

Caractérisations Structurale, Optique et Electrique des Couches Minces du SnO₂, Non Dopé et Dopé au Lithium, Elaborées par Spray Ultrasonique

Atmane BEN HAOUA^{1,2,*}, Achour RAHAL^{2,3}, Boubaker BEN HAOUA²
et Soumaia ABBAS^{1,2}

¹Univ Ouargla, Faculté des Mathématiques et Sciences de la Matière,
Dépt. de Physique, Ouargla 30 000, Algeria

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

³Faculty of Science, Univ. Biskra, Biskra 07000, Algeria

Email*: othman.benhoua@yahoo.fr

ملخص: في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح رقيقة من ثنائي أكسيد القصدير SnO₂ غير مطعمة ومطعمة بعنصر الليثيوم (Li) بنسب تطعيم مختلفة، حضرت الشرائح بطريقة الرش فوق الصوتي لمحلول ملح القصدير SnCl₂ (المحضر في سائل الميثانول النقي) على قواعد من الزجاج العادي للمجاهر المسخن إلى درجة حرارة 480 °C أما زمن الرش فكان 3 دقائق. استخدمت الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للنفاذية الضوئية وطريقة الأربعة نقاط وذلك لدراسة الخصائص البلورية والضوئية للشرائح المحضرة وكذا الناقلية لها على التوالي وذلك قبل وبعد التطعيم، تم تحديد البنية البلورية ونما البلورات حيث كان (101)المتجه الغالب بالنسبة لأكسيد القصدير غير المطعم والمتجه (211) للمطعم أما حساب حجم البلورات أظهر القيم التالية المتروحة بين 29 و 33 نانوا متر (nm) كما تم تحديد النفاذية ب 85% في المجال المرئي أما عرض حزمة الطاقة الممنوعة للشرائح فكان يتراوح ما بين 3.72 إلى 3.87 إلكترون فولط (eV). والمقاومة السطحية تتزايد من 600 إلى $8.3 \times 10^5 \Omega/cm^2$.

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

RÉSUMÉ : Dans le présent travail, nous avons élaboré des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) non dopées et dopées Lithium (Li) à différent taux de dopage, à partir des solutions de sel d'étain (SnCl₂) dissout dans le méthanol pure, en utilisant le technique spray ultrasonique, sur des substrats en verre, de microscope ordinaire, chauffés à une température fixe de 480 °C. Pour les caractérisations de ces couches minces de SnO₂ avant et après dopage, nous avons fait appelle aux technique des diffractions des rayons X, la spectroscopie de transmission optique UV-Visible et la méthode de quatre pointes. De la caractérisation par des diffractions des rayons X nous avons montré que les directions favorisées pour le SnO₂ non dopé et dopé étaient (110) et (211) respectivement. Le calcul de la taille de grains a donné une valeur de 29-33nm. La transmittance est dans la gamme de [60-85%] alors que l'énergie de la bande optique, déterminée optiquement, de ces matériaux était de 3.72eV pour le non dopé et de 3.87eV pour celui dopé à 5%. La détermination de l'épaisseur des couches par la méthode des interférences a donné une valeur de 200nm. La caractérisation électrique a montré que la résistance carrée a augmenté de 600 à $8.3 \times 10^5 \Omega/cm^2$ après le dopage par du lithium entraînant une chute de la conductivité électrique.

MOTS-CLÉS : Couches minces de SnO₂; Spray Ultrasonique; Diffraction des rayon X ; Spectroscopie UV-Visible ; Propriétés Opto-électriques.

ABSTRACT: In this work, undoped and Li doped tin oxide thin films (SnO₂ and Li: SnO₂) were prepared by spray ultrasonic technique on ordinary heated, at 480 ° C, glass substrates during three minutes. The solution precursor was SnCl₂ dissolved in methanol and for doping LiCl₂ was added in the precursor solution. X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy and four point prop were employed to investigate the structural, optical and electrical characteristics of the films before and after doping. XRD showed that the films were tetragonal rutilite casteriste with (110) and (211) as preferred orientation for undoped and Li doped SnO₂ respectively. Grain seizes were found to be in 29-33nm average. UV-Visible spectrum revealed that the prepared SnO₂ films have transmittance value laying between 60-95% in visible region and optical gap varied between 3.72 to 3.87 eV for the undoped to 5.0%wt Li doped one respectively. Thin film thickness was estimated to be 200nm for the all samples. From electrical characterisation it was found that sheet resistance increases from 600 to $8.3 \times 10^5 \Omega/cm^2$ after doping with 5.0%wt Li concentration which lead to an decrease in conductivity of the films.

KEYWORDS: SnO₂ Thin films; Ultrasonic spray; X-ray diffraction; UV-visible spectroscopy; Opto-electrical properties.

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 terre de ce matériau 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 de la technique de spray ultrasonique [1, 2]. Cette dernière méthode est simple et économique et 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, la méthode d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain reste en voie d'amélioration car les conditions d'élaborations influentes sur les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés.

Dans ce travail on essayera d'élaborer des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé lithium, à différentes concentrations pour un temps fixe de dépôt et à une température adéquate, et d'étudier les propriétés structurale, optique et électrique de ce matériau élaboré en couches minces.

2. Expérimentale

Les couches minces de SnO₂ sont préparées à partir d'une solution (précurseur) de chlorure d'étain (SnCl₂). Le chlorure d'étain est dissous dans le méthanol à une concentration molaire de 0.1M en SnCl₂. Pour le dopage des couches, des quantités de (LiCl₂) sont dissoutes, selon la condition voulue et qui sont (0.0, 4.0 et 5.0% en masse de Li /Sn) 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. 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.

Les couches sur substrats sont découpées par un stylo à pointe en diamant en rectangles de surface de (25x10mm²) pour les caractérisations structurales, optiques et électriques. Un diffractomètre de type X'Pert HighScore est utilisé pour suivre l'évolution des rayons X des échantillons. L'étude des propriétés optiques des échantillons a été effectuée au niveau de notre Laboratoire de Valorisation et Technologies des Ressources Sahariennes (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.

3. Résultats et discussion :

3.1 Structure et morphologie

Les courbes de DRX des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée lithium de 4 et 5 % sont données dans la Figure. 1. On voit que plusieurs pics sont présents avec des orientations préférentielles pour le SnO₂ non dopé et dopé qui sont (110) et (211) respectivement et des pics minoritaires pour le non dopé qui sont (101), (200), (211) et (301) alors que pour le SnO₂ dopé sont (101), (200), (110) et (301). La présence de tels pics confirme que la structure de SnO₂ non dopée et dopée Li est poly-cristalline et tétragonale [3] et convient bien avec le fichier international d'identification des poudres de SnO₂ (JCPDS N° 1445). Le changement préférentiel de l'orientation 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, sur substrat, des couches déposées.

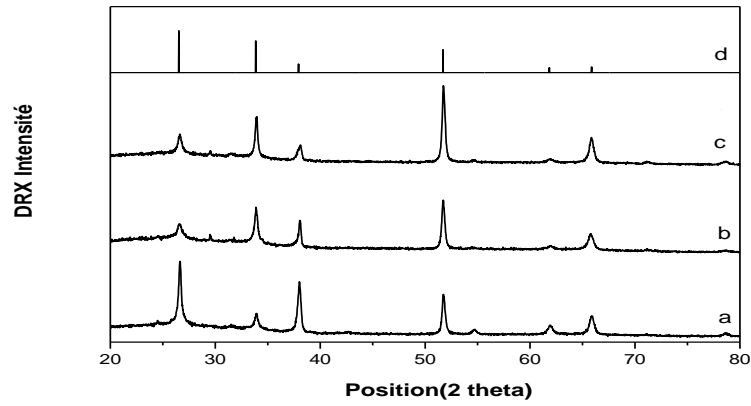


Figure 1 : Spectres de rayon x des couches de SnO₂ non dopée et dopée Lithium : (a) non dopée (b) dopée 4% (c) dopée 5% (d) JCPDS.

3.2 Taille de Grain(D)

Nous avons calculé la taille des Grains à partir de la relation Scherrer [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 ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), β est la largeur a mi-hauteur (FWHM) du pic de Rayon X et θ est l'angle de Bragg. Cette relation est appliquée au pic (211). Le tableau 1 récapitule les résultats des calculs des tailles des grains des échantillons. Il est intéressant de dire que la taille des Grains est entre 29nm et 33nm de SnO₂ non dopée et dopée Lithium et on constate qu'il n'y a pas d'influence de dopage sur la taille des grains de SnO₂.

3. 3 Propriétés optique des couches minces SnO₂ non dopée et dopée Lithium

3.3.1 Transmittance

La Figure 2 présente les spectres UV-Visible de transmittance des couches SnO₂ non dopées et SnO₂ dopées Lithium à 4% et 5% en masse. On voit pour la couche non dopées une bonne gamme de transmittance qui est entre 80-94% et pour les couches dopées au Lithium à 4% et 5% la gamme de transmittance varie de 60 à 85% toute en mentionne la présence des franges d'interférences pour tous les spectres. On observe aussi que la transmittance est faiblement diminuée avec l'augmentation de dopage. On voit aussi la présence des franges d'interférences dans les spectres des films minces de SnO₂ non dopé et dopé qui sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre les deux interfaces (contacte avec le substrat et la surface libre avec l'air), ce qui explique clairement l'homogénéité des nos couches et que ses surfaces sont lisses et uniformes [5].

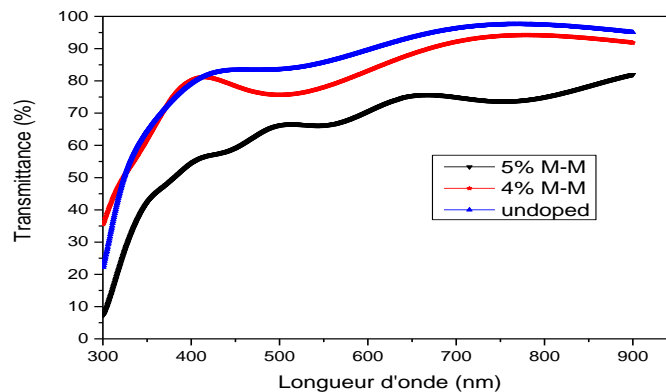


Figure 2 : Spectres des transmissions des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée Lithium.

On voit que dans la gamme inférieure à 400, les courbes de transmittance évoquent bien un chut dramatique due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). C'est à partir de ce 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 jusqu'à la concentration 5% en masse, 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 la faible 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 SnO₂ comme collecteur car il augmente l'absorption des photons et améliore le rendement photonique.

Aussi la transmission optique des couches en fonction de la longueur d'onde nous a permit de déterminer les valeurs des indices de réfraction, leurs épaisseurs et des énergies du "Gap optique" E_g (caractéristique d'un semi-conducteur) des couches. Pour cela, nous avons utilisé les formules suivantes données par la méthode de Manifacier et Swanepoel [6, 7] :

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

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.

Quant la détermination du gap optique des films est déduite par la relation de Tauc [8] :

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

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 [9]:

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

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

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

3.3.2 Détermination de l'indice de réfraction(n) et de l'épaisseur (d)

A partir des spectres de transmittance de la Figure 2 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 1. Les valeurs de l'indice de réfraction n des couches obtenues sont de l'ordre de 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 Lithium. Il est intéressant de noter que ce valeur est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [10, 11, 12]. Par contre les épaisseurs des couches ont des petites variations de quelque nm.

3.3.3 Détermination du gap optique(E_g)

La largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées Lithium 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 3 donne une illustration de la détermination de E_g des couches minces du SnO₂ en fonction de taux de dopage.

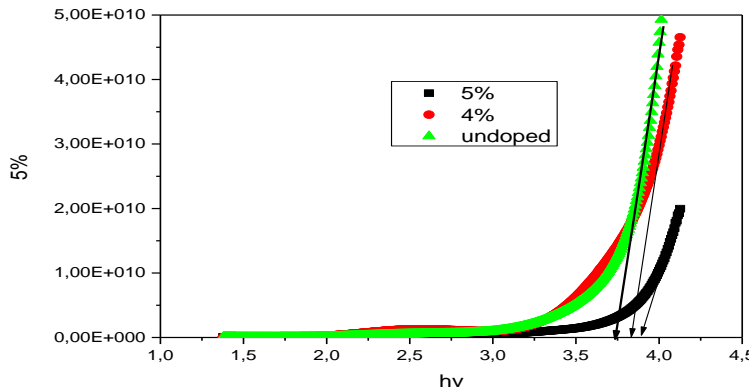


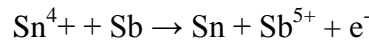
Figure 3 : Détermination de l'énergie de gap des couches de SnO₂ élaborées par spray ultrasonique aux différentes concentrations de dopage en Lithium

La figure 3 montre que l'ajout du dopant a tendance à augmenter le gap dans l'intervalle 0%-5% de 3.72 à 3.87eV les valeurs sont données dans le tableau 1.

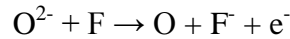
3.4 Propriétés électriques

Nous avons calculé la Résistance carrée des échantillons élaborés des couches minces de SnO₂ non dopée et dopée Lithium par la méthode de quatre pointes. Nous constatons 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 1. On se basant sur l'effet que le Fluore 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 fournissent des électrons dans la bande de conduction B.C [13, 14]

Par substitution de l'étain :



Par substitution de l'oxygène :



Par contre Li⁺ dans notre cas il diminue la conductivité c'est-à-dire il substitue Sn⁴⁺ qui a un rayon ionique r=0.71 Å et Li⁺ r=0.68 Å [15]. Il se peut que la substitution Sn⁴⁺ par Li⁺ laisse trois charge positive (trous) dans la bande de valence ou bien Li⁺ occupe des positions interstitielles dans la maille de SnO₂ à la place de lacune de Sn où les lacunes d'oxygène. 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 [16].

Tableau 1 : récapitule les différents paramètres des couches de SnO₂ dopé Lithium et non dopé.

Taux de dopage de Li/Sn (ms %)	Taille de grain : D (nm)	Epaisseur de couche : d (nm)	Indice de réfraction : n	Energie de gap E_g (ev)	Résistance carré (Ω/cm ²)
0	29	201	1.99	3.72	623
4	30	198	1.99	3.82	1.5x10 ⁵
5	33	194	1.99	3.87	8.3x10 ⁵

4. Conclusion

Dans ce travail, des couches minces du SnO₂ non dopées et dopées, à différent taux de dopage au Lithium, sont élaborées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre chauffés à 480°C. De la caractérisation par Rx nous avons montré que les directions favorisées pour le SnO₂ non dopé et dopé étaient (110) et (211) respectivement. La taille de grains était de l'ordre de 29-33nm. La transmittance est dans la gamme de [60-85%] alors que l'énergie de la bande optique de ces matériaux était de 3.72eV pour le non dopé et de 3.87eV pour celui dopé à 5%. L'estimation de l'épaisseur des couches par la méthode des interférences a donné une valeur de 200nm. La caractérisation électrique a montré que la résistance carrée a augmenté après le dopage par du lithium entraînant une chute de la conductivité électrique.

Références

- [1] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B.; *Journal of Semiconductors* **34**, N° 8, pp 083002(1-4) (2013).
- [2] Rahal A., Benramache S. et Benhaoua B.; *Journal of Semiconductors* **34**, N° 9, pp 093003(1-5) (2013).
- [3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data, 2003, Version 2.4, Card No. 88-0287.
- [4] Yang X. C.; *Mater. Sci. Eng. B* **95**, 299–307 (2002).
- [5] Hafdallah A., Ynineb F., Daranféd W., Attaf N. et Aida M. S. ; Revue «Nature & Technologie» **6**, 25-27(2012)
- [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).
- [7] Manificier J. C., De Murcia M. et Fillard J. P. ; *Thin Solid Films* **41**, 127-135 (1977).
- [8] Tauc J.; *The optical properties of solids*; (J. Tauc, Éd.) New York: Academic Press (1966).
- [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).
- [10] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E. et Kose S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 2192-2197 (2010).
- [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).
- [12] Belgacem S. et Bennaceur R. ; *Revue de Physique Appliquée* **25**, 1245-1258 (1990).
- [13] Rahal A., Benhaoua A., Bouzidi Ch., Benhaoua B., Gasmi B. ; *Superlattices and Microstructures* **76**, 105–114 (2014)
- [14] Benhaoua A., Rahal A., Benhaoua B., Jlassi M.; *Superlattices and Microstructures* **70**, 61–69 (2014)
- [15] Weast R. C. (ed) 1987 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press) F-105
- [16] Bagheri Mohagheghi M. M. et Shokooh-Saremi M.; *Semicond. Sci. Technol* **19**, 764–769 (2004).