera et on dit alors que le matériau est excité. L'état excité est un état métastable, le matériau doit retourner dans son état d'équilibre en émettant de l'énergie sous forme de photon ($h\nu$) ou de chaleur (Phonons ou vibration du réseau). Par émission d'un photon ou luminescence cette énergie est dissipée de la part de ce matériau. Dans le cas de la photo-excitation, cette luminescence est appelée photoluminescence abréviée en (PL). La photo-excitation induit la transition des électrons dans le matériau de l'état d'équilibre vers des états excités permises. Quand ces électrons retournent à leurs états d'équilibre, l'excès d'énergie est émis soit sous forme de lumière (processus radiatif) soit sous forme de chaleur (non radiatif) ou émission de phonon optique. L'énergie du photon émis est proportionnelle à la différence en énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition selon l'équation de conservation ($h\nu = \Delta E$). L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à la contribution relative des processus radiative. La photoluminescence est une mesure directe des propriétés énergétiques du matériau notamment la population des éléments dopants, des défauts et leurs niveaux énergétiques. Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL **Figure I-10** consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Dans notre travail nous avons utilisés un appareil du type LS50B Perkins-Elmer équipé d'une lampe à Xénon de longueur d'onde, utilisée pour le cas de nos expériences, est 325 nm.

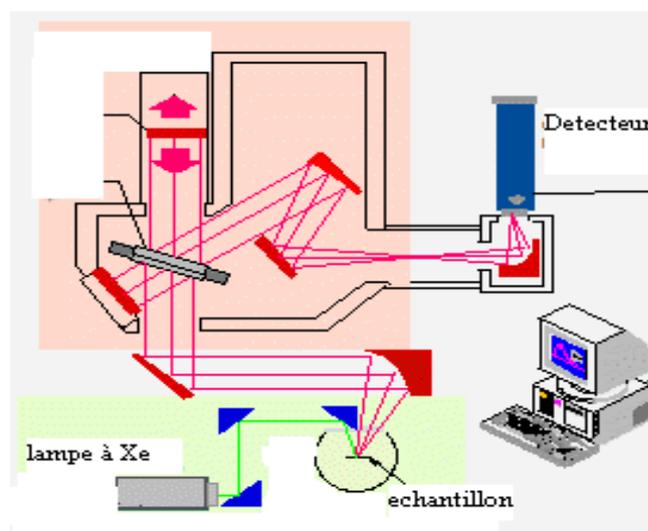


Figure I-10 : Montage de spectromètre de photoluminescence

Références du chapitre I

- [I. 1] A. B. Djuris' ic', C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, *Applied Optics*, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [I. 2] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [I. 3] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, *Scripta Materialia*.vol. 58 (2008) 21-24.
- [I. 4] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, *Science et technologie A-N°23*, juin (2005) 11-16.
- [I. 5] K. Badeker, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907)
- [I. 6] A. Thelen, H König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten*, *Naturwissenschaften*, 43, 297, (1956)
- [I. 7] G. Rahman, N. Ud Din and V. M. García-Suárez, arXiv:1210.5602 [cond-mat.mtrl-sci] 2012
- [I. 8] J. Garnier Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation Infrarouge pour applications photo voltaïques Thèse de doctorat de l'école nationale d'art et métiers (N°: 2009-ENAM-0030).
- [I. 9] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics 85ème édition*. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.
- [I. 10] T. Arai, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 916, (1960).
- [I. 11] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, *J.Phys. & Chem. Solids* 25, 1465, (1964).
- [I. 12] L. D. LOCH, *J. of the Electrochep. Soc.* 110, 1081, (1963).
- [I. 13] J. L. Jacquemin, *Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35*, page C3-255, Avril (1974).
- [I. 14] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux" *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), p.2240, 1998.
- [I. 15] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev" *Sensors and Actuators*, B 55, p. 55, 1999.
- [I. 16] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47–154
- [I. 17] M. Alberto Sánchez-García, A. Maldonado, L. Castanede, R. Silva-Gonzalez, M. de la Luz Olvera, *Mater. Sci. Appl.* 3 (2012)690–696.
- [I. 18] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura *Japanese Journal of Applied Physics*, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996

- [I. 19] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques"Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie,1998
- [I. 20] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, J. Semiconduct. 34 No (8) (2013)
- [I.21] A. Rahal, Said Benramache, and Boubaker Benhaoua, , Journal of Semiconductors Vol. 34, No. 9 (2013)
- [I. 22] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure and C.H. Bhosale, Physica B 404 (2009) 1874–1877.
- [I. 23] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E.et Kose S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 2192-2197 (2010).
- [I. 24] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, Superlattices Microstruct. 70 (2014) 61–69.
- [I. 25] A. Miller, E. Abrahams, Phys. Rev., 120, 745, (1960).
- [I.26] B. D. Cullity, 2nd edition, Elements of X-Ray Diffraction, vol. 99, Addison- Wesley publishing company Inc., Philippines, 1978 (Printed in U.S.A.).
- [I.27] C. S. Barret, T. B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford,1980.
- [I. 28] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Appl.Surf. Sci. 249 (2005) 183–196.
- [I. 29] Jubault M. ; Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD; Thèse de Doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France (2009)
- [I. 30] Manificier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; Thin Solid Films 41127-135 (1977)
- [I. 31] Tauc J.; The optical properties of solids; (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press (1966).
- [I. 32] Lagha-Menouer K.; Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD; Thèse de Doctorat; Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2011)
- [I. 33] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, Appl. Phys. Lett., 87, 052102-1, (2005).
- [I. 34] A. Vapaille et R. Casatagné, Dunod Paris (1987).
- [I. 35] D.B. Fraser, H.D. Cook, J. Electro. Chem. Soc. 119 (1972) 1368-1374.
- [I. 36] J. L. Vossen, Physics of Thin Films 9 (1977), p.1
- [I. 37] J. C. Manificier, Thin Solid Films 90 (1982), p.297-308.
- [I. 38] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983), p.1-46.
- [I. 39] R. G. Gordon, Proceedings of the Materials Research Society Symposium 426 (1996).

- [I. 40] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks,
MRS Bulletin (2000), p.45-51.
- [I. 41] T. Minami, MRS Bulletin (2000), p.38-44.
- [I. 42] G. Haacke, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4086-4089.
- [I. 43] D.B. Fraser, H.D. Cook J. Electro. Chem. Soc. 119 (1972) 1368-1374.

CHAPITRE II

II. 1. Introduction

Le dioxyde d'étain SnO₂ est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). Il est intéressant dans de nombreux domaines. L'existence de leurs double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait de ce matériau un candidat idéal pour des applications photovoltaïques notamment son utilisation comme électrode fenêtre et collectrice dans les cellules solaires.

En effet, ce type de matériau a fait un compromis entre une bonne transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Cependant, le dopage et notamment en fluore des couches minces d'oxyde d'étain influe sur leurs propriétés structurales celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés optique et électrique de ce matériau en couches minces.

Dans ce chapitre on essayera d'étudier les propriétés structurales, optique et électrique de ce matériau non dopé et dopé en fluore dans le but d'améliorer ses propriétés en vue d'une application ultérieure dans les cellules solaires. Aussi d'avoir une idée sur la vitesse de croissance des couches minces en fonction du dopage en fluore.

II. 2. Elaboration des couches de SnO₂ non dopées et dopées :

Les couches minces de SnO₂ ont été préparées à partir d'un sel de chlorure d'étain (SnCl₂) dissout dans le méthanol et l'eau distillé dans un rapport de volume 1/1 selon une concentration molaire de la solution égale à 0,1M pour le chlorure d'étain. Un ajout de quel que goutte d'acide chlorhydrique [II. 1] est nécessaires pour assurer le maximum de dissolution de SnCl₂. Pour le dopage des couches on fait dissoudre des quantités de (NH₄F, H₂O), suivant la condition voulue de dopage en fluore, dans le précurseur de départ. Le pourcentage de rapport massique du fluore par rapport à l'étain F/Sn est varié dans la gamme 0-12 m.%. Le dépôt de SnO₂ dopé s'effectuera sur les mêmes substrats, en respectant les mêmes conditions de préparations, sur des substrats en verre de microscope ordinaire (réf. 217102) de taille (75 x 25 x 1.1mm³), chauffés à une température fixes de 480 °C, après avoir subit un nettoyage avec de l'eau distillée et l'acétone et séchés à l'aide d'un séchoir en évitant toute sorte de contamination [II. 2]. La solution finale est déposée par le spray ultrasonique sur les substrats chauffés. Les gouttelettes de la solution, qui arrivent sur le substrat, ont un diamètre de 40 µm (donnée par le fournisseur), le temps de dépôt pour chaque échantillon est de 3 min, on obtient des couches uniforme de SnO₂ non dopé et dopé fluore noté souvent (FTO).

II. 3. Résultats et discussions

Nous présentons dans ce qui suit les résultats et leurs analyses notamment la caractérisation structurale, électrique et optique ainsi la vitesse de croissance du dépôt des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé Fluore, déposées par spray ultrasonique. Pour cela des diagrammes de diffractions X; les spectres de transmissions UV-visible, méthode de quatre points et Effet Hall ont été réalisées.

II. 3. 1. Caractérisation structurale

Les structures cristallines de nos couches sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (D8-ADVANCE BRUKER AXS) où La radiation X utilisée est de raie $\text{Cu K}\alpha_1$ ayant une longueur d'onde ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Les paramètres de balayage pour les spectres présentés dans ce travail sont : La vitesse de balayage de 1,35 s/pas avec un pas de $0,03^\circ$. Les diagrammes de la **figure II. 1** sont ceux des dépôts d'oxydes d'étain à différents concentrations de Fluore associés avec celui non dopé et leur fichier référence JCPDS (Jointe Commety Powder Diffraction System). Comme le montre la **figure II. 2** ; les pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 26,68^\circ$, $33,97^\circ$, $38,11^\circ$, $51,79^\circ$, $61,72^\circ$ et $65,95^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (211), (310) et (301).

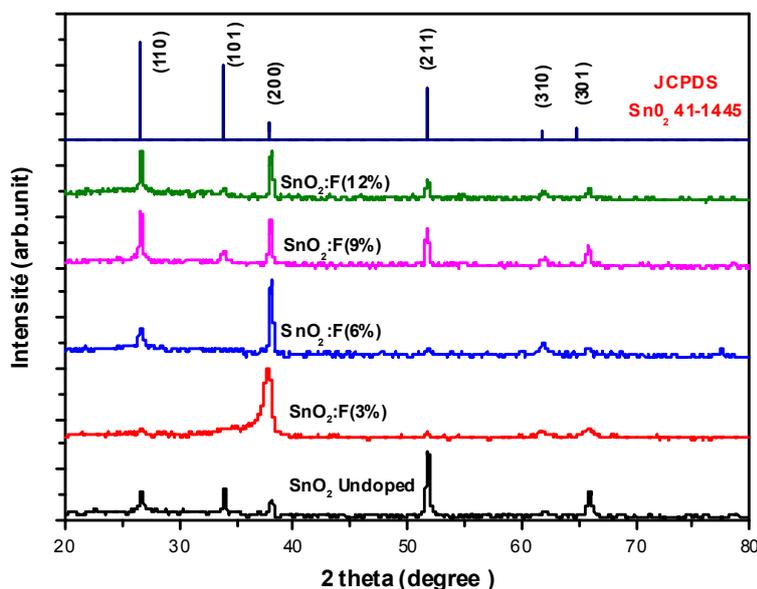


Fig. II.1: Diagramme de diffraction x des couches minces de SnO_2 en fonction de la concentration de fluor. Il est intéressant de noter que d'une vue générale, tous les diagrammes de diffraction des rayons X ont les mêmes allures que celui de l'échantillon SnO_2 non dopé. Ces pics trouvés, soient pour les couches de SnO_2 non dopées ou dopées, sont en bonne accord avec les données

du fichier JCPDS références (N^o, 41-1445) qui confirmera structure tétragonal-cassitérite (rutile) de nos dépôts [II. 3]. Il est intéressant de dire cette structure est typique des dépôts de SnO₂ comme il a été trouvée par Batzill et al. [II. 4]. A la concentration 0wt.% en fluore c.-à-d. l'échantillon non dopé, le diagramme de la figure (2) montre que plusieurs pics sont présents avec une orientation préférentielle selon (211) et des pics minoritaires selon (110), (101), (200) et (301) reflétant la poly-cristallinité de la structure des couches non dopées. Cette poly-cristallinité peut être due à l'utilisation de l'eau avec le solvant [II. 5]. Alors que ceux des dépôts d'oxydes d'étain dopé à différents concentrations de fluore, présentent des orientations préférentielle :

A la concentration de 3% et 6 %, les diagrammes possède le même aspect avec un changement d'orientation préférentielle (200) plus marquée dans le cas des échantillons plus épais et qui peut être due à la substitution d'atome d'oxygène par l'atome de fluore toute en signalant la présence des pics minoritaire selon (110), (211), (310) et (301).

Aux concentrations de 9 % et 12 % on constate deux pics majoritaires (110) et (200) moins intense que ceux de 6 %. Toute en notant que les pics (101) et (211) réapparaissent de nouveau. Il est possible que la nucléation se fasse de façon hétérogène et ne donne plus lieu à une orientation préférentielle [II. 6]. Par contre les deux pics (310) et (301) restent faibles pour toutes les concentrations utilisées dans ce travail.

Le dopage au Fluor affect peu la cristallisation de l'oxyde d'étain qui est un résultat en accord avec ceux de Agashe et al [II. 7]. En effet, les diagrammes du SnO₂ non dopé et dopé au fluor présentent le même aspect. Des résultats similaire ont aussi été trouvés pour du SnO₂:F déposé par Spray [II. 6].

II. 3. 2 Le coefficient de texturisation $TC(hkl)$:

Le coefficient de texture $TC(hkl)$ représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficient de texture $TC(hkl)$ ont été calculées à partir des données de rayons X en utilisant la formule connue (I-4. Du CH I) suivante [II. 8]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n^N I(hkl)/I_0(hkl)}$$

Avec :

$I(hkl)$, est l'intensité relative mesuré d'un plan (hkl) .

$I_0(hkl)$, est l'intensité standard du plan (hkl) pris à partir des données JCPDS carte.

N , est le nombre de réflexion.

n est le nombre des pics de diffraction.

Tous les valeurs de $TC(hkl)$ des couches minces pour les plans (110), (200) et (211) en fonction de l'augmentation de la concentration du fluor sont présentées dans la **Figure. II. 2** et récapitulés dans le **tableau II. 1**.

L'intensité, des pics, était inférieure à l'unité ce qui confirme la nature poly-cristallinité des couches minces $\text{SnO}_2:\text{F}$. Cependant, la concentration de dopage en masse du F/Sn de 6% présente une orientation préférentielle selon le plan (200).

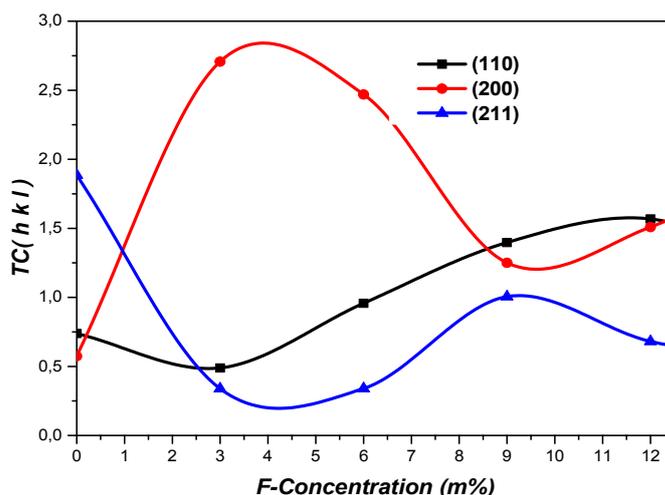


Figure II-2 coefficient de texturisation en fonction du dopage en fluor

II. 3. 3 La taille de Grains et paramètres de la maille :

La taille de grains a été calculée en utilisant la formule (I-3. Du CH I) de Scherrer [II. 9]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Où D représente la taille du grains, λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de Bragg et β la largeur à mi-hauteur de pic ($FWHM$). La taille moyenne de cristallites est déduite de la largeur à mi-hauteur de pic ($FWHM$) de (200).

Les variations de taille de grain et des paramètres de maille cristallites en fonction de concentration de dopage de fluor sont présentés dans la **figure. II. 3** et récapitulées dans le **tableau II.1**. Nous remarquons que les valeurs de la taille des grains décroît à partir de 20.5nm dans le cas du non dopé pour atteindre 10.5nm à une concentration de 3.0% du dopant ; puis augmente avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir constante entre 26 et 27 nm.

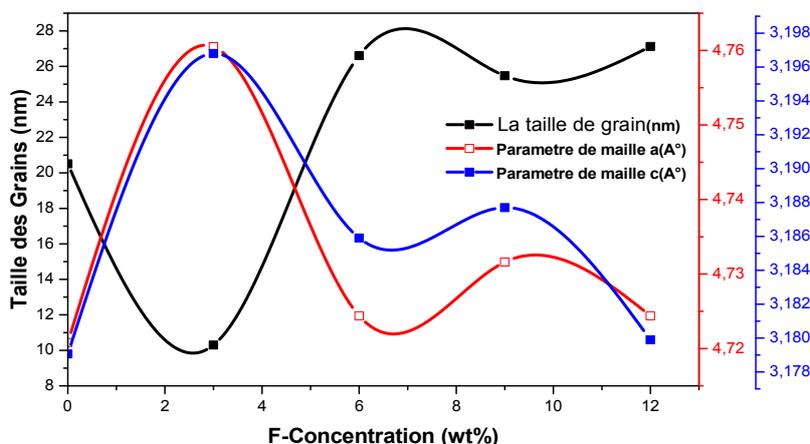


Fig. II. 3 : Variation de taille du grain et les paramètres de maille en fonction de la concentration de fluore.

dans la gamme de 6-12% où il n’y a pas d’influence notable de la concentration de dopage en fluor sur les valeurs moyennes des grains comme le montre **tableau II.1**. On constate que les paramètres de maille sont inversés à la taille de grains des cristallites qui est en accord avec la littérature [II. 10].

Les paramètres de maille des couches minces de SnO₂ non dopé sont a=b= 4,7208 Å et c= 3,179 Å alors que les paramètres standard selon JCPDS sont a=b= 4,737 Å et c= 3,185 Å. Ces paramètres de motifs sont calculés à partir de diffraction de Rayons X selon les équations données (I-1 et 2. Du CH I) [II. 11]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{et} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

A partir de la concentration en fluore de 6% aucune modification notable n’a été observée dans les paramètres de maille avec l’augmentation de concentration de dopage en fluor comme le montre tableau II-2. Cela peut être dû au rayon ionique de fluor F⁻¹(R_{F-1}=1,33 Å) qui est comparable à celle du rayon ionique de O⁻²(R_{O-2}= 1,40 Å).

Tableau II-1 les paramètres de maille et la taille de grains de SnO₂ dopé fluor.

Fwt. %	La taille de grains (nm)	Paramètre de maille (Å)				TC(hkl) de plan		
		A	Δa= a-a ₀	c	Δc=c-c ₀	(110)	(200)	(211)
0	20,5	4,7208	-0,0162	3,1791	-0,0059	0,7377	0,5736	1,8852
3	10,3	4,7605	0,0235	3,1968	0,0118	0,4886	2,707	0,3383
6	26,6	4,7244	-0,0126	3,1859	0,0009	0,9567	2,4691	0,3395
9	25,47	4,7316	-0,0054	3,1877	0,0027	1,3971	1,25	1,0049
12	27,12	4,7244	-0,0126	3,1799	-0,0051	1,5681	1,5089	0,6804

II. 4. Propriétés optique des couches SnO_2 non dopées et dopées fluore.

L'étude des propriétés optiques des couches minces d'oxyde d'étain a été effectuée au niveau de notre Laboratoire, de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes (VTRS), en utilisant un spectromètre (Shimadzu 1800), dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 900 nm. Cette méthode non destructive consiste à enregistrer la transmission optique des couches en fonction de la longueur d'onde et permet de déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite ou gap optique (E_g) de la couche (caractéristique d'un semi-conducteur), les indices de réfraction des couches minces, et leurs épaisseurs.

II. 4. 1. Transmittance

II. 4. 1. 1 Effet du temps sur la transmittance des couches SnO_2 non dopées

La **figure. II. 4** présente les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches SnO_2 non dopées à quatre épaisseurs différentes (temps de spray varie de 2 à 5 min) ; on voit pour les couches non dopées une bonne gamme de transmittance qui est entre 48-74% et que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Le **tableau II 2** donne les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO_2 non dopés.

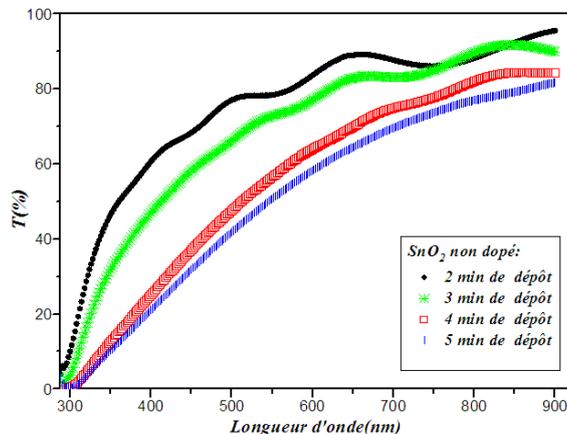


Fig. II.4 : Spectres des transmittance des couches minces de SnO_2 non dopées élaborées par spray ultrasonique à différentes temps de dépôt (différentes épaisseur).

II.4. 1. 2 Effet du temps sur la Transmittance des couches SnO_2 dopées 6.0 wt % F/Sn

La **figure. II. 5** présente les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches SnO_2 dopées fluor à 6% en masse à quatre épaisseurs différentes. On voit pour les couches dopées une bonne gamme de transmittance de 71-82% et que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. On voit aussi que le dopage amélioré la transmittance des couches. Le tableau 1 donné les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO_2 dopées 6% fluor.

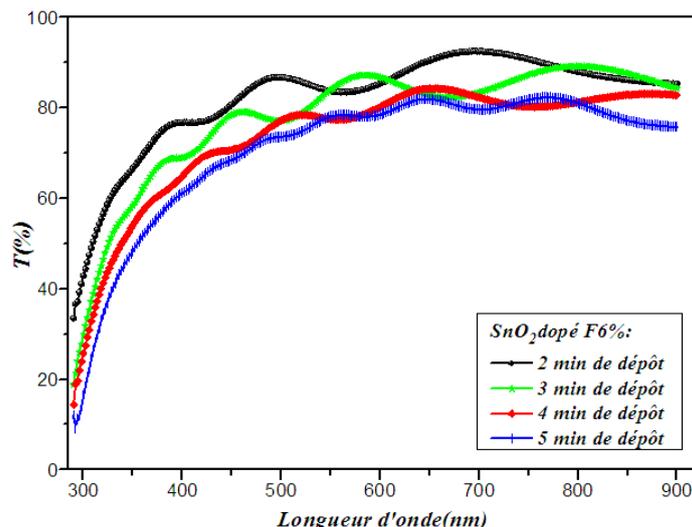


Fig. II.5 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ dopées 6% F élaborées par spray ultrasonique à différents temps de dépôt (différentes épaisseur).

Les franges d'interférences observées dans quel que spectres de la **figure. II. 4** et tous les spectres de la **figure. II. 5** sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces des couches minces de SnO₂. Ce ci explique éclairément l'homogénéité des nos couches et informe que ses surfaces sont lisses [II. 12]. Pour voir mieux l'effet du temps de dépôt sur la transmittance on a récapitulé dans le **tableau II-2** les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopées Fluor 6%

Tableau II-2: Valeurs de la transmittance moyenne obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopées fluor

Temps de dépôt	Transmittance moyenne	
	SnO ₂ non dopé	SnO ₂ dopé F: 6%
2 min	74%	82%
3 min	68%	79%
4 min	53%	73%
5 min	48%	71%

On a choisi comme temps de dépôt **3 min** vu la bonne transmittance et la résistance carré qui est de l'ordre de 140 Ω/□ pour le non dopé et de 21 Ω/□ pour SnO₂ dopées fluor 6%.

II.4. 1. 3 Effet du dopage sur la Transmittance des couches SnO₂ dopées fluor

Pour voir aussi l'effet du dopage sur la transmittance, la **figure. II. 6** donne les spectres de transmittance des couches SnO₂ non dopées et dopées fluor dans la gamme de dopage allant de 0 à 9%. Les spectres de transmittance des couches minces de SnO₂ dopées Fluor ont permis de constater que les couches sont transparentes dans le visible et présentent un bord d'absorption dans le proche UV avec un shift de ce bord vers les faibles longueurs

d'onde suivant l'effet Burstein-Moss (B-M) [II. 13,14] jusqu'au dopage de 6% puis on remarque l'effet inverse un shift vers les grandes longueurs d'onde exprimant effet Roth [II. 15] comme le montre l'insert de la **figure. II. 6**. On revient avec un peu de détails sur ces effets dans les paragraphes suivant.

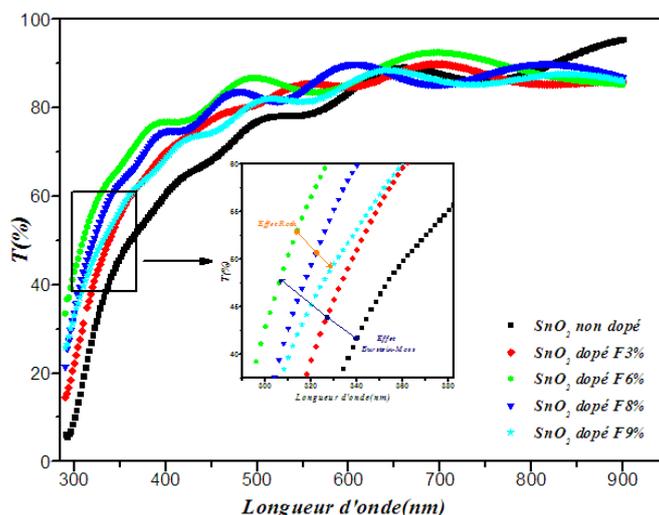


Fig. II. 6: Spectres des transmissions des couches minces de SnO_2 élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage Fluor.

On voit que la transmittance dans la gamme 400 à 800nm dépasse 75% pour tous les taux de dopage alors que pour les longueurs d'onde inférieures à 400nm les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé et qui suit le taux de dopage jusqu'à la concentration de 6% en masse, ce shift se traduit l'effet B-M et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV puis il rétrograde pour redevenir à sa position de départ dans les cas des concentrations 8% et 9% exprimant l'effet Roth où la structure des bandes se change due à la présence de dopant.

Pour mieux voir ce comportement nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV comme le montre l'insert de la **figure. II. 6**. Ce shift du bord d'absorption des films a été expliqué à termes d'effet B-M, selon laquelle l'augmentation de concentration de porteurs due aux résultats du dopage fait un déplacement du niveau de Fermi, en abordant la bande de conduction, et de bloquer certains états de faibles énergie en queue de la bande de conduction provoquant ainsi l'élargissement de la bande interdite d'une grandeur ΔE_g ; cet élargissement exprime le décalage de la queue d'absorption vers le faible longueur d'ondes (forte énergie). Cet élargissement de la bande interdite est également responsable de

l'amélioration de transmission dans la région UV. Il est clair de dire un tel effet se compte positif dans le cas des cellules solaires utilisant le SnO_2 comme collecteur car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

L'effet inverse, qui provoque le rétrécissement du gap qui est observé pour les semi-conducteurs fortement dopés. Dans notre travail cet effet est observé pour des concentrations supérieures à 7wt. %, il est lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction) et exprime la dégénérescence de ce matériau SnO_2 dopé fluore.

L'effet inverse, qui provoque le rétrécissement du gap suite à la fusion des bandes des donneurs et de la conduction et qui s'appelle effet Roth [II. 15].

II. 4. 2. Détermination de l'indice de réfraction des couches SnO_2 dopés fluore

A partir des spectres de transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde de la **figure. II. 6** et l'application de relations décrites dans le CH.I (I-5, 6 et 7) nous avons déterminé les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur). Pour cela, nous avons utilisé les formules suivantes données par la méthode de Manifacier et Swanepoel :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

où d est l'épaisseur de la couche, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivante:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}}$$

Avec

$$N_{1,2} = \left(\frac{1 + S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right)$$

où S est l'indice de réfraction du substrat (S du verre=1.54), T_{\max} et T_{\min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

Quant à la détermination du gap optique des films est déduite par la relation (I-8 du CH I) de Tauc :

$$\text{Tauc : } (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et ν est la fréquence d'absorption.

De l'application des relations précédentes et décrites dans le CH.I, nous obtenons l'indice (n) de réfraction de nos échantillons. Les valeurs de l'indice de réfraction des couches obtenues sont approximées à **1.99** sur tout le domaine de longueur d'onde (de 400nm à 800nm), nous constatons que l'indice de réfraction des couches n'est pas affecté par l'augmentation de dopage en fluore. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [II. 16, 17, 18].

II.4. 3 Détermination du gap optique des couches SnO₂non dopé et dopé fluore

La largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées fluore a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par l'utilisation de la relation ((I-8 du CH I) donnée ci-dessous par la relation de Tauc décrites dans le CH.I $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$:

Où A est une constante et α , $h\nu$ et E_g sont respectivement l'absorbance l'énergie des photons incidents et l'énergie de gap.

La **Figure. II. 7** donne une illustration de la détermination d' E_g des couches minces du SnO₂ en fonction de taux de dopage. La détermination du gap optique des films est déduite par extrapolation de la partie linéaire à l'axe des $(h\nu)$.

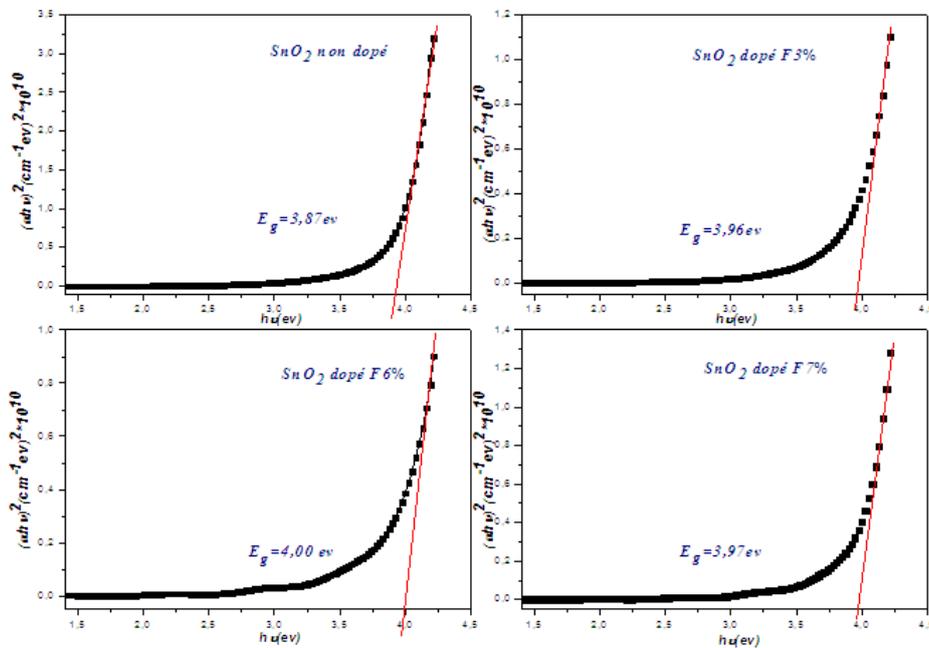


Fig. II.7: Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO₂ élaborées par spray Ultrasonique à différents dopage en Fluor

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 12% en masse sont récapitulées dans le tableau II-4 suivant.

Tableau II-4 présente toutes les valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés fluore pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 12% en masse pour un temps de dépôt

Echantillon	Eg (eV)
SnO ₂ non dopé	3.87
SnO ₂ dopé F3%	3.96
SnO ₂ dopé F6%	4,00
SnO ₂ dopé F7%	3.97
SnO ₂ dopé F8%	3.95
SnO ₂ dopé F9%	3.93
SnO ₂ dopé F12%	3.89

Le tableau II.4 montre que l'ajout du dopant a tendance d'augmenter le gap dans l'intervalle 0-7wt. %. Cette augmentation du gap traduit l'effet B-M. Les porteurs de charge introduits par le dopage et qui sont issue à la suite de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, des couches de SnO₂, situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau, après le taux de dopage 6% le gap se réduit suivant l'effet Roth. La Fig. II. 8 rassemble les deux effets.

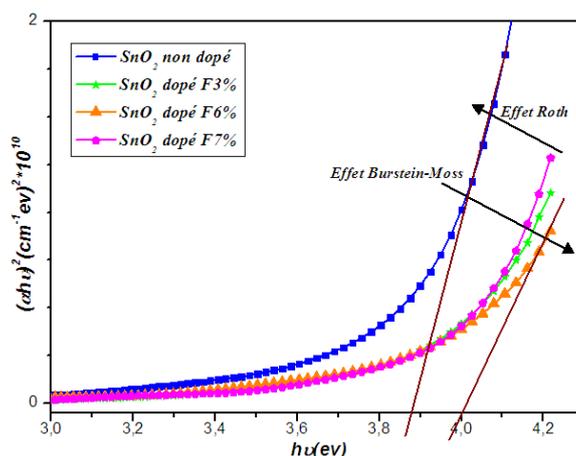


Fig. II. 8: Effets de B-M et Effet Roth sur le gap optique des couches minces de SnO₂ pour différents pourcentage de dopage en fluor.

II. 5 Vitesse de croissance des couches SnO₂

La vitesse du dépôt est égale au rapport de l'épaisseur (*d*) de la couche au temps de dépôt (*t*). En faisant le rapport (*d/t*) on obtient la vitesse *V_d* de croissance. Pour cela, c.-à-d.

l'épaisseur (d), nous utiliserons les formules (I-5, 6 et 7) données par la méthode de Manificier et Swanepoel [II. 20, 21] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

Les calculs des épaisseurs des échantillons sont déduits à partir des couches où les ondulations des interférences sont présentes. Les résultats sont récapitulés dans le **tableau II. 5**.

Tableau II-5: valeurs de l'épaisseur calculée pour les films SnO₂ non dopés et dopés fluore pour un temps de dépôt

Echantillon	Epaisseur (nm)
SnO ₂ non dopé	653
SnO ₂ dopé F3%	720
SnO ₂ dopé F6%	440
SnO ₂ dopé F7%	538
SnO ₂ dopé F8%	592
SnO ₂ dopé F9%	675
SnO ₂ dopé F12%	310

La **Figure II. 9** présente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. Nous avons vu que la vitesse de dépôt diminue en fonction de dopage en allant de 3% à 6%. Aussi on a remarqué que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de taux de dopage allant de 300 nm/min pour le dopé 3% à 220 nm/min pour les couches dopées à 6%.

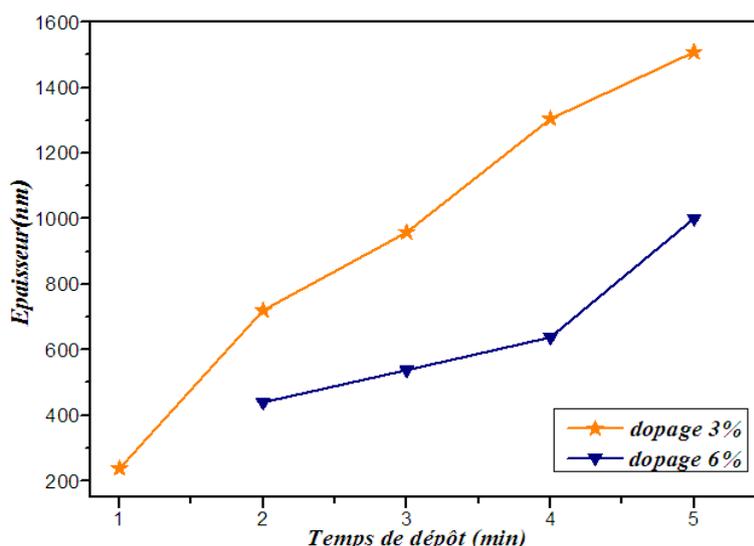


Fig. II. 9: Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.

II. 6 Etude électrique des couches SnO₂ dopé fluore.

II. 6. 1. Conductivité électrique des couches SnO₂ et dispositif à quatre pointes

La sonde à quatre points est préférable pour la mesure de la résistance carrée (R_{sh}); dans cette technique, le courant (I) est appliqué entre les deux sondes extérieures et la différence de potentiel (V) est mesurée pour les deux sondes internes. Etant donné que la résistance du contact est négligeable et la résistance d'étalement sont associés à des capteurs de tension, on peut obtenir une estimation assez précise de R_{sh} en utilisant la relation du CH.I (I-10) suivante: $R_{sh} = 4,532 (V/I)$. Dans la configuration précédente, un facteur de correction de 4,532 a été appliqué pour l'échantillon (1 cm x 1 cm) avec des sondes (≈ 1 mm) équidistants et l'épaisseur du film étant nécessairement inférieure à la distance entre les sondes. R_{sh} du SnO₂ non dopé est relativement élevé par rapport à ceux dopés il est inversement proportionnelle à l'énergie du gap comme le montre la **figure II. 10**. Ceci s'explique par le fait que les électrons libres qui remplissent la queue de la bande de conduction ont un effet direct de minimiser la résistance carrée (R_{sh}).

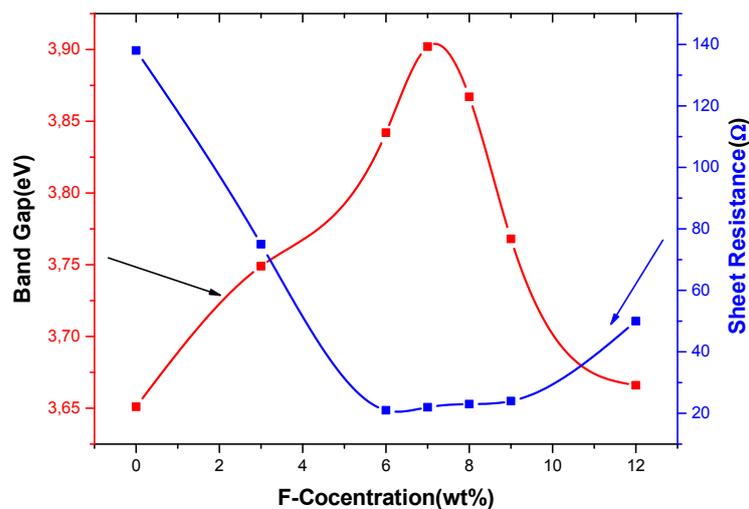


Fig. II. 10: Evolution de la résistance surfacique (carrée) et l'énergie de gap en fonction du dopage en fluor

Toutes les couches minces de SnO₂ dopé F ont des valeurs de résistivité beaucoup moins que celle non dopée. Le dopage au fluor des couches de SnO₂ engendre donc dans un premier temps une diminution de la résistance carrée par l'augmentation de la concentration de dopage, il atteint le minimum puis une stabilisation à des valeurs proches de 20 Ω/□ contre 140 Ω/□ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé. A un taux de 12%, la résistance carrée augmente à la valeur de 50 Ω/□.

II. 6. 2. Effet Hall

Afin d'évaluer les différents paramètres tels que la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs libres, un appel à l'effet Hall a été fait. Les mesures à effet Hall, qui ont été récapitulés dans le **tableau II-6.**, ont été réalisées. Les mesures de Hall indiquent en premier lieu que les couches minces de SnO₂ dopé fluore (FTO) sont des semi-conducteurs de type n, en second lieu comme on l'a vu dans le **tableau II-6**, les variations de résistance carrée et de la concentration de porteurs libres, en fonction de la concentration du fluor des couches minces de SnO₂: F varient en inverse comme le montre la **Fig. II. 11**. Ceci peut être expliqué de la manière suivante: lorsque le fluor est incorporé dans les couches d'oxyde d'étain, chaque anion F⁻ substitue un anion O²⁻ dans le réseau et l'anion F⁻ substitué présente plus d'électrons libres car il peut jouer le rôle de l'anion O²⁻ avec un électron excédentaire facilement éjecter dans la bande de conduction ; Il en résulte une augmentation des électrons libres responsable à la diminution de la valeur de R_{sh} (ou résistivité). Il est intéressant à dire que la valeur de R_{sh} (ou résistivité) augmente au-delà de 7wt. %. Cela peut être expliqué par l'effet que l'augmentation de dopage de fluore à une certaine limite en substitution de l'oxygène.

Dans notre travail la concentration de dopage de fluor est de (7wt%) représente probablement une limite de substitution de O²⁻ par l'anion F⁻ du fluore dans le réseau de l'oxyde d'étain [II. 22]. Les atomes de fluore en excès n'occupent pas les positions de réseau propres à contribuer à la concentration de porteurs libres tandis que, en même temps, des pièges dans la structure entraînant une augmentation de la résistance carrée.

Tableau II-6, Récapitulation de taux de dopage (F wt %), Epaisseur R_{sh} résistivité ρ , mobilité μ , nombre de porteur $n_v N$, Energie de gap et sa Variation dans les échantillons élaborés pour un temps de dépôt de 3 mn

(F wt%)	Epaisseur (nm)	R_{sh} (Ω)	$\rho \times 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ (cm^2/vs)	$n_v \times 10^{19}$ (cm^{-3})	E_g (eV)	ΔE_g (eV)
0%	806	138	11,1	56,2	-	3,651	0
3%	935	75	7,01	118,8	0,75	3,764	0.113
6%	700	21	1,47	208,4	2,04	3,842	0.191
7%	700	22	1,54	132,1	3,07	3,902	0.251
8%	769	23	1,77	144,2	2,45	3,867	0.216
9%	877	24	2,10	303,0	0,98	3,786	0.135
12%	975	50	4,88	-	0,04	3,666	0.015

Le dopage au fluore des couches de SnO₂ engendre donc dans un premier temps une diminution de la résistivité (par l'augmentation de la densité des porteurs de charges) jusqu'à

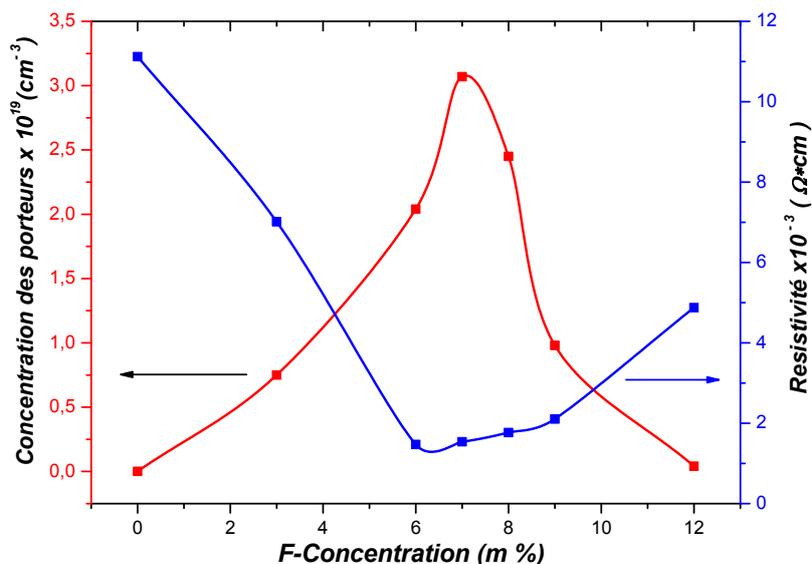


Fig. II. 11: Variation de concentration des porteurs libres et la résistivité en fonction de couches de SnO_2 en fonction du dopage en fluor.

la valeur de dopage de 7% puis une stabilisation à des valeurs de ρ proches de $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $11 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé comme le montre le tableau II-6. Puis la résistivité commence à augmenter juste après le taux de dopage 8% par contre la densité de porteur de charge à une variation inverse à ce lui de la résistivité. On constate que la densité de porteur de charge au taux de dopage de 12% est égale à celle de 0wt.%, elle a eu un maximum de l'ordre de $3,25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ au dopage de 7wt. % en fluor dans la solution. Après l'étude du dopage au fluor de nos couches, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes. Elles peuvent être aussi des électrodes transparentes pour les cellules solaires.

II. 7 Figure de mérite

On constate la **figure II. 12** les figures de mérite pour les différents concentrations de dopages en fluor, l'échantillon $\text{SnO}_2:\text{F}$ à 7% s'avérait être le meilleur candidat obtenu. Il possédait une $R_{\text{sh}} = 22 \Omega/\square$ avec une transparence supérieure à 85 % dans le domaine de visible (400-800 nm) donnant une **figure de mérite** supérieur à $1.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.

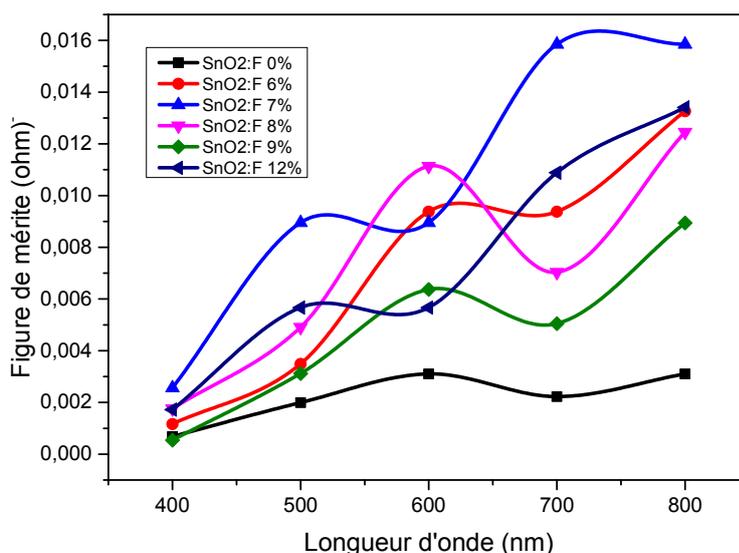


Figure II-12 les figure de mérite pour les différentes concentrations en fluor.

Le tableau II.7 compare les valeurs de figure de mérite avec d'autres travaux qui sont fait sur le dépôt de SnO₂:F par Spray pyrolyse avec le même précurseur SnCl₄.

Nos échantillons Ont les meilleures figures de mérite, l'ordre de grandeur de 10⁻² de Φ_{TC} est les plus élevé. Les travaux [II. 23] et [II. 24] présentent les valeurs des figures de mérite. Cependant, notre technique de dépôt de Spray ultrasonique permet de réaliser des dépôts de couches de SnO₂:F compétitives. Pour le dépôt SnO₂:F 7%, les propriétés obtenues sont :

- T_{moy} : 88 %.
- R_{sh} : 22 Ω/□.
- Concentration de porteurs : $3.07 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.
- Mobilité : 132.1 (cm²/vs).
- Résistivité : $1,54 \times 10^{-3} \text{ Ω} \cdot \text{cm}$.
- Figure de mérite : $1.3 \times 10^{-2} \text{ Ω}^{-1}$.

Tableau II.7 : Comparaison des valeurs de figure de mérite Φ_{TC} de dépôts de SnO₂:F

Références	T_{moy} (%)	Résistivité (Ω. cm)	Figure de mérite Φ _{TC} (Ω ⁻¹)
Nos travaux	88%	$1,54 \times 10^{-3}$	1.3×10^{-2}
Acosta et al. [II. 23]	75%	6.00×10^{-4}	3.44×10^{-3}
Patil et al. [II. 24]	82%	0.7	1.16×10^{-5}

II. 8 Photoluminescence

La figure **II.13** montre le spectre de photoluminescence d'échantillon SnO_2 non dopé déposé à 480°C . On constate deux pics : le pic principal autour de 409 nm (3.02eV) qui est attribué aux défauts dans le matériau notamment aux **vacances d'oxygène** présent dans l'oxyde d'étain [II. 25, 26]. Un autre pic apparaît, centré autour de 525 nm (2.36 eV) qui est attribué au défaut interstitiel dans le matériau [II. 26]. Le pic à 380 (3.26eV) lié aux oxygènes vacants.

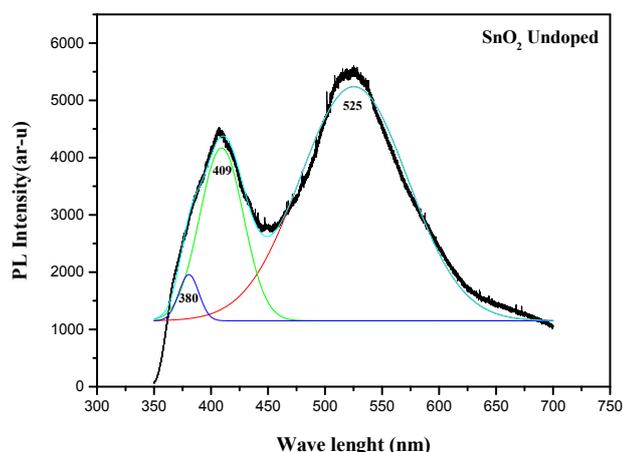


Figure II.13 le spectre de photoluminescence d'échantillon SnO_2 :non dopé.

La figure **II.14** montre le spectre de photoluminescence d'échantillon $\text{SnO}_2:\text{F}$ 7% déposé à 480°C . On constate deux pics : le pic principal autour de 410 nm (3.02eV) qui est attribué aux défauts dans le matériau notamment aux **vacances d'oxygène** présent dans l'oxyde d'étain [II. 25, 26] se déplace à 402 (3.08eV) et augmente en intensité révélant l'apparition d'un autre niveau énergétique à la suite du dopage en fluore. L'autre pic apparaît, autour de 525 nm (2.35 eV) qui est attribué au défaut interstitiel dans le matériau [II. 26] ne se déplace pas mais il diminue en intensité ce qui peut être expliqué par un guérissant de certains défauts dans le matériau et prouve l'incorporation du fluore dans les couches de SnO_2 . Il est intéressant de noter que il y a d'autres pic à 438 et à 580 uniquement par la déconvolution que qui sont montré. Le pic à 438 (2.81eV) et à 580 (2.13eV) qui sont attribués défauts interstitiels et des surface respectivement.

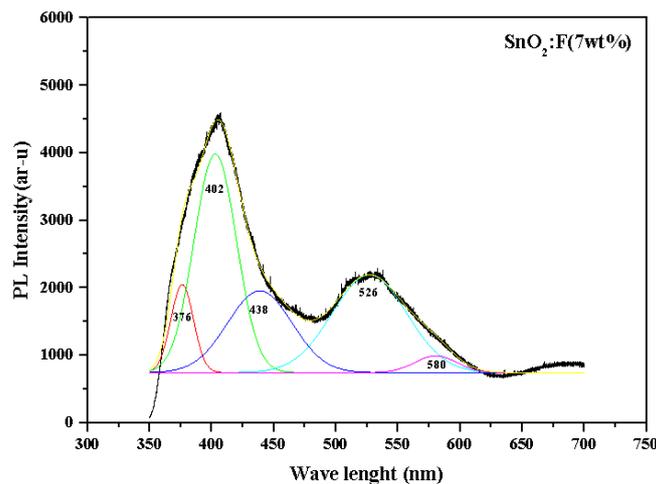


Figure II.14 Spectre de photoluminescence de l'échantillon $\text{SnO}_2:\text{F}$ 7%

II. 9 Conclusion :

Le dopage au Fluor affect peu la cristallisation de l'oxyde d'étain qui est un résultat en accord avec ceux de Agashe et al. [II. 6]. En effet, les XRD du SnO_2 non dopé et dopé au fluor présentent le même aspect. Des résultats similaires ont aussi été trouvés pour du $\text{SnO}_2:\text{F}$ déposé par Spray pyrolyses.

L'étude des propriétés optiques a été effectuée sur des couches minces du SnO_2 non dopées et dopées fluor, à différents taux de dopage élaborées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre chauffés à 480 °C.

La caractérisation structurale.

Les couches de SnO_2 non dopées ou dopées ont une structure poly-cristalline et qui présente une orientation préférentielle selon le plan (200). Les paramètres de maille on constate un rétrécissement de c et la taille des grains varie entre 11 et 27 (nm).

La caractérisation optique a montré que nos couches dopées ont une forte transmittance moyenne supérieure à 88%, en fonction du dopage en fluor. L'indice de réfraction n , des nos couches est évalué entre $n=1.99$ et $n= 2.23$. L'énergie de gap des couches minces de SnO_2 non dopées et dopées, qui a été déterminée à partir des spectres de transmission, a des valeurs de l'ordre de 3.87 à 4 eV suivant le taux de dopage. Le dopage au fluor engendre une diminution de la résistivité ρ qui était de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, contre $11 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé d'où une augmentation de conductivité.

Ces résultats montrent la réussite de la technique de spray ultrasonique pour élaborer des films de $\text{SnO}_2:\text{F}$, ces caractéristiques sont convenablement adaptées aux applications comme électrodes transparentes conductrices dans les cellules solaires.

Références du Chapitre II

- [II. 1] E. Elangovan, M.P.Singh ; K. Ramamurthi, *Materials Science and Engineering B* 113,2004, P. 143-148
- [II. 2] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, C.H. Bhosale, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 92 (2008) 1439.
- [II. 3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, 2003, Version 2.4, Card No. 88-0287.
- [II. 4] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47–154
- [II. 5] M. Alberto S G, A. Maldonado, L.Castanede, R.Silva-Gonzalez, M.de la Luz Olvera. *Materials Sciences and Applications*,3(2012)690-696
- [II. 6] C. Agashe, J. Hapkes, G. Schape, and M. Berginabi, *solar Energy Materials and solar cells*, 2009,93(8), p.1256-1262.
- [II. 7] C. Agashe, and S.S. Major, *Journal of physics D : Applied physics*, 1996, 29(12),p.2988-2991
- [II. 8] C. S. Barret, T. B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford,1980.
- [II. 9] B. D. Cullity, 2nd edition, *Elements of X-Ray Diffraction*, vol. 99, Addison- Wesley publishing company Inc., Philippines, 1978 (Printed in U.S.A.).
- [II. 10] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoumb, A. El Hdiy, A. Boufelfel, *Materials Chemistry and Physics* 139 (2013) 871-876
- [II. 11] N. M. Sivasankar Reddy, A. Figueiredo, Cavaleiro, *Applied Surface Science* 258(2012) 8902–8907
- [II. 12] Hafdallah A., Ynineb F., Daranfed W., Attaf N. et Aida M. S.; *Revue « Nature & Technologie »* 6 25-27(2012)
- [II. 13] Burstein E.; *Physical Review* 93 632-633 (1954).
- [II. 14] Moss T.S.; *Proceedings of the Physical Society London* B76 775-782 (1954)
- [II. 15] Roth A. P. et Williams D. F.; *Journal of Applied Physics* 52/11 6685-6692 (1981)
- [II. 16] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E.et Kose S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 2192-2197 (2010)
- [II. 17] Afify H. H., Momtaz R. S., Badawy W. A. et Nasser S. A. ; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2 40-45 (1991)

- [II. 18] Belgacem S. et Bennaceur R.; *Revue de Physique Appliquée* 25
- [II. 19] Tauc J.; *The optical properties of solids*; (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press (1966)
- [II. 20] Jubault M. ; Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD; Thèse de Doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France (2009)
- [II. 21] Manifacier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; *Thin Solid Films* 41127-135 (1977)
- [II. 22] E. Elangovan, K. Ramamurthi, J. Optoelectron. Adv. Mater .5 (2003) 45-54.
- [II. 23] D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, *Thin Solid Films*, 1996, 288 (1-2), p. 1-7.
- [II. 24] P.S. Patil, R.K. Kawar , T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Ceramics International*, 2003, 29, p. 725–734.
- [II. 25] Chang S S and Park D K 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **95** 55
- [II. 26] Jeong J, Choi S P, Chang C I, Shin D C, Park J S, Lee B T, Park Y J and Song H J 2003 *Solid State Commun.* **127** 595

CHAPITRE III

III.1 Introduction

Comme on a vu que le fluore a amélioré les propriétés opto-electriques de SnO₂ en substituant l'oxygene dans la maille élémentaire du fait que le rayon ionique de ce dernier est comparable à celui du fluore. Un tentatif de substitutionner l'étain dans la maille a fait cmme candidat l'Antimoine.

L'objectif principal de ce chapitre était de préparer des couches de SnO₂ dopé antimoine Sb à haute conductivité par la même méthode et d'enquêter sur ses propriétés structurales, optiques et électriques avec différents dopages en Sb dans le rapport en masse de [Sb] / [Sn] allant de 0 à 1wt. %. Dans ce context le taux de dopage est assez faible cela pour assurer une substitution certains du Sb dans la maille élémentaire de SnO₂ du fait que le Sb a presque le même rayon ionique que celui de Sn.

III. 2. Partie expérimentale:

III. 2. 1 Préparations des solutions chimiques et déposition des couches minces de SnO₂ et SnO₂ dopé Sb

Les couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé antimoine Sb, (SnO₂ et SnO₂: Sb), ont été préparées d'une solution de chlorure d'étain (SnCl₂) par la technique Spray ultrasonique comme dans le cas du chapitre précédent. Le précurseur est obtenu en dissolvant du SnCl₂ dans un rapport volumique de 1:1 de méthanol et d'eau bi-distillé selon une concentration molaire de la solution de 0,1 M pour le chlorure d'étain en ajoutant quel que goutte d'acide chlorhydrique (HCl) [III. 1]. Les couches de SnO₂ sont obtenues en pulvérisant, en fines gouttes de 40µm de diamètre par un générateur à ultrasons 40 KHz, sur un substrat en verre de microscope ordinaire (réf .217102) toujours de taille (75 x 25 x 1.1 mm³) chauffé à une température fixe de 480 °C [III. 2, 3] qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés formant les couches minces en question. Il est intéressant de dire que les substrats, avant d'être chauffés, sont nettoyés avec de l'eau distillée et l'acétone, le temps de dépôt pour chaque échantillon est de 3 min.

Pour le dopage des couches on fait un ajout des quantités de Chlorue d'antimoine (SbCl₃) dans le précurseur de départ ; Le pourcentage de rapport massique d'antimoine par rapport à l'étain Sb/Sn sont le suivant 0, 0.6, 0.8, et 1% les solutions finales contenant les différents concentration du dopant sont pulvérisées, en fines gouttelettes de 40µm de diamètre de la même façons par le générateur à ultrasons 40KHz opté pour ce travail, sur les mêmes qualités de substrats en verre chauffé à une température fixe de 480 °C [III. 2, 3] cette températuer permete aussi l'activation

de la réaction chimique entre les composés. Toutes nos expériences sont réalisées à l'air. Le temps de dépôt pour chaque échantillon est de 3 min.

Les couches désirées sont formées quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé de 480 °C, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, assurant la décomposition thermique et donnent la formation des couches uniforme d'oxyde d'étain et l'oxyde d'étain dopé antimoine (SnO_2 et $\text{SnO}_2:\text{Sb}$) fortement adhérents sur substrat du fait que les coefficients de dilatation thermique du verre et couches déposées sont de même ordres.

III. 3. Résultats et discussions

Nous présentons dans ce context les résultats et leurs analyses notamment la caractérisation structurale et morphologique par AFM, électrique et optique uniquement des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé antimoine, déposées par spray ultrasonique. Pour cela des diagrammes de diffractions X et la mophologie des surfaces; les spectres de transmissions UV-visible, méthode de quatre points et Effet Hall ont été réalisées.

III. 3. 1. Caractérisation structurale

III. 3. 1.1 Diffraction des rayons X

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction de rayon X (DRX) obtenue à partir d'un diffractomètre (BRUKER-Type AXS D8) La radiation X utilisée est la raie $\text{Cu K}\alpha_1$ ayant une longueur d'onde ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). L'appareil à rayons X fonctionne à 25 kV tandis que l'intervalle de balayage (2θ) était entre 20° et 80° pour les spectres présentés dans ce chapitre.

Les couches minces de SnO_2 présentent généralement une structure tétragonal de type rutile. Sur la **figure III. 1**, nous avons présenté les diffractogrammes des couches minces de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ de 700nm d'épaisseur (estimé optiquement) déposés à une temperature de Substrat fixe, toujours, de valeur 480°C et à des concentrations de dopage du Sb allant de 0 à 1wt %. Six pics de diffraction ont été enregistrés, pour des angles de diffraction de 2θ , qui correspondent aux pics (110), (101), (200), (211), (310) et (301), ça veut dire que la structure est polycristallines. Une comparaison des ces données à celles données aux fichier références

JCPDS (N^o, 41-1445) a permis de confirmer la structure cassitérite (rutile tétragonal). Aussi les couches $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ présentent une croissance préférentielle suivant le plan (211). On remarque également que l'intensité du pic (211) augmente avec la concentration. Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'incorporation de l'antimoine Sb comme élément de dopant n'affecte pas le réseau de SnO_2 . Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Lehmann and Windmer [III. 4]. L'orientation préférentielle suivant le plan (211) est due à une minimisation de son énergie de surface minimale à l'instant du plan (110) qui possède toujours le minimum d'énergie [III. 5].

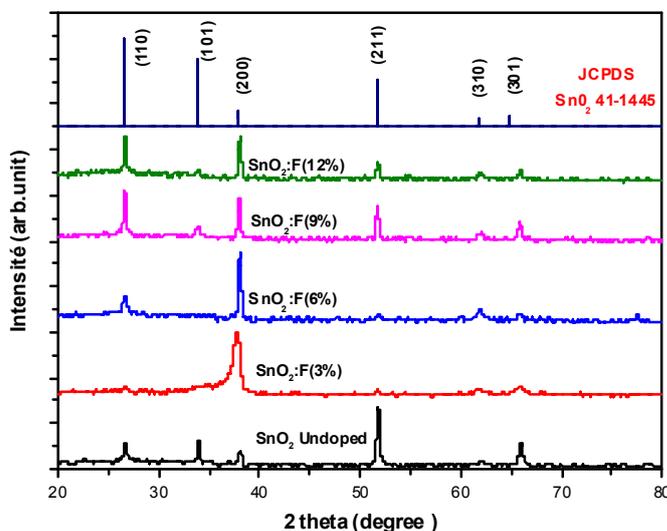


Fig.III 1: Diffractogrammes des rayons x des couches minces de SnO_2 dopé Sb (0–1 wt.%) élaborées à 480°C pendant 3min par sprayultrasonique.

Tout en signalant que le plan (211), de la structure tétragonal des cristallites de SnO_2 , correspond au plan le plus dense.

De plus par une focalisation sur les pics (211) nous observons que ces derniers présentent un décalage vers les faibles valeurs de θ , pour certaines concentrations en dopant, par rapport à la position de même pic de SnO_2 non dopé à l'angle $2\theta = 51,82^\circ$ respectivement, comme les présente la **figure III 2**. Ces décalages donnent une indication directe sur l'incorporation de l'atome de Sb dans la position du Sn dans les matrices de SnO_2 .

Le pic (211) de SnO_2 non dopé est à $2\theta = 51,82^\circ$ par contre le pic (211) de SnO_2 dopé Sb de 0,8% schift vers $51,73^\circ$. Ce schift indique une augmentation de la distance réticulaire d_{hkl} ce qui entraîne une variation significative des paramètres de maille a et c . Ce qui met en raison que les

ions Sb^{+3} sont incorporé dans le réseau de SnO_2 en substituant le Sn^{+4} dans les sites SnO_2 . Mais on constate que ce schift fait le retour à la position initiale de SnO_2 non dopé, à la concentration de dopage de 1%. Ce résultat implique que certains Sb^{+3} , dans les cas des faibles concentrations inférieures pratiquement à 1wt%, occupant la position de Sn^{+4} aux sites SnO_2 , commencent à rater leurs rôles dans la substitution du Sn^{+4} et que l'excès de Sb^{+3} se place dans les sites en position interstitiels, alors la distance reticulaire d_{hkl} de SnO_2 dopé, diminue pour atteindre, de nouveau, la valeur de celle de SnO_2 non dopé.

Sur la même **figure III 2**, nous avons remarqué la variation de l' hauteur et la largeur à mi-hauteur du pic (211) dont la taille de grain varie en fonction de celleci et du $\cos\theta$.

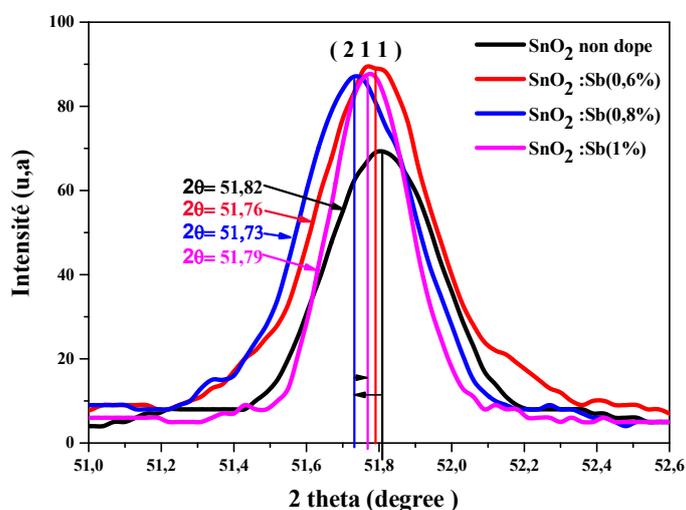


Fig.III 2 Une observation focalisée sur les pics (211) présentant le décalage vers les moins valeurs de 2θ , pour les concentrations 0-0.8 wt. % par rapport à la position de même pic de SnO_2 non dopé à l'angle $2\theta = 51,82^\circ$.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de pic (211) diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en masse de Sb à 1.% alors que les intensités augmentent ; ce qui indique que la qualité cristalline devient meilleure. Dans le cas des autres dopages on observe, que la taille des cristallites des nanoparticules de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ diminue dans la game de 0 à 0,8% de Sb. C'est en raison de l'augmentation de la densité des centres de nucléation dans les couches de SnO_2 dopées, ce qui entraîne la formation de petites cristallites [III. 6]. Les paramètres de maille a et c augmentent avec la concentration de dopage de Sb jusqu'à 0,8% en masse. Cela peut être attribué à la substitution des ions Sn^{+4} par Sb^{+3} dans le réseau cristallin. Les deux ions correspondent à des rayons ioniques (Rayon ionique de $\text{Sn}^{+4} = 0,74 \text{ \AA}$, et celle de $\text{Sb}^{+3} = 0,93 \text{ \AA}$) dans la même gamme de dopage (0-0,8% en masse Sb). Au-delà de 0,8% en masse et en particuliers à 1.%, les

paramètres de maille a et c diminuent, comme ils sont illustré à la **figure III 3** et **Tableau III. 1**, pour atteindre ses valeurs initiales.

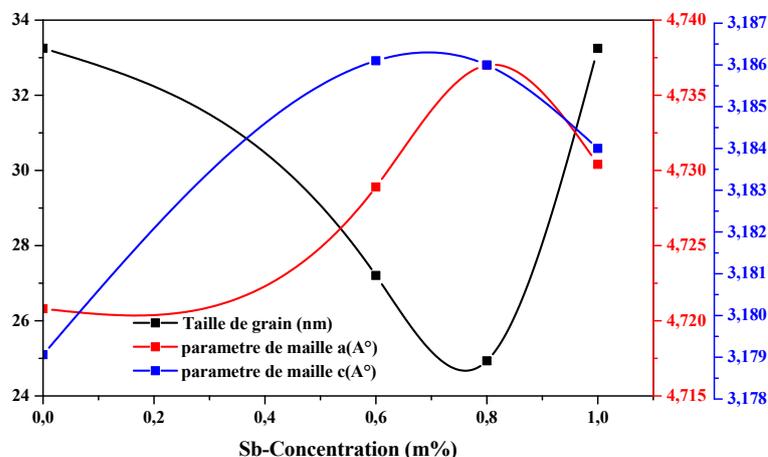


Fig.III 3 : Variation de la taille de grains et les paramètres de la maille en fonction du dopage en Sb (0-1%) des couches minces de SnO₂.

Selon les données de l'JCPDS standard les paramètres de maille de SnO₂ sont $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ et $c = 3,185 \text{ \AA}$ selon les équations données aux littératures [III. 7] ; Les paramètres de maille calculés dans ce contexte ($a = b$ et c), des couches minces de SnO₂ non dopé sont égales à ($a = b = 4,7208 \text{ \AA}$ et $c = 3,179 \text{ \AA}$), comme il les montre la **figure III. 3**. On constate que ces sont inférieures aux celles données par le JCPDS puit elles augmentent en fonction du dopage en Sb jusqu'au 0.8% en masse Sb/Sn. Ces constatations sont récapitulés dans le **tableau III 2**, aussi révélant l'éclatement du motif du SnO₂ dopé Sb jusqu'au 0.8% en masse Sb/Sn qui est lié à la substitution de Sn⁺⁴ par Sb⁺³ ayant des rayons ioniques différents, comme il a été décrit ci-dessus et peut être conduit également à suggérer que l'incorporation de l'antimoine dans le réseau conduit à une distorsion du motif SnO₂. Une telle distorsion dans la structure peut générer plus de lacunes d'oxygène [III. 6] comme on va le voir dans la section des propriétés électriques ci-dessous.

Il est montré aussi sur la **figure III. 3** que la taille des grains de cristallite diminue en fonction de l'augmentation de dopage de Sb jusqu'à 0,8% ; puis elle augmente pour atteindre sa valeur initiale du SnO₂ non dopé. Il est intéressant de noter que la taille de cristallite moyenne est déduite de la largeur totale à la moitié du maximum (FWHM) de pic de plan (211) où on l'a

estimée en utilisant la relation (I-3 du CH I) de Scherrer [III. 8] :
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Nous remarquons que les valeurs de la taille des grains évoluent entre 24 et 33nm. Il y a une légère influence de la concentration de dopage sur les valeurs de la taille moyenne des grains.

Pour mieux comprendre les orientations sous lesquelles se fait la croissance est favorisée on fait appel aux taux de textures $TC(hkl)$. Tous les valeurs de coefficient de texturisation $TC(hkl)$ des couches minces pour les plans (110), (101), (200), (310), (301) et (211) en fonction d'augmentation de la concentration de dopage de l'antimoine sont présentées dans la **figure III. 4** et récapitulés dans le **tableau III 1**. Les coefficients de texturisation $TC(hkl)$ ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule bien connue [III. 9]. On voit que l'intensité des pics était inférieur à l'unité ce qui confirme la nature de poly-cristallinité des couches minces SnO₂:Sb. Il est clair que, quel que soit le pourcentage de dopage en antimoine (Sb) des couches minces, ces dernières ont une orientation préférentielle suivant le plan (211).

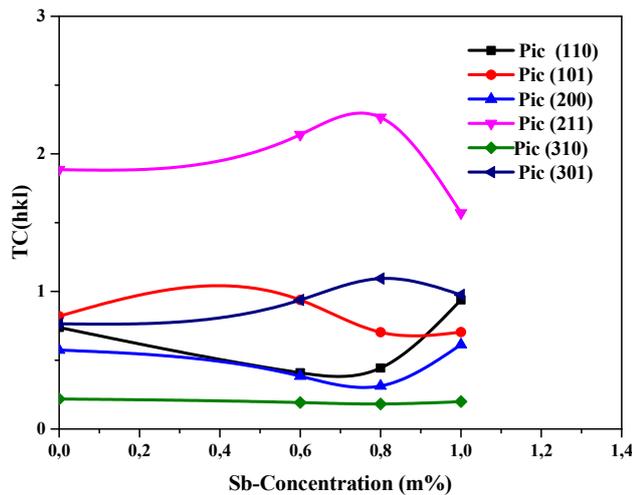


Fig.III 4. Variation de $TC(hkl)$ avec la concentration en Sb fonction du dopage en Sb (0-1%) des couches minces de SnO₂.

Le taux de distorsion du cristal, causée en raison dopage par Sb, dû de la différence entre les rayons des element en substitution du matériau de base, est calculé selon la relation suivante [III. 10] :

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \frac{4\lambda^2}{\pi^2 D^2} + 32(\epsilon^2) \sin^2 \theta$$

où : ϵ^2 est le rapport de distorsion de cristallite, D est la taille de grain de cristallite, θ est l'angle de bragg, λ est la longueur d'onde de rayon X et en fin β est la largeur à mi-hauteur de pic.

Les variations de rapport de distorsion, la taille de grain et les paramètres de maille de cristallites avec la concentration du dopage Sb sont présentés dans le **tableau III. 1**.

Tableau III-1 : Evolution de la taille de grain, de paramètre de maille et $TC(hkl)$ en fonction de la concentration de dopage Sb.

Sb % en masse	Taille de grain	Paramètre de maille (Å)				TC(hkl)			
		a	$\Delta a = a - a_0$	c	$\Delta c = c - c_0$	(110)	(200)	(211)	ϵ^2
0,0	33,253	4,7208	-0,0162	3,1791	-0,0059	1,424	0,7377	1,8852	1,424
0,6	27,206	4,7289	-0,0081	3,1861	0,0011	2,132	0,4086	2,1395	2,132
0,8	24,933	4,7370	0,0000	3,1860	0,0010	2,541	0,4427	2,2657	2,541
1,0	33,249	4,7304	-0,0066	3,1840	0,0010	1,425	0,9386	1,5704	1,425

III. 3. 1.2 Morphologie des surfaces

L'étude morphologique des surfaces des échantillons est faite par microscopie à force atomique (AFM). La morphologie de surface a été examinée en mode tapping en utilisant un appareil Topométrie TMX 2000 Exploiter AFM. La **figure III. 5** représente les images AFM de nos couches et qui permet de faire l'accès à la morphologie surfacique de nos couches. Elles sont toutes composées de grains ayant une forme sphéroïdale et se difèrent d'une concentration à une autre. La rugosité (Ra) a aussi été mise en évidence de ces images. Nous observons que la rugosité augmente avec la la concentration de dopage en Sb. Les images a, b, c et d de la **figure III. 5** correspondent à 0, 0,6, 0,8 et 1% en masse respectivement. La polycristallinité des couches est vue nettement de la topographie de ces couches.

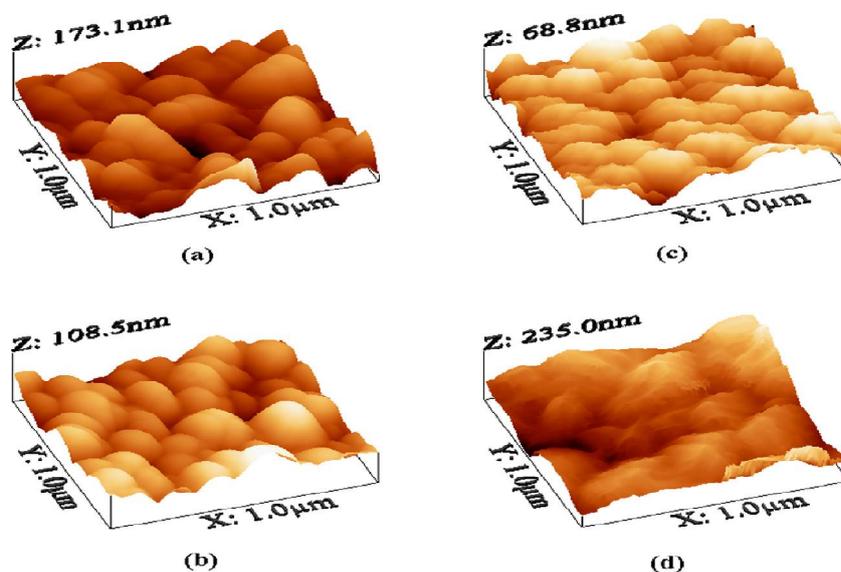


fig.III 5. Images AFM (unit: 2 lm) des échantillons SnO₂ dopés avec différents concentrations Sb: (a) 0 wt.%; (b) ; 0.6 wt.%; (c) 0.8 wt.% et (d) 1 wt.%.

Avec l'augmentation de la concentration Sb, les grains deviennent plus compacts jusqu'à 0,8% de dopage en Sb, et en plus la taille de grain est devenue plus grande, de sorte que le degré de cristallisation s'est amélioré de mieux comme il a été signalé dans la littérature [III. 11,12] et ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par DRX dans ce chapitre.

III. 3. 2 Les propriétés optiques.

III. 3. 2. 1 Les spectres de transmission optique

Les spectres de transmission optique ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (Shimadzu, modèle 3100).

L'épaisseur des couches minces a été estimée à partir des franges d'interférence du spectre de transmission, tandis que les différents paramètres le gap optique. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

La **figure III 6** représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ non dopé et dopé Sb en fonction de la longueur d'onde. On observe que la transparence moyenne dans le domaine visible est d'environ 80%. Toutes les couches présentent des oscillations significatives dans le domaine visible, ces oscillations, qui sont liées au phénomène d'interférence et qui sont générés par l'épaisseur des couches. Une forte absorption se manifeste dans la région des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm est due à l'absorption fondamentale du matériau (bande de valence-bande de conduction). Les épaisseurs des couches sont estimées optiquement à des grandeurs entre (700-935 nm) pour un même temps de dépôt de (3 min). Aussi on peut voir que l'enveloppe des courbes de transmission se contracte et présente une évolution vers la faible longueur d'onde pour les concentrations de dopage inférieures à 0,8% en masse de Sb/Sn. La valeur de transmittance des couches minces est minimale pour celle dopée à 0,8% en Sb et devient alors grande pour les autres dopages en Sb le minimum de cette valeur est liée au nombre des électrons libres dans le matériau. Dans les semi-conducteurs fortement dopés, (ayant une densité d'états entre 10^{+19} et 10^{+21} cm³), Ce qui est le cas de dopage en Sb de 0,8% où le modèle de Drude est généralement utilisé pour la diminution de la transmittance [III. 13]. Ce modèle illustre la diminution de la transmittance à la région de proche infrarouge qui est associée à la fréquence de plasma des électrons libres, qui est le cas de l'échantillon de 0,8 % en Sb (voir courbe 0.8% en bleu). Ceci reflète bien la baisse de transmittance remarquable dans la

région du proche infrarouge. Ceci suggère que la diminution de la transmission des couches minces de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, avec l'augmentation de la concentration de dopage, est dû à l'augmentation de l'absorption de la lumière par les électrons libres. Ces derniers sont générés par des lacunes d'oxygène causé par la distorsion des couches de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, comme il est indiqué dans le **tableau III 1**. Ainsi le spectre de transmission enregistrée pour différents concentration de dopage en Sb montre une diminution cohérente avec l'augmentation de concentration de dopage jusqu'à 0,8 %. Ce comportement est bien corrélé avec les propriétés électriques comme on voit dans les résultats électriques ci-dessous.

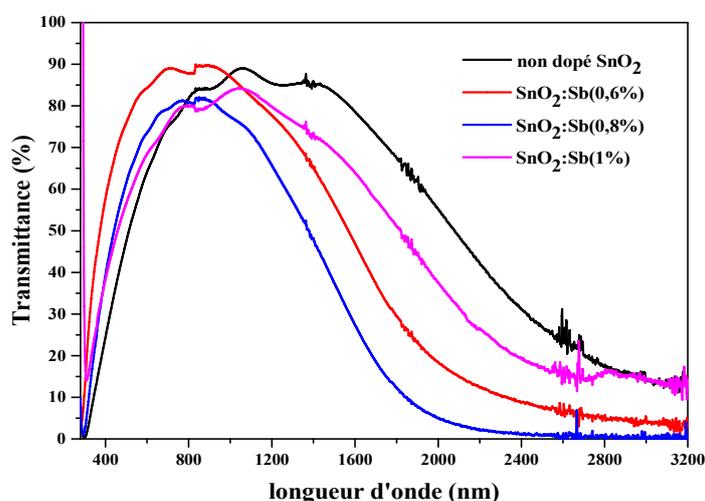


Fig.III. 6 les transmittances optiques des couches SnO_2 dopé Sb (0-1m %)

III. 3. 2. 2 Le gap optique (E_g : bande interdite)

La largeur de bande interdite du SnO_2 en couches minces non dopées et dopées antimoine a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique en utilisant la relation (I-8 du CH I). La **figure III. 7** donne une illustration de détermination d' E_g des couches minces du SnO_2 en fonction de taux de dopage.

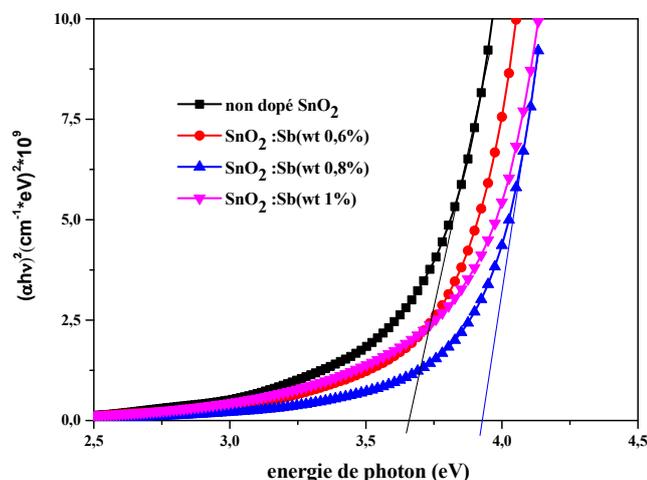


Fig.III. 7 Evolution de l'énergie du gap optique pour différents concentration de Sb (0-1wt%)

La **figure III 7** montre que l'ajout du dopant a tendance d'augmenter le gap de l'oxyde d'étain dans l'intervalle de 0% à 0,8% en masse de dopant ; cette augmentation du gap s'explique par l'effet "Burstein-Moss [III. 14]. Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les états d'énergie situées juste au-dessus du minimum de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. Après le taux de dopage 0,8% le gap se réduit suivant l'effet Roth. Les deux effets Burstein-Moss et Roth sont rassemblés dans la **figure III 7**. Le **tableau III. 2** présente tous les valeurs de l'énergie de gap obtenu pour les couches minces de SnO₂ non dopés et dopés antimoine pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 1% en masse de Sb/Sn.

L'énergie de gap de couche SnO₂ non dopé a la valeur de 3,651eV et quand il est dopé à par 0,8% en masse Sb/Sn, l'énergie de gap augmente à la valeur de 3,929eV puis elle commence à décroître avec le dopage à la valeur de 3,869 eV pour le dopage de 1% en masse Sb/Sn.

III. 3. 3. Propriétés électriques

La caractérisation de courant-tension est une technique qui permet de renseigner sur la réponse électrique d'un échantillon donné, elle permet aussi de remonter à la résistance du matériau et donc de calculer sa résistivité et sa conductivité.

Le principe est simple Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes (voir chapitre I). Les mesures peuvent être effectuées selon le besoin, à l'air, en atmosphère gazeuse, sous chauffage, dans l'obscurité ou sous éclairage.

Les mesures ont été réalisées, on a imposé une intensité et nous avons pris la valeur du potentiel qui apparaît entre les deux pointes internes. Les échantillons ont été soumis à l'obscurité, dans un cage de Farady, pour éviter l'effet de la lumière et les perturbations des champs extérieurs, sur la resistance carré ($R_{\square} = R_{sh}$) de l'échantillon. Les autres grandeurs électriques tels que la concentration de porteur (n), et de la résistivité (ρ) ont été déterminées en utilisant la méthode de mesure d' Effet Hall (équipements de scientifiques, Modèle: EMU.50) et la méthode de mesure de quatre pointe. La surface de l'échantillon est prise égale à 1cm².

L'échantillon qui a été mesuré à une dimension de 1cm², l'espace entre les pointe de l'appareille est de 1mm. Nous avons calculé la valeur de la résistance carré R_{\square} comme étant le rapport de tension par l'intensité multiplié par un terme corectif 4,532, l'évolution de la résistance carré est présenté par la **figure III. 8** et les valeurs sont récapitulé dans le **tableau III. 2**.

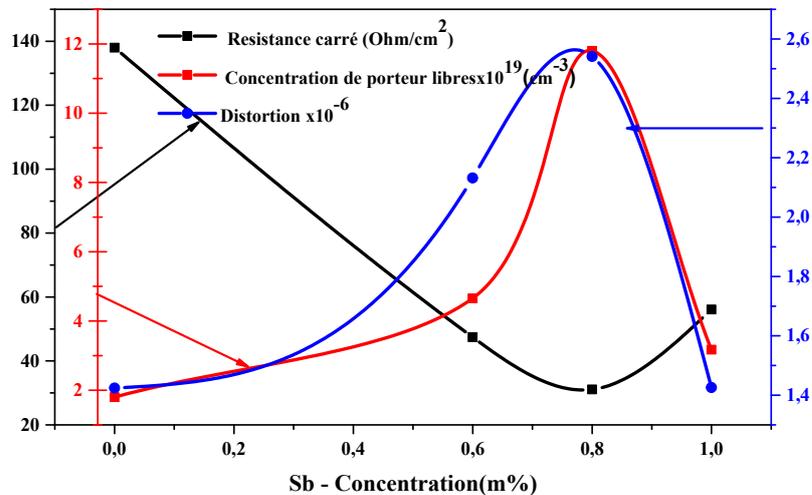


Fig.III. 8. Variation des grandeurs de SnO₂ en fonction de la concentration en Sb : Distortion, concentration (n) des porteurs de charges et la resistance carrée R_{sh} des couches minces déposées par spray ultrasonique.

On constate que toutes les couches avec les différentes concentrations, en dopant, ont une résistivité du même ordre de grandeur de 10⁻⁴ Ω.cm. Cependant, le minimum de résistivité est atteint pour le dopage de 0,8% en Sb avec une valeur de 0,21x10⁻⁴ Ω.cm. Ce film possède la valeur de R_{sh} la plus faible avec 31 Ω/□. On constate aussi que la résistance de SnO₂ non dopé a la valeur de 138 Ω/□ puis elle diminue où il atteint le minimum de 31 Ω/□ pour 0,8% en Sb puis

comence à augmenter à la valeur de 56 Ω/□ pour 1%. Par contre la distorsion augmente avec l'augmentation de concentration ou il a eu le maximum 2,54 x10⁻⁶ pour 0,8% en Sb et fait le retour vers la valeur de 1,42 x10⁻⁶ en 1 %.

Considérons maintenant la concentration des porteurs libres des couches minces. Elle augmente de la valeur 1,8x10¹⁹ cm⁻³ avec les valeurs d'antimoine comme dopant de SnO₂, pour atteindre 11,8x10¹⁹ cm⁻³ pour 0,8 %. La courbe représentant l'évolution de la concentration tend vers une limite pour les grands taux de dopant. Cette limite est estimée à 3,92 x10¹⁹ cm⁻³. Ce phénomène peut être interprété par la limitation de l'augmentation de la concentration de porteurs par rapport à l'ajout de l'antimoine en solution ; Ces comportements peuvent être expliqués comme suit: l'Antimoine peut jouer deux rôles à cause de ses deux états d'oxydation Sb⁺³ (0,93 Å) et Sb⁺⁵(0,62 Å). À la concentration inférieure ou égale à 0,8% en masse de dopage. Sachant que Sn⁺⁴ à un rayon ionique inférieur à celle de Sb⁺³, mais elle est supérieur de Sb⁺⁵ ; la substitution de Sn⁺⁴ par Sb⁺³ qui entraîne une augmentation des paramètres de maille de SnO₂ qui est considérés comme phénomène prédominant. IL est intéressant de dire que l'ion Sb⁺³ substitutionnelle (Sb_{sub}) peut jouer un autre rôle, comme accepteur ; mais son existence, dans les matrices de SnO₂, des couches minces de SnO₂, peut générer plus de lacune en oxygènes, en tant que donneurs, en raison des distorsions dans la structure. Comme il est mentionné dans la littérature que, en déposition par le spray, des couches d'oxydes polycristallines, l'oxygène vacants sont connus comme des défauts mais aussi peuvent jouer un rôle des donneurs [III. 15], qui compensent en première l'ion Sb⁺³ comme accepteurs, puis participer à la diminution de la résistance des couches. Plus de 0,8% de Sb en masse comme dopant, le phénomène prédominant est que beaucoup de (Sb_{sub}) entre dans les sites interstitiels (ici, l'entrée est évident en raison de la restauration de l'emplacement de pic (211) à la direction de degré 2θ plus élevé (voir **Fig.III 2**), révélant aussi une bonne cristallinité, comme il a été montré dans (Fig.III. 3 et 5), et en participant encore à des lacunes d'oxygène qui conduit à améliorer R_{sh} ; mais R_{sh} est encore resté inférieur à celui de SnO₂ non dopé. Ce phénomène prédominant fait que Sb⁺⁵ et Sb⁺³ ne pourront être expulsés bien sûr l'hypothèse de la co-existence de Sb⁺⁵ donneurs avec Sb⁺³ accepteurs, et qu'une analyse compositionnelle est nécessaire pour trancher cette co-existence. La résistance carrée R_{sh} , résistivité (ρ), concentration des porteurs de charges n , énergie de gap et sa différence voir **tableau III. 2**.

Tableau III-2 : récapilutude les valeurs caractéristiques des couches minces de SnO₂ dopé Sb : Epaisseur, résistance, E_g et ΔE_g .

%Sb/Sn	Epaisseur (nm)	R_{sh} ($\Omega.cm^{-2}$)	$\rho \times 10^{-3}$ ($\Omega.cm$)	$n \times 10^{19}(cm^{-3})$	E_g (ev)	ΔE_g (eV)
0	806	138	11,1	1,8	3,651	0
0,6	935	47,43	4,43	4,65	3,829	0,178
0,8	700	31,07	2,17	11,8	3,929	0,278
1	700	56,09	3,92	3,07	3,869	0,218

III.3. 4 Figure de mérite

La **figure III. 9** montre les figure de mérite pour les différents concentrations de dopages en Antimoine Sb, l'échantillon SnO₂:Sb 0.8% s'avérait être le meilleur candidat obtenu. Il possédait une $R_{sh} = 31 \Omega/\square$ avec une transparence supérieure à 85 % dans le domaine de visible (400-800 nm) donnant une **figure de mérite** supérieur à $0.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ trouvée par Babar et al [III. 16].

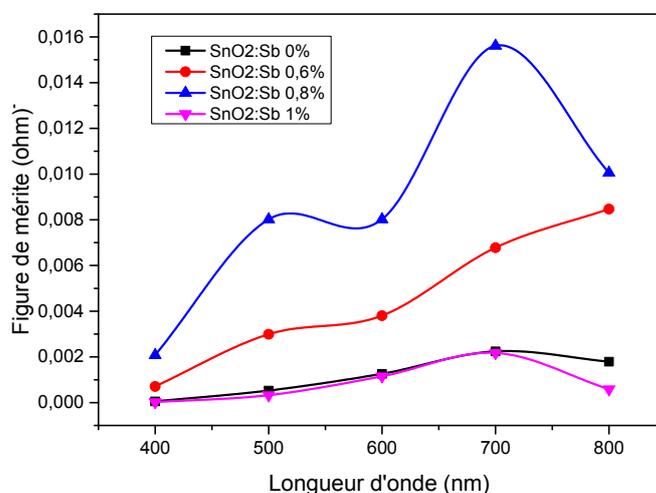


Figure III-9 Figure de mérite pour les différentes concentrations en Antimoine.

III. 4. Conclusions

Les diffractogrammes des couches minces de SnO₂: Sb et SnO₂ non dopé montrent qu'elles sont polycristallines avec une structure cristalline tétragonale et ont une orientation préférentielle suivant le plan (211). La présence d'autres orientation telles que (110), (101), (200), (310) et (301) ont été obtenus. L'analyse de pic (211), indique que la distance réticulaire

de SnO₂ augmente, après dopage en Sb jusqu'à 0,8 %, qui est dû à la substitution de certains Sn⁺⁴ par Sb⁺³ dans le réseau de SnO₂ provoquant plus de distorsion et plus de génération des lacunes d'oxygène jouant le rôle donneurs d'électrons. Avec l'augmentation de dopage de Sb à 1%, il a été révélé que Sb⁺³, occupant le Sn⁺⁴ dans les sites réseau de SnO₂, manque son rôle substitutionnel de Sn⁺⁴ et entre dans les sites interstitiels. Dans la gamme de dopage 0,8-1% en Sb, du résultat de DRX il a été observé que la qualité cristalline devient mieux et révélant une bonne corrélation avec l'AFM l'image topographiques des échantillons des couches SnO₂: Sb. Les paramètres de maille (*a* et *c*) s'accroissent avec la concentration de dopage jusqu'au 0,8%, pour atteindre les valeurs 4,7370 Å et 3,1860 Å respectivement puis diminuent. Dans la gamme du visible, la transmittance moyenne a été trouvée autour de 85%. Et elle diminue quand on augmente la concentration du dopage en Sb. Le gap optique E_g a augmenté de 3,65 eV pour les couches de SnO₂ non dopé à 3,92 eV pour le dopage de 0,8% Sb puis diminue. L'étude électrique des couches SnO₂:Sb montre que ces dernières sont de type *n* et leur conductivité dépend de la concentration en Sb. La résistance carré minimale (R_{sh}) et la concentration maximale de porteur *n* des couches SnO₂: Sb, ont été trouvées 31,07Ω cm⁻² et 11,8x10⁺¹⁹ cm⁻³ respectivement pour la valeur de dopage de 0,8% en masse Sb/Sn. Vu les propriétés que possèdent ces couches elles serviront bien comme électrodes transparents conductrices dans les cellules solaires.

Références du chapitre III

- [III. 1] T. Minami, MRS Bull. 25 (2000) 38–43.
- [III. 2] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, Superlatt. Microstruct. 70 (2014) 61–69.
- [III. 3] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, C.H. Bhosale, Solar energy mater, Solar Cells 92 (2008) 1439.
- [III. 4] H.w. Lehmann and R. windmer, thin Solid Films 27(1975)359.
- [III. 5] A.Rohatgi, T.viverito and L.H.Slack, J.Am Ceram.Soc.,57(1974)278.
- [III. 6] P.P. Sahay, R.K. Mishra, S.N. Pandey, S. Jha, M. Shamsuddin, Curr. Appl. Phys. 13 (2013) 479–486.
- [III. 7] C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne, J.M. Tarascon, J. Appl. Phys. 91 (2002) 4291.
- [III. 8] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison – Wesley publishing company Inc., Philippines, 1978. vol. 99 (Printed in U.S.A.).
- [III. 9] C. S. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [III. 10] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 21 (4) (2010) 343–348.
- [III. 11] Y. Wang, J. Ma, Feng Ji, Xuhu Yu, Honglei Ma, J. Lumin. 114 (2005) 71–76.
- [III. 12] P.S. Shewale, Kyu Ung Sim, Ye-bin Kim, J.H. Kim, A.V. Moholkar, M.D. Uplane, J. of Luminescence 139 (2013) 113–118.
- [III. 13] S.Y. Lee, B.O. Park, Thin Solid Films 510 (2006) 154.
- [III. 14] E. Burstein, Physical Review 93 (1954) 632–633.
- [III. 15] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3108.
- [III. 16] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Cim and K. Y. Rajpure, J. Semcond. Vol 32 (5) 509 (2011) 0053001-1 0053001-8.

CHAPITRE IV

IV.1 Introduction

Le quatrième chapitre a fait l'objet de la taille de l'atome entrant en substituant en premier lieu et en second la taille de gouttelettes pulvérisées du précurseur. Pour ceci le dopage du SnO₂ est fait par du lithium Li (rayon atomique du lithium est plus petit que ceux du fluore ou l'antimoine). En plus d'une étude similaire à celle du deuxième et troisième chapitre en ce qui concerne les propriétés physicochimiques des couches minces ultra-soniquement élaborées du SnO₂ dopé au Lithium en premier lieu ; L'effet de la taille de l'atome du Li sera comparé aux effets des dopages en antimoine/fluore du SnO₂ où une substitution de l'atome d'étain/Oxygène (Sn/O) respectivement qui entre en jeu. L'effet de la taille des gouttelettes sur les propriétés physicochimiques de ces couches minces, pneumatiquement élaborées (spray à nozle mouvant), du SnO₂ dopé au Lithium en second lieu sera pris en considération dans ce chapitre.

IV.2. Expérimentale :

Les couches minces de SnO₂ sont préparées à partir d'une solution (précurseur) de chlorure d'Etain (SnCl₂). Le chlorure d'Etain est dissous dans le méthanol à une concentration molaire de 0.1M en SnCl₂. Pour le dopage des couches, des quantités de sel de Lithium (LiCl₂) sont dissoutes, selon des pourcentages en masse de Li /Sn qui sont (0.0, 4.0 et 5.0%), dans le précurseur de départ. Le dépôt de SnO₂ s'effectuera, pendant 3min, sur des substrats en verre de microscope ordinaire (réf. 217102) de taille (75x25x1.1mm³) chauffés à une température fixe de 480°C [IV. 1, 2]. Mais cette fois ci avec deux atomiseurs différents qui sont en l'occurrence atomiseur ultra-son et le pneumatique à nozle mouvant tout en conservant la distance nozle-substrat dans les deux cas. Avant d'être chauffés, ces substrats sont nettoyés avec de l'eau distillée et l'acétone et séchés à l'aide d'un séchoir en évitant toutes contaminations de la surface.

Pour les caractérisations structurales, optiques et électriques, les couches sur substrats obtenues, en utilisant ces deux atomiseurs, sont découpées, par un stylo à pointe en diamant, en rectangles de surface de (25x10mm²). Un diffractomètre de type X'Pert HighScore est utilisé pour suivre l'évolution des spectres des rayons X des échantillons. L'étude des propriétés optiques des échantillons a été effectuée au niveau de notre laboratoire (VTRS) sur un spectromètre Shmatzu 1800, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 900 nm. Alors que pour suivre les évolutions électriques on a fait appel à la méthode de quatre pointes.

IV. 3. Résultats et discussion :

IV. 3.1 Couches élaborées par ultra-son à nozle mouvant.

IV. 3. 1. 1 Effet du dopant sur les couches elaborées par ultra-son

IV. 3. 1. 1. 1 Structure et morphologie :

Les spectres de DRX obtenus des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée lithium de 1-10 % sont donnés dans la **figure IV. 1**. Dans l'intervalle de balayage (2θ) entre 20-80°, on voit que plusieurs pics sont présents avec des orientations préférentielles pour le SnO₂ non dopé et dopé qui sont (110) et (211) respectivement. D'autres pics minoritaires pour le non dopé qui sont (101), (200), (211) et (301) alors que pour le SnO₂ dopé les pics minoritaires sont les mêmes que ceux du non dopé avec la prodomiance de (110) au lieu de (211). La présence de tels pics confirme que la structure de SnO₂ non dopée et dopée Li est polycristallin et tétragonal et convient bien avec le fichier international d'identification des poudre de SnO₂ (JCPDS N° 41-1445) ayant la structure cassitérite (rutile tétragonal) [IV. 3]. Le changement préférentiel de l'orientation (110) au lieu de (211) durant la croissance des couches est possiblement dû à la nucléation causée par la présence de l'atome du Li au départ de la croissance des couches déposées sur le substrat.

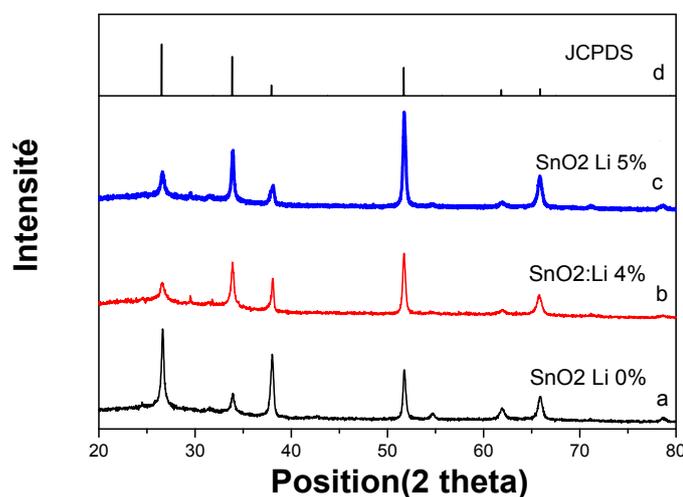


Figure IV-1: Spectres de rayon x des couches de SnO₂ non dopée et dopée Lithium :(a)non dopée (b)dopée 4% (c)dopée 5% et (d) JCPDS N° 41-1445 .

IV. 3. 1. 1. 2 Taille de Grain(D)

Nous avons calculé la taille des Grains à partir de la relation de Scherrer (I-3 du CH I) [IV. 4] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

où D est la taille de Grain, λ est la longueur d'onde de Rayon X ($\lambda=1.54$ nm), β est la largeur a mi-hauteur (FWHM) du pic des Rayons X et θ est l'angle de Bragg.

Cette relation est appliquée au pic (211). Le **tableau VI. 1** récapitule les résultats des calculs des tailles des grains des échantillons. Il est intéressant de dire que la taille des grains est entre 29 et 33nm de SnO₂ non dopée ou dopé Lithium et on constate qu'il n'y a pas d'influence de dopage sur la taille des grains de SnO₂.

IV. 3. 1. 1. 3 Propriétés optiques des couches minces SnO₂ non dopée et dopée Lithium ultra-soniquement élaborées.

IV. 3. 1. 1. 3 .1 Transmittance.

La **figure IV. 2** présente les spectres UV-Visible de transmittance des couches SnO₂ non dopées et dopées en Lithium à 4% et 5% en masse. On voit que pour la couche non dopée la valeur de la transmittance se trouve entre 80-94% sur toute la gamme 400-900 nm alors que pour les couches dopées Lithium à 4% et 5% la transmittance est de l'ordre 60 à 85% toute en mentionnant la présence des franges d'interférences pour tous les spectres. On observe aussi que la transmittance est faiblement diminuée avec l'augmentation de dopage. Ces franges d'interférences présent dans les spectres des films minces de SnO₂ non dopé et dopé sont dûes à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces (contacte avec le substrat et la surface libre avec l'air), ce qui explique également l'homogénéité des nos couches et que ses surfaces sont lisses et uniformes [IV. 5].

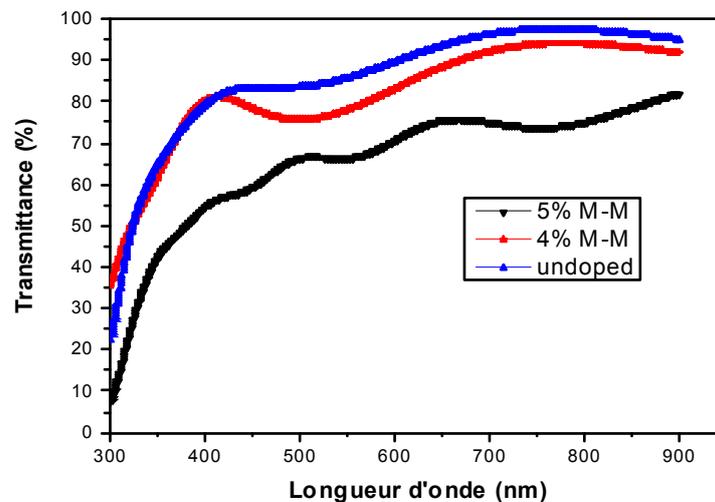


Figure IV-2: Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée Lithium.

Dans la gamme inférieure à 400 nm, on voit que, les courbes de transmittance évoquent bien un chut dramatique due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). C'est à partir de cette décente qu'on déterminera la bande optique de ce matériau. Un shift de la queue d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est observé et qui suit le taux de dopage, ce shift se traduit par une augmentation de la transmission dans la région UV. Cet élargissement exprime le décalage de la queue d'absorption vers le moins longueur d'ondes (forte énergie) et est également responsable à l'amélioration de transmission dans la région UV. Un tel effet se compte positif dans le cas des cellules solaires utilisant le SnO_2 comme collecteur car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

Aussi les courbes de transmittance des couches en fonction de la longueur d'onde nous a permis de déterminer les valeurs des indices de réfraction de ces couches, leurs épaisseurs et leurs énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur). Pour cela, nous avons utilisé les formules (I-5, 6 et 7 du CH I) données par la méthode de

Manifacier et Swanepoel [IV. 6, 7] :
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

où d est l'épaisseur de la couche, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivante:

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}}$$

Avec

$$N_{1,2} = \left(\frac{1 + S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right)$$

où S est l'indice de réfraction du substrat (S du verre=1.54), T_{\max} et T_{\min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

Quant à la détermination du gap optique des films est déduite par la relation (I-8 du CH I) de Tauc [IV. 8]: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$

où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et ν est la fréquence d'absorption.

IV. 3. 1. 1. 3 .2 Détermination de l'indice de réfraction(n) et de l'épaisseur (d) des couches ultra-soniquement élaborées.

A partir des spectres de transmittance de la **figure IV. 2** et l'application de relations (IV-2 et 3), On a obtenu les épaisseurs des couches et leurs valeurs d'indice de réfraction. Les

résultats sont récapitulés dans le **tableau IV 1**. Les valeurs de l'indice n de réfraction des couches obtenues varient entre 1.99 et 2.33 sur tout le domaine de longueur d'onde (de 400 nm à 800 nm), ce qui laisse que l'indice de réfraction des couches n'est pas affecté par l'augmentation de dopage en Lithium. Il est intéressant de noter que cette valeur de l'indice de réfraction ($n=1.99$) est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [IV. 10, 11, 12]. Par contre les épaisseurs des couches ont des petites variations de quelque nm en comparaison avec celle du non dopé.

IV. 3. 1. 1. 3.3 Détermination du gap optique(E_g) des couches ultra-soniquement élaborées

La largeur de bande interdite E_g des couches minces de SnO_2 non dopées et dopées en Lithium a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par l'utilisation de la relation (IV-5) de Tauc et son extrapolation à la valeur $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (c-à-d $E_g = h\nu_{(\alpha h\nu)^2 = 0}$). La **figure IV. 3** donne une illustration de la détermination de E_g des couches minces du SnO_2 . Cette dernière montre que l'ajout du dopant a une tendance à augmenter le gap dans l'intervalle 0% à 5% de 3.72 à 3.87eV ; les valeurs de ces derniers sont données dans le **tableau IV. 1**.

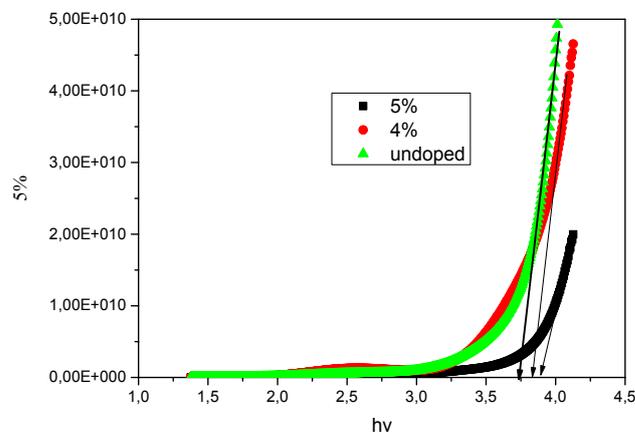


Figure IV. 3 : Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO_2 élaborées par spray ultrasonique aux différentes concentrations de dopage en Lithium

IV. 3. 1. 1. 4 Propriétés électriques des couches ultra-soniquement élaborées

Pour mieux comprendre et avoir une idée sur les propriétés électriques des couches élaborées (non dopée et dopée Lithium), Nous avons calculé la Résistance carrée (R_s) des échantillons élaborés en couches minces de SnO_2 non dopée et dopée. Pour ceci on a appliqué la méthode de quatre pointes. On a constaté que la résistance carrée a augmentée de la valeur

623 Ω/cm² pour le SnO₂ non dopée à 8.3x10⁵ Ω/cm² pour le SnO₂ dopée Lithium 5% comme le montre le **tableau IV. 1**. On se basant sur l'effet que le fluor F et l'antimoine Sb ou bien les éléments de la colonne (III) nous donne des matériaux SnO₂ de conductivités plus élevé c'est-à-dire ils fournirent des électrons dans la bande de conduction B_c [IV. 13, 14]

- Par Substitution de l'étain : ou la substitution a fait en premier lieu une distorsion de la maille de SnO₂ qui s'éloigne de la structure stécométrique en creant des lacunes d'oxygène injectant des électrons dans la bande de conduction B_c [IV. 13, 14] et en deuxième lieu biensûre sans exclure l'injection des électrons provenant de la substitution de l'étain par l'antimoine : $\text{Sn}^{+4} + \text{Sb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Sb}^{+5} + \text{e}^-$

- Par Substitution de l'oxygène : Ici le fluore joue le rôle de l'oxygène et fourni un électron dans la bande de conduction B_c : $x \text{O} + \text{F} \rightarrow (x-1) \text{O} + \text{F}^- + \text{e}^-$

Par contre Li⁺ dans notre cas il diminue la conductivité c'est-à-dire il substitue Sn⁺⁴ qui a un rayon ionique $r=0.71\text{Å}$ et Li⁺ $r=0.68\text{Å}$ [IV. 15]. Il se peut que la substitution Sn⁺⁴ par Li⁺ laisse trois charge positive (trous) dans la bande de valance amenant à cette diminution de la conductivité ou bien Li⁺ occupe des positions interstitielles dans la maille de SnO₂ à la place des lacunes d'oxygène ou les lacunes de Sn. La présence de ces liaisons engendre une chute de la mobilité des porteurs de charge et donc une chute de la conductivité électrique car Li⁺ se comporte comme accepteur de charge [IV. 16].

IV.3. 1. 1. 5 Figure de mérite des couches SnO₂ dopé au Li ultra-soniquement élaborées.

Un des buts cherché dans ce chapitre était de déposer des SnO₂ dopé Li compétitifs à ceux obtenus dans le cas du dopage avec du fluore ou antimoine. Une valeur plus grande de figure de mérite est recherchée en fonction du dopage au Li. Au vu des résultats présentés dans le **tableau IV.1**, l'échantillon SnO₂:Li 5% en masse de Li/Sn donne une **figure de mérite** supérieur à $0.01 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$. Mais cette valeur reste très loin d'être comparée avec ceux obtenus dans le cas du dopage avec du fluore ou antimoine et d'être utiliser dans tel objectif tracer dans le cadre de ce travail.

Tableau VI. 1: Différents paramètres des couches de SnO₂ non dopé et dopé Lithium élaboré par ultra-son : Taille de grain : D (nm), epesseur des couches (d), Transmittance moyenne T_{moy} , Indice de réfraction : n , Energie de gap Eg (eV), Résistance carré R_{sh} (Ω/□) et figure de mérite $\Phi = T^{10}/R_{sh}$

Taux de dopage(%) en masse de Li/Sn	D (nm)	d (nm)	T_{moy}	n	Eg (eV)	R_{sh} (Ω/□).	$\Phi = T^{10}/R_{sh}$ ($10^{-4} \Omega^{-1}$)
0	29	201	90 %	1.99	3.72	623	10.0
4	30	198	83 %	1.99	3.82	1.5x10 ⁵	1.0
5	33	194	72 %	1.99	3.87	8.3x10 ⁵	0.9

IV. 3. 2 COUCHES ÉLABORÉES PAR ATOMISEUR PNEUMATIQUE À NOZLE MOUVANT

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats relatifs à la variation de la taille de gouttelettes sur les caractéristiques cristalographiques, optiques et électriques des couches de SnO₂ élaborées. Ces travaux ont été réalisés avec les mêmes conditions des temps alors que le dopage a été étalé jusqu'à 10% en masse de Li/Sn. A savoir que la variation de taille de gouttelette est proportionnelle au débit massique de spray arrivant sur substrat, d'après les données du constructeur du premier appareil (ultra-sonique) la taille de gouttelette varie de 35 à 40 μm or la deuxième appareil (pneumatique à nozle mouvant) utilisée pour cette partie a une gouttelette de taille de l'ordre de 5 μm.

IV. 3. 2. 1 Effet de la taille de gouttelette de solution sur les caractéristiques de SnO₂

IV. 3. 2. 1. 1 Structure et morphologie :

Dans l'intervalle de balayage 2θ de 20 à 80° des DRX, les spectres obtenus des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée lithium de 1 à 10 % en masse de (Li/Sn) sont donnés dans la **figure IV. 4**. A titre de comparaison entre les spectres des couches, de SnO₂ non dopé, élaborées par les deux méthodes : la méthode pneumatique et la méthode ultra-sonique aux nozles mouvant ayant des gouttelettes de taille différente. On voit que plusieurs pics sont présents avec des orientations préférentielles pour le SnO₂ non dopé élaborées par les deux méthodes qui sont la direction (211) pour la méthode pneumatique à nozle mouvant et (110) pour la méthode ultra-sonique, à nozle mouvant aussi, respectivement. D'autres pics minoritaires qui sont (110) (101), (200), (211) et (301) pour les couches élaborées pneumatiquement, alors que pour les couches élaborées ultra-soniquement, les pics minoritaires sont (101), (200), (211) (220) (310) et (301). La présence de tels pics confirme que la structure des couches non dopées élaborées par les deux méthodes est poly-cristallin et tétragonal et convient bien avec le fichier international d'identification des poudre de SnO₂ (JCPDS N° 41-1445) ayant la structure cassitérite (rutile tétragonal) [IV. 3].

Pour les autres caractéristiques optiques et électriques des couches élaborées par les deux

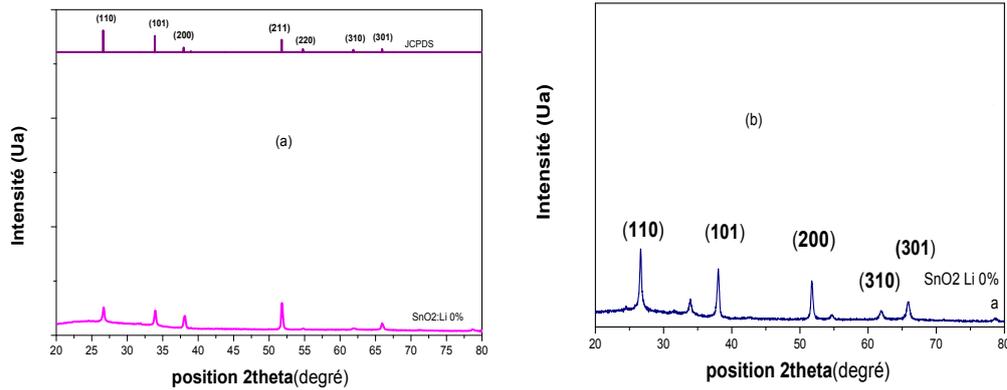


Fig. IV.4 Spectres de rayon x de SnO₂ non dopé et dopé Lithium avec celui du JCPDS N° 41-1445: a) couche élaborée par la methode pneumatique à nozle mouvant b) couche élaborée par la methode ultra-sonique

Méthodes du fait qu'elles sont faiblement influencées par la taille des gouttelletes et pour des raisons d'évitacion des redandances on a volu les recapituler uniquement dans le **tableau IV.2**.

Tableau VI. 2: Différents paramètres des couches de SnO₂ non dopé élaborées par deux différentes méthodes : Taille de grain : D (nm), Transmittance moyenne T_{moy} , Indice de réfraction : n , Energie de gap Eg (eV), Résistance carré R_{sh} (Ω/\square) et figure de mérite $\Phi = T^{10}/R_{sh}$

Méthodes de préparation de SnO ₂ non dopé	D (nm)	T_{moy} (%)	n	Eg (eV)	R_{sh} (Ω/\square)	$\Phi = T^{10}/R_{sh}$ ($10^{-4} \Omega^{-1}$)
SnO ₂ par ultra-son	29	88 %	1.99	3.72	623	10
SnO ₂ par méthode pneumatique	32	86 %	1.99	3.82	472	13

IV. 3. 2. 2 Effet du dopant (Li) sur les couches élaborées par Atomiseur pneumatique à nozle mouvant

Nous présentons dans ce qui suit les résultats et leurs analyses notamment les caractérisations structurales, électriques et optiques des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé Lithium de 1-10% en masse Li/Sn. Le dépôt de SnO₂ s'a été effectué, pendant 3min, sur des substrats de même reference (réf : 217102) chauffés à une température fixe de 480°C. Mais cette fois ci avec l'atomiseurs pnematique à nozle mouvant toute en concervant la distance Nozle-Substrat à 7cm. Pour cela des diagrammes DRX, des spectres de transmissions UV-visible et des mesures electriques utilisant la méthode de quatre points ont été réalisées.

IV. 3. 2. 2.1 Structure et morphologie :

De la même façon que dans l'étude des couches ultra-soniquement élaborées, Les structures cristallines des couches pneumatiquement élaborées sont caractérisées par

diffraction de rayon X (DRX) obtenue dans l'intervalle de balayage de (2θ) allant de 20° à 80° pour les spectres présentés dans ce contexte.

La **figure IV. 5** présente les diffractogrammes des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé au Lithium ($\text{SnO}_2:\text{Li}$) déposés à une température de substrat fixe à 480°C et à, des concentrations de dopage du Li allant de 1 à 10% en masse de Li/Sn. On voit que plusieurs pics sont présents avec des orientations préférentielles qui sont (110) et (211) respectivement pour le SnO_2 non dopé et dopé. D'autres pics minoritaires pour les couches élaborées, du SnO_2 non dopé, par la méthode pneumatique à nozle mouvant sont (101), (200), (211) et (301) ; alors que pour le SnO_2 dopé les pics minoritaires sont (110), (101), (200), et (301) les mêmes que ceux du non dopé avec la prédominance de (110) au lieu de (211) en fonction du dopage est observé. La présence de tels pics confirme que la structure de SnO_2 , non dopée et dopée Li des couches pneumatiquement élaborées, est poly-cristallin et tétragonal et convient bien avec le fichier international d'identification des poudres de SnO_2 (JCPDS N° 41-1445) ayant la structure cassitérite (rutile tétragonal) [IV. 3]. Le changement préférentiel de l'orientation (110) au lieu de (211) par rapport à celui non dopé est nettement remarqué aux dopages inférieur ou égale 2% en Li. Ce changement préférentiel de l'orientation (110) au lieu de (211) à ce rapport de dopage 2% en Li durant la croissance des couches est possiblement dû à la nucléation causée par la faible présence de l'atome du Li au départ de la croissance des couches déposées sur le substrat. Toute en notant qu'un retour aux directions préférentielles du non dopé se fait au-delà de 2% de Li/Sn. Le pic de diffraction (310) avec une faible intensité a été enregistré uniquement pour les couches dopées. On remarque également que l'intensité du pic (211) augmente avec la concentration. Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches $\text{SnO}_2:\text{Li}$. A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'incorporation de Li comme élément dopant n'affecte pas la structure du réseau de SnO_2 . Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Yang et al.[IV. 4]. L'orientation préférentielle suivant le plan (211) est due à une minimisation de son énergie de surface minimale à l'instar du plan (110) qui possède toujours le minimum d'énergie [IV. 5].

En plus du changement préférentiel de l'orientation (110) au lieu de (211) à ce rapport de dopage 2% en Li durant la croissance des couches on a voulu faire de plus une focalisation sur les pics (101) de chaque spectre à l'angle $2\theta = 33.93$ respectivement. Nous avons observé

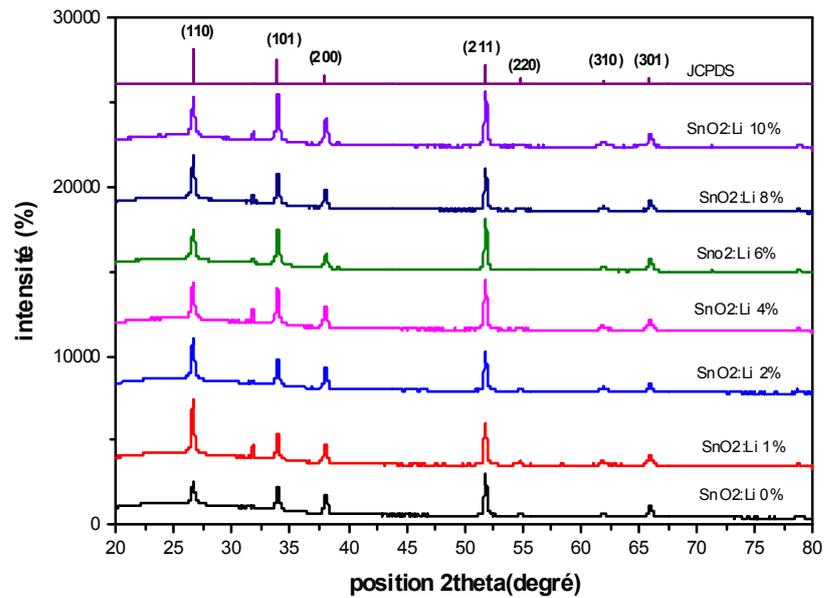


Fig.IV.5 Spectres de rayon x de SnO_2 non dopé et dopé Lithium couches (0-10%) élaborées par la méthode pneumatique à nozzle mouvant et celui du JCPDS (N° 41-1445).

que ces derniers présentent un décalage vers les plus grandes valeurs de θ , pour certaines concentrations en dopant, par rapport à la position de même pic du non dopé, comme les présente la **figure IV. 6**. Ces décalages indiquent la présence des contraintes dans les couches déposés. Aussi il révèle directement l'incorporation de l'atome de Li dans la position du Sn dans la matrice de SnO_2 . Ceci est déduit de la petitesse de la distance interreticulaire (d_{hkl}) provoquée.

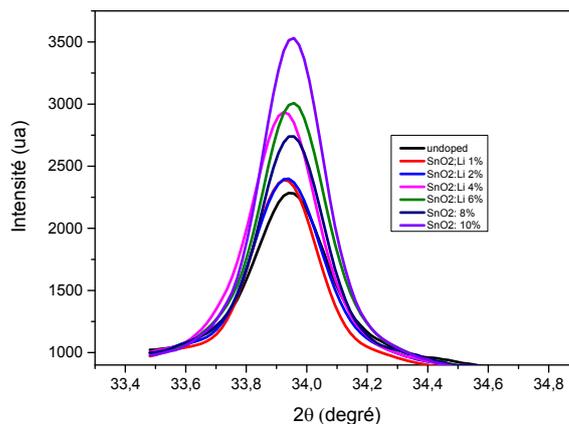


Fig.IV 6 Une observation focalisée sur les pics (101) présentant le décalage vers les petites valeurs de 2θ du SnO_2 dopé Li (1-10% en masse Li/Sn) par rapport au non dopé à l'angle $2\theta = 33,93^\circ$.

Le pic (101) de SnO₂ non dopé est à $2\theta = 33.93^\circ$ par contre le pic (101) de SnO₂ dopé Li de de 1% à 4% schift vers 33.97° . Ce schift indique une diminution de la distance reticulaire d_{hkl} qui entraine une diminution des paramètres de maille a et c . Ceci met en raison que les ions Li⁺¹ sont incorporé dans le réseau de SnO₂ en substituant le Sn⁺⁴ dans la matrice du SnO₂. Mais on constate que ce schift fait le retour à la position initiale du pic de SnO₂ non dopé, à la concentration de dopage de 8 % et 10%. Ce résultat implique que certains Li⁺¹, dans les cas des faibles concentrations inferieures pratiquement à 4%, occupent la position de Sn⁺⁴ dans la matrice du SnO₂ et les autres commencent à rater leurs rôles dans la substitution du Sn⁺⁴ dans la matrice. L'excé en Li⁺¹ se place dans les sites interstitiels et vacants en oxygène, alors la distance reticulaire d_{hkl} de SnO₂ dopé, augmente pour atteindre, de nouveau celle du non dopé. Il est interrésant à dire que le comportement électrique suit cet effet de dopage dû aux passivations des sites vacant en oxygène donneurs des électrons.

IV. 3. 2. 2. 2 Propriétés optiques des couches minces SnO₂ non dopée et dopée Lithium pneumatiquement élaborées.

IV. 3. 2. 2. 2 .1 Transmittance.

La **figure IV.7** présente les spectres UV-Visible de transmittance des couches SnO₂ non dopées et dopées en Lithium de 1-10% en masse Li/Sn. On voit que pour la couche non dopée la valeur de la transmittance se trouve entre 80-94% sur toute la gamme 400-900nm alors que pour les couches dopées en Lithium de 1 à 10% la transmittance, dans cette même gamme, dépasse 75% pour tous les taux de dopage, toute en mentionnant la faibe présence des franges d'interférences pour tous les spectres et que le dopage n'affecte pas de façon remarquable la transmittance du matériau dans la gamme du visible. Mais il est observé aussi que la transmittance est faiblement diminué avec l'augmentation de dopage. Pour les longueurs d'onde inferieures à 400nm les allures de transmittances évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est observé et qui suit le taux de dopage jusqu'à la concentration de 2% en masse. Ce shift se traduit l'effet B-M où la bas de la bande de conduction se remplit par les électrons ejectés les donneurs à la température ambiante. Ceci s'exprime par un renforcement da la transmission dans la région UV puis il rétrograde pour redevenir à sa position de départ dans les cas des concentrations 8% et 10% exprimant l'effet Roth où la structure des bandes se change due à la présence de dopant.

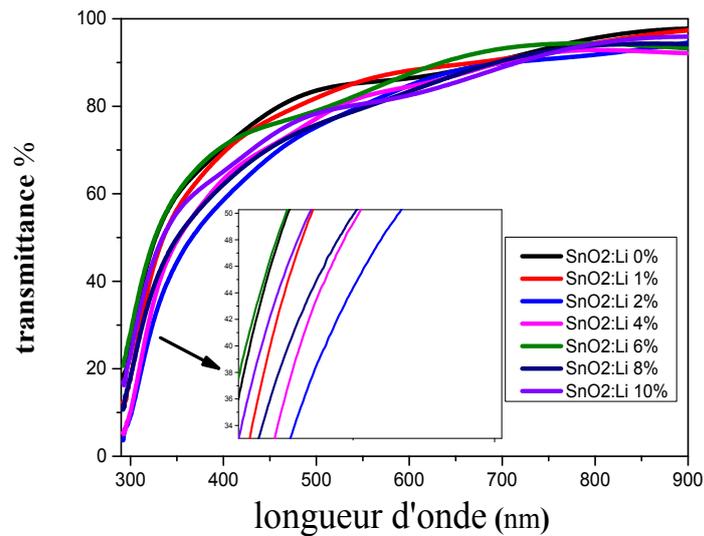


Fig. IV. 7 Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée Lithium ; l'insert de la figure est un agrandissement des tranches de transmittances au niveau de la zone d'absorption fondamentale.

Pour mieux voir ce comportement nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittances au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV comme le montre l'insert de la **figure IV.7**. Ce shift du bord d'absorption des films a été expliqué à termes d'effet B-M, selon laquelle l'augmentation de concentration de porteurs due aux résultats du dopage fait un déplacement du niveau de Fermi, en abordant la bande de conduction, et de bloquer certains états de faibles énergie en queue de la bande de conduction provoquant ainsi l'élargissement de la bande interdite d'une grandeur ΔE_g ; cet élargissement exprime le décalage de la queue d'absorption vers le faible longueur d'ondes (forte énergie). Cet élargissement de la bande interdite est également responsable de l'amélioration de transmission dans la région UV. Il est claire de dire un tel effet se compté positif dans le cas des cellules solaires comme il a été mentionné précédemment.

Dans notre travail l'effet inverse, provoque le rétrécissement du gap dans les semi-conducteurs fortement dopés a été observé pour des concentrations supérieures à 8% en Li dans le précurseur. Cet effet observé n'est pas lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction effet Burstein-Moss) ; mais il peut avoir son origine suite à de la fusion des bandes des donneurs et de la conduction du matériau en question et qui s'appelle effet Roth [IV. 15]. Du fait que la dégénérescence des couches n'a pas été observée. Une vision englobant les deux effets Burstein-Moss et Roth sera détaillée dans les paragraphes suivants.

IV. 3. 2. 2. 2 Détermination du gap optique des couches SnO₂ non dopé et dopé Lithium pneumatiquement élaborées.

Pour évaluer le gap optique E_g du SnO₂:Li, nous avons utilisé la relation de Tauc décrite précédemment. Ainsi, nous avons vu que le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons détermine E_g uniquement par le tracer de la pente dans la région d'absorption et son intersection avec l'axe des $h\nu$ comme illustrée sur **figure IV. 8**. Les valeurs d' E_g du SnO₂ non dopé et dopé Li sont environ 3,8 eV pour tous les pourcentages de dopages de Lithium considérées.

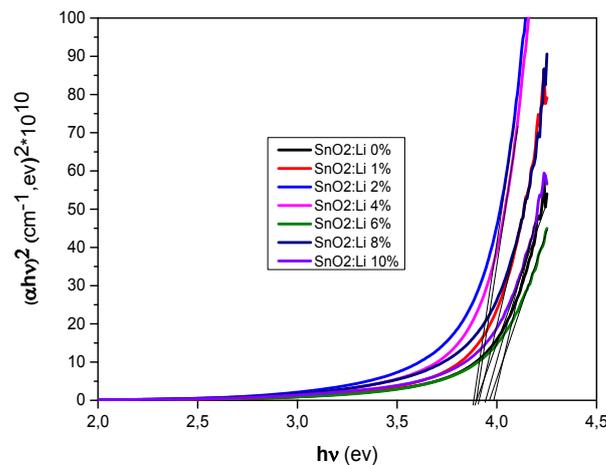


Fig.IV.8 : Effets B-M et Roth sur le gap optique des couches minces de SnO₂ dopé en Lithium 0-10% élaborées pneumatiquement (gouttelles 5 μ m).

La **figure IV. 8** montre que l'ajout du dopant a tendance d'augmenter le gap de l'oxyde d'étain dans l'intervalle de 0% à 8% en masse de dopant ; cette augmentation du gap s'explique par l'effet "Burstein-Moss [IV. 14]. Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les états d'énergie situées juste au-dessus du minimum de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. Après le taux de dopage 8% le gap se réduit suivant l'effet Roth. Les deux effets Burstein-Moss et Roth sont indexés dans la **figure IV. 8**.

On constate aussi que tous les valeurs de l'énergie de gap obtenu pour les couches minces de SnO₂ non dopés et dopés en Lithium pour toutes les concentrations de dopage allant de 0 à 10% en masse de Li/Sn sont comprise entre 3,82-3,93 eV comme le montre le **tableau IV. 3** ci-dessous et la courbe de la **figure IV. 9**. On note que l'énergie de gap de couche SnO₂ non dopé est 3,827 eV et quand il est dopé à 2% en masse Li/Sn, l'énergie de gap diminue à la

valeur de 3,82 eV puis elle commence à croître avec le dopage jusqu'à la valeur de 3,93 eV pour le dopage de 10% en masse Li/Sn.

IV. 3. 2. 2. 3 Propriétés électriques des couches pneumatiquement élaborées

IV. 3. 2. 2. 3 1 : Conductivité électrique des couches SnO₂

La sonde à quatre points a donné une estimation assez précise de R_{sh} en utilisant la relation (I-10 du CH I) réduite à l'équation simplifiée suivante: $R_{sh} = 4,532 (V/I)$

Toujours un facteur de correction de 4,532 a été appliqué pour l'échantillon (1 x 1 cm²) avec des sondes (≈ 1 mm) équidistants et l'épaisseur du film étant nécessairement inférieure à la distance entre les sondes. D'après la **figure IV. 9** on constate que toutes les couches avec les différentes concentrations, en dopant, ont une résistivité du même ordre de grandeur de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, le minimum de résistivité est atteint pour le dopage de 8% en Li avec une valeur de $5.953 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce film possède la valeur de R_{sh} la plus faible avec $976 \Omega/\square$. On constate aussi que la résistance carrée (R_{sh}) de couche de SnO₂ non dopé a la valeur de $472 \Omega/\square$. Avec le dopage elle augmente à un maximum de $2833 \Omega/\square$ pour 6% en Li puis commence à diminuer pour atteindre la valeur de $976 \Omega/\square$ à 8% en dopage les résultats de la résistance obtenus dans ce travail sont beaucoup moins que ceux trouvés par Paul Joseph et al. [IV. 17]. La **figure IV. 9** regroupe avec les variations de la résistance carrée (R_{sh}) le gap optique du SnO₂ dopé et non dopé on observe que R_{sh} du SnO₂ non dopé est relativement plus bas par rapport à celles du dopés et que R_{sh} est inversement proportionnelle à l'énergie du gap du SnO₂ comme le montre la même **figure IV. 9**. Ces comportements peuvent être expliqués comme suit: le Lithium peut jouer en plus de la substitution du Sn au départ, faisant des liaisons pendantes sur Li, d'autres rôles. Ces liaisons pendantes manifestent par le fait d'embêcher le mouvement des électrons libres ayant un effet direct dans l'augmentation de la résistance carrée (R_{sh}).

IL est intéressant de dire que l'existence de l'ion Li^{+1} substitutionnelle (Li_{sub}) dans la matrice de SnO₂, peut jouer le rôle d'accepteur. Ce qui augmente la résistance carrée de couche SnO₂ dopé Lithium. Aussi le rôle de guérissant des défauts (lacunes d'oxygène) pour les concentrations inférieure ou égale à 8% en masse de dopage peut être la cause de l'augmentation de la résistance carrée. Par la suite, à 10% en Li/Sn, sa présence devient pratiquement inerte. Il est intéressant à dire qu'un tel comportement nécessite une étude très approfondue au point de vue photoluminescence déterminant les états des défauts.

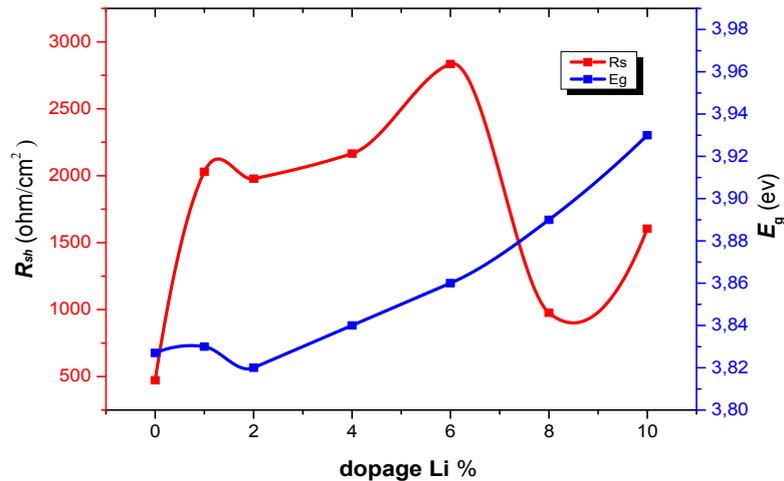


Fig. IV. 9: Evolution de la résistance carrée (R_{sh}) et l'énergie de gap E_g en fonction du dopage de SnO_2 en Lithium.

IV. 3. 2. 2. 3 2 : Concentration des porteurs libre de SnO_2 non dopé et dopé en Li élaboré pneumatiquement

Considérons maintenant la concentration n_v des porteurs libres des couches minces comme le montre le **tableau IV. 3**. Elle diminue de la valeur $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ avec les concentrations au Lithium comme dopant de SnO_2 , jusqu'à $0,07 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ pour les dopages inférieurs à 8% de Li/Sn en masse et augmente de nouveau pour aboutir à $1,1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ puis redécroit de nouveau. On voit que l'évolution de la concentration tend vers une limite pour les grands taux de dopage (10%). Cette limite est estimée à $0,12 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ révélant une limitation de la concentration de porteurs par rapport à l'ajout de Lithium en solution. Ces comportements peuvent être expliqués comme suit: le Lithium peut jouer en plus de la substitution du Sn au départ faisant des liaisons pendantes sur Li. Ces dernières manifestent par le fait d'attraper des électrons libres ayant un effet direct dans la diminution des porteurs. IL est intéressant de dire que l'existence de l'ion Li^{+1} substitutionnelle (Li_{sub}) dans la matrice de SnO_2 , peut jouer le rôle d'accepteur. Aussi le rôle de guérissant des défauts (lacunes d'oxygène) pour les concentrations inférieures ou égale à 8% en masse de dopage peut à l'origine de la diminution de n_v , comme le montre le **tableau IV.3**. Par la suite sa présence devient pratiquement inerte. Il est intéressant à dire qu'un tel comportement nécessite une étude très approfondue. Au dopage de 8% où la concentration des porteurs a augmenté à $1,1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ceci peut s'expliquer une phase critique séparant les deux comportements et de nouveau les lacunes d'oxygène réapparaissent.

IV. 3. 2. 2. 4 Figure de mérite.

Un des buts cherché dans ce chapitre était de déposer des SnO₂ dopé Li compétitifs à ceux obtenus dans le cas du dopage avec du fluore ou antimoine mais cette fois ci les couches sont élaborées pneumatiquement où on revient à rechercher une valeur de figure de mérite [IV. 18] plus grande en fonction du dopage au Li que ce soit en comparaison avec la méthode ultra-sonique ou la nature des dopants. Au vu des résultats présentés dans le **tableau IV. 3** et le tracé de le **figure IV. 10**, l'échantillon SnO₂:Li 8% en masse de Li/Sn donne un **figure de mérite** supérieur à **0.01 x10⁻² Ω⁻¹**. Cette valeur est améliorée par rapport aux couches dopées en Li ultra-soniquement élaborées et il est 20 fois mieux que celui trouvé par Paul Joseph et al. [IV. 17]; Mais elle reste loin d'être comparée avec ceux obtenus dans le cas du non dopée pneumatiquement élaborée ou les cas des dopages avec du fluore ou antimoine et d'être utiliser dans tel objectif tracer dans le cadre de ce travail.

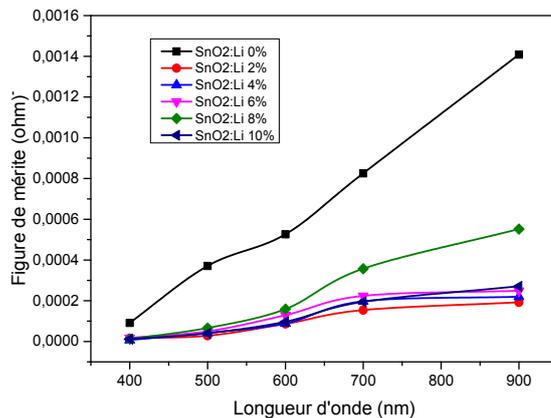


Figure IV-10 figures de mérite pour les différentes concentrations en Lithium dans le domaine du visible des couches élaborées pneumatiquement

Les caractéristiques physiques : morphologiques, optiques, électriques et figures de mérites des couches élaborées par la méthode pneumatique ayant des faibles tailles des gouttelles sont récapitulées dans le **tableau IV. 3**.

Tableau VI. 3: Différents paramètres des couches de SnO₂ non dopé et dopé Lithium élaboré par par la méthode pneumatique: Taille de grain : D (nm), épaisseur des couches (d), Transmittance moyenne T_{moy} , Indice de réfraction : n , Energie de gap E_g (eV), Résistance carré R_{sh} (Ω/\square), concentration des porteurs libres n_v (cm^{-3}) et figure de mérite $\Phi = T^{10}/R_{sh}$

Taux de dopage(%) en masse de Li/Sn	D (nm)	d (nm)	T_{moy}	n	E_g (eV)	R_{sh} (Ω/\square)	n_v (10^{19}cm^{-3})	$\Phi = T^{10}/R_{sh}$ ($10^{-4}\Omega^{-1}$)
0	32.6	257.23	87%	1.99	3.82	472	1.50	14.0
2	34.75	208.66	86 %	1.99	3.81	1977.89	0.10	1.92
4	32.30	211.13	85 %	1.99	3.83	2165	0.09	2.16
6	33.60	208.71	86 %	1.99	3.85	2833.84	0.07	2.48
8	33.30	217.57	84 %	1.99	3.88	976.45	1.10	5.49
10	34.60	247.03	83 %	1.99	3.92	1604.77	0.12	2.72

IV. 4 : Conclusion

Dans ce travail, des couches minces du SnO₂ non dopées et dopées, à différent taux de dopage (1-10%) au Lithium, sont élaborées en pulvérisant des gouttelettes de 35-40 et des gouttelettes de 5 μm separement par deux méthodes différentes (atomiseur ultrasonique et spray pneumatique à nozle mouvant) sur des substrats en verre chauffés à 480°C. Des caractérisations structurales et optoélectriques (figure de merite), des couches sont faites. De la caractérisation par DRX pour le spray ultrasonique nous avons abouti aux resultats que la croissance des couches se fait selon des directions favorisées qui sont (110) et (211) pour le SnO₂ non dopé et dopé respectivement. Pour le spray pneumatque nous avons abouti aux resultats que la croissance des couches se fait selon des directions favorisées qui sont (110) et (211) pour le SnO₂ non dopé et dopé respectivement.

- La taille de grains était de l'ordre de 29-34 nm que se soit pour le spray ultrasonique ou le spray pneumatique. La taille des gouttelettes influe uniquement le sence de croissances des couches mais pas leurs tailles.
- Le Lithium influe la croissance des couches pour les deux méthodes notamment à faible concentration.
- Pour l'élaboration ultra-sonique des couches, la transmittance se trouve entre 80-94% sur toute la gamme du visible dans le cas du non dopé alors que pour les couches dopées au Lithium à 4% et 5% la transmittance est de l'ordre 60 à 85% toute en mentionnant la présence des franges d'interférences pour tous les spectres non dopé et dopé et que la transmittance est faiblement diminué avec l'augmentation de dopage.
- La transmittance est dans la gamme de 70-90% ; alors que l'énergie de bande optique de ces couches était de 3.6 eV pour le non dopé et de 3.97 eV pour celui dopé à 5%. L'estimation de l'épaisseur des couches par la méthode des interférences a donné une valeur de 200 nm.
- Pour l'élaboration pneumatique des couches, la transmittance s'étale entre 80-94% sur tout le domaine du visible alors que pour les couches dopées en Lithium de 1 à 10% la transmittance, dans cette même gamme, dépasse 75% pour tous les taux de dopage, toute en mentionnant la faibe présence des franges d'interférences pour tous les spectres et que le dopage n'affecte pas de façon remarquable la transmittance du matériau dans la gamme du visible.

- Dans le cas des couches pneumatiquement élaborées le figure de mérite est supérieur à $0.01 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$; Cette valeur est améliorée par rapport aux couches dopés en Li ultrasoniquement élaborées ; Mais elle reste loin d'être utiliser dans tel objectif traçer dans le cadre de ce travail.

Références du chapitre IV

- [IV. 1] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B.; Journal of Semiconductors **34** No 8 (2013)
- [IV. 2] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B.; Journal of Semiconductors **34** No 9 (2013)
- [IV. 3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, 2003, Version 2.4, Card No. 88-0287
- [IV. 4] Yang X C 2002 Mater. Sci. Eng. B **95** 299–307
- [IV. 5] Hafdallah A., Ynineb F., Daranféd W., Attaf N. et Aida M. S.; Revue « Nature & Technologie » **6** 25-27(2012)
- [IV. 6] Jubault M. ; Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD; Thèse de Doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France (2009)
- [IV. 7] Manificier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; Thin Solid Films 41127-135 (1977)
- [IV. 8] Tauc J.; The optical properties of solids; (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press (1966).
- [IV. 9] Lagha-Menouer K.; Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD; Thèse de Doctorat; Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2011)
- [IV. 10] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E. et Kose S.; Journal of Non-Crystalline Solids **356** 2192-2197 (2010)
- [IV. 11] Afify H.H., Momtaz R. S., Badawy W. A. et Nasser S. A. ; Journal of Materials Science: Materials in Electronics **2** 40-45 (1991)
- [IV. 12] Belgacem S. et Bennaceur R.; Revue de Physique Appliquée **25**
- [IV. 13] Rahal A., Benhaoua A., Bouzidi Ch., Benhaoua B, Gasmi B. ; Superlattices and Microstructures **76** 105–114 (2014)
- [IV. 14] A. Benhaoua, Rahal A., Benhaoua B., Jlassi M.; Superlattices and Microstructures **70** 61–69 (2014)
- [IV. 15] Weast R C (ed) 1987 Handbook of Chemistry and Physics (Boca Raton, FL: CRC Press) F-105
- [IV. 16] Bagheri Mohagheghi M.M et Shokoooh-Saremi M.; Semicond. Sci. Technol **19** 764–769 (2004)
- [IV. 17] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran Thin Solid Films 517 (2009) 6129–6136

[IV. 18] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, Journal of Applied Physics, Vol. 47, N° 9, September 1976

CHAPITRE V

Chapitre V : Synthèse des résultats

V.1 Introduction

Comme il a été introduit dans la problématique de cette thèse où son objectif était de trouver une alternative aux TCOs de base indium et aussi la fiabilité des électrodes élaborées par la méthode utilisée dans ce travail et leur application dans des cellules solaires. Notre choix a été porté sur les dopants, qui ont fait les objets des trois précédents chapitres II, III et IV, qui sont en l'occurrence le fluore, l'antimoine et le lithium.

Dans ce chapitre on présentera les différents comportements évoqués par ces dopants sur les propriétés physiques du SnO₂ suites aux effets de ces trois dopants en question et en particulier sur les propriétés physicochimiques des couches minces, de SnO₂, élaborées. La synthèse de tous les résultats obtenus de ce travail est faite en utilisant les méthodes de caractérisation décrites dans le premier chapitre. La synthèse des résultats obtenus portera en premier lieu sur les propriétés structurales des couches élaborées et plus précisément sur son effet sur la matrice du SnO₂. Vu que ces éléments dopants ont des différentes structures électroniques et différentes tailles des rayons atomiques. Il a été montré, dans le chapitre I et II, que l'incorporation soit du fluore ou de l'antimoine introduit des améliorations sur les propriétés opto-électriques des couches minces dopées par rapport aux couches non dopées de SnO₂. Les causes de ces améliorations n'ont pas les mêmes origines. Tout en notant que la structure des couches est poly cristalline d'orientation (200) avant dopage et (211) après le dopage en fluore, ou l'antimoine ou le lithium. Et que la taille des grains est de l'ordre de 11 jusqu'à 56nm. Les résultats de transmittance ont montré que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs qui dépassent 80% ; et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.6 à 4.0eV pour toute sorte de dopant utilisé dans ce travail.

V. 2 Propriétés Physiques des couches de SnO₂ dopé (7%F, 0.8%Sb et 8.0% Li)

V. 2. 1 Propriété structurales

L'effet de l'ajout des atomes de ces trois dopants dans la matrice du SnO₂ se diffère d'un atome à l'autre et que la substitution se fait soit avec l'atome de l'oxygène ou de l'étain le **tableau V. 1** suivant résume les différents effets de chaque dopant sur la structure de la

matrice de SnO₂ sous les conditions des bonnes propriétés électriques qui sont: SnO₂ dopé 7% fluore SnO₂ dopé 0.8% Sb et SnO₂ dopé 8% Li.

Tableau V.1 Effet du dopage sur les paramètres structuraux de la matrice SnO₂ dopé F, Sb et Li à 7% F, 0.8%Sb et 0.8% Li respectivement.

Echantillons	Taut de dopage	Lattice constants (A°)				TC (hkl) of plane		
		substitution	$\Delta a = a - a_0$	$\Delta c = c - c_0$	Effet	(110)	(200)	(211)
SnO ₂ non dope	0	//	-0.018	0.054		0.276	1.024	1.240
SnO ₂ dopé F	(7wt.%)	O	-0.013	0.051	Rétrécissement	0.295	2.384	0.266
SnO ₂ dopé sb	(0.8wt.%)	Sn	-0.013	0.075	Elargissement	0.233	3.262	0.145
SnO ₂ dopé Li	(8wt.%)	Sn	-0.002	0.043	Rétrécissement	0.245	2.550	0.313

D’après le tableau ci-dessus on constate que selon la direction c de la maille de SnO₂ il ya un rétrécissement de ce dernier dans le cas de dopage en fluore et lithium. Alors qu’un élargissement suivant c a été provoqué dans le cas de dopage en Sb. Si on prend le cas de substitution de l’atome de Sn le phénomène s’explique facilement par l’effet que le Li a un rayon ionique inferieure à celui du Sn ou Sb. En ce qui concerne l’élargissement dans le cas de dopage en Sb il est clair que le rayon ionique de ce dernier est plus grand que celui du Sn. Ceci explique bien les constatations faites dans les chapitres III et IV. Dans le cas de la substitution de l’oxygène par du fluore le rétrécissement est fait suivant les trois directions (a=b et c) ce qui pourrait du au fait que le rayon ionique du fluore est plus petit que celui d’oxygène.

V.2.2 Propriétés optiques

On a vu que l’effet de l’ajout des atomes de ces trois dopants dans la matrice du SnO₂ se diffère d’un atome à l’autre et que la substitution se fait soit avec l’atome de l’oxygène ou de l’étain. Il est de même que pour les propriétés optiques ; les différents effets de chaque dopant sur les propriétés optiques de SnO₂ sous les conditions des bonnes propriétés électriques sont prises en considération.

V.2.2.1 Transmittance

La **figure V.1** regroupe les différents spectres de transmission des échantillons déposés de SnO₂ non dopé est dopé en fluor (F à 7%), Antimoine (Sb à 0.8%) et Lithium (Li à 8%). Tous les spectres montrent une grande transparence dans le domaine du visible (400-800nm) avec une T_{moy} autour de 88%, 85% et 78% pour le film SnO₂:F, SnO₂:Sb et SnO₂:Li respectivement. Cependant, en comparant la transmittance des échantillons, la couche SnO₂ : F 7% montre la plus grande valeur de transmittance dans ce domaine. Un shift vers le bleu est évoqué dans le cas du dopage en fluore. Ce shift ou élargissement de la transmittance est également responsable de l'amélioration de transmission dans la région UV. Il est claire de dire un tel effet se compté positif dans le cas des cellules solaires utilisant le SnO₂ :F comme collecteur car il augment l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

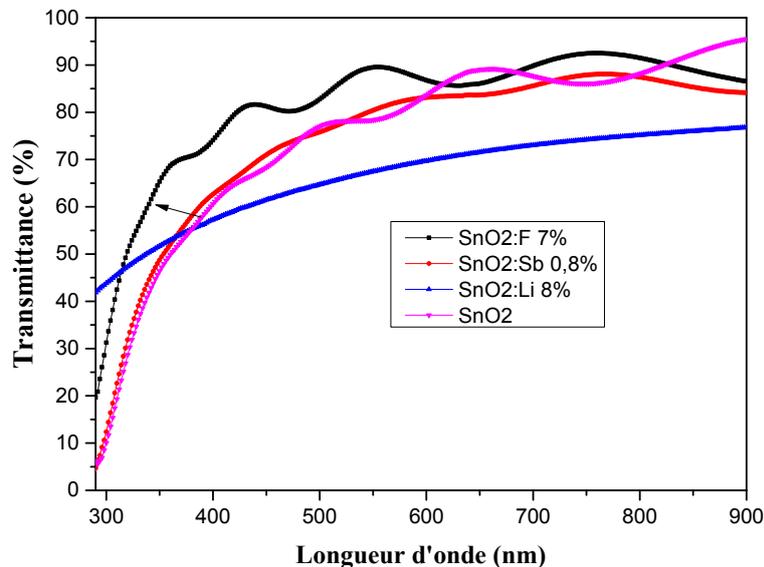


Figure V.1 Les différents spectres de transmittance de SnO₂ dopé F7%, Sb 0.8% et Li 8%

Le dopage en Sb n'a pas d'influence notable sur les propriétés optiques des couches minces de SnO₂:Sb 0.8% cette couche ne présente pas de différences avec le SnO₂ non dopé, nous n'observons pas de changement notable en ce qui concerne le shift vers le bleu améliorant le rendement quantique à l'instar de celui dopé en fluore une nette amélioration sur tout le domaine du spectre est remarquée. Pour le dopage en Li une nette diminution de la transmittance par rapport à celui non dopé est évoquée. De ces spectres on peut dire que le meilleur choix de la couche est celui de l'échantillon SnO₂ : F 7%. En plus de ça elle possède

une résistance surfacique de $22 \Omega/\square$ compétitive à celles trouvées dans la littérature comme on va le voir dans le paragraphe (V.2.2.3.1).

V. 2. 2.2 Energie de Gap

La méthode pour déduire la valeur du gap a été détaillée dans le chapitre I. Les figures II-8, III-7 et IV-8 représentent l'extrapolation linéaire $(\alpha h\nu)^2 = 0$ dans le d'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap des couches, de SnO₂ dopé F7%, Sb 0.8% et Li 8% avec celle du non dopé, sont reportées dans le **tableau V. 2**. Pour le spectre du SnO₂ non dopé la valeur du gap est de 3.65 eV. Cette valeur augmente pour atteindre la valeur de 3.90 eV après le dopage en fluore à 7% (SnO₂:F). Cet effet est connu sous le nom d'effet **Moss-Burstein** du fait que le nombre des porteurs libre a été augmenté à la suite du dopage en fluore. De la même on remarque que l'énergie de gap augmente pour le cas de dopage en Sb et en Li pour atteindre les valeurs suivantes 3.93 et 3.89 eV respectivement mais pas pour la même raison pour le SnO₂ dopé Li. Le **tableau V. 2** récapitule les grandeurs optiques des ces couches.

Tableau V.2. Les grandeurs optiques des couches de SnO₂ non dopé et dopé F7%, Sb 0.8% et Li 8% respectivement

Echantillons	Taut de dopage (m %)	Eg (eV)	T _{moy} %
SnO ₂ non dopé	0	3.65	90
SnO ₂ dopé F	7.0	3.90	88
SnO ₂ dopé sb	0.8	3.93	85
SnO ₂ dopé Li	8.0	3.89	78

Il est intéressant de noter que pour tous les dopants et tous les taux de dopage adéquat dans ce travail, il a été trouvé que la transparence des couches est bonne et dépasse dans son totalité 75% dans le domaine du visible ce qui prouve son faisabilité comme fenêtre au spectre solaire. Alors que les énergies de gap des couches élaborées aux taux désirés se déplacent vers les fortes énergies. Ceci entraîne un gain optique au dispositif solaire utilisant ces couches comme électrodes transparentes conducteurs.

V.2.2.3 Propriétés électriques et figure de mérite

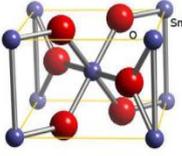
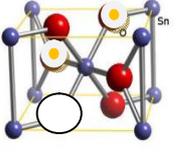
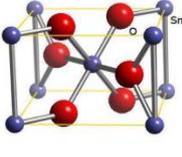
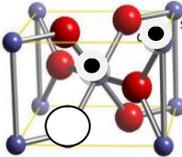
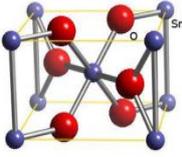
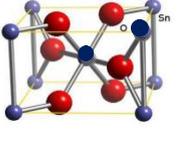
V.2.2.3.1 Propriétés électriques

Quant aux résultats électriques, une faible résistivité a été obtenue pour le dopage de 7% en

fluore et 0.8% en Sb. Alors que le dopage en lithium optimisé à 8% en Li a donné des résultats électriques moins efficaces pour l'objectif ciblé de cette thèse.

Les propriétés électriques de ces couches sont très modifiées dans l'ensemble sous des conditions de dopage optimisé comme il a été montré dans les trois chapitres précédents. On passe d'un semi-conducteur à un conducteur électrique ; ceci se fait par injections des électrons dans la bande de conduction du matériau suite au dopage. Ces électrons sont injectés dans la bande de conduction ceci est dû aux faibles énergies d'ionisations des donneurs créés suite aux dopages ou à l'effet des dopages. Il est très commode de dire que ces électrons existant dans la bande de conduction peuvent obtenir leur origine directement à partir des donneurs comme c'était le cas du dopage en fluore du SnO₂ et à partir des lacunes d'oxygène jouant le rôle de donneur. Il se peut aussi que l'origine des ces électrons dans la bandes de conduction se fait par la création des lacunes d'oxygène suite aux effets du dopant comme c'était le cas de l'antimoine où la distorsion de la structure entraîne des lacunes d'oxygènes donneurs d'électrons. Or pour le dopage au lithium l'effet de diminution de conduction se fait par les déficits en liaisons autour de l'atome du lithium substituant l'étain dans la matrice de SnO₂. Aussi à ne pas exclure l'effet guérissant des défauts (lacune d'oxygène) comme le résume le **tableau V. 3** suivant :

Le tableau V.3 les principaux effets électriques associés au dopage de SnO₂ dopé F7%, Sb 0.8% et Li 8%

Maille SnO ₂ non dopé	Maille SnO ₂ dopé	Effet électrique associe au dopage
	 Oxygène vacant	La substitution d'oxygène par fluor <ul style="list-style-type: none"> Le fluore joue le rôle de l'oxygène et fourni un électron dans la bande de conduction selon : $x O + F \rightarrow (x-1) O + F^- + e^-$
	 Oxygène vacant	La substitution de l'étain par l'antimoine <ul style="list-style-type: none"> Distorsion suivie par création de vacant d'oxygène donneur d'électron sans exclure l'injection des électrons provenant de la substitution de l'étain par $Sn^{+4} + Sb \rightarrow Sn + Sb^{+5} + e^-$
		L'existence de l'ion (Li ⁺¹ _{sub}) dans la matrice de SnO ₂ , peut jouer les rôles : <ul style="list-style-type: none"> d'accepteur de guérissant des défauts (lacunes d'oxygène) pour les concentrations inférieures ou égale à 8% en masse de dopage peut être à l'origine de la diminution de n_v <p>Au dopage de 8% où la concentration des porteurs a augmenté à $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ceci peut s'expliquer par un point critique séparant les deux comportements et de nouveau les lacunes d'oxygène réapparaissent.</p>

L'ensemble de ces effets a donné aux couches de SnO₂ non dopé et dopé F7%, Sb 0.8% et Li 8% respectivement des résistances surfaciques respectivement de **22 Ω/□** pour SnO₂ dopé F7%, compétitive à celles trouvées dans la littérature [V. 1, 2, 3, 4, 5] et même celui de l'ITO [V. 6, 7, 8, 9], de **31 Ω/□** pour SnO₂ dopé Sb 0.8% compétitive aussi à celles trouvées dans la littérature [V. 1, 2, 3, 4, 5] et de **1604 Ω/□** pour SnO₂ dopé Li 8% comme le montre le **tableau V. 4** ci dessous.

V.2.2.3.2 Figure de mérite.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke a défini un rapport entre le coefficient de transmission T et la résistance surfacique R_{sh} , appelé le figure de mérite et notée Φ_{TC} s'exprimant en Ω^{-1} est donné d'après la relation (I-16) décrite dans le CH I par la formule : $\Phi_{TC} = T^{10}/R_{sh}$. Cette grandeur (figure de mérite) permet une comparaison des différents TCOs entre eux. Le **tableau V. 4** résume l'essentiel des données importantes, la résistance carré (Ω/\square traduisant les propriétés électriques), la transmittance moyenne (caractérisant les propriétés optiques) ainsi que l'évaluation de figure de mérite Φ_{TC} pour différentes longueurs d'onde.

La **figure V. 2** illustre la variation des différentes valeurs du figure de mérite pour les échantillons dopés Fluor, Antimoine, Lithium et celui non dopé dans le domaine de visible (400-800nm).

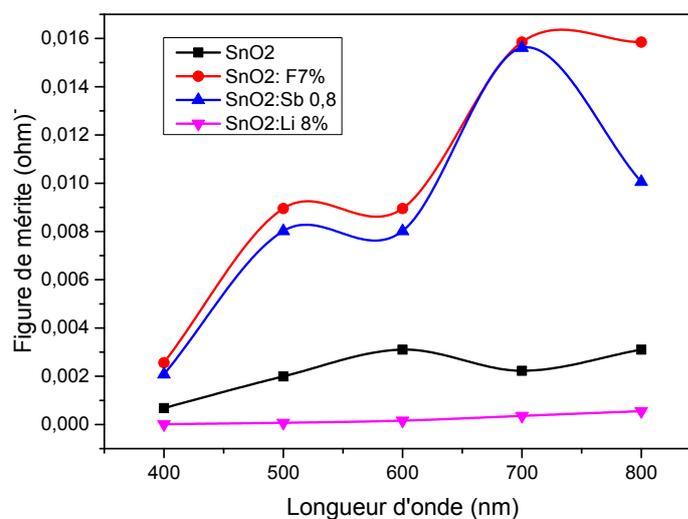


Figure V.2 Evolution de la figure de mérite de SnO₂ non dopé et dopé Fluor 7%, Antimoine 0.8% et Lithium 8% dans le domaine visible (400-800 nm).

Nous remarquons que le figure de mérite augmente en fonction de longueur d'onde dans les cas des deux couches dopées fluore 7% (F) et antimoine 0.8% (Sb). Le figure de mérite des deux couches dopées est plus important par rapport à celui du non dopé, alors que la couche dopé Lithium 8% a une légère augmentation et reste très loin d'être comparé avec ceux des couches dopées en fluore ou antimoine. On note également que la couche dopée fluore 7% présente un figure de mérite le plus important puis la couche dopée Sb qui sont comparable à celui de l'ITO [V. 6, 7, 8, 9] et enfin en Li. Le **tableau V.4** suivant récapitule les principales propriétés électriques et opto-électriques des couches élaborées ainsi que et leurs figures de mérite Φ_{TC} .

Tableau V.4 Les principaux résultats obtenus des ces couches

Echantillons	Resistivité: ρ (Ωcm)	R_{sh} à l'ambient (Ω/\square)	Figure of merit Φ_{TC} (Ω^{-1})				
			500nm	600nm	700nm	800nm	900nm
SnO ₂	806	138	4.48×10^{-6}	8.47×10^{-5}	4.07×10^{-4}	1.01×10^{-3}	1.32×10^{-3}
SnO ₂ dopé F	550	22	3.06×10^{-3}	6.83×10^{-3}	6.32×10^{-3}	9.04×10^{-3}	5.18×10^{-3}
SnO ₂ dopé sb	700	31	3.56×10^{-3}	5.23×10^{-3}	6.73×10^{-3}	5.91×10^{-3}	7.19×10^{-3}
SnO ₂ dopé Li	1000	1604	1.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}	2.21×10^{-3}	2.63×10^{-3}	1.35×10^{-3}

Après étude du dopage au fluor, Antimoine et Lithium de nos couches de ces échantillons, les propriétés obtenues de couches SnO₂ dopé fluor à 7% et dopé Sb à 0.8% sont suffisantes pour être utiliser en tant qu'électrodes transparentes et conductrices pour des cellules solaires.

V.3 Conclusion

Le choix du SnO₂ comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques: les résultats dégagés de ce chapitre de synthèse sont :

En ce qui concerne l'optique :

- Tous les spectres montrent une grande transparence dans le domaine du visible (400-800nm) avec une T_{moy} autour de 88%, 85% et 78% pour le film SnO₂:F, SnO₂:Sb et SnO₂:Li respectivement.
- La transmittance des échantillons, la couche SnO₂ : F 7% montre la plus grande valeur de transmittance dans du visible.
- Un shift vers le bleu est évoqué dans le cas du dopage en fluore. Ce shift ou élargissement de la transmittance est également responsable de l'amélioration de

transmission dans la région UV. il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

En ce qui concerne l'électrique :

- On passe d'un semi-conducteur à un conducteur électrique ; ceci se fait par injections des électrons dans la bande de conduction du matériau suite au dopage.
- Ces électrons de conduction peuvent obtenir leur origine directement à partir des donneurs comme c'était le cas du dopage en fluore du SnO₂ et à partir des lacunes d'oxygène jouant le rôle de donneur.
- Il se peut aussi que l'origine des ces électrons dans la bande de conduction se fait par la création des lacunes d'oxygène suite aux effets du dopant comme c'était le cas de l'antimoine où la distorsion de la structure entraîne des lacunes d'oxygènes donneurs d'électrons.
- Pour le dopage au lithium l'effet de diminution de conduction se fait par les déficits en liaisons autour de l'atome du lithium substituant l'étain dans la matrice de SnO₂. Sans exclure aussi l'effet guérissant des défauts (lacune d'oxygène).

En ce qui concerne la conjonction des propriétés optiques et électriques

- Le choix de l'oxyde d'étain SnO₂ dopé 7% en fluore ou 0.8% antimoine comme alternatives pour l'ITO, du fait de rareté de l'indium qui constitue un frein pour son utilisation est basé la valeur des figures de mérite Φ_{TC} qui sont comparable à celui de l'ITO.
- Que se soient SnO₂ dopé en fluore FTO ou antimoine ATO sont moins coûteux que l'ITO du fait de rareté de l'indium qui constitue un frein pour son utilisation.
- Le FTO constitue ainsi un très bon candidat en premier lieu pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires.

Références du chapitre V

- [V. 1] D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran Thin Solid Films 517 (2009) 6129–6136
- [V. 2] B. Thangaraju, Thin Solid Films 402 (2002) 71.
- [V. 3] Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi and Mehrdad Shokooh-Saremi, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 764–769
- [V. 4] D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, Thin Solid Films, 1996, 288(1-2), p. 1-7.
- [V. 5] P.S. Patil, R.K. Kowar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, Ceramics International, 2003, 29, p. 725–734.
- [V. 6] N. M. Khusayfan and M.M. El-Nahass, J. Advances in Condensed Matter Physics, V2013, (2013) ID 408182, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/408182>
- [V. 7] Ahmad Hadi Ali, Ahmad Shuhaimi, Zainuriah Hassan Structural, J Applied Surface Science 288 (2014) 599–603
- [V. 8] Myun-sung Hwanga, Bong-yong Jeonga, Jooho Moonb, Sang-Ki Chunc, Jihoon Kima, J. Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1128–1131
- [V. 9] S. Venkatachalam, H. Nanjo*, K. Kawasaki, Y. Wakui, H. Hayashi, T. Ebina; J. Applied Surface Science 257 (2011) 8923–8928

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de trouver une alternative au verre conducteur à base d'Indium ITO, du fait que ce dernier est rare comme matériau, malgré qu'il a permis, sous forme de couches minces, l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques. Ces dispositifs à base ITO révèlent un cout de revient élevé. Comme il a été défini, le SnO₂ est un matériau promoteur facile à élaborer au sein de notre laboratoire par la méthode Spray ultrasonique à partir d'un précurseur chimique contenant un sel de l'étain. La maîtrise des conditions opératoires de ce matériau pour arriver optimiser ses propriétés optoélectroniques qui lui confiée d'être en premier lieu un alternative à l'oxyde d'Indium, et en deuxième lieu de préparer des électrodes collectrices pour les employer dans les cellules solaires; ceci a nécessité une étude fondamentale pour déterminer ces grandeurs optoélectroniques (Transparence, réflectance, gap optique, conductivité électrique ...etc) en fonction des éléments dopant tel que le fluore, l'antimoine et le lithium. L'étude et la détermination des ces grandeurs optoélectroniques avant et après dopage par ces éléments a fait l'objet de cette thèse :

Le premier objectif de ce travail a été de trouver un alternative à l'ITO et de faire des dépôts des couches minces de SnO₂ non dopé et dopées, par différent dopant tel que le Fluore, le Lithium et l'Antimoine, en utilisant la méthode de Spray ultrasonique, sur des substrats en verre et de les caractériser structuralement et opto-électriquement.

Le deuxième objectif, en raison de l'intérêt croissant que révèle le SnO₂, était d'élaborer des couches minces de SnO₂ non dopé et dopées en fluore, antimoine et lithium dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales, optiques et électriques pour des applications dans des cellules solaires comme des électrodes conductrices.

Dans ce contexte un rappelle aux méthodes de caractérisation employées dans ce travail a été faite ; ces méthodes sont respectivement DRX, MFA, UV-Visible, FT-IR, PL et la méthode de 4 points/ou effet Hall.

Les résultats obtenus de cette thèse sont comme suit :

- **Le dopage en fluore a conduit à :**

Une substitution de l'atome d'oxygène (O) qui entre en jeu.

Il y a un rétrécissement de paramètres de maille avec le de dopage en fluor. Cela est dû au rayon ionique de fluor F⁻¹ qui est inferieur à celui d'O⁻². La taille de grains des cristallites a été de l'ordre de 11-36 nm.

Conclusion générale

La caractérisation optique a montré que les couches dopées en fluore ont une forte transmittance moyenne supérieur à 88%. L'énergie de gap est de l'ordre de 3.97 eV avec un shift qui traduit l'effet B-M.

Le dopage en fluore engendre une diminution de la résistivité ρ qui était de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, contre $11 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé.

- **Le dopage en Antimoine a conduit à :**

L'effet du dopage en Antimoine du SnO₂ où une substitution de l'atome d'étain (Sn) qui entre en jeu.

Nous avons constaté un élargissement de paramètres de maille avec le dopage en Sb. Ceci est dû au rayon ionique de ce dernier est plus grand que celui de Sn. la taille de grains était entre 23 et 33 nm.

La transmittance moyenne a été trouvé autour de 85%. Le gap optique E_g a augmenté de 3,65 eV pour les couches de SnO₂ non dopé à 3,92 eV pour le dopage de 0,8% Sb.

L'étude électrique des couches SnO₂:Sb engendre une diminution de la résistivité ρ qui était de l'ordre de $2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le dopage de 0,8% en Sb avec une valeur de R_{sh} la plus faible $R_{sh} = 31 \Omega/\square$.

- **Le dopage en Lithium conduit à :**

L'effet du dopage en Lithium du SnO₂ où une substitution de l'atome d'étain (Sn) qui entre en jeu.

Nous avons constaté un rétrécissement de paramètre de maille avec le dopage en Lithium. Cela est dû au rayon ionique de lithium qui est inférieur à celui du rayon ionique Sn⁺⁴. La taille de grains des cristallites a été de l'ordre de 35 nm.

La transmittance moyenne a été trouvé autour de 78%. Le gap optique E_g a augmenté de 3,65 eV pour les couches de SnO₂ non dopé à 3,97 eV pour le dopage en Li.

L'étude électrique des couches SnO₂:Li engendre une augmentation de la résistivité ρ qui était de l'ordre de $5,953 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le dopage en Li de 8% avec une valeur de $R_{sh} = 976 \Omega/\square$.

Conclusion générale

La synthèse des propriétés des couches dopées a donné :

La structure des couches est poly cristalline d'orientation (200) avant dopage et (211) après le dopage en fluore, antimoine et lithium. La taille des grains est de l'ordre de 11 jusqu'à 56nm ;

Les résultats de transmittance ont montré que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs qui dépassent 80% ; et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.6 à 4.0eV ;

Quant aux résultats électriques, une faible résistivité a été obtenue pour le dopage de 6-7% en fluore et qu'un figure de mérite, faisant l'assemblage de deux gradeurs électrique et optique, a été obtenu de l'ordre $1.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$. Aussi pour le dopage avec l'antimoine à 0.8% a donné pratiquement les mêmes résultats ; Ces valeurs sont signe de l'optimisation des conditions opératoires des couches. Une application du SnO₂ dopé soit fluore ou antimoine dans les cellules solaires sont possibles.

Alors que le dopage en lithium a donné des résultats électriques moins efficaces pour l'objectif ciblé de cette thèse.

Les perspectives prochains seront d'étudier en profondeur le FT-IR et la Photoluminescence pour comprendre plus en détail ses mécanismes notamment le dopage en lithium.

Abstract

The aim of this thesis was to elaborate doped SnO₂ thin films which are one of the transparent conductors oxides (TCOs) and easy to be prepared. Using as novel method «Spray ultrasonic», where precursor containing tin salt will be deposited, during 3mn, on 480°C heated glass substrates, it was decided to carry out the optimum conditions of doping this material by three different dopant such as Fluorine, Antimony and Lithium (F, Sb and Li) separately. In order to study and achieve optimized conditions to this material for specific goals (solar cells use). As first goal, fluorine, antimony and Lithium doped tin oxide SnO₂ to be as an alternative for TCOs containing Indium such as In₂O₃ (In is rare and expensive material) and secondly to elaborate transparent conductors electrodes for solar cells applications. Necessity for this was to determine its fundamental physics magnitudes such as (Transparence, reflectance, optical gap, electrical conductivity ...etc) before and after doping with the tree dopant elements (F, Sb and Li). Chapter II, III and IV aim on studying, the physical properties of the SnO₂ thin films, before and after doping by using DRX, MFA, UV-Visible and near IR, Photo luminescence, 4 points method and Hall Effect.

As results it was obtained that:

- SnO₂ thin films are poly crystalline with (200) orientation before and with (211) after doping with F , Sb or Li and having crystallite size ranged in 11-36nm average;
- Transmittance results show that elaborated SnO₂ thin films have more over 80% for doped and undoped ones whereas optical band gap is ranged 3.6-4.0eV. with index refraction (n= 1.99);
- Effect of F doping on SnO₂ thin films is to substitute the oxygen atom (O) by fluorine one whereas but Sb doping effect is to substitute the tin atom (Sn). For both dopants, F or Sb, clear amelioration in conductivity was well remarked. Whereas Lithium with its considered lower dimension of radius than fluorine or antimony behaviors in substitution of Sn atom in the matrix of SnO₂.
- For electrical results only a feeble resistivity (high conductivity) was shown for the 6-7% F and 0.8% Sb doped SnO₂ thin films. Resistivity values were around $1.46 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ and $2.17 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ respectively;
- A factors of merit, revealing the energetic aspect of this work and gathering optical and electrical properties were around $1.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ and $0.2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ for the 6-7% F and 0.8% Sb doped SnO₂ thin films respectively leading to proclaim that those conditions of F or Sb doping are adequate and optimized for SnO₂ thin films to be used as electrodes for solar cells applications. Whereas doping with lithium shows feebler results, for the resistivity and factor of merit respectively ($68.32 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, $0.01 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$), than those carried out with fluorine or antimony doped SnO₂ and get out from the purpose of this study.

Keywords: SnO₂ thin films; SnCl₂ precursor; Spray ultrasonic; X-ray diffraction; Four-point probe technique.

Résumé

L'objectif de cette thèse était d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ dopé qui sont des oxydes transparents conducteur (TCOs) promoteur et facile à élaborer à partir d'une méthode nouvelle dite Spray ultrasonique et avec un précurseur chimique contenant un sel de l'étain en déposant, pendant 3 mn, ce précurseur sur des substrats en verre chauffé à 480°C. Il a été décidé de fixer des conditions opératoires de ces couches minces et leurs dopage par le fluore, l'antimoine ou le lithium. Pour arriver à optimiser ses propriétés optoélectroniques du SnO₂ qui lui confiée d'être en premier lieu un alternative aux (TCOs) qui contiennent de l'Indium (par exemple In₂O₃), élément connu par leur rareté, et en deuxième lieu de préparer des électrodes collectrices pour les employer dans les cellules solaires. Ces deux effets (alternative aux (TCOs) et électrodes collectrices) sont nos objectifs de ce travail. Ceci a nécessité une étude fondamentale pour la détermination des ces grandeurs optoélectroniques (Transparence, réflectance, gap optique, conductivité électrique ...etc) du SnO₂ non dopé et dopé en fonction des éléments dopant (F, Sb et Li). L'étude et la détermination des ces grandeurs optoélectroniques avant et après dopage par ces éléments a fait l'objet des chapitre II, III, IV de cette thèse. L'étude des propriétés de ces couches minces avant et après dopage a été faite, par les méthodes : DRX, MFA, UV-Visible et proche IR, Photo luminescence, méthode de 4 points et effet Hall pour les propriétés électriques.

La synthèse des résultats a donné :

- La structure des couches est poly cristalline d'orientation (200) avant dopage et (211) après le dopage en fluore, antimoine ou lithium. La taille des grains s'étale dans la gamme de 11 jusqu'à 36nm ;
- L'effet du dopage en fluore de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique provoque une substitution de l'atome d'oxygène (O) par celui du fluore ; alors que l'effet du dopage en antimoine du SnO₂ ce l'atome d'étain (Sn) qui entre en jeu où une substitution se fait avec l' atome du Sb.
- Les résultats de transmittance ont montré que les couches élaborées non dopées et dopées ont des valeurs qui dépassent 80% ; et que leurs énergies de gap s'étalent dans la gamme de 3.6 à 4.0eV. L'indice de réfraction des ces ouches est de l'ordre (n=1.99) ;
- Quant aux résultats électriques, des faibles résistivités ont été obtenues dont leurs valeurs pour sont respectivement ($1.46 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et $2.17 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) pour le dopage de 6-7% en fluore et le dopage à 0.8% en antimoine ;
- Un facteur de mérite, révélant l'aspect énergétique de ce travail, faisant l'assemblage de deux gradeurs électrique et optique, a été obtenu de l'ordre $1.3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ et de $0.2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ pour le SnO₂ dopé en F à 6-7% et en Sb à 0.8%. Ces valeurs sont signe de l'optimisation des conditions opératoires des couches SnO₂ dopé. Une application du SnO₂ dopé soit fluore ou antimoine dans les cellules solaires est possible.

Alors que le dopage en lithium a donné des résultats électriques et un facteur de mérite mois efficaces pour ces grandeurs ($68.32 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, $0.01 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$) en comparaison avec celles obtenues dans le cas du dopage en fluore ou l'antimoine et qui sera exclus de l'objectif ciblé de cette thèse.

Mots clé: SnO₂ thin films; Spray ultrasonic, X-ray diffraction, Four-point probe technique; SnCl₂ precursor.

ملخص

إن الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير شرائح من أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم. هذا الأخير يعتبر من بين أنصاف النواقل الشفافة والموصلة الواعدة والسهلة المنال باستعمال طريقة الرش بالأمواف فوق صوتية لمحلول كيميائي ناتج عن إذابة ملح كلورالقصدير (SnCl_2) في الميثانول والماء المقطر مع إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز. مدة الرش - هي 3 دقائق- على صفائح زجاجية ساخنة تبلغ درجة حرارتها 480 د م. من أجل هذا قررنا تثبيت الشروط الاختبارية والعملية للحصول على شرائح (أكسيد القصدير) وتطعيمها بالفليور أو الانتيموان أو اللثيوم في هذا العمل من أجل الوصول للشروط المعيارية و التي كانت من أولويات اهتمامنا من جهة وذلك بتحسين الخصائص الكهروضوئية لهذه المادة (أكسيد القصدير) حتى تجاري خصائص أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير وتكون بديلا عنه. لأن أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير يحتوي على عنصر الانديوم في تركيبته (عنصر نادر ومرتفع الثمن). ولهذا قررنا تحضير شرائح (أكسيد القصدير) لجعلها مساري موصلة و شفافة لاستعمالها في الخلايا الشمسية. إن هذا تطلب دراسة معمقة من أجل تعيين القيم الكهروضوئية (النفاذ والانعكاس والعصابة المانعة والناقلية الكهربائية... الخ). لأكسيد القصدير غير المطعم والمطعم بدلالة العناصر الثلاث المطعمة المذكورة سابقا. دراسة وتعيين هذه القيم الكهروضوئية قبل وبعد تطعيم كانت فحوى الفصل الثاني والثالث والرابع من هذه الأطروحة وكانت دراسة خصائص هذه الشرائح الرقيقة بالطرق التالية: الأشعة السينية و مجهر القوة الذرية والمطياف البنفسجي والمرني و الأشعة الحمراء القريبة وجهاز الانبعاث الضوئي وكذلك المسابر الأربعة ومفعول هول.

إن مفعول التطعيم بالفليور لشرائح أكسيد القصدير المصنعة بالرش فوق صوتي اسفر عن استبدال ذرة الاكسجين بذرة الفليور اما مفعول التطعيم بالانتيموان لشرائح أكسيد القصدير ادى إلى عملية استبدال لذرة القصدير بذرة الانتيموان اما مفعول التطعيم بالليثيوم اسفر عن استبدال لذرة القصدير بذرة الليثيوم. وكذلك مفعول حجم الرذاذ فكانا فحوى الفصل الرابع

اما ما أسفرت عنه نتائج هذه الدراسة فهو كمايلي:

- إن بنية الشرائح كانت متعددة البلورات ذات المتجه الأفضل (211) قبل التطعيم والمتجه (200) بعد التطعيم بالفليور اما التطعيم بالانتيموان والليثيوم بقي المتجه الأفضل (211) مثل بلورات أكسيد القصدير غير المطعم . أما حجم البلورات فتراوح بين 11 و 36 نانومتر؛
- أظهرت نتائج النفاذ أن شرائح أكسيد القصدير المحضرة سواء كانت غير المطعمة أو المطعمة نفاذاها في المجال المرني يفوق 80% أما طاقة العصابة الممنوعة فامتدت من 3.6 الى 4 الكترون فولط مع قرينة انكسار قدرت بـ 1.99؛
- أما بنسبة للنتائج الكهربائية فلقد وجد أنه من أجل التطعيم بذرة الفليور من 6 الى 7ك% و 0.8ك% بالانتيموان لشرائح أكسيد القصدير فإن هذه الأخيرة تمتاز (بناقليه عالية جدا) أي مقاوميه ضعيفة جدا قدرت على النحو التالي:
($1.46 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et $2.17 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)
- من أجل معامل استحقاق ذو الصبغة الطاقوية لهذه الدراسة والذي يجمع بين المقادير الكهربائية والضوئية فكانت قيمته من رتبة:
 $10^{-2} \Omega^{-1}$ من أجل 6-7% تطعيم بالفليور و تطعيم 0.8% بالانتيموان. هذه القيم تعتبر مؤشرا لأفضلية النتائج وأن استعمال و تطبيق هذه الشرائح في الخلايا الشمسية مجدي.
- أما التطعيم بالليثيوم فأعطى نتائج للمقاومية و معامل استحقاق ($0.01 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$, $68.32 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) اقل نجاعة للهدف المرتقب من هذه الأطروحة.
الكلمات المفتاحية.

الأمواف فوق صوتية Spray ultrasonic; ملح كلورالقصدير SnCl_2 ; أكسيد القصدير SnO_2 ;

المسابر الأربعة quatre point; الأشعة السينية X-ray diffraction.