

Caractérisation Spectroscopique des Couches Minces du SnO₂ non Dopées et Dopées Fluore Elaborées Par Spray Ultrasonique

Soumaia ABBAS^{1,*}, Atman BEN HAOUA^{1,2}, Boubaker BEN HAOUA² et Achour RAHAL²

¹Univ Ouargla, Fac. des Mathématiques et des Sciences de la Matière,
Dépt. de Physique, Ouargla 30 000 (Algérie)

²Laboratoire VTRS, Université d'El Oued, El-Oued B.P 789, 39000, Algérie.

* Email : abbes_soumia@yahoo.fr

ملخص: في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من ثنائي أكسيد القصدير SnO₂ غير مطعمة ومطعمة بعنصر الفلور (F) بنسب تطعيم مختلفة، حضرت الشرائح بطريقة الرش فوق الصوتي لمحلول ملح القصدير SnCl₄ على مساند من الزجاج العادي للمجاهر المسخن إلى درجة حرارة 480 °C . باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للنفاذية الضوئية قمنا بدراسة الخصائص الضوئية للشرائح المحضرة (النفاذية ، تحديد الطاقة الممنوعة و قرينة الانكسار) قبل وبعد التطعيم ، كما حسبنا سمك الشرائح من أجل تقدير سرعة إنماء البلورات وذلك باستعمال طريقة الأهداب (طريقة Swanepeel و Manificier). النتائج المتحصل عليها بينت أن للشرائح نفاذية كبيرة تتراوح بين 74% إلى 85% في المجال المرئي كما أن عرض حزمة الطاقة الممنوعة للشرائح يتراوح ما بين 3.87 إلى 4 إلكترون فولط (eV). أما بالنسبة لسرعة إنماء البلورات فوجدنا أنها تتناقص بزيادة نسبة التطعيم: من دون تطعيم 300nm/min إلى 220nm/min عند تطعيم 6%.

كلمات دالة: الرش فوق الصوتي، SnO₂، الخصائص الضوئية ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

RÉSUMÉ : Dans le présent travail, nous avons préparé des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) non dopées et dopées Fluor (F) pour différents taux de dopage, à partir des solutions de sel d'étain (SnCl₄), par le technique spray ultrasonique sur des substrats en verre de microscope ordinaire chauffés à une température fixe de 480 °C. Nous avons analysé les caractéristiques optiques des ces couches minces de SnO₂ (transmittance, gap optique et l'indice de réfraction) avant et après dopage. Nous avons aussi calculé les épaisseurs des couches pour évaluer la vitesse de croissance des ces couches en utilisant la méthode des franges (la méthode de Manificier et Swanepeel). Nous avons utilisé la spectroscopie de transmission optique UV-Visible. Les spectres UV-Visible de transmission optique des couches montrent que les films de SnO₂ sont de bonnes qualités avec une transmittance de 74 à 85% dans le visible et ont un gap optique évalué entre 3.87 à 4 eV. Nous avons remarqués que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de taux de dopage allant de 300nm/min pour le dopé 3% à 220nm/min pour les couches dopées 6%.

MOTS-CLÉS : Spray Ultrasonique, SnO₂, Propriétés Optiques, Spectroscopie UV-Visible

ABSTRACT: In this work, undoped and doped thin oxide films with fluorine (F: SnO₂) were prepared by spray ultrasonic technique on ordinary glass substrates heated to 480 °C, using as precursor SnCl₄ dissolved in methanol. The UV-Visible spectrum was employed to investigate optical characteristics of the films (transmittance, optical gap and refraction index) before and after doping. To evaluate growth velocity of the films the thickness of films was calculated using the Manificier and Swanepeel method. UV-Visible spectrum reveal that the prepared SnO₂ films have a good transmittance laying between 74-85% in visible region and have an optical gap between 3.87 to 4 eV. We have noticed that growth velocity decreases with increasing doping level from 300nm/min for the doped films at 3% to 220nm/min for the doped ones at 6%.

KEYWORDS: Ultrasonic Spray, SnO₂, Optical Properties, UV-Visible Spectroscopy

1. Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux intéressants dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalytiques. Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal pour les applications illustrées ci-dessus. 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. Le SnO₂ est un matériau promoteur, facile à déposer en couches minces à l'aide d'une technique de Spray ultrasonique [1, 2] cette dernière méthode est simple et économique. Cette nouvelle technique

présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, à des basses températures et avec un faible coût. Cependant, les méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain influent sur leurs propriétés structurales ; celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés optiques et électriques de ce matériau en couches minces. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, en particulier le SnO₂ beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt et en utilisant différents types des dopages. G. Leo et al. (1999) ont préparé des films minces de SnO₂ par la méthode spray pyrolyse, les films préparés sont analysés par diffraction des rayons X et AFM. Les résultats obtenus montraient que les films ont des caractéristiques encourageantes de détection de gaz NO₂. E. Elangovan et K. Ramamurthi (2003) ont étudié les propriétés électriques et optiques des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées F préparés par la méthode spray pyrolyse, les valeurs de la transmittance optique trouvées à augmenter avec l'augmentation de la concentration de dopage, et le facteur de mérite calculé pour les films est élevé ($3-5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$). La transmission élevée avec une conductivité élevée font de ces films comme des matériaux utilisables comme fenêtre pour les cellules solaires. P.Y. Liu et al (2004) ont étudié les caractérisations structurales des films minces SnO₂ non dopés et dopés Sb déposés par plasma CVD (PECVD), les films préparés et analysés par microscope électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Les résultats montrent que les couches de SnO₂ dopées par Sb sont sensibles au CO et C₂H₅OH. D. Paul Joseph et al. (2009) ont étudié l'effet de dopage de Li sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces SnO₂ déposés par la méthode spray pyrolyse, ils ont examiné la variation systématique de la morphologie de la surface de Li dopage par microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. Ils ont calculé aussi, l'épaisseur du film, la bande interdite optique, la résistance de la couche et le facteur de mérite à partir de spectre de transmittance et de la température donnée de résistivité à charge. Les films SnO₂ dopés Li ont de nombreuses applications. Dans ce travail on essaiera d'étudier les propriétés optiques de ce matériau dopé et non dopé par le fluor ainsi que la vitesse de croissance des couches en fonction du dopage.

2. Expérimentale

Les couches minces de SnO₂ peuvent être préparées à partir d'une solution de chlorure d'étain (SnCl₂). Le précurseur est dissous dans le méthanol et l'eau distillée dans un rapport de 1/2:1/2 selon une concentration molaire de la solution : 0.1M (1,1282 g) pour le dichlorure d'étain. Le dépôt de SnO₂ s'effectuera sur des substrats en verre de microscope ordinaire chauffés à une température fixe de 480 °C, elles sont d'épaisseur de 1.1mm environ. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en rectangle de surface de (25 x7,5 mm²). Ces substrats sont nettoyés avec l'eau distillée et l'acétone. Elles sont lavées dans le méthanol à température ambiante. Et enfin, on fait un séchage à l'aide d'un séchoir en évitant de toucher la surface du substrat, pour ne pas être contaminée.

Pour le dopage des couches on fait dissoudre des quantités de (NH₄F, 2H₂O), suivant la condition voulue, dans le précurseur de départ. Le tableau suivant récapitule les grandeurs expérimentales.

Tableau 1 : Valeurs de masse de dopant qui correspondent les concentrations utilisées.

NH ₄ F (wt%)	3	6	7	8	9	12	15
NH ₄ F (g)	0,0347	0,0694	0,0809	0,0925	0,1041	0,1388	0,1735

3. Propriétés optique des couches SnO₂ non dopées et dopées Fluor

L'étude des propriétés optiques des films minces d'oxyde d'étain a été effectuée au niveau de notre Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes (VTRS) de l'Université

d'El-Oued sur un spectromètre Shmatzu 1800, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 900 nm. Cette méthode non destructrice consiste à enregistrer la transmission optique des couches en fonction de la longueur d'onde et permet de déterminer la valeur de l'énergie du "Gap optique" E_g de la couche (caractéristique d'un semi-conducteur), les indices de réfraction des films, et leurs épaisseurs. Pour cela, nous utiliserons les formules suivantes données par la méthode de Manifacier et Swanepoel [3, 4] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (1)$$

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 sont deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que $n_{1,2}$ sont tirés de la relation suivante :

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

Avec :

$$N_{1,2} = \left(\frac{1 + S^2}{2} \right) + 2S \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right) \quad (3)$$

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

La détermination du gap optique des films est déduite par la relation de Tauc [5] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et ν 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 [6] :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (5)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (6)$$

3. 1. Transmittance

Les Figures 1 et 2 présentent les spectres UV-Visible de transmittance des couches SnO₂ non dopées à quatre épaisseurs différentes, SnO₂ dopées Fluor à 6% en masse à quatre épaisseurs différentes. On voit pour les couches non dopées une bonne gamme de transmittance qui est entre 48-74% et entre 71-82% pour les couches dopées Fluor 6%. On observe que la transmittance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Alors que le dopage améliore la transmittance des couches. Le tableau 1 donne les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor 6%.

Les franges d'interférences observées dans les spectres sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces du film mince de SnO₂ (voir Figure 2), ce qui explique clairement l'homogénéité des nos couches et que ses surfaces sont lisses et uniformes [7].

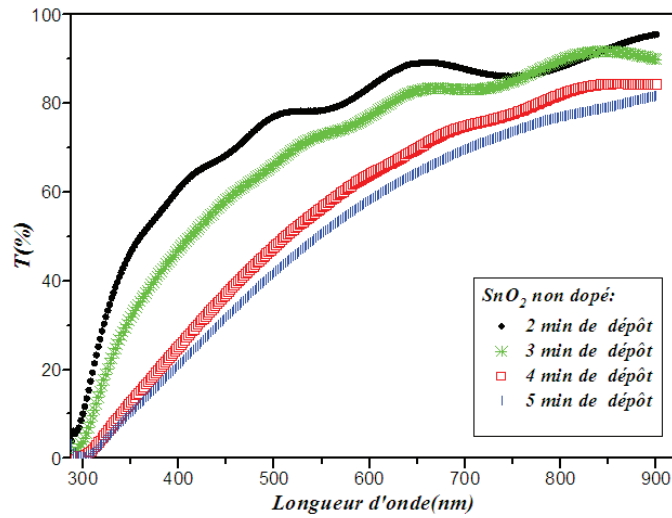


Figure 1 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ non dopées élaborées par spray ultrasonique à différents temps de dépôt (différentes épaisseur)

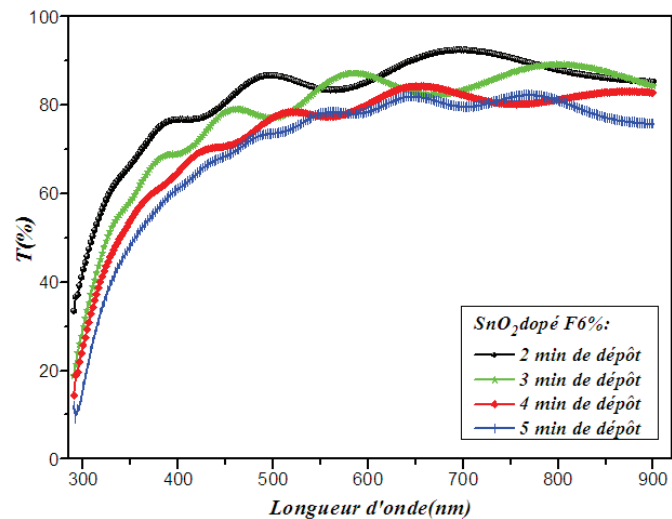


Figure 2 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ dopées F6% élaborées par spray ultrasonique à différents temps de dépôt (différentes épaisseur)

Pour voir mieux l’effet du temps de dépôt sur la transmittance on a récapitulé dans le tableau 2 les valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor 6%.

Tableau 2 : Valeurs de la transmittance obtenues pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor

Temps de dépôt	Transmittance	
	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%

Pour voir aussi l’effet du dopage sur la transmittance, la Figure 3 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 [8, 9] jusque 6% puis on remarque l’effet inverse un shift vers les grandes longueurs d’onde exprimant effet Roth [10] comme le montre l’insert de la Figure 3.

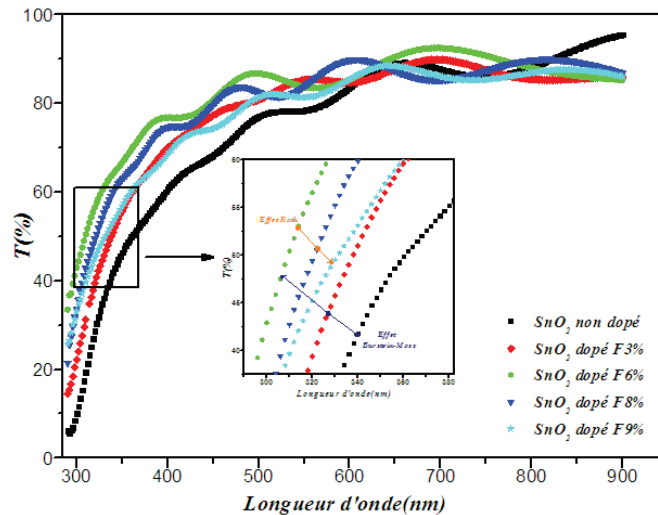


Figure 3 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage Fluor

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 transmittances évoquent bien la chute 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 jusque la concentration 6% en masse, ce shift se traduit 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.

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 3. Ce shift du bord d'absorption des films a été expliqué à termes d'effet Burstein-Moss [8, 9], 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 faibles 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 les faibles longueurs 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 compte positif dans le cas des cellules solaires utilisant le SnO₂ comme collecteur car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique. L'effet inverse, qui provoque le rétrécissement du gap, est un effet observé pour les semi-conducteurs fortement dopés. Dans notre travail cet effet est observé pour des concentrations supérieures à 6% ; il est lié à la transition semi-conducteur/métal (c'est-à-dire quand le niveau de Fermi passe dans la bande de conduction) accompagné de la fusion des bandes des donneurs et de conduction et qui s'appelle effet Roth [10].

3. 2. Détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur

A partir des spectres de transmittance de la Figure 3 et l'application de relations (1) et (2), nous obtenons l'indice de réfraction et les épaisseurs des échantillons dont les résultats sont récapitulés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs de l'épaisseur calculée pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor

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

Les valeurs de l'indice de réfraction *n* 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 par Fluor. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [11, 12, 13].

3. 3. Détermination du gap optique

La largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées Fluor a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par l'utilisation de la relation (4) donnée dans ce manuscrit. La Figure 4 donne une illustration de la détermination d'*E_g* des couches minces du SnO₂ en fonction de taux de dopage.

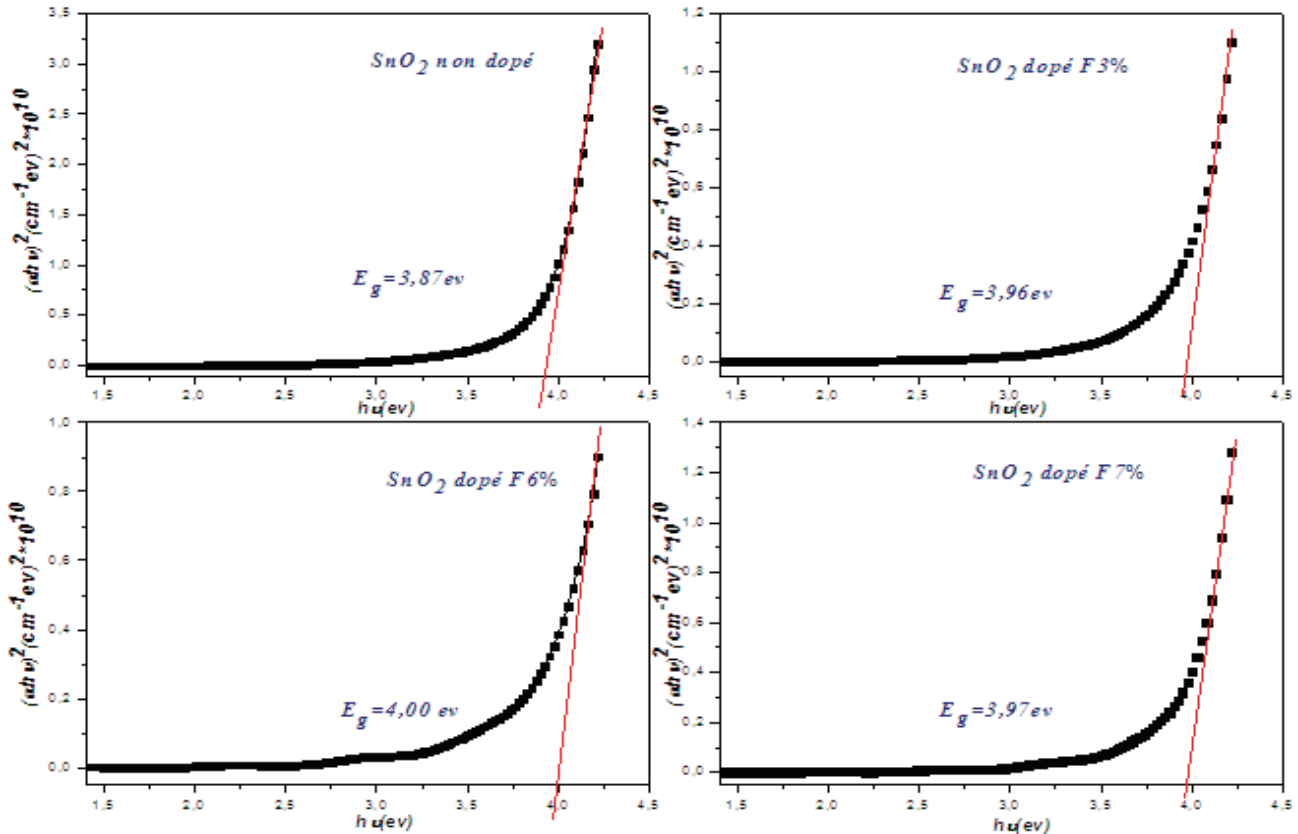


Figure 4 : Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO₂ élaborées par spray ultrasonique à différentes concentrations de dopage en Fluor

La Figure 4 montre que l'ajout du dopant a tendance à augmenter le gap dans l'intervalle 0%-6%. Cette augmentation du gap s'explique par l'effet "Burstein-Moss" [8, 9]. Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de SnO₂ remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau, après le taux de dopage 6% le gap se réduit suivant l'effet Roth. La Figures 5 ressemble les deux effets et le tableau 3 donne une récapitulation de *E_g* en fonction du dopage.

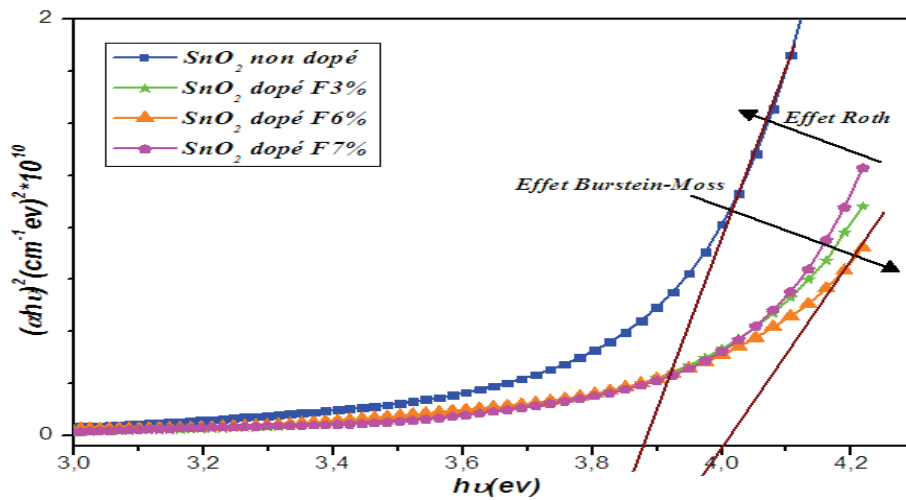


Figure 5 : Shift du gap optique des couches minces de SnO₂ pour différents pourcentage de dopage en Fluor

Le tableau 4 présente toutes 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.

Tableau 4 : Valeurs des gaps optique calculés pour les films SnO₂ non dopés et dopés Fluor

Echantillon	E_g (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

4. Vitesse de croissance

La vitesse du dépôt est égale au rapport de l'épaisseur (d) de la couche au temps de dépôt (t). En faisant le rapport $\frac{d}{t}$, on obtient la vitesse V_d de croissance. La Figure 6 présente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. Nous voyons que la vitesse de dépôt diminue en fonction de dopage en allant de 3% à 6%. Nous avons remarqué que la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de taux de dopage allant de 300nm/min pour le dopé 3% à 220nm/min pour les couches dopées à 6%.

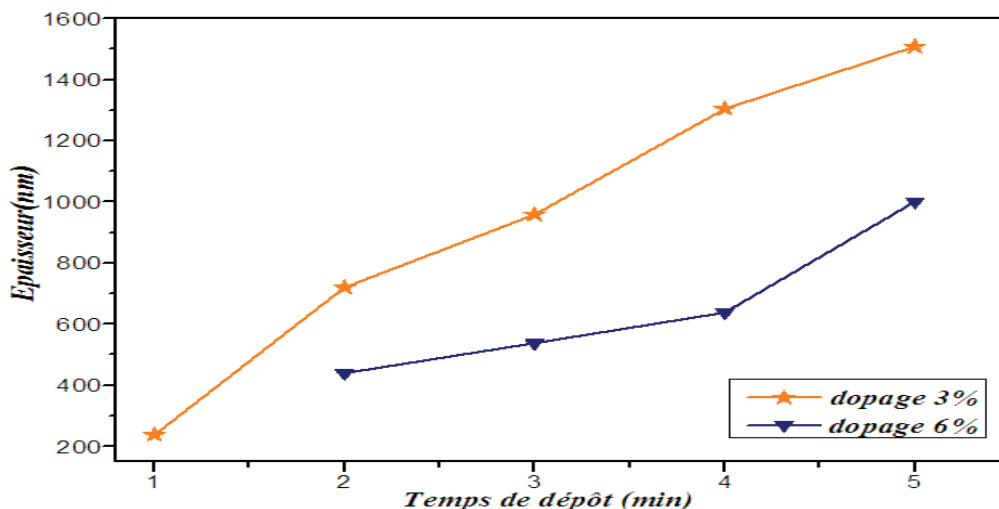


Figure 6 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt

5. Conclusion

L'étude des propriétés optiques a été effectuée sur des couches minces du SnO₂ non dopées et dopées Fluor à différent taux de dopage élaborées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre chauffés à 480 °C. La caractérisation optique a montré que nos couches dopées ont une forte transmittance allant de l'ordre de 74 à 85% en fonction du dopage en Fluor. Les épaisseurs des films, ont été calculées par la méthode de Manifacier et Swanepoel. Elles diminuent en fonction du dopage et l'indice de réfraction n des nos couches est évalué à $n=1.99$. L'énergie de gap des couches minces de SnO₂ 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. Ces résultats montrent la réussite de la technique de spray ultrasonique pour élaborer des films de SnO₂ de caractéristiques adaptés aux applications physiques.

Références

- [1] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B. ; *Journal of Semiconductors*, **34(8)**, 083002(1-4) (2013).
- [2] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B. ; *Journal of Semiconductors*, **34(9)**, 083002(1-5) (2013).
- [3] 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).
- [4] Manifacier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; *Thin Solid Films*, **41**, 127-135 (1977).
- [5] Tauc J.; *The optical properties of solids*; (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press (1966).
- [6] 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).
- [7] Hafdallah A., Ynineb F., Daranf W., Attaf N. et Aida M. S. ; *Revue «Nature & Technologie»*, **6**, 25-27(2012).
- [8] Burstein E. ; *Physical Review*, **93**, 632-633 (1954).
- [9] Moss T.S. ; *Proceedings of the Physical Society London*, **B76**, 775-782 (1954).
- [10] Roth A. P. et Williams D. F. ; *Journal of Applied Physics*, **52/11**, 6685-6692 (1981).
- [11] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E. et Kose S. ; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 2192-2197 (2010).
- [12] Afify H.H., Momtaz R. S., Badawy W. A. et Nasser S. A. ; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2**, 40-45 (1991).
- [13] Belgacem S. et Bennaceur R. ; *Revue de Physique Appliquée*, **25**, 1245-1258 (1990).