

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de **PHYSIQUE**



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **PHYSIQUE**

Par

HACHOUN ZOUBIR

Thème :

Performance des TCO (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO) en applications technologiques

Soutenue le 25/11/2021, devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Boudjemaa Abdelaali | Professeur | Université de Chlef | Président |
| Ouerdane Abdellah | Professeur | Université de Khemis Miliana | Rapporteur |
| Lounis Mourad | Professeur | Université de Relizane | Examineur |
| Ghaffour Mohamed | Professeur | Université de Mostaganem | Examineur |
| Bourahla Saida | MCA | Université de Chlef | Examinatrice |
| Traiche Rachid | MCB | Université de Chlef | Co- Rapporteur |

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciements

*Mes remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant le long de toute la période de recherche scientifique.*

*Mes sincères remerciements ont à mon directeur de thèse, Mr. **OUERDANE Abdellah**. Professeur de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique à l'université de Khemis Miliana., que je tiens à remercier pour ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien. Mes sincères remerciements vont aussi à mon co-encadreur, Mr. **TRAICHE Rachid** enseignant chercheur à l'université de Chlef.*

*Mes vives remerciements sont adressés au président du jury : Mr. **BOUDJEMAA Abdelaali**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Université de Chlef.*

*Que Mr. **GHAFFOUR Mohamed**, Professeur de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique à l'Université de Mostaganem, Mr. **LOUNIS Mourad**, Professeur de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique à l'Université de Relizane et Mme. **BOURAHLA Saida**, MCA à Université de Chlef, acceptent mes remerciements les meilleurs pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse de doctorat.*

*Mes remerciements sont adressés aussi au Dr **YAHIAOUI Ibrahim** enseignant à l'université de Khemis Miliana pour ses encouragements et ses précieux conseils.*

*Je tiens à remercier aussi le Dr **YVES Caudano** de l'université de Namur (Belgique) ainsi que le Professeur **ALI Coruh** de l'université de Sakarya (Turquie),*

*Je n'oublie pas d'adresser mes vives reconnaissances au Professeur **Xi Chen** ainsi que le Dr **Aminjon Gulakhmadov** de l'institut de Ecologie et de Géographie, de l'Académie des Sciences (Chines) qui ont apprécié notre travail et m'ont aidé dans la correction de mon article qui a été publier dans une revue respectable.*

*Enfin mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont donné leurs aides précieuses en particulier les chercheurs du laboratoire **Labmat** de l'Ecole Nationale Polytechnique Maurice Audin Oran.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes parents

À ma femme

*À mes enfants : Walaaeddine, Racha et mon
poussin Wassim*

À mes frères et sœurs

*À tous ceux et celles que j'aime de près ou de
loin*

ملخص

في هذا العمل ، نهتم بتطوير و وصف طيفي لشرائح رقيقة لثنائي أكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالذهب والانتيمون ان باستخدام تقنية الرش لترسيب طبقة من SnO_2 الغير مطعم و المطعم على ركائز زجاجية ؛ عند درجة الحرارة 500 °سلسوس. تتمثل الأهداف الرئيسية أولاً في تقليل السمك الذي يجب أن يتوافق مع التطبيقات في الأجهزة النانوية الدقيقة ، وهذا للحصول على أداء أفضل على مقياس نانومتري. ثانياً لتحقق من خصائص الناقلية التي يسببها هذه التطعيم. للقيام بذلك ، تخضع العينات لمعالجات الفراغ العالي UHV للتخلص من الشوائب السطح. . للتحقق من تطور خصائص الأسطح لكل عينة على حدا ، نستخدم بشكل أساسي الأشعة السينية الضوئية الطيفي XPS و المجهر الإلكتروني للإرسال للتأكد من التركيبة الكيميائية للعينات و المجهر TEM لتحديد خصائص السطوح ؛ تم كذلك استخدام تقنية أطياف XRD لتحديد الخصائص الهيكلية مثل حجم الحبيبات ومعايير الشبكة والكثافة. و للكشف عن الغاز في الأفلام المطعمة بالذهب و الانتيمون قمنا باستخدام الملامسات الأومية والتحليل الطيفي للمقاومة الكهربائية (EIS) ، مما يمكننا من استخدام أجهزتنا كمستشعرات نانوية للكشف عن الغاز. يمكن تلخيص النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها على النحو التالي: ادخالالمطعمات يعدل أبعاد الحبوب من 25.63 نانومتر لـ SnO_2 النقي إلى 14.93 نانومتر لـ Au-SnO_2 وإلى 20.84 نانومتر لـ Sb-SnO_2 ، كثافة التفكك δ التي تبدأ من 15.22 لـ SnO_2 النقي إلى 20.054 لـ Au-SnO_2 و 23.02 نانومتر لـ Sb-SnO_2 ، والتي ستؤدي إلى استجابة عالية لمستشعر الغاز بسبب نسبة السطح على الحجم العالية جداً. سيؤدي وجود المعدن Au و Sb المعدني في مصفوفة SnO_2 إلى تحسين خصائص الكشف الخاصة بهذا الأكسيد لبعض الغازات مثل CO و CO_2 و NH_3 و H_2S والإيثانول.

الكلمات المفتاحية: جزيئات ثنائي أكسيد القصدير النانوية ، مستشعرات النانو ، تقنيات

التوصيف ، التحليل الطيفي ، التطعيم بالذهب والانتيمون.

ABSTRACT

In this work, we are concerned about the preparation and study of two films SnO₂ doped with gold and antimony respectively; the most objectives we focus on are to minimize the size which must match the applications in micro–nano-devices, to get better performance at the nano-scale field and to check the conduction properties induced by this doping. To do this, the sputtering technique is used for the deposit of SnO₂ and SnO₂ doped Au and SnO₂ doped Sb on glass substrates: at a temperature of 500 °C. The samples are subjected to different treatments at UHV to get rid of their impurities and proper their surface porosity. To check the evolution of their respective surfaces, one mainly uses XPS and TEM; the DRX technique was wont to determine the structural properties like grains size, mesh parameters and package density to be demonstrated. The study of gas detection by SnO₂: Au and SnO₂: Sb was investigated using, ohmic contacts and electrical impedance spectroscopy (EIS) which assure us to use our gadgets as nano-sensors for gas detection. The main results obtained can be summarized as follows: doping changes the grain dimensions from 25.63 nm for pure SnO₂ to 14.93 nm for SnO₂: Au and to 20.84 nm to SnO₂: Sb, the dislocation density δ which passes from 15.22 for pure SnO₂ to 20.054 for Au-SnO₂ and to 23.02 nm for Sb-SnO₂, this will induce a high response of the gas sensor due to the ultra-high surface-volume ratio. The presence of Au metal and Sb metal in the SnO₂ matrix would improve its detection properties against certain gases such as CO, CO₂, NH₃ H₂S and ethanol.

Keywords: SnO₂ nanoparticles, Nano-sensors, Characterization techniques, Spectroscopy, Gold doping and antimony doping.

RESUME

Notre travail s'intéresse à l'élaboration et à l'étude des films minces à base de SnO₂ dopés à l'or Au et à l'antimoine Sb ; les principaux objectifs sont de minimiser la taille qui doit correspondre aux applications dans les micro-nano-dispositifs, d'obtenir les meilleures performances à l'échelle nanométrique et de vérifier les propriétés de conduction induites par ce dopage. Pour ce faire, on utilise la technique de pulvérisation cathodique sur des substrats en verres pour le dépôt de couches de SnO₂ et de SnO₂ dopées Au et SnO₂ dopé Sb, à la température de 500 °C. Ces films sont soumis à différents traitements à l'UHV (Ultra High Vacuum) pour se débarrasser de leurs impuretés et de leur porosité et rendre ainsi leur état de surface lisse. Pour vérifier l'évolution de leurs surfaces respectives, on utilise principalement les techniques XPS, TEM et EDS ; la technique DRX a été utilisée pour déterminer les propriétés structurales comme la taille des grains, les paramètres de maille et la compacité. L'étude de la détection de gaz par SnO₂:Au et SnO₂:Sb a été étudiée en utilisant des contacts ohmiques et la spectroscopie d'impédance électrique (EIS), ce qui nous permet d'utiliser nos films comme nanocapteurs pour la détection de gaz. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit : le dopage modifie les dimensions des grains de 25,63 nm pour le SnO₂ pur à 14,93 nm pour Au-SnO₂ et à 20,84 nm pour SnO₂:Sb, la densité de dislocation δ qui passe de 15,22 pour le SnO₂ pur à 20,05 pour SnO₂:Au et à 23,02 nm pour SnO₂:Sb, ce qui induira une réponse élevée du capteur de gaz en raison du rapport surface-volume ultra élevé. La présence du métal Au et du métal Sb dans la matrice SnO₂ améliorerait ses propriétés de détection pour certains gaz tels que le CO, le CO₂, le NH₃, le H₂S et l'éthanol.

Mots clés : Nanoparticules de SnO₂, nanocapteurs, techniques de caractérisation, spectroscopie, dopage à l'or et à l'antimoine.

Table des Matières

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| REFERENCES | 4 |
| CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES TCO | 6 |
| I.1 INTRODUCTION..... | 7 |
| I.2 DEFINITION D'UN MATERIAU TCO..... | 7 |
| I.3 LES PROPRIETES DES TCO..... | 7 |
| I.3.1 Généralités sur TCO | 7 |
| I.3.2 Définition d'un semi-conducteur | 9 |
| I.3.2.1 Propriétés physiques et électriques d'un semi-conducteur | 9 |
| I.3.2.2 Différents types de dopage | 9 |
| I.3.3 Critères de choix des Oxydes Transparent Conducteurs | 11 |
| I.3.4 Présentation des oxydes transparent conducteurs étudiés..... | 11 |
| I.4 LES PROPRIETES OPTIQUES | 12 |
| I.5 LES PROPRIETES ELECTRIQUES | 13 |
| I.5.1 La largeur de la bande interdite: | 13 |
| I.5.2 Conductivité et Mobilité des TCO : | 14 |
| I.6 APPLICATIONS DES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS..... | 17 |
| I.6.1 Capteurs à gaz | 18 |
| I.6.1.1 Les différents types de capteurs de gaz à oxydes métalliques..... | 20 |
| I.6.1.2 Phénomène mis en jeu pour la détection gazeuse..... | 21 |
| I.6.1.3 Principales caractéristiques d'un capteur de gaz | 23 |
| I.6.2 Systèmes optoélectroniques | 24 |
| I.6.3 Cellules solaires | 24 |
| I.6.4 Les applications photovoltaïques | 25 |
| I.7 CONCLUSION | 26 |
| REFERENCES..... | 27 |
| CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELABORATIONS ET DE CARACTERISATIONS DES TCO | 30 |
| II.1 INTRODUCTION | 31 |
| II.2 LES ETAPES DE FORMATION D'UNE COUCHE MINCE..... | 31 |
| II.3 TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES | 31 |
| II.3.1 Processus Chimique..... | 33 |
| II.3.1.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray" | 33 |

| | |
|--|-----------|
| II.3.1.2 Méthode sol-gel | 33 |
| II.3.2 Processus physique | 34 |
| II.3.2.1 Evaporation thermique | 34 |
| II.3.2.2 Pulvérisation cathodique (Sputtering) | 35 |
| II.3.2.3 Pulvérisation cathodique radiofréquence | 37 |
| II.4 TECHNIQUE DE CARACTERISATION | 39 |
| II.4.1 Caractérisation par spectroscopie | 39 |
| II.4.1.1 La spectrométrie des photoélectrons-XPS | 40 |
| II.4.1.2 Principe de la photoémission..... | 40 |
| II.4.1.3 Caractérisation par spectroscopie XPS..... | 41 |
| II.4.2 Caractérisation par microscopie | 43 |
| II.4.2.1 Microscopie Electronique à Transmission | 43 |
| II.4.2.2 Principe de fonctionnement | 44 |
| II.4.2.3 Diffraction des électrons..... | 45 |
| II.4.2.4 L'analyse par dispersion de rayon X (E.D.S)..... | 45 |
| II.4.3 Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X | 46 |
| II.4.3.1 Détermination de la taille des grains | 47 |
| II.4.3.2 Paramètre de maille | 47 |
| II.4.3.3 Densité de dislocation de couche | 48 |
| II.4.4 Spectroscopie d'impédance électrique | 48 |
| II.5 CONCLUSION | 49 |
| REFERENCES..... | 50 |
| CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE ET OPTOELECTRONIQUE DES TCO (SnO₂, ZnO, In₂O₃)..... | 52 |
| III.1 INTRODUCTION | 53 |
| III.2 DIOXYDE D'ETAIN (SnO₂) | 53 |
| III.2.1 Propriétés générales de SnO ₂ | 53 |
| III.2.2 Propriétés optoelectroniques du SnO ₂ | 55 |
| III.2.2.1 Propriétés électriques | 56 |
| III.2.3 Propriétés optiques | 57 |
| III.2.4 Dopage du matériau SnO ₂ | 58 |
| III.2.4.1 Modifications cristallographiques | 60 |
| III.2.4.2 Modifications des propriétés optiques de SnO ₂ | 61 |
| III.2.4.3 Modifications des propriétés électriques de SnO ₂ | 61 |
| III.3 OXYDE DE ZINC (ZnO) | 62 |

| | |
|--|-----------|
| III.3.1 Propriétés générales de l'oxyde de Zinc ZnO | 62 |
| III.3.2 Propriétés structurales | 62 |
| III.3.3 Propriétés optoélectroniques du ZnO | 64 |
| III.3.3.1 Propriétés électriques | 64 |
| III.3.4 Propriétés optiques | 65 |
| III.4 OXYDE D'INDIUM (In₂O₃)..... | 66 |
| III.4.1 Propriétés générales d'In ₂ O ₃ | 66 |
| III.4.2 Propriétés structurales | 66 |
| III.4.3 Propriétés optoélectroniques de l'In ₂ O ₃ | 68 |
| III.4.3.1 Propriétés électriques | 64 |
| III.4.4 Propriétés optiques | 69 |
| III.5 CONCLUSION | 69 |
| REFERENCES..... | 70 |
| CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATION..... | 73 |
| IV.1 INTRODUCTION..... | 74 |
| IV.2 MONTAGE EXPERIMENTALE | 74 |
| IV.3 PROCESSUS DE TRAITEMENT PHYSIQUE UHV..... | 75 |
| IV.4 APPAREILLAGE EXPERIMENTAL : | 75 |
| IV.5 SnO₂ NON DOPE ET DOPE AU (1%) | 76 |
| IV.5.1 Résultats XPS des surfaces non traitées..... | 76 |
| IV.5.2 Résultats XPS des surfaces traitées..... | 79 |
| IV.5.3 Spectroscopie XRD..... | 81 |
| IV.5.4 Spectroscopie EDS et Microscopie TEM | 82 |
| IV.5.5 Spectroscopie d'impédance électrique | 84 |
| IV.6 SnO₂ DOPE Sb (5%)..... | 85 |
| IV.6.1 Résultats XPS des surfaces non traitées..... | 85 |
| IV.6.2 Résultats XPS des surfaces traitées..... | 87 |
| IV.6.3 Spectroscopie XRD..... | 88 |
| IV.6.4 Spectroscopie EDS et Microscopie TEM | 89 |
| IV.6.5 Spectroscopie d'impédance électrique | 91 |
| IV.7 SIMULATION PAR TRIM (STOPPING AND RANGE OF IONS IN MATTER) | 91 |
| IV.7.1 Interaction ion-matière..... | 92 |
| IV.7.1.1 Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx)..... | 92 |
| IV.7.1.2 Modification du matériau..... | 93 |
| IV.7.1.3 Présentations du logiciel de simulation numérique SRIM..... | 94 |

| | |
|---|------------|
| IV.7.2 La simulation par SRIM2013..... | 95 |
| IV.7.2.1 Distribution des ions Au en profondeur de la cible de SnO ₂ | 95 |
| IV.7.2.2 Distribution des ions Sb en profondeur de la cible de SnO ₂ | 99 |
| IV.8 CONCLUSION..... | 102 |
| REFERENCES..... | 103 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 105 |
| ANNEXE..... | 107 |

Liste des Figures

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Représentation schématique des bandes électroniques des trois types de matériaux: isolant, semi-conducteur et métal | 8 |
| Figure I.2 : (a) Semi-conducteur intrinsèque; un Semi-conducteur extrinsèque : (b) de type n;(c) de type p | 10 |
| Figure I.3 : Spectres de transmission, réflexion et d'absorption | 13 |
| Figure I.4 : Niveaux de Fermi de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ déterminés à partir des mesures de la spectroscopie de photoélectron sous vide de films préparés par pulvérisation magnétron. Chaque point de données a été enregistré à partir d'un film séparé. L'ordre des points de données est arbitraire | 14 |
| Figure I.5 : Illustration des structures de bandes (a) TCO non dopé, (b) TCO dopé | 17 |
| Figure I.6 : Quelques applications des TCO | 17 |
| Figure I.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz | 18 |
| Figure I.8 : Un capteur à CO à basé d'une couche mince de SnO ₂ | 19 |
| Figure I.9 : Mécanisme schématique de détection de gaz des nanostructures de SnO ₂ | 19 |
| Figure I.10: Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semi-conducteur de type n...22 | |
| Figure I.11: Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semi-conducteur de type p...23 | |
| Figure I.12: Exemple de réalisation d'une cellule solaire..... | 25 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure II.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces..... | 32 |
| Figure II.2 : Schéma de principe de la méthode « spray »..... | 33 |
| Figure II.3 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating..... | 34 |
| Figure II.4 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique..... | 34 |
| Figure II.5 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible..... | 35 |
| Figure II.6 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique..... | 36 |
| Figure II.7: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au Substrat)..... | 36 |
| Figure II.8 : Trois mécanismes de réaction entre le gaz réactif et les atomes de la cible pendant le dépôt par pulvérisation cathodique en condition réactive : (a) réaction à la surface de la cible ; (b) réaction dans le volume du plasma ; (c) réaction à la surface du substrat. (M représente l'atome métallique issu de cible, O ₂ est un exemple de gaz réactif)..... | 39 |
| Figure II.9 : Schéma de principe d'une analyse de surface..... | 39 |
| Figure II.10 : Schéma de principe de l'effet photo-électrique: absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome..... | 40 |
| Figure II.11 : Schéma de principe d'une mesure de photoémission..... | 41 |
| Figure II.12 : Schéma de principe montrant la relation entre l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'énergie cinétique de l'électron éjecté E_c | 41 |
| Figure II.13 : photographie d'un microscope électronique à transmission..... | 44 |
| Figure II.14 : Schéma d'un microscope électronique à transmission..... | 45 |
| Figure II.15 : Schéma de diffraction de Bragg..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Figure II.16 : la largeur a mi-hauteur du pic de diffraction à partir de la courbe de diffraction des rayons X | 47 |
| Figure II.17 : Diagramme de la cellule de Rundles pour le joint de grain agissant comme un circuit RC et diagramme théorique de Nyquist montrant la position de R_s et R_f | 48 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III.1 : Maille élémentaire du dioxyde d'étain..... | 54 |
| Figure III.2 : Diagramme énergétique de SnO_2 | 56 |
| Figure III.3 : Diagramme de bande d'énergie de SnO_2 | 56 |
| Figure III.4 : Compilation de la résistivité de films SnO_2 dopé par différents éléments et déposé par plusieurs méthodes..... | 57 |
| Figure III.5 : Spectre d'absorption de SnO_2 pur et Au-SnO_2 | 60 |
| Figure III.6 : Structures de bande, a: SnO_2 pur, b: Au-SnO_2 | 60 |
| Figure III.7 : Spectre de transmission UV- Visible des films SnO_2 avec différents rapports: $\text{In/Sn} = (a) = 0.1, (b) = 0.2, (c) = 0.3, (d) = 0$ | 61 |
| Figure III.8: Maille primitive de ZnO | 63 |
| Figure III.9: Les constantes de la maille ZnO | 63 |
| Figure III.10: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite..... | 65 |
| Figure III.11 : Transmission d'un film ZnO recuit pour différentes températures..... | 66 |
| Figure III.12 : Structure cristallographique de In_2O_3 cubique..... | 67 |
| Figure III.13: In_2O_3 structure cubique (1/16 de la maille)..... | 67 |
| Figure III.14 : La structure de bande d' In_2O_3 | 68 |
| Figure III.15: La région de transparence optique de In_2O_3 et d'autres matériaux..... | 69 |

Chapitre IV

| | |
|--|----|
| Figure IV.1 : Cible de pulvérisation Sn en présence d'oxygène, le matériau source Sn est érodé par les ions Ar^+ qui arrivent par transfert d'énergie..... | 75 |
| Figure IV.2 : XPS des films minces de SnO_2 pur et de SnO_2 dopé à l'au à l'état contaminé..... | 77 |
| Figure. IV 3 : Scan XPS pour ,(a) l'oxygène $\text{O}1s$ à la position d'énergie 532eV, (b) $\text{C}1s$ à la position d'énergie 287.7 eV, (c) $\text{Sn}3d$ divisé en deux pics avec des positions d'énergie respectives 486.3eV et 494.8 eV, et (d) et Scan XPS empreinte digitale de l'élément Au..... | 78 |
| Figure IV.4 : XPS des films minces de SnO_2 pur et de SnO_2 dopé à l'au enregistrés après traitement physique UHV..... | 79 |
| Figure IV.5 : Déconvolution du spectre XPS $\text{O}1s$ (OI , OII et OIII) en utilisant un ajustement Gaussien de SnO_2 : Au (a) : à l'état contaminé, (b) : après traitement physique UHV..... | 80 |
| Figure IV.6: Profils de spectroscopie XPS, (a) de $\text{Sn}3d$, (b) d' $\text{Au}4f$ de SnO_2 : Au avant et après traitement physique UHV..... | 80 |
| Figure. IV.7 : Spectres DRX du SnO_2 non dopé et du SnO_2 dopé Au..... | 81 |
| Figure IV. 8 : EDS de : (a) SnO_2 non dopé et (b) SnO_2 dopé à l'au..... | 83 |
| Figure IV.9: Images de la surface de SnO_2 (a) non dopé et non chauffé à 500 °C,(b) non dopé et chauffé,(c) fragment originale de SnO_2 dopé Au,(d) image de la répartitions de l'étain, (e) image de la répartition de l'or sur la surface du substrat.(f) Image MEB de la surface de SnO_2 montrant la morphologie de surface de l'échantillon dopé à l'au..... | 84 |

| | |
|--|------------|
| <i>Figure IV.10 : Les courbes de Nyquist expérimentales donnant la variation de l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle. Pour SnO₂: Au.....</i> | <i>85</i> |
| <i>Figure IV.11 : XPS des films minces de SnO₂ dopé Sb(ATO) à l'état contaminé.....</i> | <i>86</i> |
| <i>Figure IV.12 : Scan XPS (a) pour l'oxygène O1s à la position d'énergie 530.2 eV (b), C1s à la position d'énergie 285.59 eV (c) Sn3d divisé en deux pics avec des positions d'énergie respectives 486.3eV et 494.8 eV. Et (d) Scan XPS empreinte digitale de l'élément Sb.....</i> | <i>86</i> |
| <i>Figure IV.13: XPS des films minces de SnO₂ dopé Sb (ATO) enregistrés après traitement physique UHV.....</i> | <i>87</i> |
| <i>Figure IV.14 : Déconvolution du spectre XPS O1s (OI, OII et OIII) en utilisant un ajustement Gaussien de SnO₂ : Au (a) : à l'état contaminé, (b) : après traitement physique UHV.....</i> | <i>87</i> |
| <i>Figure IV.15: Profils de spectroscopie XPS, (a) de sn3d, (b) de SnO₂ : Sb avant et après traitement physique UHV.....</i> | <i>88</i> |
| <i>Figure IV.16: Spectres DRX du SnO₂ dopé Sb (ATO).....</i> | <i>89</i> |
| <i>Figure IV.17 : EDS de SnO₂ dopé Sb(ATO).....</i> | <i>90</i> |
| <i>Figure IV.18 : Images de la surface : (a) fragment originale de SnO₂ dopé Sb, (b) image de la répartition de l'étain,(c) image de la répartition de l'antimoine sur la surface du substrat.....</i> | <i>90</i> |
| <i>Figure IV.19: Les courbes de Nyquist expérimentales donnant la variation de l'impédance imaginaire en fonction de la réelle pour SnO₂: Sb.....</i> | <i>91</i> |
| <i>Figure IV.20 : Cascade de déplacements induite par l'ion projectile</i> | <i>93</i> |
| <i>Figure IV.21 : Exemple de parcours d'un ion</i> | <i>94</i> |
| <i>Figure IV.22 : Redistribution à deux dimensions des ions d'Or (180 KeV) délivrée par le logiciel SRIM2013 dans la cible de SnO₂.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Figure IV.23 : Profils de pénétration des ions Au³⁺ dans le SnO₂.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Figure IV.24: Pertes d'énergie par ionisation pour l'Or.....</i> | <i>97</i> |
| <i>Figure IV.25 : Création de phonons (par les ions de l'Or).....</i> | <i>97</i> |
| <i>Figure IV.26: Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'Or.....</i> | <i>98</i> |
| <i>Figure IV.27 : Variation du parcours projeté des ions Au en fonction des leurs énergies cinétiques.....</i> | <i>98</i> |
| <i>Figure IV.28 : Redistribution à deux dimensions des ions d'Antimoine (180 KeV).....</i> | <i>99</i> |
| <i>Figure IV.29: Profils de pénétration des ions Sb, dans le SnO₂.....</i> | <i>99</i> |
| <i>Figure IV.30: Pertes d'énergie par ionisation pour l'antimoine.....</i> | <i>100</i> |
| <i>Figure IV.31: Création de phonons (par les ions de l'Antimoine).....</i> | <i>100</i> |
| <i>Figure IV.32: Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'Antimoine.....</i> | <i>101</i> |
| <i>Figure IV.33: Variation du parcours projeté des ions Sb en fonction des leurs énergies cinétiques.....</i> | <i>101</i> |

Liste de Tableaux

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Facteurs de qualité pour quelques TCO | 11 |
| Tableau I.2: Gap de quelques TCO..... | 13 |
| Tableau I.3:Quelques Matériaux sensibles fréquemment utilisés..... | 10 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Les différents pics XPS et la nomenclature des rayons X | 42 |
|--|----|

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Propriétés physiques de SnO ₂ | 54 |
| Tableau III.2 : Influence du taux d'Antimoine sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO ₂ . | 61 |
| Tableau III.3 :Quelque caractéristique de la structure cristalline du ZnO | 64 |
| Tableau III.4 : Multiplicité et position des atomes formant la maille élémentaire d'In ₂ O ₃ | 68 |

Chapitre IV

| | |
|---|----|
| Tableau. IV.1: les Paramètres expérimentaux d'enregistrement des spectres, XPS... .. | 76 |
| Tableau. IV.2 : Quelques paramètres structurels du SnO ₂ pur et de SnO ₂ dopé Au..... | 82 |
| Tableau. IV.3 : pourcentage atomique de chaque élément dans les spectres EDS..... | 83 |
| Tableau. IV.4 : Quelques paramètres structurels du SnO ₂ pur et de l'ATO..... | 89 |
| Tableau. IV.5 : pourcentage atomique de chaque élément dans les spectres EDS..... | 90 |

Introduction générale

Les oxydes conducteurs transparents (TCO), comme le SnO_2 , ont attiré de nombreux analystes et fabricants en raison de leurs propriétés de conduction et de leurs multiples applications telles que la séparation photocatalytique de l'eau [1-4], les cellules solaires [5], piézoélectricité [6], dispositifs électrochimiques [7], électronique [8, 9], la médecine [9-11], les super condensateurs [12] et, en particulier, la détection des gaz et la surveillance de l'environnement [13-20]. Malgré les nombreux résultats obtenus sur l'utilité de l'oxyde d'étain (SnO_2) comme détecteur de gaz, en améliorant sa conductivité à l'échelle nanométrique, le matériau SnO_2 reste un sujet d'actualité et attire toujours de nombreux chercheurs. La technologie des nano-détecteurs de gaz a été l'une des inventions remarquables découvertes ces dernières années, ajoutant de la commodité à la société moderne pour le contrôle de l'environnement et assurant la sécurité des bâtiments contre le feu et les gaz nocifs. En outre, l'utilisation de nanocapteurs pour la détection domestique est peu coûteuse pour les fabricants et les utilisateurs. Le principal facteur relatif à ces capteurs de gaz est leur taille qui doit être minimisée autant que possible pour correspondre aux utilisations dans des micro-/nano-dispositifs peu encombrants et avec un temps de réponse très rapide [21]. La littérature caractérise l'oxyde d'étain comme l'un des oxydes métalliques semi-conducteurs connu depuis longtemps comme détecteur de gaz ; il détecte les gaz toxiques, explosifs et inflammables tels que le CO , le CO_2 , le CH_4 , le NH_3 , le H_2S et l'éthanol [13-20]. Pour de telles applications, la réponse de ces dispositifs est liée à la forme, à la taille et à la surface des matériaux d'oxyde actif SnO_2 [22]. Cependant, l'utilisation de SnO_2 pur n'est plus pertinente car sa conduction reste faible. Pour améliorer la conduction, on le dope avec des additifs tels que l'antimoine Sb, le platine Pt, l'argent Ag et l'or Au [13]. Pendant ces dernières années, les dispositifs électroniques ne sont plus une question d'intégration, de miniaturisation et même de micro-miniaturisation. Ce sont les nanomatériaux qui jouent un rôle important dans l'amélioration des capteurs de gaz [23, 24]. Notre travail s'intéresse aux propriétés de ces nanocapteurs pour la détection efficace de gaz nocifs : temps de réponse, vitesse, sélectivité et stabilité.

On se concentre sur les facteurs qui influent sur la performance de ces capteurs de gaz non-matériels tels que $\text{SnO}_2 : \text{Au}$ et $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ et on propose une tendance de développement pour améliorer les paramètres de ces capteurs [25-27].

D'autre part, les propriétés des TCO sont aussi liées d'une manière directe aux conditions de leur élaboration. Plusieurs techniques de dépôt et méthodes de caractérisation fiables des couches minces sont développées pour l'obtention des dispositifs optoélectroniques performants et compétitifs. La technique de pyrolyse par pulvérisation est efficace pour la préparation de

couches minces TCO à l'état pur ou dopé. Elle présente de nombreuses couches minces TCO à l'état pur ou dopé. Elle présente de nombreux avantages, notamment sa simplicité, sa rentabilité, l'absence de vide nécessaire, la diversité de substrats, une vitesse de dépôt élevée et sa capacité de dépôt sur de grande zone.

Cependant, les premières couches des surfaces des films TCO sont susceptibles de présenter des défauts structuraux et des liaisons pendantes (incomplètes) qui les rendent très tendancieuses à absorber les espèces de contamination tels que l'hydroxyle (OH), l'eau (H₂O) et l'hydrocarbure (CH). Puisque tous les matériaux solides interagissent avec leur environnement à travers leurs surfaces, la couche de contamination qui en résulte limite fortement les propriétés optiques et électriques de la surface en ses applications.

Par conséquent, le nettoyage et le recuit thermique des surfaces en SnO₂ sont une étape critique dans la fabrication de dispositifs fiables. De nombreux procédés de nettoyage et de recuit thermique de la surface de SnO₂ sont mentionnés: comme par exemple le nettoyage au solvant organique, le bombardement avec des ions argon, le recuit à haute température, le traitement UV-ozone, le traitement au plasma d'oxygène, traitement de nettoyage au plasma à l'hélium et traitement au plasma azote-hydrogène. En fait, ces traitements sont importants pour ajuster l'état de surface et d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux TCO

Nous adoptons des techniques de caractérisation spectroscopique pour mettre en évidence la composition chimique, la structure électronique de la bande de valence, l'origine des émissions optiques et la morphologie des surfaces de matériau, SnO₂. Nous utilisons alors à cet égard les techniques XPS (X-Rays Photoélectron Spectroscopie), XDR (Diffraction des rayons X), EDS (Diffraction des électrons spectroscopie), SIE (spectroscopie d'impédance électrique), et TEM (Microscopie Electronique à Transmission).

De manière générale, cette thèse montre l'importance de la caractérisation des matériaux TCO par des techniques spectroscopiques et microscopiques, sensibles et complémentaires, pour mettre en évidence leurs propriétés chimiques, optiques, électroniques et morphologiques en vu d'être utilisées dans des applications technologiques comme la détection des gaz.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Le premier chapitre se rapporte aux généralités sur les TCO et à l'importance des matériaux TCO et à leurs intérêts en application technologiques.

Le deuxième chapitre traite les techniques expérimentales d'élaboration des oxydes. Ce chapitre décrit les procédures et conditions de dépôt de couches minces. Les principes physiques des méthodes techniques de caractérisation spectroscopiques et microscopiques comme XPS, XDR, EDS, EIS et la microscopie TEM.

Dans le troisième, nous présentons, une étude structurale et électronique des matériaux In_2O_3 , ZnO et SnO_2 et l'effet du dopage sur l'oxyde SnO_2 .

Concernant le quatrième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux obtenus et en particulier ceux ayant été réalisés dans notre article publié sur une revue de renommée modeste. Nous mettons en évidence la complémentarité des techniques dans la caractérisation de nos échantillons SnO_2 et dopé Au et SnO_2 dopé Sb en mentionnant les paramètres structuraux sans dopage et avec dopage à l'or. Nous étudions l'efficacité du traitement à UHV qui nous permet d'améliorer les propriétés chimiques, morphologiques, électroniques de SnO_2 dopé en Au et Sb et les performances de ces oxydes dopés en vu de les utiliser dans la détection des gaz (NH_3). Enfin nous nous explicitons à une technique de simulation dans le code de calcul SRIM. (Stopping and Range of Ions in Matter) en vu de déterminer la profondeur atteinte par les différents dopants dans la matrice du matériau cible SnO_2 . On termine notre travail par une conclusion générale dans laquelle on résume les différents résultats obtenus et les éventuelles perspectives de recherche future dans le domaine des applications des TCO dans l'élaboration des détecteurs de gaz nanométriques.

Références bibliographiques

- [1]. Chapit C.M. Ma, G.B. Hong, S.C. Lee, *Catalysts* 10, 792 (2020).
<https://doi.org/10.3390/catal10070792>
- [2]. T.P. Wai, Y. Yin, X. Zhang, Z. Li, J. *Nanomater.* 2020, 1–14 (2020).
<https://doi.org/10.1155/2020/8958043>
- [3]. S. Chakraborty, M. Roy, R. Saha, *Water Sci. Technol.* (2020).
<https://doi.org/10.2166/wst.2020.130>
- [4]. S. Suthakaran, S. Dhanapandian, N. Krishnakumar, N. Ponpandian, J. *Mater. Sci: Mater. Electron.* 30, 13174–13190 (2019).<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01681-7>
- [5]. A.S.R. Chesman, M. Gao, D. Angmo, A. Hinsch, *RRL Solar* 4,2000262 (2020).
<https://doi.org/10.1002/solr.202000262>
- [6]. L. Li, W. Gao, H. Chen, K. Zhao, P. Wen, Y. Yang, X. Wang, Z. Wei, N. Huo, J. Li, *Adv. Electron. Mater.* V6, 1901441 (2020). <https://doi.org/10.1002/aelm.201901441>
- [7]. S. Sivakumar, E. Manikandan, B. Mahalakshmi, N. AhmadMala, L. Nelson Prabu, *vacuum* 173, 109116 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109116>
- [8]. J. Yu, Y. Wang, Y. Huang, X. Wang, J. Guo, J. Yang, H. Zhao, *Beilstein J. anotechnol.* 11, 1321–1328 (2020)
- [9]. A. Narayana, N. Tarannum, M.S. Shaik, B.N. Shobha, R.M. Sundar, S.V. Lokesh, *Adv. Mater. Res.* V 1159, 67–77 (2020)
- [10]. B.A.K. Choudhary, A. Gupta, S. Kumar, R.P. Singh, P. Singh, V.Kumar, *Front. Nanotechnol.* 2, 595352 (2020). <https://doi.org/10.3389/fnano.2020.595352>
- [11]. S. Matussin, M.H. Harunsani, A.L. Tan, M.M. Khan, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 3040–3054 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06398>
- [12]. Y. Zhang, M. Liu, S. Sun, L. Yang, *Adv. Compos. Lett.* (2020).
<https://doi.org/10.1177/2633366X2090983>
- [13]. J.S. Jebakumar, A.V. Juliet, *Sensors* 20, 5889 (2020). <https://doi.org/10.3390/s20205889>
- [14]. R. Abdel-Karim, Y. Reda, A. Abdel-Fattah, *J. Electrochem. Soc.* 167, 037554 (2020).
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67aa>
- [15]. O. Lupan, V. Postica, T. Pauporté, B. Viana, M.I. Terasa, R. Adelung, *Sens. Actuat. B: Chem.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126977>.hal-02999566
- [16]. M. Tonezzer, S.C. Izidoro, J.P.A. Moraes, L.T.T. Dang, *Front.Mater.* 6, 277 (2019).
<https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00277>
- [17]. D.S. Gavaskar, P. Nagaraju, Y. Vijayakumar, P.S. Reddy, M.V.Ramana Reddy, *J. Asian Ceram. Soc.* 8(3), 605–614 (2020).<https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1769820>
- [18]. B. Li, Q. Zhou, S. Peng, Y. Liao, *Front. Chem.* 8, 321 (2020).
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00321>
- [19]. A. Sharma, A. Ahmed, A. Singh, S. Kiran Oruganti, A. Khosla, S. Arya, *J. Electrochem. Soc.* 168, 027505 (2021). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdee8>
- [20]. R.C. Abruzzia, M.J.R. Piresa, B.A. Dedavida, C.F. Gallib, *Mater.Res.* 22(Suppl1), e 20180818 (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0818>
- [21]. A. Hermawan, Y. Asakura, M. Inadab, S. Yin, *J. Mater. Sci. Technol.* 51, 119–129 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.041>
- [22]. A.I. Ayesh, A.A. Alyafei, R.S. Anjum, R.M. Mohamed, M.B. Abuharb, B. Salah, M. El-Muraikhi, *Appl. Phys. A* 125, 550 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2856-6>
- [23]. T. Suzuki, J. Cheng, L. Qiao, M.F. Zhang, H. Nishijima, T. Yano, W. Pan, *RSC Adv.* 10, 22113 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ra01719a>
- [24]. W. Matysiak, T. Tański, W. Smok, O. Polishchuk, *Sci. Rep.* 10,14802 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71383-2>
- [25]. B. Tsizh, O. Aksimentyeva, *Sens. Actuat. A* 315, 112273 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112273>

- [26]. H. Xu, W. Fan, J. Feng, P. Yan, S. Qi, R. Zhang, *Sensors* 21(3),697 (2021).
<https://doi.org/10.3390/s21030697>
- [27]. P.G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda, *Sens. Actuat: B.Chem.* 296, 126655 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126655>

Chapitre I

Généralités sur les TCO

I.1 Introduction

Au cours de ces dernières Années, le développement de matériaux en couches minces a favorisé l'expansion des performances dans les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique, y compris la réduction des coûts des composants grâce à la production de masse. Les films peuvent être constitués de plusieurs composants, tels que des matériaux conducteurs, des isolants, des semi-conducteurs et des polymères [1-3]. Il existe une classe d'oxydes, en plus d'être transparents, s'il y a trop d'électrons dans leur réseau cristallin, ils peuvent aussi devenir des conducteurs de type n. Cet excès d'électrons est dû aux défauts structuraux qui conduisent à un déséquilibre stœchiométrique de l'oxyde, ou à un dopage approprié [4]. Ces oxydes sont appelés oxydes transparents conducteurs (TCO). L'écart entre ces TCO est très grand et ce sont en fait des semi-conducteurs dégénérés.

I.2 Définition d'un matériau TCO

L'excellent TCO est doté d'une conductivité élevée et un faible taux d'absorption de la lumière visible. D'une manière générale, les deux propriétés sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. En effet ils dépendent de la taille des grains, qui, elle-même croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [5]. Habituellement, l'oxyde est dopé avec du métal. Cependant, ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il remplace le métal principal. Ensuite, la bande de conduction est fortement interférée par chaque atome dopé et diffuse le nombre d'électrons de conduction augmentant alors la mobilité et donc la conduction diminue. C'est ainsi que certains oxydes sont dopés au fluor. L'oxygène produit des perturbations dans la bande de valence et minimise la diffusion pour conduire des électrons [5].

I.3 Propriétés des TCO

En 1957, apparaît la première cohabitation entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le visible sur une couche mince d'oxyde de cadmium CdO [6].

Au cours des vingt dernières années, les couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc ont suscité l'intérêt de la recherche en raison de leurs larges applications potentielles [7].

I.3.1 Généralités sur les TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et diagramme des semi-conducteurs (voir la figure I.1). Dans les métaux, il existe un chevauchement entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), ce qui permet aux électrons de circuler librement. Pour les semi-conducteurs, il y a une séparation entre la bande de conduction et la bande de valence (une bande interdite), qui est généralement appelée gap,

elle est notée E_g . Les électrons ne peuvent pas absorber d'énergie dans cette bande. Ils ont besoin d'énergie pour passer dans BC. Pour des écarts plus importants, on parle d'isolation, car même à température ambiante, le BC est vide. L'écart entre eux est supérieur à 4 eV. Les matériaux à transparence visible avec leurs propriétés conductrices ont des propriétés opposées d'un point de vue physique. En effet, grâce à leurs électrons libres, les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible. Si on prend le cas du verre sa structure n'est pas cristalline donc c'est un matériau amorphe, car il a une énergie de gap très élevée et ne peut pas être conducteur. À première vue, la combinaison de ces deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs à grands gaps (au moins supérieurs à 3,1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine de la lumière visible. Pour avoir une faible absorption, on dépose ce matériau sous forme de couche mince. Le dopage du matériau augmente la conductivité, car le nombre des électrons libres augmente avec l'apport des impuretés, ce qui donne, en fait, un "mauvais métal". Les oxydes métalliques sont généralement des semi-conducteurs à grand gap. On les représente par MO, où M est l'atome métal et O l'atome d'oxygène. La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) nous permet de donner une vision plus simple sur la structure de bande des ces oxydes métalliques.

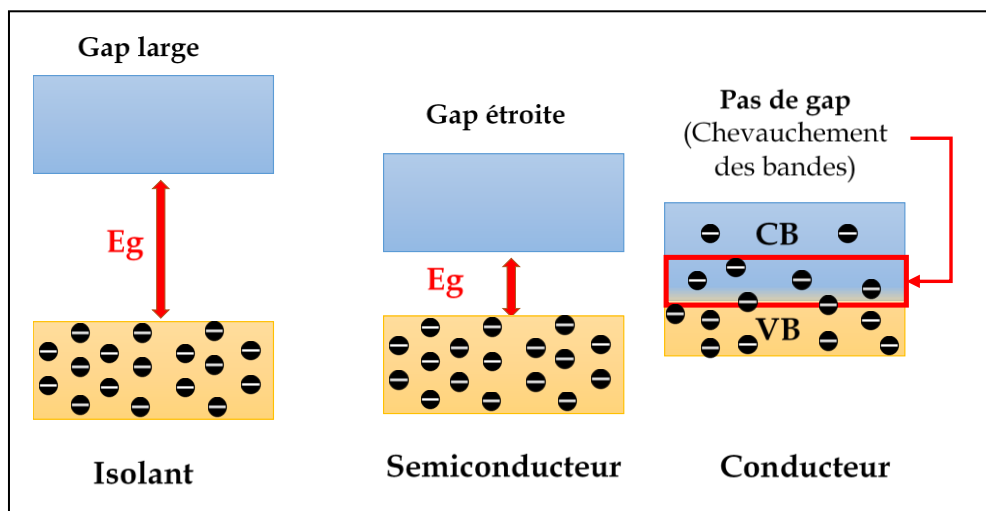


Figure I.1 : Représentation schématique des bandes électroniques des trois types de matériaux : isolant, semi-conducteur et métal.

La combinaison entre les orbitales 2p de O et nd de M (n est le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons πp liantes et πp^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à πp formant le haut de la bande de valence (BV).

De même, la combinaison de l'orbitale s, c'est-à-dire de l'orbitale 2s de l'oxygène et des ns de M, forme une orbitale σs et de réaction σs^* combinée. L'orbitale ns de M dominera et contribuera

principalement à la formation de σS^* , formant ainsi le bas de la bande de conduction (BC). Des films métalliques très minces de moins de 10 nm peuvent être utilisés comme matériaux transparents et conducteurs. En fait, une couche d'or peut être utilisée pour cela. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al*, dans leurs travaux [8].

I.3.2 Définition d'un semi-conducteur

Un cas intermédiaire intéressant est celui des semi-conducteurs. Ce sont des isolants car on peut réaliser que les électrons de la bande de valence occupent complètement la région permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique, c'est-à-dire la bande interdite de largeur E_g est faible alors qu'elle est notable pour les isolants [9].

I.3.2.1 Propriétés physiques et électriques d'un semi-conducteur

A des températures très bas, la bande de valence des semi-conducteurs est chargée complètement, et leur bande de conduction est vide. A haute température, ou l'énergie thermique (KT) correspond à l'énergie de la bande interdite, une partie des électrons de la bande de valence a une énergie suffisamment grande pour qu'elle puisse passer à la bande de conduction à travers la bande interdite, à cet effet un nombre importants d'atomes ionisés auront cédé leurs électrons à la bande de conduction, et participent à la conduction électrique avec une charge négative.

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau où l'on ne trouve aucune impureté qui influe sur la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent être générés que par excitation thermique des électrons de la bande de valences, les trous et les électrons doivent exister par paires ($n_i = p = n$) [10].

Grâce à la combinaison d'impuretés présentes dans le semi-conducteur dénommé dopage, il est possible de modifier la résistivité du semi-conducteur. Le semi-conducteur résultant est appelé alors extrinsèque.

I.3.2.2 Différents types de dopage

Par conséquent, les semi-conducteurs intrinsèques sont rarement utilisés. Ils servent de base aux semi-conducteurs dopés. Des impuretés sont ajoutées pour modifier leur comportement. Le dopage introduit de niveaux types de donneur E_D ou accepteur E_A comme nous le mentionnons sur la Figure I.2. Il y a deux semi-conducteurs extrinsèques. [11].

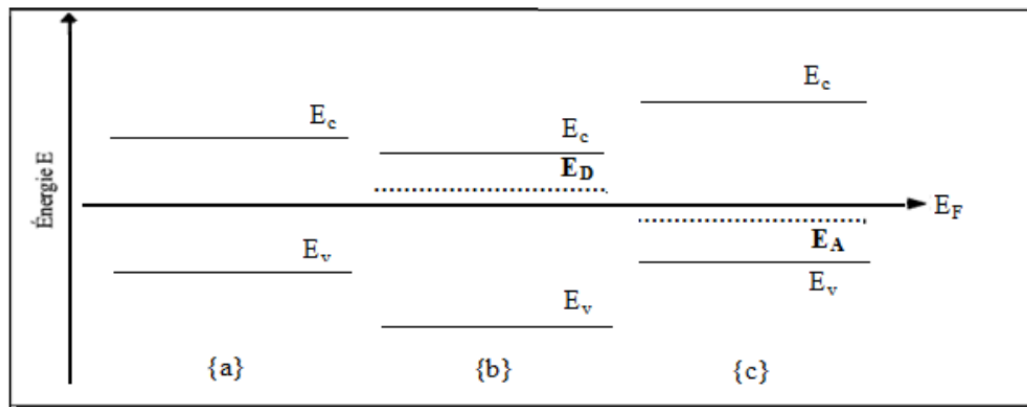


Figure I.2 : (a) Semi-conducteur intrinsèque; un Semi-conducteur extrinsèque : (b) de type n;(c) de type p.

a. Semi- conducteur dopé n

Les matériaux dopés n sont des matériaux semi-conducteurs dans lesquels la concentration en électrons est bien supérieure à la concentration en trous. On y a introduit généralement du phosphore, de l'Arсениc ou encore de l'Antimoine. Par exemple, dans le cas du silicium contenant du phosphore (possède 5 électrons sur la couche extérieure) [12], On associe au phosphore un niveau donneur E_D dans la bande interdite très proche de la bande de conduction. L'intérêt est que pour les températures supérieures à 0°K , les atomes de phosphore sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ($N_D > N_A$) ce qui correspond à la définition d'un semi-conducteur dopé n.

À température ambiante, lorsque presque tous les donneurs sont ionisés et que la concentration des atomes donneurs est N_D , la densité de porteurs de charges libres dans le semi-conducteur est : $n = n_0 + N_D$.

n_0 est la densité d'électrons générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électron-trous.

b. Semi- conducteur dopé p

Il s'agit d'un semi-conducteur avec une concentration de trous beaucoup plus élevée que les électrons.

En général, nous introduisons de l'aluminium, du bore, du gallium et de l'indium, si on prend le cas du silicium dans lequel on introduit du Bore. On l'associe un niveau accepteur E_A dans la bande interdite très proche de la bande de valence [10]. De même, pour un semi-conducteur dopé p, la concentration de trous dans le semi-conducteur est : $p = p_0 + N_A$

p_0 est la densité des trous générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électrons-trous.

I.3.3 Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO est le rapport entre la conductivité électrique σ et absorbance optique dans le visible A .

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -\{R_{\square} \ln(T + R)\}^{-1} \dots \dots \dots \text{(I.1)}$$

R_{\square} : La résistance par carré (Ω/\square).

T : La transmission totale dans le visible.

R : La réflectivité totale dans le visible

Le tableau I.1 nous donne quelques facteurs de qualité pour des TCO quelques facteurs de qualité pour des TCO [13].

I.3.4 Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés

Dans cette section on présente les propriétés des oxydes transparents conducteurs étudiés, ZnO L'oxyde de Zinc, SnO₂ dioxyde d'étain, In₂O₃ dioxyde d'indium.

Tableau I.1 : Facteurs de qualité pour quelques TCO [13].

| Matériaux | Résistance par carré (Ω/\square) | Absorbance dans le visible : A | Facteur de qualité : Q (Ω^{-1}) |
|-------------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| ZnO : F | 5 | 0.03 | 7 |
| Cd ₂ SnO ₄ | 7.2 | 0.02 | 7 |
| ZnO : Al | 3.8 | 0.05 | 5 |
| In ₂ O ₃ : Sn | 6 | 0.04 | 4 |
| SnO ₂ : F | 8 | 0.04 | 3 |
| ZnO : Ga | 3 | 0.12 | 3 |
| ZnO : B | 8 | 0.06 | 2 |
| SnO ₂ : Sb | 20 | 0.12 | 0.4 |
| ZnO : In | 20 | 0.2 | 0.2 |

La diversité du TCO et de ses applications correspond aux faits suivants : critères de sélection, le cout total de possession ne dépend pas seulement de facteurs de qualité. D'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, voire la toxicité, les faibles couts de

production, les contraintes de mise en œuvre ou de le travail de sortie (base liée à l'injection de porteurs), jouent un rôle clé dans la sélection des TCO.

Au cours des trois dernières décennies, l'oxyde d'indium et l'oxyde d'indium dopé à l'étain ont fonctionné partout, qu'il s'agisse de matériaux massifs, des céramiques en générale, ou de matériaux à couche mince..Il existe plusieurs techniques pour préparer des films minces (pulvérisation cathodique, pressage isostatique, évaporation, pyrolyse, CVD, sol-gel, etc.).

Le TCO a une transmittance de la lumière qui dépasse les 80% dans la région du visible et une réflectance infrarouge très élevée (densité de porteurs élevée). Ce matériau peut donc être utilisé comme revêtement isolant (verre trempé isolant) dans l'industrie verrière. D'autre part, les couches de TCO ont généralement une bonne conductivité électrique, elles sont donc utilisées comme électrodes (par exemple écrans HDTV et électrophorèse). En conclusion, les films TCO sont chimiquement inertes et présentent généralement une bonne adhérence aux substrats et ainsi que par une dureté élevée. Toutes ces propriétés rendent les matériaux TCO essentiels pour le marché des électrodes en couche minces, notamment dans le domaine de l'optoélectronique [14], avec toutes ces fonctionnalités. Nous souhaitons développer des couches TCO (SnO_2 dopée Au et Sb) pour les applications technologiques.

I.4 Les propriétés optiques

Le TCO a une fenêtre de visualisation qui couvre tout le champ de vision. La transmission lumineuse est le rapport entre l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse transmise à travers le matériau considéré. On prend comme exemple du spectre de transfert TCO une couche composée de SnO_2 dopé F avec une courbe noire sur la Figure I.3. Cette courbe a été développée par Elangovan et al [15]. D'après les travaux d'Elangovan, le spectre d'absorption est dérivé de spectres de transmission et de réflexion. Pour un échantillon de grande taille (supérieurs à 20 nm), les phénomènes comme la diffusion de la lumière et les défauts du matériau sédimentaire ne sont pas ici considérés comme des impuretés interstitielles. Ce phénomène réduit d'une façon énorme la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres [16].

La fenêtre optique est située entre deux longueurs d'onde, là où la lumière n'est plus transmise, et chaque zone présente un phénomène différent. Aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < \lambda_g$) dans la gamme du proche ultraviolet, on voit une diminution de l'absorption à cause des transitions de bande à bande. Les photons incidents dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie du gap seront absorbés par les électrons dans la bande de valence, ce qui les fera entrer dans la bande de conduction.

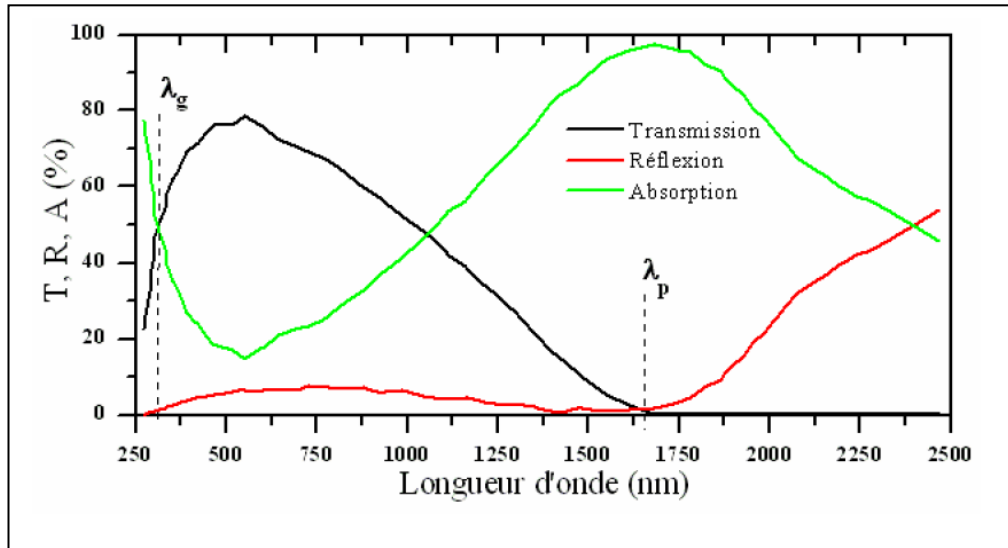


Figure 1.3. Spectres de transmission, réflexion et d'absorption de SnO_2 dopé F [10].

Aux longueurs d'onde élevées ($\lambda > \lambda_p$) dans le proche infrarouge, la lumière incidente sera réfléchiée par le matériau, la longueur d'onde du plasma λ_p , nous fournira la fréquence du plasma suivant la relation :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \dots \dots \dots \text{(I.2)}$$

c : la célérité de la lumière

On peut décrire ce phénomène par la théorie classique des électrons libres de Drude [12].

I.5 Propriétés électriques

Les propriétés électriques telles que la conductivité et la largeur de la bande interdite des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970.

I.5.1 La largeur de la bande interdite

Les TCO sont des semi-conducteurs d'une large bande interdite qui varie de 3 à 4.6 eV comme l'indique le tableau I.2.

Tableau I.2 : Gap de quelques TCO [10].

| TCO | Gap (eV) |
|-------------------------|----------|
| SnO_2 | 3.2-4.2 |
| ZnO | 3.2- 3.4 |
| In_2O_3 | 3.75 |
| ITO | 4,2 |
| TiO_2 | 3-3,2 |

La plupart des TCO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n avec le niveau de fermi qui se trouve dans la partie supérieure de la bande gap comme le montre la Figure I.4. Ceci est due généralement à la présence des défauts intrinsèques ou extrinsèques qui créent des états électroniques dans la bande gap.

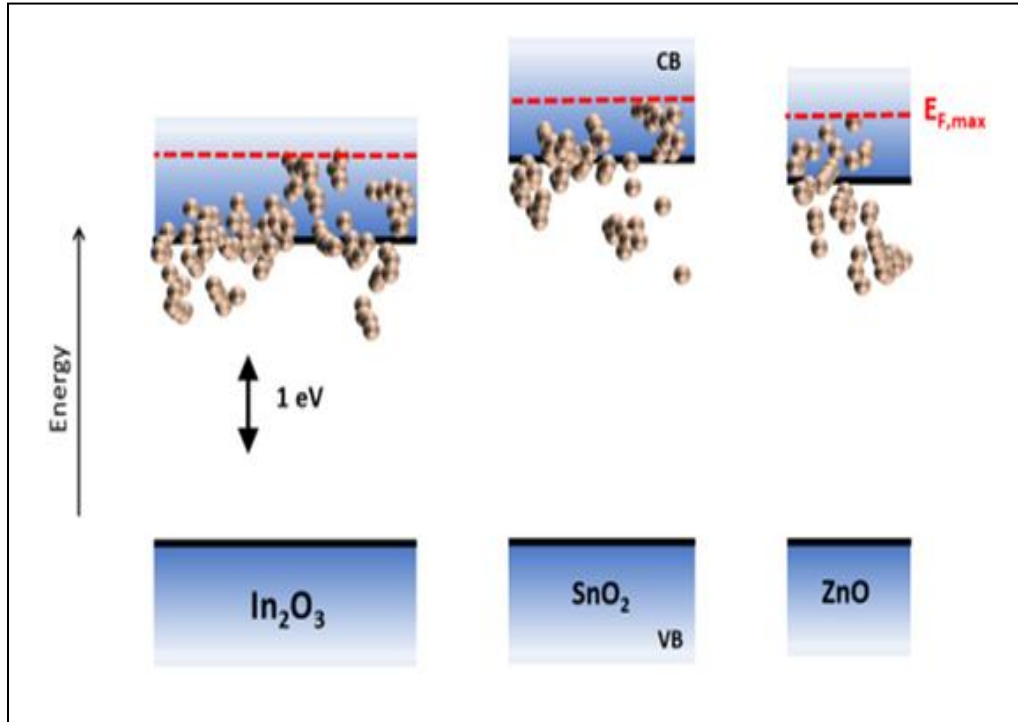


Figure I.4 : Niveau de fermi de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 déterminés à partir des mesures de la spectroscopie de photoélectron sous vide de films préparés par pulvérisation magnétron. Chaque point de données a été enregistré à partir d'un film séparé. L'ordre des points de données est arbitraire [17,18].

I.5.2 Conductivité et Mobilité des TCO:

a. Conductivité

La conductivité σ généralement s'exprime en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, elle est proportionnelle à la densité de porteurs des charges n_v , à la mobilité μ de ces charges et à la charge électrique élémentaire des électrons q . La résistivité ρ , est l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots \text{(I.3)}$$

On définit aussi une autre importante propriété électrique de surface dans le domaine des TCO c'est la résistance surfacique R_s qui est le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche donner par la relation suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots \text{(I.4)}$$

L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince ont une structure substoechiométrique. Au fur et à mesure que la couche mince croit, des lacunes d'oxygène

apparaissent notée V_O . L'oxyde d'étain intrinsèque est parfois appelé SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène produiront des niveaux justes en dessous de la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux d'énergie libère des électrons dans la bande de conduction, ce qui augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, l'énergie pour la première ionisation à BC est de 30 meV, et l'énergie pour l'ionisation bivalente est de 140 meV [13]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec une résistivité assez faible : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [19] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [20]. Par ailleurs, les recherches menées par A. Zunger [21] ont prouvé que l'atome d'étain interstitiel S_{ni} participe à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est produite par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_O [22]. Pour améliorer la conductivité d'un TCO on peut le doper, on distingue deux types de dopage :

- **Dopage type P**
- **Dopage type n**

b. Mobilité

Une autre façon d'augmenter la conductivité en raison de ses propriétés électriques est d'augmenter sa mobilité. Cependant, la mobilité est liée directement aux mécanismes de diffusion et on ne peut pas la contrôler directement. En général, quand on augmente la concentration des porteurs. Ces mécanismes limitent la mobilité, Par conséquent, la mobilité est un paramètre important qui influe sur la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'un certain seuil de densité de porteurs appelé concentration critique, notée n_c . Pour un isolant la densité de porteurs et en dessous de n_c , si elle est au-dessus c'est un conducteur.

Pour définir la concentration critique on utilise le critère de Mott [23] définie comme suit :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \dots \dots \dots (I.5)$$

a_0^* est le rayon de Bohr effectif du matériaux donné par la relation :

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi q^2 m^*} \dots \dots \dots (I.6)$$

h : la constante de Planck.

ϵ_0 : La permittivité du vide.

ϵ_r : La permittivité relative du matériau.

q : la charge électrique élémentaire de l'électron.

m^* : La charge effective de l'électron dans le matériau

Le calcul d'ITO donne $n_c = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_r = 8.9$ et $m^* = 0.35m_0$ (m_0 : masse d'électron au repos) et a_0^* vaut 1.35 nm. Généralement, la concentration en porteurs de TCO dopé est comprise entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} , les électrons peuvent être considérés comme des électrons libres. Au-dessus de la valeur critique du critère de Mott, l'état donneur dopé est confondu avec la bande de conduction, et le semi-conducteur est appelé dégénéré.

Dans ce cas, l'énergie de fermi de l'état occupé le plus élevé peut être déterminée selon la formule suivante :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi n_v)^{2/3} \dots\dots\dots(\mathbf{I.7})$$

\hbar : La constante réduite de Planck.

k : Le module de vecteur d'onde de l'électron.

n_v : la concentration de porteurs.

L'état d'occupation d'énergie la plus élevée dépend de la concentration de porteurs n_v .

c. Structure :

La bande passante TCO peut être approchée comme une structure de bande parabolique, comme le montre la figure I.5. Lorsque la valeur maximale de BV et la valeur minimale de BC sont identiques, la valeur de K, où $\vec{K} = \vec{0}$ les semi-conducteurs sont qualifiés de semi-conducteurs à gap direct. Pour différentes valeurs, les semi-conducteurs ont un écart indirect.

La mobilité est primordiale pour une bonne conductivité des TCO. Elle est définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* V_f} \dots\dots\dots(\mathbf{I.8})$$

τ : temps de relaxation entre deux collisions.

l : libre parcours moyen.

V_f : Vitesse de l'électron.

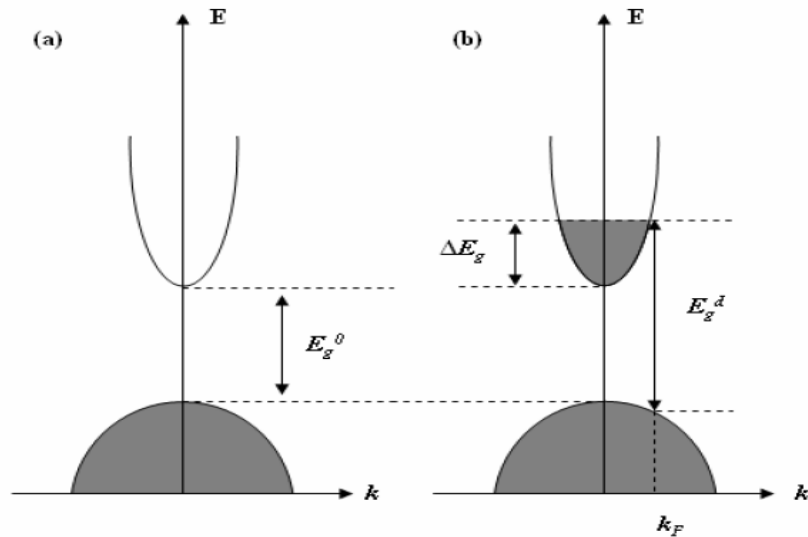


Figure I.5 : Illustration des structures de bandes (a) TCO non dopé, (b) TCO dopé. [24].

Où :

E_g^0 est la valeur du gap du matériau intrinsèque.

E_g^d est la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

I.6 Applications des Oxydes transparents conducteurs

Les caractéristiques du TCO présentées ci-dessus donnent une large utilisation de ces derniers dans différents domaines d'applications. Dans cette section, on présentera les principales utilisations de ces matériaux. Les domaines d'applications sont indiqués en Figure I.6.

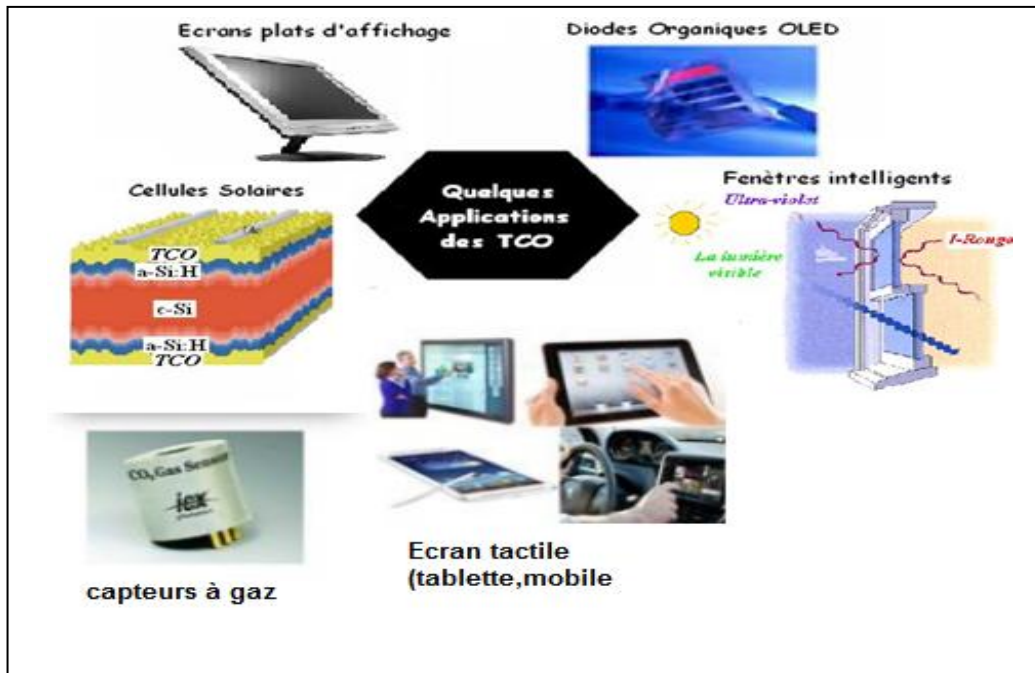


Figure I.6 : Quelques applications des TCO [28].

I.6.1 Capteurs à gaz

Les matériaux TCO typiques présentent des variations de composition prononcées avec des conditions environnementales changeantes à leur surface mais aussi dans la masse. Cet effet peut être exploité pour les applications de détection de gaz [29,30]. Dans le cas des capteurs Taguchi à base de SnO_2 [31, 32], la réponse est supposée être uniquement un effet de surface contrairement au TiO_2 [33,34]. Un capteur de gaz est défini comme étant un composant qui modifie ses caractéristiques physiques lorsqu'il est soumis à des changements dans l'environnement gazeux.

C'est un dispositif capable de convertir une valeur physique ou chimique visible en une valeur utilisable (souvent électrique). Ce dispositif se compose de deux éléments principaux, la partie sensible couplée à un système de transduction figure I.7 [35].

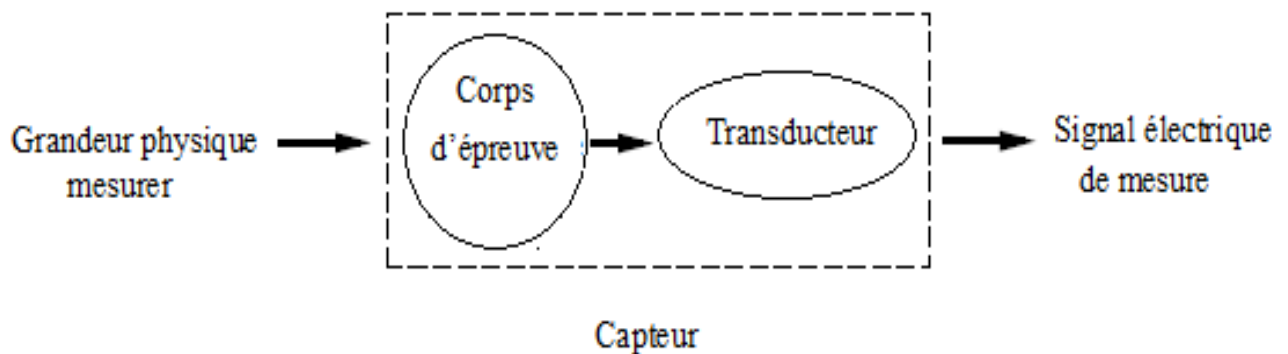


Figure I.7 : Schéma de principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

L'idée d'utiliser des semi-conducteurs comme matériaux spéciaux de détection de gaz remonte à 1952 (5 ans après que Brattain et M. Bardeen aient découvert le transistor).

Les premiers travaux sur la couche sensible de ZnO ont été publiés à partir de 1954. En 1962 un premier brevet portant sur le principe d'un capteur à base de SnO_2 est déposé par Taguchi [36]. Depuis, de nombreuses recherches ont été réalisées. Leurs performances ne cessent d'être améliorées à ce jour. Le principe de détection est basé sur la variation de la conductivité de l'oxyde métallique. Le gaz problématique adsorbé à la surface du film ou les molécules adsorbées peuvent piéger les électrons libres, entraînant une diminution de la conductivité.

Les oxydes métalliques utilisés, pour réaliser les couches sensibles des capteurs ont des caractères de semi-conducteur figure I.8 et donc leur comportement physique et électrique peut être modélisé à partir des concepts développés pour expliquer le fonctionnement des semi-conducteurs classiques [37].

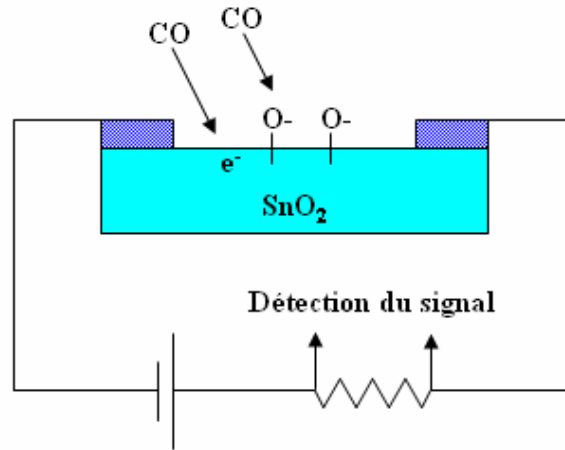


Figure I.8. Un capteur de CO à base d'une couche de SnO_2 [38].

Les propriétés d'un TCO changent en présence de certains gaz. À la surface de la couche mince, le gaz considéré sera adsorbé donc la molécule adsorbée peut capturer un électron libre voir figure I.9, cela conduit à une diminution de la conductivité électrique. La sensibilité du capteur est définie comme étant le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz. Le gaz à détecter n'a pas besoin d'être adsorbé à la surface du capteur, il peut interférer avec les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement avec la résistivité. Shishiyanu et al. Montrent que le dopage de l'étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [39]. D'autres études ont démontré que Le dopage joue un rôle important [40].

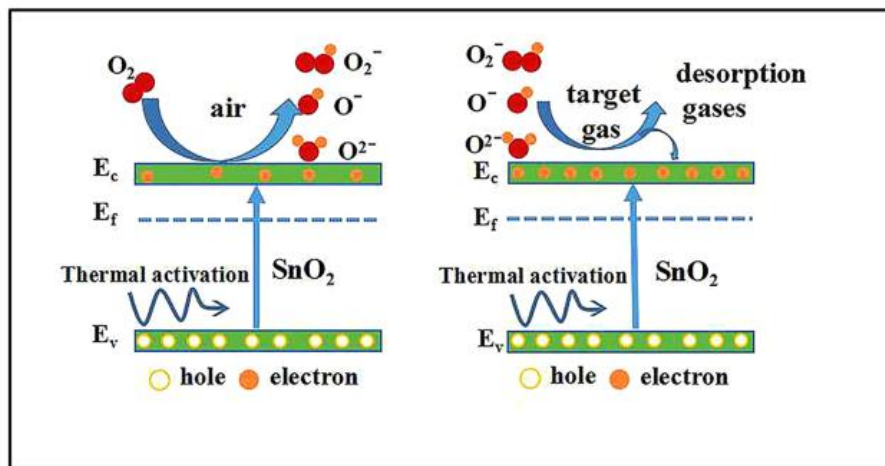


Figure I.9 : Mécanisme schématique de détection de gaz des nanostructures de SnO_2 [41].

En présence de nombreux gaz, le TCO présente une forte réactivité. Par conséquent, de fines couches de SnO_2 et de ZnO peuvent être utilisées pour produire des capteurs d'éthanol et d'humidité [42]. Leur sensibilité est augmentée par dopage au lanthane. Le capteur de NO_2 est

également en ZnO dopé à l'étain. Les stimulants jouent également un rôle important, Shishiyanu et al, montrent que le dopage à l'étain a la plus grande par rapport au dopage Al, Cu ou Pd [43]. D'autres chercheurs ont optimisé la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité, par exemple le dopage de SnO₂ avec l'indium (ITO) pour détecter le CO [44]. En combinant le TCO avec des éléments de phasage tels que Zn₂In₂O₅ – MgIn₂O₄, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur Cl₂ très sensible : 7ppm [45]. Si on augmente la surface active de capteur de gaz, ce dernier devient plus sensible. Exemple : augmenter la porosité du SnO₂ [46] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [47].

Tableau I.3: Quelques Matériaux sensibles fréquemment utilisés [48].

| Matériaux Sensibles | Type | Gaz a détecté | Température (°C) |
|----------------------------------|------|---|------------------|
| SnO ₂ | n | O ₂ ,CH ₄ ,NH ₃ ,H ₂ ,C ₃ H ₈ , | 300 |
| | | Cl ₂ ,SO ₂ | 350 |
| TiO ₂ | n | O ₂ ,C ₃ H ₈ ,NH ₃ ,H ₂ ,CO | 500 |
| | | SO ₂ ,H ₂ S | 450 |
| WO ₃ | n | O ₂ , H ₂ , CO, NH ₃ ,C ₃ H ₈ | 500 |
| | | NO ₂ ,H ₂ S,O ₃ | 450 |
| CrNbO ₄ | p | NH ₃ ,CO,H ₂ ,C ₃ H ₈ | 280 |
| CoTa ₂ O ₆ | p | H ₂ ,NH ₃ ,CO | 550 |
| CuTa ₂ O ₆ | n | H ₂ S,CO,O ₃ ,H ₂ ,H ₂ S,SO ₂ | 380 |
| SrTiO ₃ | n | O ₂ | 700-1100 |
| CeO ₂ | n | O ₂ | 700-1100 |
| Ga ₂ O ₃ | n | H ₂ , O ₂ , CO, NH ₃ | 550 |

I.6.1.1 Les différents types de capteur de gaz à oxydes métalliques

a. Matériaux sensible

La plupart des oxydes métalliques sont considérés comme des semi-conducteurs de par leurs propriétés électriques. Le nombre d'oxydes semi-conducteurs, utilisés en tant qu'éléments

sensibles pour la détection de gaz, est important. Dans le tableau (I.4) on regroupe les gaz détectés par quelques à température optimale du capteur [49].

b. Les capteurs à couche épaisse

Ces capteurs ont été les premiers à être utilisés, La technologie de ces couches repose sur l'obtention de poudres d'oxydes semi-conducteurs, puis on les transforme par des méthodes qui comprennent des étapes de compression et de recuit, parmi ces méthodes on a [50]:

- ✓ Méthode dite « sèche ».
- ✓ Méthode générale de type sol-gel.
- ✓ Méthode classique de la chimie minérale.

c. Les capteurs à couche mince

Il est déjà possible de développer des capteurs de gaz à film en utilisant la technologie microélectronique ou nanométrique. Par rapport à d'autres capteurs, parmi les avantages essentiels de ces capteurs on a les procédés à couche épaisse soient : leur taille, le cout de production, la consommation d'énergie et la possibilité de fabrication en série.

Ces couches sont constituées de cibles métalliques pures ou de cibles en oxyde fritté. Elles sont fabriquées sur la base du même concept que le collecteur à couche épaisse, c'est-à-dire couche sensible déposée sur une résistance chauffante (isolée par de l'oxyde de silicium) soutenue par un film de silicium.

I.6.1.2 Phénomène mis en jeu pour la sélection gazeuse

L'interaction entre le capteur et le gaz à détecter induit une perturbation à la surface du matériau lié à des phénomènes physiques et chimiques, lorsque le gaz est incorporé par un mécanisme de volume [51].

a. Interaction Gaz-Solide

On peut classier les interactions gaz-solide en quatre classes [47].

- Interactions due aux chocs entre les molécules de gaz et le solide.
- Interactions due à l'adsorption c'est-à-dire qu'il y a une fixation des molécules gazeuse sur la surface du solide soit par une réaction qui crée un nouveau matériau par la désorption (réaction d'une espèce gazeuse).

Pour les oxydes métalliques et selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat (molécule de gaz) sur la surface de l'adsorbant (solide), l'adsorption peut être classée en deux catégories adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption) [50].

b. La physisorption

C'est un phénomène purement physique, il se produit lorsque les molécules de gaz touchent la surface du matériau, la fixation des molécules gazeuse sur la surface se fait essentiellement grâce aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques de polarisation avec une énergie de liaison inférieure à 0.1eV. Il se produit sans modification de structure moléculaire, c'est un phénomène réversible (on peut désorbés les molécules adsorbées).

c. La chimisorption

C'est un phénomène purement chimique c'est-à-dire il existe une réaction chimique entre le solide et les molécules du gaz, ces derniers seront modifiées chimiquement, l'énergie de liaison peut être plus forte et peut atteindre l'ordre de 1eV, dans chimisorption les molécules de gaz et le solide seront considérés comme un seul système contrairement à la physisorption qui les considère comme deux systèmes indépendants.

Lorsqu'il existe un niveau d'énergie E_A d'accepteur inférieur au niveau d'énergie E_F de Fermi d'un semi-conducteur de type n (Figure I.10), les électrons seront transférés du semi-conducteur au niveau d'énergie de l'accepteur, formant ainsi à la surface du semi-conducteur des charges d'espace positive. De même, dans le cas d'une adsorption chimique, un niveau donneur est généré sur la surface du D_E situés au-dessus du niveau E_F de Fermi du semi-conducteur de type p (Figure I.11), les électrons sont transférés de l'adsorbat au niveau accepteur, générant une charge d'espace négative à la surface. En fait, l'adsorption chimique à la surface des semi-conducteurs modifiera leur comportement électrique, ils deviendront donc de bons éléments pour la détection de gaz.

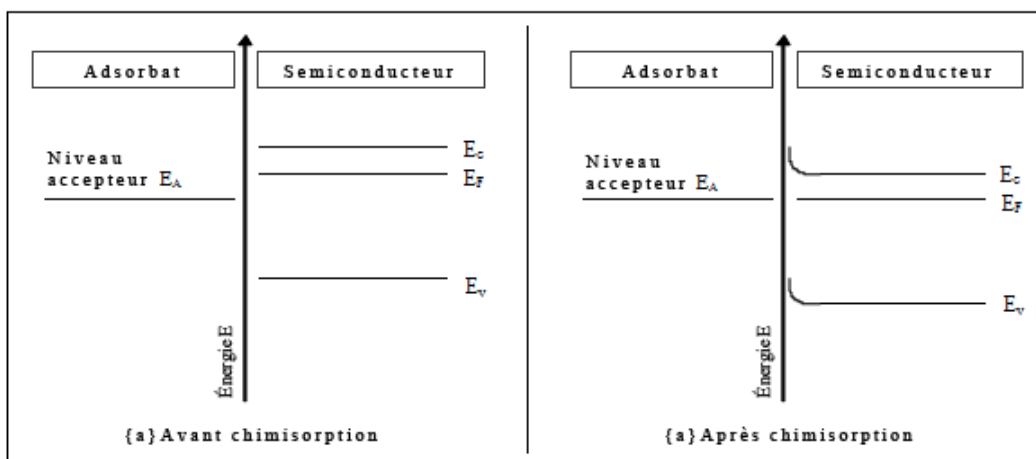


Figure I.10 : Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semi-conducteur de type n

[52].

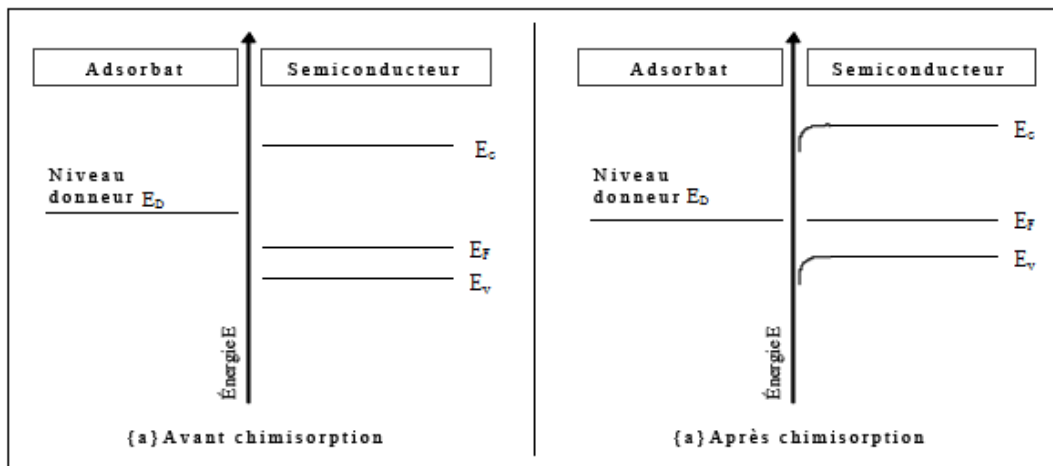


Figure I.11: Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semi-conducteur de type p [52].

I.6.1.3 Principales caractéristiques d'un capteur de gaz

Les performances d'un capteur de gaz sont généralement mentionnées par la règle des "3S" c'est-à-dire Stabilité, Sensibilité et Sélectivité, c'est trois caractéristique sont sauvant utilisées pour évaluer les performances des capteurs de gaz [53].

✓ Sensibilité

C'est le paramètre qui reflue la variation du signal de sortie du capteur en fonction de la variation du signal d'entrée. En considérant la résistance comme valeur mesurée, la sensibilité peut être définie de plusieurs manières.

✓ Sélectivité

Elle est définie comme la capacité du capteur à reprendre à un gaz clairement bien défini en présence des gaz perturbateurs. C'est le paramètre de base du capteur, car il est généralement utilisé pour détecter les gaz contenant plus d'un gaz dans l'atmosphère. Actuellement, la sélectivité des capteurs à oxyde métallique est gravement insuffisante, et de nombreux travaux sont effectués sur une solution pour remédier à ce problème [54].

✓ Stabilité

C'est un paramètre qui est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Le capteur se vieillit, ce qui limite son utilisation à long terme. Des solutions sont proposées pour y remédier, parmi ces solutions un traitement préalable de la couche sensible. Une solution couramment rencontrée dans la littérature consiste à un dopage du matériau. Il faut rester très vigilant car bien souvent ils modifient la sensibilité et la sélectivité du matériau initial [55]. Un capteur stable est par définition réversible. La réversibilité est la capacité du matériau à revenir à

son état initial en l'absence d'excitation gazeuse. Lorsque cela n'est plus le cas, cela signifie que le capteur est empoisonné. La température est le principal facteur jouant sur la stabilité [56].

✓ Temps de réponse

Le temps de réponse est le temps qu'il faut à un capteur pour répondre à 90 % de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé à un gaz et dépend de plusieurs facteurs tels que la température de fonctionnement du capteur et la vitesse à laquelle le gaz répond.

Ce temps de réponse peut être réduit si on utilise des micro-capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques avec des couches minces constituées de grains de taille nanométrique, il est de l'ordre de quelques millisecondes pour l'oxygène [57].

I.6.2 Systèmes optoélectroniques

Les diodes électroluminescentes sont constituées d'une couche de TCO. Par exemple, une LED se compose d'une jonction n-ZnO/p-GaN [58]. Grâce à l'émergence d'ITO de type p, un système basé sur des jonctions PN avec une augmentation du coût total de possession (TCO) a vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental, mais la porte de l'électronique transparente est ouverte. Les jonctions PN forment des LED utilisant des ITO traditionnels de type n, telles que les jonctions p-SrCu₂O₂/n-ZnO [59]. Comme mentionné ci-dessus, le ZnO peut être un semi-conducteur de type p, permettant des jonctions PN transparentes à partir de ZnO. Le ZnO a été déposé par l'équipe de J.M par dopage à l'antimoine. ZnO a des propriétés de type p qui lui permettent de maintenir une jonction PN et d'obtenir une émission proche d'UV et du visible [60]. Des études approfondies ont été menées sur le p-ZnO pour des applications telles que les LED [61].

I.6.3 Cellules solaires

Le TCO est utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires. Il doit avoir une transmittance élevée de la lumière pour un transport efficace des photons vers la couche active et une bonne conductivité électrique pour minimiser les pertes de transport des charges photo-générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration en n_V . La transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle, des concentrations plus élevées augmentent la conductivité, mais diminuent également la transmittance dans le domaine visible et proche infrarouge. Cela est dû à l'absorption et à la réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend de l'efficacité quantique de la couche active. Le TCO est présent dans de nombreux types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés pour différents types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères. Leurs propriétés varient d'un ITO à l'autre, et chacune est plus ou moins efficace pour des types cellulaires spécifiques. Fortunato et al. ont revu l'ensemble de diverses applications ITO pour les cellules solaires transparentes [62]. La

Figure I.12 montre la structure de liaison d'une couche de cellules solaires organiques typique. Les électrodes transparentes sont constituées d'un film mince avec un coût total de possession (TCO). La couche active d'une jonction PN est constituée de deux semi-conducteurs organiques. L'un est le type accepteur n et l'autre est le type donneur p, LUMO sont les orbitales moléculaires les plus basses non occupées et HOMO les orbitales moléculaires les plus hautes occupées par des électrons. Φ_{ITO} et $\Phi_{\text{métal}}$ sont les travaux de sortie des électrodes. 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 donneurs - accepteurs, l'exciton se dissocie en deux charges distinctes. Ensuite avec le transport, des charges sont expédiées à l'électrode où se produit la collecte des charges. Afin d'assurer une meilleure extraction des charges photo-générées, le travail de sortie de l'électrode doit être au même niveau que le travail de sortie de la couche active. Le niveau HOMO du donneur doit correspondre à Φ_{ITO} et le niveau LUMO de l'accepteur à $\Phi_{\text{métal}}$.

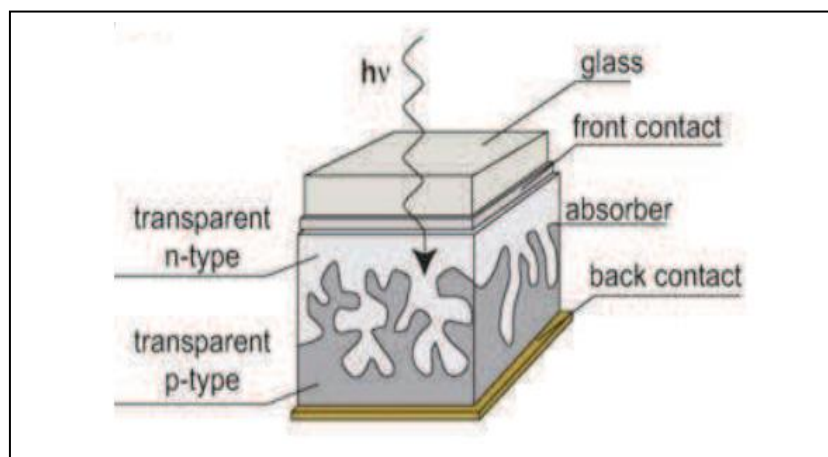


Figure I.12 Exemple de réalisation d'une cellule solaire [63].

I.6.4 Les applications photovoltaïques

Le principe des cellules solaires est de convertir l'énergie des photons en énergie électrique. Si un photon frappe le matériau semi-conducteur avec moins d'énergie que l'ouverture optique, le photon n'est pas absorbé. Après cela, la cible devient transparente. Lorsque l'énergie d'un photon est supérieure ou égale à l'énergie du gap (par exemple), le photon transfère cette énergie en déplaçant un électron de la bande de valence à la bande de conduction [64], une fois les électrons formés, il est nécessaire de dissocier les électrons formés par les trous pour diriger les électrons vers l'électrode collectrice de courant. Cette séparation est due à des champs électriques (permanents et non destructifs) et se produit souvent à la jonction de deux semi-conducteurs de propriétés différentes (non uniformes) avec des barrières de potentiel entre métal et semi-conducteur ou à l'interface entre différents semi-conducteurs, les cellules solaires sont

constituées d'une couche d'oxyde conducteur transparent de silicium n ou p. Le silicium permet de convertir les photons en électrons, et la couche d'oxyde métallique agit comme un conducteur d'électrons afin que l'électrode puisse collecter et transmettre les signaux électriques générés par le silicium. Pour une utilisation dans ce type d'application, la couche doit avoir le niveau de transmission lumineuse le plus élevé ainsi que la conductivité électrique la plus élevée possible. Ensuite, nous arrivons à la couche d'oxyde conducteur transparent (TCO).

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un aperçu historique sur les oxydes conducteur transparent et leurs propriétés générales telles que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et l'importance de ces TCO dans les applications technologiques comme capteur des gaz, systèmes optoélectroniques, cellules solaires et leurs différentes applications photovoltaïques.

Références bibliographiques

- [1]. E.B Yousfi, B Weinberger, F Donsanti, P Cowache, D Lincot, *Atomic, Thin Solid Films* Volume 387, Issues 1–2, 29–32 (2001).
- [2]. Saad Makhseed, Jacob Samuel, *Dyes and Pigments* 82, 1-5 (2009).
- [3]. D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathousky, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, B. Smarsly, , *Adv. Mater.* 18 ,2980-2983 (2006).
- [4]. K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, *Engineering Science* 58, 537-547 (2003)
- [5]. D. Vaufrey, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [6]. K. Badeker, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907).
- [7]. D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; *J. Mater. Sci.* 27 ,4705 (1992).
- [8]. D.S. Ghosh, et al., *Optics Letters*, 34(3), p. 325-327 (2009).
- [9]. <https://www.britannica.com/science/electrical-conductor>.
- [10]. Henry MATHIEU : *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. Masson (1995).
- [11]. Frédéric PARRET. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique , Toulouse , janvier (2006).
- [12]. Luc LASNE, fiche de cours - université de Bordeaux (2003). www.creea.u-bordeaux.fr
- [13]. Roy G. Gordon, *MRS Bulletin, Transparent Conducting Oxides*, volume 25, No.8, page 53 (2000).
- [14]. *MRS Bulletin, « Transparent Conducting Oxide », Volume 25, No, 8 53, (2000).*
- [15]. E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249, p. 183–196, (2005).
- [16]. J. Garnier, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, (2009).
- [17]. Singh, S. Chaudhary, D. K Pandya, High conductivity indium doped ZnO films by metal target reactive co-sputtering , *Acta Materialia* 111, 1-9 (2016).
- [18]. M. Girtan, M. Kompitsas, R. Mallet, I. Fasaki, , *The European Physical Journal-Applied Physics*, 51.3 (2010).
- [19]. P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, in *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, edited by D. Ginley, A. Catalano, H.W. Schock, C. Eberspacher, T.M. Peterson, and T. Wada (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [20]. E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(7), p. 1380-1389 (2007).
- [21]. C. Kiliç and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [22]. A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16) (2007).
- [23]. N.F. Mott, On the transition to metallic conduction in semiconductors, *Can. J. Phys.*, 34, 1356 (1956).
- [24]. Luc LASNE, fiche de cours - université de Bordeaux (2003). www.creea.u-bordeaux.fr
- [25]. M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, p. 47–154, (2005).
- [26]. D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, p. 204-213, (1997).
- [27]. A. Aissat M.A. Ghomrani W. Bellil A. Benkouider, J.P. Vilcot *international journal of hydrogenenergyxxx* P 1-5 (2015) .
- [28]. I. Saadeddin, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [29]. J. H. W. Göpel and J. Zemel, *Sensors: A Comprehensive Survey, Chemical and Biochemical Sensors vol. 2 (VCH, Weinheim, (1991))*.
- [30]. M. Batzill and U. Diebold, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 2307 (2007).
- [31]. N. Taguchi, Patent number: 3644795, Filing date: 17 Nov 1970 (Issue date: Feb 1972).
- [32]. K. Ihokura and J. Watson, CRC Press, Boca Raton, FL (1994).
- [33]. K. D. Schierbaum, H. D. Wiemhöfer, and W. Göpel, *Solid State Ionics* 28-30, 1631 (1988).

- [34]. M. Batzill and U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47 (2005).
- [35]. A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002).
- [36]. Yasua Iida, *AIST Today* 3 14. (2003).
- [37]. J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 2981.H (1995).
- [38]. T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386 (2005).
- [39]. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO, *Applied Physics Letters* 77(4), p. 475-477 (2000).
- [40]. Y. F. Zhao, Y. P. Sun, X. Yin, G. C. Yin, X. M. Wang, F. C. Jia, and B. Liu, *Nanoscale Res. Lett.*, 13, 250 (2018).
- [41]. J. Garnier Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [42]. Y. F. Zhao, Y. P. Sun, X. Yin, G. C. Yin, X. M. Wang, F. C. Jia, and B. Liu, *Nanoscale Res. Lett.*, 13, 250 (2018).
- [43]. A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [44]. S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu., *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386, (2005).
- [45]. A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [46]. A. Sharma, A. Ahmed, A. Singh, S. Kiran Oruganti, A. Khosla, S. Arya, *J. Electrochem. Soc.* 168, 027505 (2021). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdee8>
- [47]. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2), p. 147-155 (1991).
- [48]. B. Chenevier, M. Labeau Thésard , A. Ryzhikov , Support scientifique. I. Matko : IV.4.1 Matériaux oxydes semi-conducteurs pour la détection de la pollution atmosphérique ,résumé
- [49]. Kieu An NGO Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III, juin 2006.
- [50]. B. Chenevier, M. Labeau Thésard, A. Ryzhikov , Support scientifique. I. Matko : IV.4.1 Matériaux oxydes semi-conducteurs pour la détection de la pollution atmosphérique ,résumé
- [51]. Poltan PINTER. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,Lyon , décembre (2002).
- [52]. Frédéric PARRET : Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique , Toulouse , janvier 2006 . TYPE SEMICOND.
- [53]. Vincent DEMARNE. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1991).
- [54]. R. Lalause : Interaction gaz-solide. Les capteurs chimiques, Edition spéciale du club CMC2, 28-38 (1996).
- [55]. Hakim BAHA. Mémoire Magister en Electronique (2007).
- [56]. Béatrice RIVIERE, Thèse de doctorat, Université Saint –Etienne (2004).
- [57]. Frédéric PARRET. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique , Toulouse , janvier (2006).
- [58]. L. Berry ,J. Brunet, Université' Blaise Pascal Clermont-Ferrand II . *Sensors and Actuators* (2007) . / www.sciencedirect.com
- [59]. J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517(17), p. 5157-5160, (2009).
- [60]. H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4), p. 475-477, (2000).
- [61]. J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), (2008).
- [62]. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani,

S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4(1), p. 42-45, (2005).

[63]. Yinhuajianga, Yun Yan, Wenli Zhang, Liang Ni, Yueming Sun, Hengbo Yin, *Applied Surface Science* 257, 6583–6589 (2011),

[64]. Hafdallah A, Ynineb F, Daranfed W, Attaf N, Aida MS. *Revue Nat Technol* 2012:25e7. 109

Chapitre II
Techniques d'élaborations et de
caractérisations des TCO

II.1 Introduction

Les propriétés optoélectroniques du TCO sont directement liées aux conditions de croissance. Différentes méthodes de dépôt et de caractérisation de couches minces ont été développées pour obtenir des dispositifs électro-optiques performants. Les nouvelles technologies dans le domaine de l'optoélectronique et du photovoltaïque nécessitent des films TCO minces aux propriétés fiable et reproductibles. Ces couches doivent être décrites à l'état initial ou après un traitement physico-chimique avec une analyse physique appropriée. Nos choix comprennent la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie photo-électronique (XPS), la spectroscopie d'impédance électrique (EIS), et la microscopie TEM.

Ce chapitre décrit les procédures et conditions de dépôt de couches minces ; les étapes suivantes présentent les principes physiques des méthodes techniques spectroscopiques et microscopiques.

II.2 Les étapes de formation d'une couche mince

Il existe quatre étapes principales pour la formation d'une couche mince élaborée par condensation à partir d'une phase gazeuse.

- ✓ *La condensation*
- ✓ *La nucléation*
- ✓ *La coalescence*
- ✓ *La croissance*

II.2.1 Méthodes de dépôt des TCO

Quelle que soit la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés du film sont affectées par les paramètres suivants :

- Le milieu environnant (gaz, liquide...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- La nature du substrat (température).
- Recuits éventuels de la couche.

II.3 Techniques de dépôt des couches minces

Le processus de dépôt a un impact significatif sur les propriétés physiques du matériau déposé. De ce fait, il est primordial de bien sélectionner le bon processus. Toutes les techniques de dépôt n'ont pas les mêmes propriétés électriques et optiques, la microstructure, la morphologie et la dureté de surface, et cela doit être pris en compte selon le domaine d'application [1,2].

Le choix de la technique de dépôt des couches minces repose sur plusieurs critères

- Le matériau à déposer.
- La nature du substrat sur lequel le film doit être déposé.
- L'épaisseur du film requis.
- La structure du film.
- L'application du film mince.

Bien qu'il existe différentes méthodes de dépôt, nos études se concentrent sur le dépôt de couches minces, la priorité sera donnée aux deux principales techniques de dépôt utilisées pour les couches minces. Les principaux sous-groupes de technologies de dépôt de couches minces sont le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Comme le montre la Figure II.1, la technologie PVD et la technologie CVD ont des méthodes de dépôt différentes. Dans le PVD, la vapeur est constituée d'atomes et de molécules qui se condensent en une seule couche. Dans le CVD, les vapeurs réagissent chimiquement sur le substrat pour former un film mince [3-7].

Nous donnons en Figure II.1, la classification générale des techniques de dépôt de couche mince.

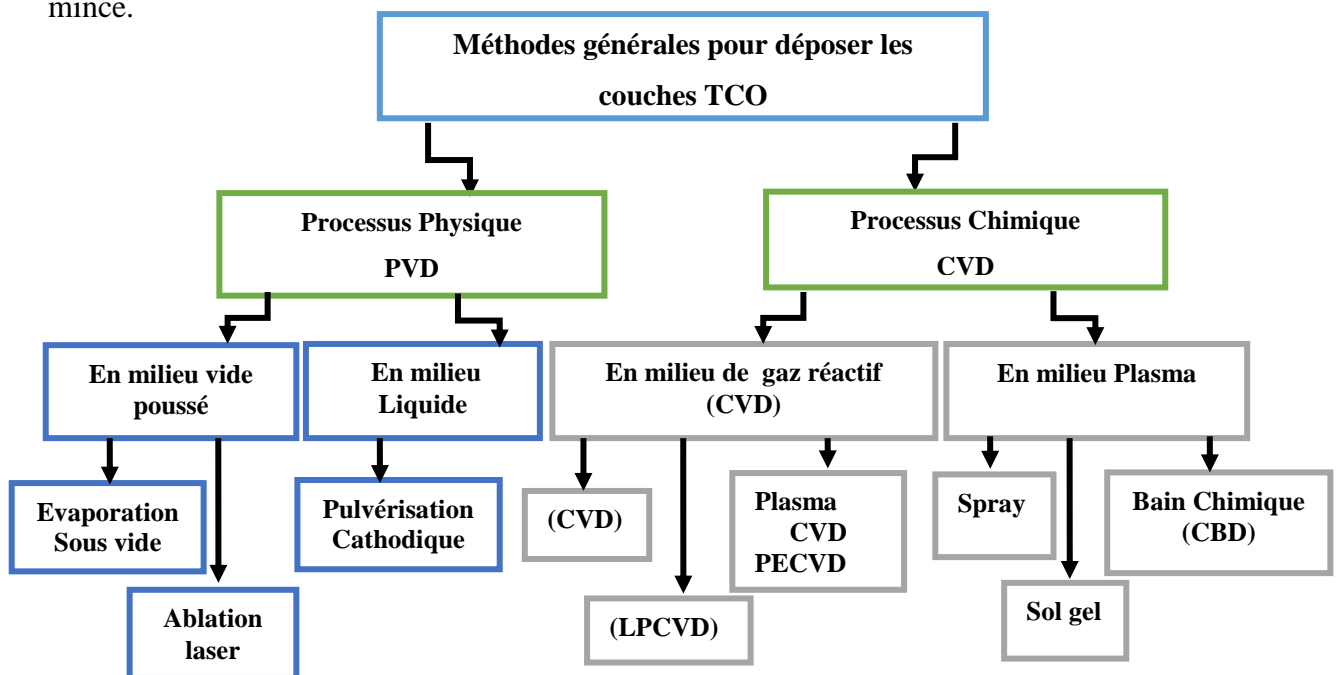


Figure II.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [8].

II.3.1 Processus Chimique

Dans cette section on va étudier quelques techniques de dépôt de couche minces qui appartiennent aux processus chimiques comme la pulvérisation chimique, sol-gel.

II.3.1.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "Spray"

La pulvérisation chimique réactive est un procédé de dépôt chimique en phase vapeur largement utilisé pour le dépôt de diverses couches, notamment des couches minces ou épaisses, des couches denses, des couches poreuses, des multicouches et la génération de poussière [9]. Il est facile, économique et pratique de produire des films minces de diverses compositions et de développer une large gamme de couches. Un diagramme schématisé du processus de perfusion est représenté à la figure II.2. Un procédé de spray consiste à pulvériser une solution contenant un précurseur sur un substrat chauffé. Les générateurs d'aérosols génèrent de petites gouttelettes de solution atomisée sous forme de gaz. La température du substrat est un paramètre important pour la formation de la couche structurale souhaitée. Elle est aussi un paramètre important pour la formation de la couche du composé désiré, cette méthode peut être étendue à une échelle industrielle [10].

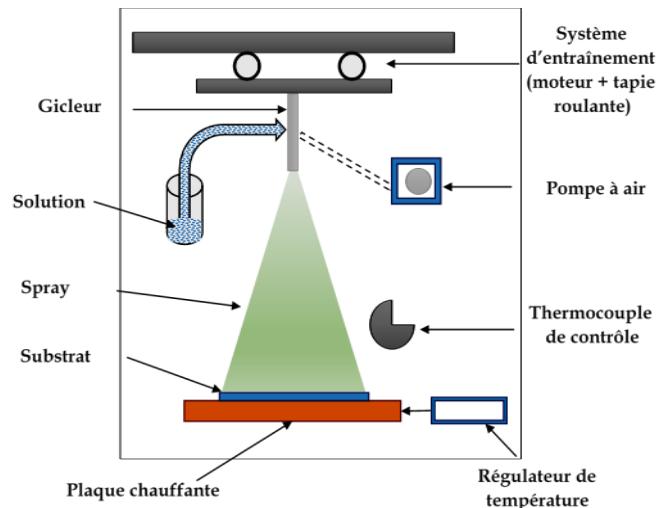


Figure II.2 : Schéma de principe de la méthode Spray [9].

II.3.1.2 Méthode sol-gel

Ce procédé regroupe deux techniques qui sont le spin coating et le dip coating.

- Le spin-coating ou centrifugation est basé sur l'action des forces centrifuges, en versant une solution d'alcoxyde sur un substrat mis en rotation par une tournette, le liquide est éjecté, l'épaisseur de la couche dépend du temps de dépôt et de la vitesse de rotation (voir figure II.3).
- Le dip-coating : consiste à submerger le substrat dans la solution à déposer puis on le retire avec une vitesse constante, dans ce cas l'épaisseur du dépôt dépend de cette vitesse, cette méthode est moins utilisée.

A la fin, le dépôt sera séché et recuit pour avoir une cristallisation [10,11].

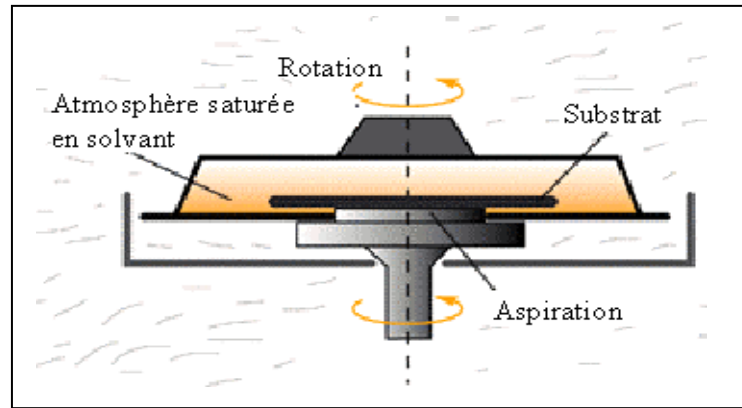


Figure II.3 : Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating [10].

II.3.2 Processus physique

Dans un processus physique, les matériaux sont créés en les extrayant. Son avantage est qu'on peut l'utiliser pour des dépôts de films métalliques et composés comme on peut l'utiliser pour les alliages, les céramiques, de semi-conducteur et même pour des couches supérieures de polymère. Le processus est facile à contrôler et il n'est pas pollué. Cette technologie est utilisée dans plusieurs domaines industriels, l'électronique, l'optique, la mécanique et l'aérospatial. Les principaux procédés de dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Déposition) comprennent ce qui suit:

II.3.2.1 Evaporation thermique

L'évaporation est une méthode de production de films sous vide qui vaporise ou sublime les substances (Figure II.4). Le dépôt se réalise par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau déposé est générée en le chauffant à un état expansé [12]. Il existe plusieurs méthodes de chauffage, notamment le chauffage par résistance électrique (effet Joule), l'induction de champ magnétique, le bombardement électronique et les lasers [12].

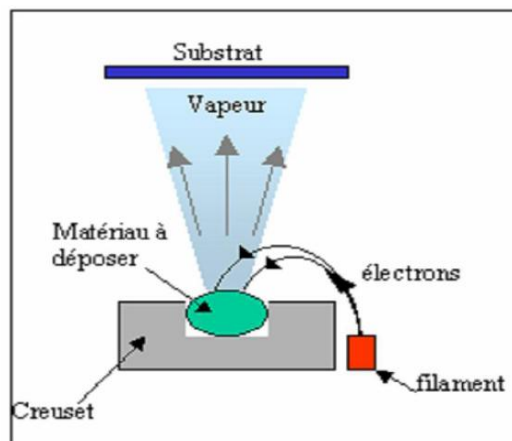


Figure II.4 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [13].

C'est le procédé le plus simple car d'autres procédés PVD nécessitent un milieu plasma, mais ne nécessitent pas d'injection de gaz pour créer le plasma. Cependant, il y a quelques problèmes d'évaporation. Dépôts de matériaux très résistants ou faible tension de vapeur. De cette manière, la composition chimique de l'alliage peut être facilement contrôlée par l'effet de distillation des composants. Il n'y a pas d'étrangers. Les couches peuvent être contaminées par le creuset, ou avec le filament et généralement par dégazage des parois causé par bombardement des électrons ou par l'échauffement. L'évaporation permet d'obtenir un film à une vitesse de dépôt élevée. D'autre part, un inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite souvent une phase vapeur du matériau avec une densité d'énergie relativement élevée, une mauvaise adhérence des couches et un point de fusion très élevé pour produire un film équivalent [13].

II.3.2.2 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Ce processus a été utilisé par le physicien Grove en 1852 pour la première fois. De nos jours, le dépôt par pulvérisation cathodique a atteint des hauts niveaux de maturité industrielle. Cette technologie est utilisée dans plusieurs domaines, la chimie, l'optique, la mécanique et l'optoélectronique. Les progrès technologiques des régulateurs et des générateurs au cours des 40 dernières années ont conduit au développement industriel de la pulvérisation cathodique magnétron pour la synthèse de revêtements métalliques ou céramiques.

1. Principe

Le principe de la pulvérisation est basé sur le bombardement des atomes de la première couche d'un matériau dite cible pour les éjecter par des particules lourdes (atomes, ions),

On peut le définir comme un processus de transfert de quantités de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible, voir (la figure II.5, et la Figure II.6).

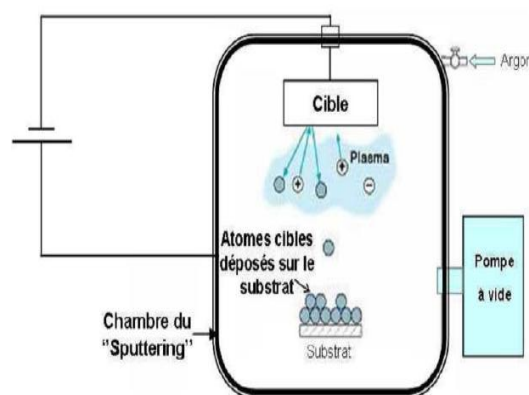


Figure II.5 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [14].

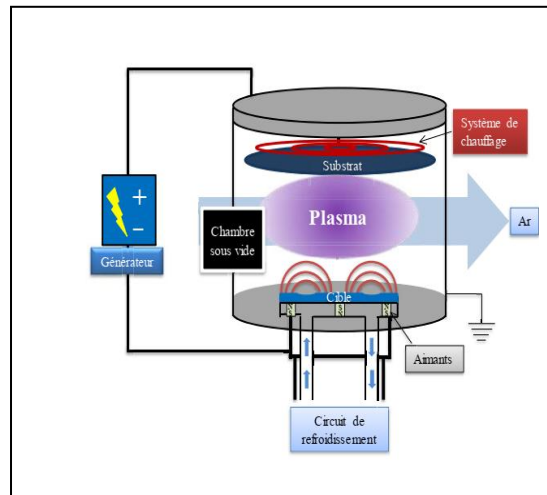


Figure II.6 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique [15].

Le principe de pulvérisation peut être expliqué en trois étapes. Premièrement, il s'agit d'un bombardement qui est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite autour d'un matériau cible qui est polarisé négativement et ayant une fonction cathodique. Un gaz ionisé appelé plasma (généralement de l'argon), ressemble à un nuage lumineux et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électron. Les ions Ar^+ positifs émis par le plasma entrent alors en collision avec la cible (Figure II.7).

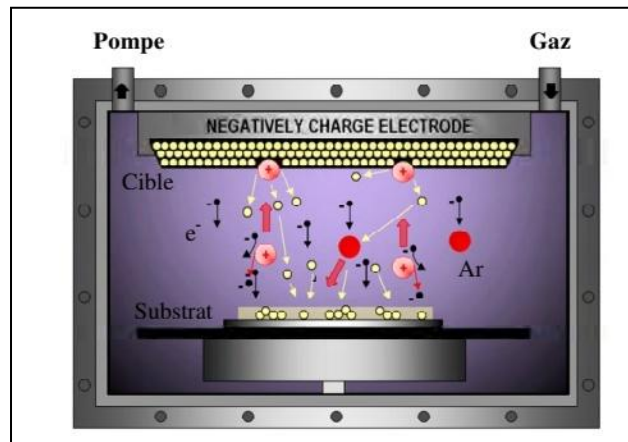


Figure II.7 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode face au substrat [16].

Certains sont des réflecteurs, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau lors de la collision. Finalement, des atomes (ou groupes d'atomes) sont éjectés, traversent le plasma, puis se condensent sur le substrat. La collision des ions Ar^+ avec la cible crée des électrons secondaires qui traversent le plasma, ionisant les molécules de gaz exposées en entretenant ainsi la décharge [16].

II.3.2.3 Pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique en continu est principalement réalisée sur des matériaux conducteurs. Aucune isolation n'est créée dans ce processus. En fait l'accumulation de charges positives sur la surface cible par des ions ne peut être neutralisée et il va donc interdire la pulvérisation. Les semi-conducteurs ou les isolants, sont souvent atomisés en radiofréquence (RF) ou en mode d'impulsion continue. Une tension alternative (une fréquence très élevée de 13.56 MHz) peut être utilisée pour neutraliser la charge accumulée à la surface du matériau isolant pendant chaque cycle. Les ions de cette fréquence sont à peine affectés par les champs à haute fréquence, mais les électrons dans cette région fluctuent. Par conséquent, le nombre d'électrons atteignant la cible pendant le demi-cycle positif est supérieur au nombre d'ions atteignant la cible pendant le demi-cycle négatif. Ainsi, il apparaît sur la cible une charge statistique négative créant un potentiel continu négatif nommé potentiel d'auto-polarisation. Les ions formés dans le plasma seront accélérés grâce au champ continu qui reçoit suffisamment d'énergie et pulvérise le matériau cible.

a. Croissance des couches

La formation des couches s'effectue par une compulsion des deux processus : la nucléation et la croissance de manière suivante :

Au niveau du substrat les atomes incidents vont transférer de l'énergie cinétique et deviennent des adatoms, ces derniers sont faiblement liés à la surface donc ils diffusent sur toute la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, créant ainsi des amas, ces amas on les appelle aussi îlot qui vont croître en nombre, en taille et en dimension jusqu'à ce qu'ils deviennent stables et réduisent la surface de substrat non recouverte.

La taille des grains des couches minces est influencée par deux paramètres essentiels, l'énergie cinétique de particules incidentes et la température du substrat, l'augmentation de l'un de ces paramètres ou l'augmentation des deux ensembles, change la mobilité des atomes (atomes absorbants) et améliore la croissance des grains.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique dépend de la température du substrat et de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres individuellement ou ensemble augmente la mobilité des atomes (atomes absorbants) et améliore la croissance des grains. A noter, cependant, que si l'énergie cinétique est suffisamment élevée, la pénétration des espèces incidentes dans le substrat diminue sa mobilité. À mesure que le nombre de sites de nucléation augmente, la taille des grains diminue en raison de l'effet stabilisant. La pulvérisation cathodique a un effet durable sur la couche de

croissance en raison du flux de particules à haute énergie (atomes cibles et ions positifs, atomes d'argon dispersés, électrons secondaires, etc.). Ainsi, le modèle de croissance des sédiments dépend du flux de matière tombante, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de l'emplacement, de la surface et du mouvement des atomes.

Deuxièmement, ces paramètres dépendent de l'énergie de l'atome qui tombe, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par la pression du gaz de décharge, la puissance radio fréquence RF et la distance cible.

b. Composition chimique

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt tels que la décharge et/ou la puissance RF ont un effet sur la composition chimique du film produit. Ces deux paramètres déterminent en fait le nombre et l'énergie de diverses particules dans le plasma. Par conséquent, lorsque la pression du gaz argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes atomisés et les ions Ar^+ diminue. De cette façon, différents types de plasma (atomes atomisés, ions Ar^+ , électrons secondaires, etc.) ont une énergie cinétique plus élevée. Une augmentation de la puissance RF produit le même phénomène car elle implique une augmentation de la tension d'auto-polarisation, augmentant ainsi l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat se traduit par la repulvérisation des atomes les plus légers du film développé. C'est l'approche de Ben Amor et al [17], lors des dépôts de SnO_2 à puissance RF constante, une diminution de l'oxygène a été observée à mesure que la pression totale dans la chambre diminuait. La configuration d'un magnétron peut limiter le flux d'oxygène à travers la couche de croissance. En effet, le confinement des électrons au plus près de la cible réduit le bombardement de la couche de croissance et augmente le nombre de particules. Ensuite, le nombre de collisions près de la cible augmente, réduisant l'énergie de la particule. La composition chimique du film résultant dépend de la composition de la cible. Chaque atome créé à un moment donné a en fait une fonction de pulvérisation différente. Il est défini comme le nombre d'atomes divisé pour chaque atome d'argon traversé et dépend de l'énergie et de l'angle des particules en collision et de la force des liaisons chimiques des atomes de surface. La pulvérisation cathodique réactive par micro-ondes est une méthode largement utilisée pour synthétiser des films minces de composés cibles métalliques tels que les oxydes, les nitrures et les sulfures. Pendant le processus d'injection, les gaz réactifs (O_2 , N_2 , H_2S) pénètrent dans la chambre à vide avec le gaz porteur (Ar). Un gaz réactif peut réagir avec les atomes d'oxygène du métal cible en tant que gaz réactif selon les trois mécanismes illustrés à la Figure II.8 (M représente l'atome métallique issu de cible, O_2 un exemple de gaz réactif).

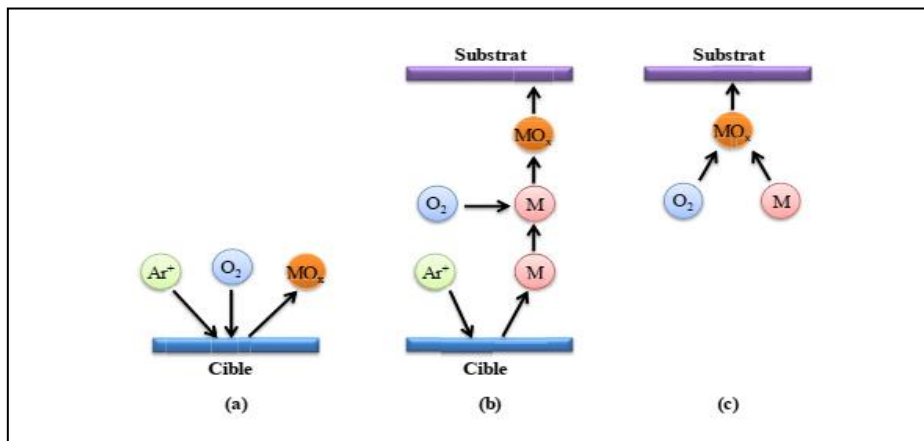


Figure II.8 : Mécanisme de réaction entre le gaz réactif et les atomes de la cible : (a) réaction à la surface de la cible, (b) réaction dans le volume de plasma, (c) réaction à la surface du substrat [15].

II.4 Techniques de caractérisation

La surface de nos films est étudiée à l'aide de La spectrométrie des photoélectrons XPS, la composition des films est obtenue d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDS), La microstructure des films est observée par Microscopie Electronique en Transmission (MET). La caractérisation structurale des films est réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX).

II.4.1 Caractérisation par spectroscopie

Le principe général est d'envoyer des rayonnements (électrons, rayons X, rayons ultraviolets) qui interagissent avec les surfaces solides. En réponse, l'échantillon émet de la lumière ou des électrons à détecter par l'analyseur Figure II.9. Cette technique nous donne des informations sur la structure et la composante chimique du matériau. Elle constitue donc une méthode d'analyse de la surface du matériau [18].

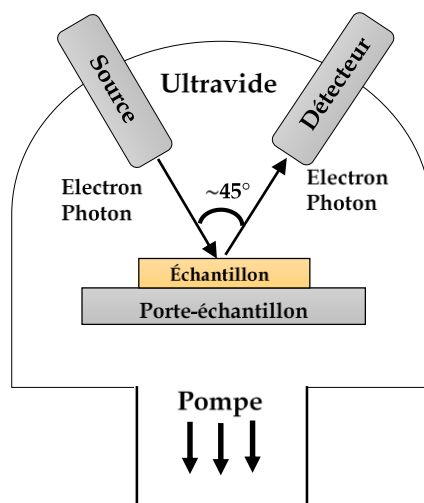


Figure II.9 : Schéma de principe d'une analyse de surface [18].

Toutes ces technologies nécessitent une chambre Ultravide (10^{-8} à 10^{-10} Pa), pour assurer de ne pas modifier la surface au cours du processus d'analyse, et de réduire le nombre de collisions entre les rayons utilisés pour les analyse et les molécules de gaz.

II.4.1.1 La spectrométrie des photoélectrons – XPS

La spectroscopie photoélectronique XPS (spectroscopie photoélectronique au rayon X) est une technique d'analyse de surface utilisant des faisceaux de photons (rayons X). La technologie est basée sur le même principe physique (émission lumineuse) mais donne des résultats différents en raison de la grande différence de leur énergie [19].

II.4.1.2 Principe de la photoémission

La photoémission est basée sur le principe de photoélectrique expliqué par Albert Einstein en 1905, lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ frappe un matériau (Figure II.10), ce dernier peut émet un électron dont l'énergie cinétique E_c est donnée par la formule suivante :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec

E_L : La valeur absolue de l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide.

ϕ_s : Le travail de sortie du matériau.

Pour que l'électron soit arraché du matériau il faut que l'énergie des photons incidents soit être supérieure de l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide [20].

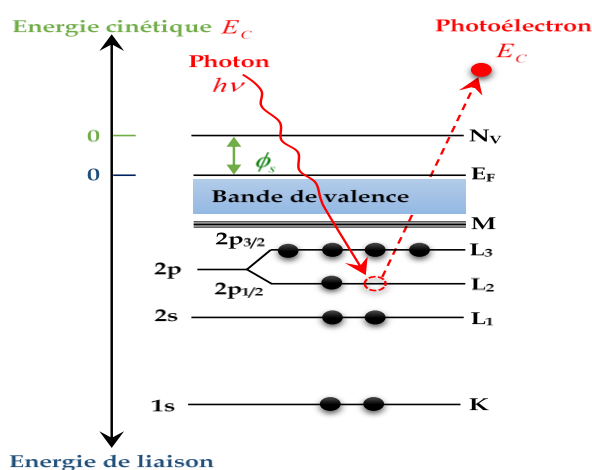


Figure II.10 : l'effet photo-électronique : absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome [20].

La figure II.11 montre une expérience de photoémission, lorsqu'un rayonnement UV frappe un échantillon (Solide, liquide, ou gaz), on peut détecte les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et leur angle d'émission.

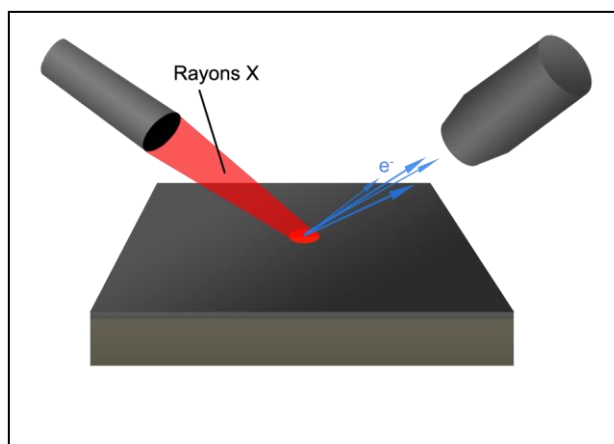


Figure II.11 : Principe d'une mesure de photoémission [20].

L'analyseur XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les échantillons E_c . De plus, l'interaction électrique et l'analyse de potentiel entre eux sont donc identiques au niveau de Fermi. Ainsi, ce dernier peut être considéré comme référence de mesure (on peut le fixer arbitrairement à Zéro) et un bilan énergétique peut être créé Figure II.12 [21].

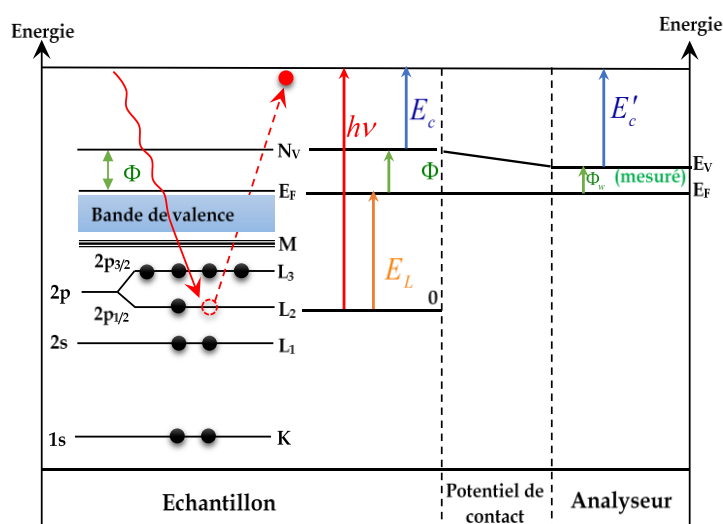


Figure II.12 : Schéma montrant la relation entre l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'énergie cinétique des électrons éjectées E_c [21].

On étalonne généralement l'analyseur grâce à des échantillons standards, tels l'or ou l'argent, dont on connaît l'énergie des photoélectrons.

Pour les matériaux non métalliques, la méthode XPS peut être appliquée, mais, si leur conductivité est insuffisante, les niveaux de Fermi de l'analyseur et de l'échantillon risquent d'être différents, ils diminuant alors la précision sur les résultats [22].

II.4.1.3 Caractérisation par spectroscopie XPS

En XPS, l'énergie des photons incidents est entre de 1 à 2 keV, qui est une source fréquemment utilisée, par exemple celle de l'aluminium (Al) qui émet un rayonnement K_α

de 1486.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'électron des niveaux d'énergie de cœur et ceux du bas de la bande de valence.

a. Les spectres obtenus

Les résultats de cette technique sont obtenus sous formes des spectres pour caractériser une épaisseur variant de 1 nm à 10 nm selon les conditions expérimentales, on peut savoir à partir de ces spectres [23] :

- Les éléments présents (sauf l'hydrogène).
- Le pourcentage atomique de chaque élément.
- La nature et quantification des liaisons chimiques entre ces éléments.
- La cartographie chimique avec une bonne résolution.

b. Analyse élémentaire (désignation des pics XPS)

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison qui permet d'identifier des éléments présents en surface du matériau.

Les pics des photoélectrons sont mentionnés à travers la notation spectroscopique « nXj » avec n le nombre quantique principal et j le nombre quantique qui reflète le moment magnétique orbital et de spin, avec :

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

n= 1,2,3,4.....exprimant les couches K,L,M,..... ,le nombre quantique secondaire.

l=0,1,2,3 ,.....(n-1), désignant les sous-couches s,p,d,f et le nombre quantique du spin s=±1/2[19].

Le tableau II.1 montre les pics XPS et la nomenclature rayon X.

Tableau II.1 : Les différents pics XPS et la nomenclature des rayons X [24].

| n | L | j | Pics XPS | Rayons XPS |
|---|---|-----|-------------------|----------------|
| 1 | 0 | 1/2 | 1s _{1/2} | K |
| 2 | 0 | 1/2 | 2s _{1/2} | L ₁ |
| | 1 | 1/2 | 2p _{1/2} | L ₁ |
| | 1 | 3/2 | 2p _{3/2} | L ₁ |
| 3 | 0 | 1/2 | 3s _{1/2} | M ₁ |
| | 1 | 1/2 | 3p _{1/2} | M ₂ |
| | 1 | 3/2 | 3p _{3/2} | M ₃ |
| | 2 | 3/2 | 3d _{3/2} | M ₄ |
| | 2 | 5/2 | 3d _{5/2} | M ₅ |

c. Analyse chimique:

Lorsque les atomes participent à des composés, des niveaux d'énergie plus élevés subiront des changements structurels par rapport aux atomes isolés, en fonction de leur environnement électronique. Ce changement est appelé « déplacement chimique ». Cela dépend de la liaison chimique établie par l'atome émetteur. C'est donc une caractéristique de la nature et de la quantité de ligands entourant l'atome émetteur [25].

Les informations obtenues à partir du déplacement chimique impliquent la nature de la liaison chimique, l'identification du composé et la détermination du degré d'oxydation. Par conséquent, XPS est une méthode d'analyse chimique, également connue sous le nom d'ESCA.

d. Analyse quantitative

L'intensité du pic de photoélectrons I peut être déterminée, elle donne aussi les éléments de l'espèce chimique et elle affiche la stœchiométrie du composé. La technique XPS est également une méthode d'analyse quantitative. La limite de détection de la technique dépend évidemment de la section efficace de photo-ionisation de l'élément considéré. Elle est de l'ordre de 0.1% d'une monocouche dans le cas des éléments les plus sensibles [26].

Caractérisation par microscopie

II.4.1.4 Microscopie Electronique à Transmission

La production du premier microscope électronique à transmission (M.E.T.) remonte à un demi-siècle. Son inventeur Ernst Ruska a naturellement remporté le prix Nobel en 1986. D'une manière générale, MET ou MEB est utilisé pour visualiser la matière dans son volume, à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. De grands progrès ont été réalisés dans la nature de la source d'électrons et la correction des défauts de l'instrument. Ils peuvent atteindre une résolution spatiale de 1 à 2 Å par conséquent, la structure des matériaux cristallins peut être visualisée à l'échelle atomique, l'évolution technologique a permis de faire une combinaison entre la microscopie électronique à haute résolution et la microanalyse chimique. Par conséquent, les utilisateurs peuvent accéder simultanément à la diffraction, à la structure directe et aux informations microchimiques.

La figure II.13 montre une photographie du microscope électronique à transmission de l'Université de Namur, il comprend un canon à électrons et un ensemble des lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.



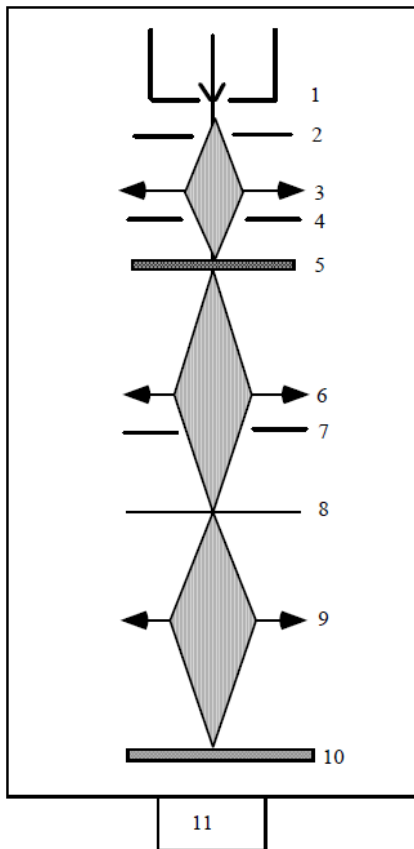
Figure II.13 : photographie d'un microscope électronique à transmission.

II.4.1.5 Principe de fonctionnement

Les microscopes électroniques à transmission sont principalement utilisés dans deux modes :

Mode Image : l'objet est éclairé par des faisceaux d'électrons sensiblement parallèles. L'objectif va former une première image (intermédiaire) agrandie de plusieurs dizaines de fois dans le plan de diaphragme de section d'aire (SA). Les lentilles fournissent une image très agrandie sur l'écran d'observation ou le détecteur (film, caméra etc.). La formation de cette l'image en champ clair ou en champ sombre est réalisée grâce au faisceau transmis sans interaction ou le faisceau diffracté peut être choisi à l'aide du diaphragme de l'objectif respectivement (voir figure II.14).

Mode diffraction : La distance focale de la lentille intermédiaire subit une légère augmentation et le système optique formera donc une image agrandie du plan focal image de l'objectif ou se trouve la figure de diffraction dont chaque nœud résulte de la convergence des électrons diffractés par l'échantillon dans une direction donnée.



- 1 : Canon à électrons.
 2 : Anode.
 3 : système de condensateurs.
 4 : Diaphragme condenseur.
 5 : Objet mince.
 6 : Objectif.
 7 : Diaphragme objectif.
 8 : Plan image de l'objectif.
 9 : lentilles de projection.
 10 : Ecran fluorescent
 d'observation.
 11 : Pompe à vide.

Figure II.14 : Schéma d'un microscope électronique à transmission [27].

II.4.1.6 Diffraction des électrons

Les mathématiciens ont pu décrire le processus de diffraction d'électrons par deux formalismes appelés la théorie cinématique et dynamique de la diffraction d'électrons dans des ouvrages spécialisés [28]. Les résultats de cette analyse se font par référence de bases de données sous forme de fichiers PDF qui caractérisent les matériaux cristallins par le calcul de la distance inter planaire qui correspond à la distance D qui s'épare les taches de diffraction diamétralement opposées :

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \dots\dots\dots (II.3)$$

d : La distance atomique inter planaire.

λ : La longueur d'onde associée aux électrons.

L : La longueur de la chambre de diffraction.

Le produit λL dépend de la géométrie du microscope et de la tension d'accélération des électrons.

II.4.1.7 L'analyse par dispersion de rayon X (E.D.S)

La technique consiste à capturer et analyser les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons. Il existe deux phénomènes d'émission de rayon X :

1. Les électrons du faisceau peuvent être freinés dans le champ électrique du noyau l'atome cible, qui émet alors des photons X dans un spectre continu, ou l'amplitude diminue rapidement avec l'énergie. c'est ce qu'on appelle la radiographie freinage.

2. Les électrons du faisceau incident ont une énergie suffisante (plusieurs dizaines de keV, selon le microscope et le système d'exploitation) à expulser un électron appartenant au niveau d'énergie interne de l'atome échantillon. Les trous résultants seront occupés par des électrons de niveaux d'énergie plus élevés, et des photons X seront émis en même temps dont, l'énergie est égale à la différence d'énergie des niveaux d'énergie des électrons impliqués dans le processus.

II.4.2 Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode pour déterminer les propriétés structurales des matériaux cristallins et aussi pour étudier l'état amorphe des matériaux non cristallins.

Un matériau cristallin a un arrangement ordonné et périodique des atomes qui le constituent, ces atomes sont organisés en plans réticulaires désignés par des indices de Miller (h,k,l). pour trouver ces indices on prendra l'inverse des points ou les plans coupes les axes a,b,c

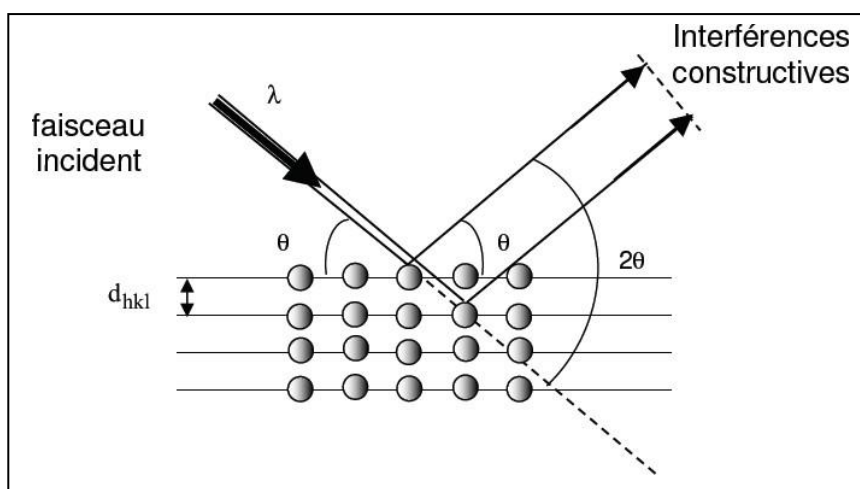


Figure II.15: Schéma de diffraction de Bragg [29].

Son principe de fonctionnement est d'éclairer une famille de plans réticulaires d'un matériau par un rayon X de longueur d'onde très petite (inférieure à 1nm) ce qui nous donne un phénomène de diffraction par les cristaux Figure II.15, le résultat obtenu est sous forme d'une figure qui représente les pics de diffraction en fonction de l'angle d'indice, à travers ces pics on peut caractériser la distance réticulaire de la famille des plans et l'orientation, donc la structure cristalline du matériau par la relation de Bragg [30].

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.4)$$

d_{hkl} : La distance réticulaire des plans d'indice (h,k,l).

λ : la longueur d'onde des rayons X.

Θ : angle d'incidence des rayons X sur le matériau.

n : ordre de diffraction.

II.4.2.1 Détermination de la taille des grains

Pour déterminer la taille des grains d'un échantillon on prend la raie la plus intense du spectre de diffraction (voir figure II.13), en utilisons la relation de Scherrer [31]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

D : La taille des grains de l'échantillon.

β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense exprimé en radian

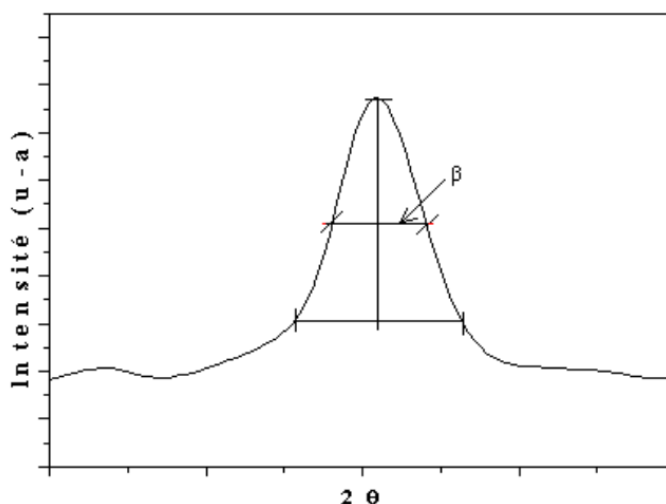


Figure II.16 : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à partir de la courbe de diffraction des rayons X [32].

II.4.2.2 Paramètre de maille

Les paramètres de maille sont des vecteurs unitaires qui forment une maille élémentaire d'un cristal, elles sont déterminés à partir des positions angulaires des raies de réfraction, une fois la nature structural d'un échantillon est connue on peut déterminer ces paramètres de maille, dans notre cas notre échantillon est le SnO₂ sa structure est tétragonale, donc on s'intéresse au deux paramètres a et c par la formule suivante [33].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{(II.6)}$$

II.4.2.3 Densités de dislocation de couche

C'est un paramètre qui dépend de la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal. Il représente l'imperfection du réseau cristallin, ces dislocations sont des imperfections hors équilibre.

Elle est définie comme l'inverse du carré de la taille des grains [34].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots \text{(II.7)}$$

II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrique

Les éléments de base de la spectroscopie d'impédance électrique découlent de cette relation qui relie le cristal en tant qu'entité chimique à l'électronique générale et qui considère les grains de ce cristal comme des circuits RC parallèles progressifs. Ce comportement électrique des grains et des limites est appelé spectroscopie d'impédance électrique (SIE). Le circuit électrique à l'échelle du modèle peut être représenté par des cellules ondulées, comme le montre la Figure II.17, montrant le motif du grain se déployant comme une impédance de circuit RC parallèle qui est divisée en un effet capacitif et un effet résistif. La partie résistive R_s et R_f sont liées à la conduction électrique dans le matériau, et la partie capacitive. La capacité C_f du matériau, donne des informations sur la polarisabilité du cristal. La représentativité cinoptique de cette séquence de circuits RC est appelée cellules de Rundle et est subdivisée en deux composantes d'impédance réelle Z' et une impédance imaginaire Z'' .

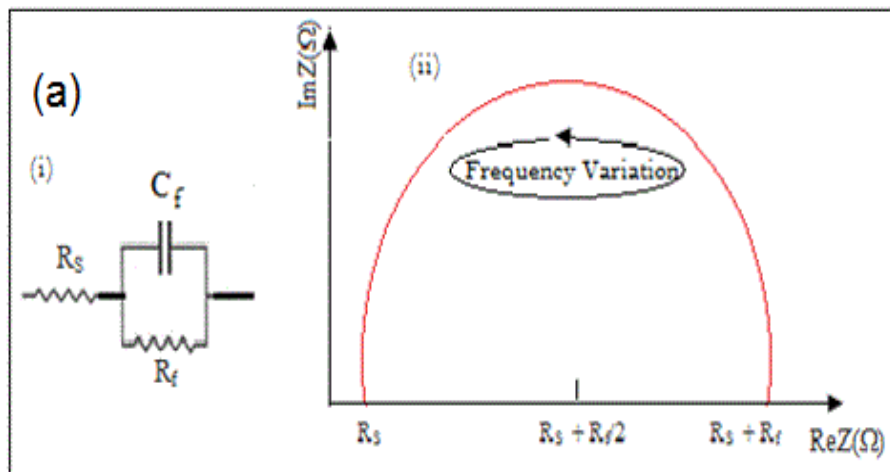


Figure II.17 : Diagramme de la cellule de Rundles pour le joint de grain agissant comme un circuit RC et diagramme théorique de Nyquist montrant la position de R_s et R_f .

L'impédance totale est alors donnée par la formule calculée [35] :

$$Z = R_f + \frac{R_s}{1+(\omega R_s C)^2} + j \left(\frac{-\omega R_s^2 C}{1+(\omega R_s C)^2} \right) \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence du courant injecté. En tenant compte de la théorie ci-dessus, les fréquences inférieures de la partie imaginaire s'évanouiront à la fréquence zéro. L'impédance équivalente du capteur sera égale à $R_f + R_s$. En revanche, pour les fréquences élevées, l'impédance du capteur atteint la valeur de R_s . on a utilisé le gaz NH_3 , qui est un gaz réducteur, pour évaluer la conduite de notre capteur et tester sa viabilité; ensuite, nous avons poursuivi une ligne directrice programmée de la concentration du gaz en l'affaiblissant au ppm près, sous diverses fixations. L'affaiblissant jusqu'à la ppm le plus proche, sous diverses fixations. Le développement du modèle électrique acquis est indiqué, à l'aide des courbes de Nyquist, à une température stable

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que les principales méthodes de dépôt utilisées pour l'élaboration des couche mince des TCO, ces méthodes affectent fortement les propriétés physiques du matériau déposé. Par conséquent, le bon choix des méthodes est essentiel. Pour cela nous avons choisi la méthode de pulvérisation cathodique (Sputtering) pour la, préparation des nos échantillons. Les caractéristiques du TCO sont liées au mode de préparation et peuvent être améliorées par dopage. Pour le développement du TCO, nous avons cité et expliqué certaines processus physiques et chimiques les plus utilisées. Les principes de fonctionnement et les conditions d'utilisation. Des techniques d'analyse ualitative et quantitative telles que XDR, XPS, SIE et TEM ont été présentées, en vue d'une bonne et précise caractérisation de nos enchantions à l'échelle nanométrique. Nos résultats expérimentaux vont confirmer ces modèles théoriques discutés en détail dans ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1]. Martin P (2011) Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, John Wiley & Sons.
- [2]. Seshan K (2012) Handbook of thin film deposition, William Andrew.
- [3]. Bunshah RF (1982) Deposition technologies for films and coatings: developments and applications, Noyes Publications.
- [4]. Mattox DM (1998) Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing.
- [5]. Mahan JE (2000) Physical vapor deposition of thin films, Wiley-VCH.
- [6]. Elshabini A, Elshabini-Riad AA, Barlow FD, Thin film technology handbook, McGrawHill Professional. (1998).
- [7]. Holmberg K, Mathews A, Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. Thin Solid Films 253: 173–178 (1994) .
- [8]. S. Hariach, Thèse de magister, université Constantine (2009).
- [9]. Mennad, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria- (2015).
- [10]. T. Haure, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [11]. S. Liebus, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [12]. L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [13]. M. Khechba, Thèse de magister, université Constantine, (2008).
- [14]. M. Othmane, mémoire de magister, université de Mohamed Kheider -Biskra ,Algérie, (2010).
- [15]. HUI SUN Thèse de doctorat université de technologie Belfort-Montbéliard France (2006).
- [16]. A.E. Katkov, A.A. Lykasov, “Spinel phase relations in the Fe₃O₄-CuFe₂O₄ system”, Inorg. Mater, 39 2, 171-174 (2003).
- [17]. J.I. Langford, D. Louer, J. Appl. Crystallogr.24 149-155 (1991). correspondant à la fiche #pdf 00-048-1548.
- [18]. Z. SILVESTRI, D. COLOMBIER, S. MACÉ and P.PINOT. France de métallurgie Volume 3 n°23 2010 11-20
- [19]. Siegfried Hofmann. Springer Series in Surface Sciences (2013).
- [20]. S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications, Springer-Verlag (1995).
- [21]. John F.Watts John Wolstenholme “An introduction to Surface Analysis by XPS and AES.
- [22]. <http://www.sciencefrance.com/techniques/UPS/UPS.html-10/2016>.
- [23]. <http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html-10/2016>.
- [24]. Siegfried Hofmann . springer series in surface sciences 49, Hardcover (2012).
- [25]. <http://www.lasurface.com/ups/index.php-10/2016>.
- [26]. <http://www.lasurface.com/ups/comparaison.php-10/2016>.
- [27]. F. Delannay,, Inc., Marcel Dekker,Editor. 1984: New York.
- [28]. L. Rimer, Transmission Electron Microscopy – 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [29]. A. Fouchet, Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [30]. J. BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Paris : Masson et Cie, (1960).
- [31]. Marzieh Rabiei , Arvydas Palevicius , Ahmad Monshi , Sohrab Nasiri ,Andrius Vilkauskas and Giedrius Janusas, Nanomaterials 2020, 10, 1627(2020) , <https://doi.org/10.3390/nano10091627>

- [32]. S. Benramache, Thèse de doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2012).
- [33]. H.H. Hernández, A.M. Ruiz Reynoso, J.C. Trinidad González, C.O. González Morán, J.G. Miranda Hernández, A.M. Ruiz, J. Morales, Intechopen. (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- [34]. H. Agrawal, B.K. Patra, T. Altantzis, A. De Backer, E.C. Garnett, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 8788–8794 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17779>
- [35]. M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, G. Janusas, Nanomaterials 10, 1627 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10091627>

Chapitre III
Etude structurale et optoélectronique
des TCO
(SnO₂, ZnO, In₂O₃)

III.1 Introduction

Parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) les plus couramment utilisés comme des couches transparentes et conductrices, on peut citer les matériaux suivants : SnO₂, In₂O₃, ZnO. Sous leur forme stœchiométrique, ces matériaux sont généralement des isolants et ont une large bande interdite ($E_g > 3\text{eV}$) ; par conséquent, ils présentent une excellente transparence dans la région visible du spectre électromagnétique. Pour les rendre conducteurs, il faut introduire des écarts stœchiométriques, des défauts d'oxygène et/ou un dopage approprié : Sb, F pour SnO₂, Sn, Al pour In₂O₃, Ga pour ZnO, etc. [1]. Le nombre de technologies et de fabricants utilisant ces matériaux pour déposer des couches minces sur divers substrats (verre, plastique, céramique, métal, etc.) augmente.

À l'heure actuelle, les films TCO sont largement utilisés dans le domaine technologiques des optoélectroniques, par exemple les panneaux d'exposition, les transistors à couche mince, les dispositifs électroluminescents, les réflecteurs de chaleur, les capteurs de gaz, les cellules solaires et diverses autres applications spécifiques, telles que la protection des vitres des véhicules, des trains, avions, et Hublots de navires [1-5, 6-9]. Dans cette partie, nous allons d'abord présenter le matériau SnO₂, qui est un matériau conducteur avec de bonnes propriétés optiques, nous expliquerons les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches minces de SnO₂ dopé. Étant donné que les propriétés électriques et optiques sont étroitement liées [5, 10, 11], en fin on donne une bref présentation sur les deux autre matériaux (ZnO et In₂O₃).

III.2 Dioxyde d'étain (SnO₂)

Le SnO₂ est l'oxyde le plus couramment utilisé dans les applications de détection des gaz toxiques et le contrôle de la pollution environnementale [13-15]. Cet oxyde possède actuellement des propriétés électriques importantes pour la détection et l'absorption des gaz.

L'adsorption est généralement réversible pour une grande partie des gaz à une gamme de températures entre 400 et 500°C [16].

III.2.1 Propriétés générales de SnO₂

Le dioxyde d'étain est semi-conducteur à large bande interdite de type n ($E_g = 3.5\text{-}4.1\text{ eV}$) [17, 18], l'oxyde SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau comme la majorité des oxydes semi-conducteurs. Les lacunes sont prises comme des défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂ [17, 19, 20], le rendant sous stœchiométrique en oxygène.

Le SnO₂ facilite la décomposition de quelques hydrocarbures à des températures au-dessus de 350°C. Ces propriétés précieuses ont attiré la vigilance des chercheurs qui travaillent depuis

longtemps à l'amélioration des performances électriques par diverses méthodes (micro-immobilisation, dopage, etc.). Le tableau III.1 montre quelque propriété du SnO₂

Tableau III.1 : Propriétés physiques de SnO₂ [21].

| Propriétés | Valeur |
|---------------------------|---------|
| Masse molaire (g/mol) | 150. 70 |
| Densité spécifique (g/cm) | 6.915 |
| Point de fusion (°C) | 1630 |
| Point d'ébullition (°C) | 2330 |
| Dureté (Moh Scale) | 7.8 |

III.2.2 Propriétés structurales

La cassitérite est le nom minéral du dioxyde d'étain naturel. il se cristallise avec une structure tétragonale rutile Figure III.1, avec un groupe spatial de P42/nmm [4, 22, 23]. Avec une maille quadratique ($a=b=0.474\text{nm}$ et $c=0.319\text{ nm}$) [24] qui contient six atomes, deux atome d'étain avec chaque atome entouré de six atomes d'oxygène qui forment un octaèdre presque régulier et, de quatre atomes d'oxygène, chaque atome entouré de trois atomes d'étain formant un triangle isocèle. Les atomes d'oxygène sont situés dans : $(u,u,0), (1-u,1-u,0), (1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ et $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$, et l'atome d'étain occupe $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(0,0,0)$ avec $u= 0.31$.

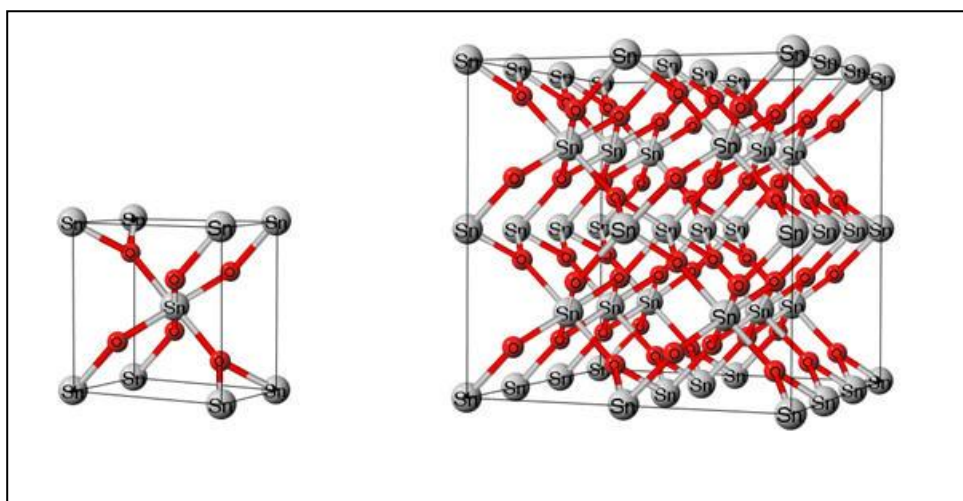


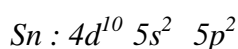
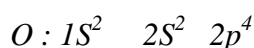
Figure III.1 : Maille élémentaire du dioxyde d'étain [23].

La cassitérite cristallise par ordre décroissant selon les directions (110, 101, 211, 200, 301, 220) dans son état massif [24]. Les résultats de diffraction des rayons X donnés dans la littérature [25-

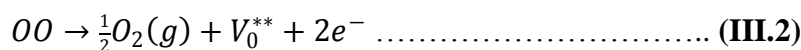
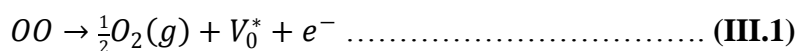
[28], montrent que la couche de SnO₂ va changer d'orientation cristalline en fonction du mode de fabrication du matériau. La plupart des auteurs rapportent une orientation préférentielle selon (101), (110), (211) ou (200), mais il est nécessaire de souligner que l'orientation et la cristallinité de la couche dépendent également de la température de fabrication. [29, 20]. Ainsi, on peut voir dans divers travaux que pour des températures inférieures à 350 °C, la couche reste amorphe [28-32].

III.2.3 Propriétés optoélectroniques du SnO₂

La structure électronique de bande est :



Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur à large bande interdite (3,6 eV) [22], qui est isolant sous sa forme stœchiométrique. Ce qui le rend conducteur avec une différence d'écart stœchiométrie. Cet écart est du à l'existence d'un déficit en oxygène, La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO₂ est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations électroniques de Sn⁴⁺ et O²⁻, sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les d'suivantes : Sn⁴⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 4d¹⁰ (5s⁰5p⁰...). O²⁻ : 1s² 2s² 2p⁶ (3s⁰...) [33]. Les lacunes d'oxygène, produites par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux [34], permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. Ces lacunes V_O formées, libèrent un ou deux électrons, et vont donc s'ioniser suivant l'une des deux réactions [4, 35] :



Avec V_O* et V_O** des lacunes d'oxygène simplement et doublement ionisées, avec des états donneurs E_{D1} et E_{D2} à 0.03 eV et 0.15 eV au dessous de la bande de conduction respectivement, les recherches ont montré que dans l'intervalle de température de 200 à 400°C, les deux niveaux donneurs sont complètement ionisés [4]. Les électrons libérés vont être fixé sur les atomes Sn⁴⁺. Ces dernier vont se comporter comme des donneurs d'électrons en devenant Sn²⁺ (voir la Figure III.2).

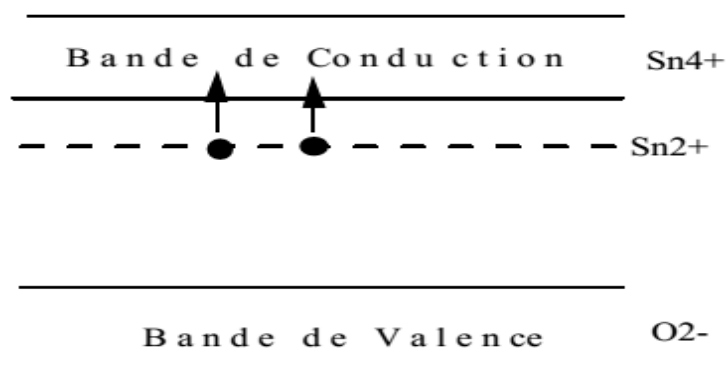


Figure III.2 : Diagramme énergétique de SnO_2 [33].

Les deux niveaux donneurs sont complètement ionisés dans la gamme de température 200 - 400°C [4]. Sur le tracé du diagramme des bandes d'énergie de SnO_2 , le minimum de la bande de conduction est au pont Γ de la zone de Brillouin et le maximum de la bande de valence est à l'état Γ_3^+ figure III.3. On voit que SnO_2 possède un gap direct E_g égal à 3.596 eV, mesuré à 4°K. [4, 36].

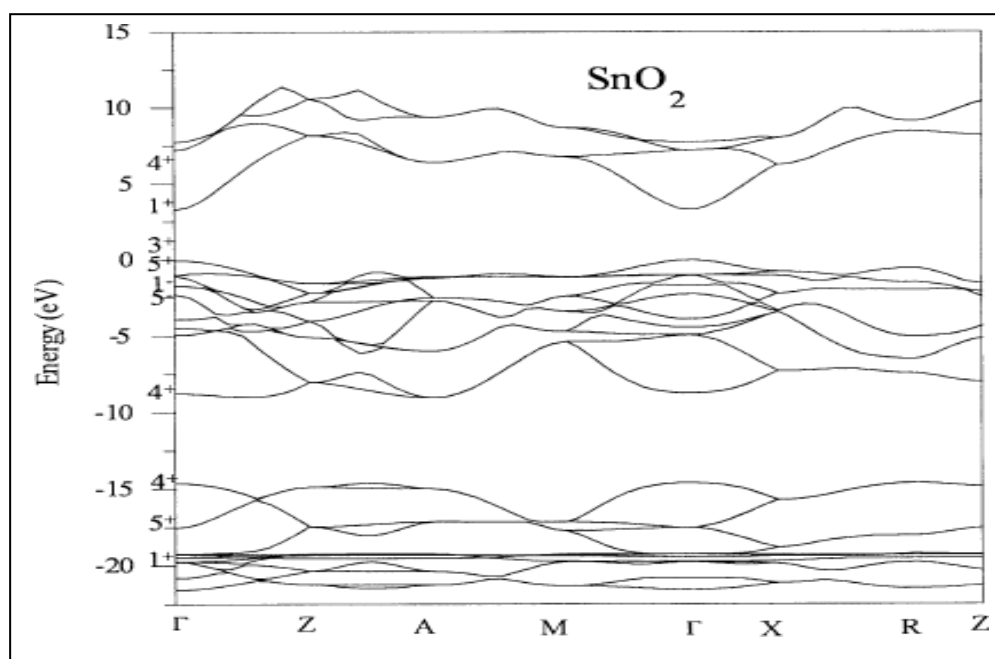


Figure III.3 : Diagramme de bande d'énergie de SnO_2 [36].

III.2.3.1 Propriétés électriques

On a vu que l'oxyde d'étain est un matériau avec un gap de 3.6 eV [37]. Sa conductivité à l'état intrinsèque est due à son non stœchiométrie à cause de la présence des lacunes d'oxygènes et atomes d'étain dans les sites interstitiels. Les atomes d'étain interstitiels créent des niveaux

donneurs à proximité du bas de la bande de conduction. Ceci assure l'augmentation de la conductivité électrique de type n. La concentration des porteurs de l'oxyde d'étain varie de 10¹⁹ à 10²⁰ cm⁻³. La résistivité électrique de l'oxyde d'étain est $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [38,39]. On peut améliorer ces propriétés par un dopage approprié. Le dopage peut être effectuée avec une vingtaine d'éléments mais les éléments dopants les plus utilisés sont Sb, F et Cl Ag et Au [40]. En outre, la méthode de dépôt et le type du dopant influent sur la résistivité de l'oxyde d'étain comme il est montré dans la Figure III.4.

On constate donc que la conductivité d'un matériau dépend directement de la mobilité des porteurs de charges, celle-ci dépend aussi des concentrations de ces porteurs, plus on augmente la concentration des porteurs plus la diffusion est importante ce qui diminue la mobilité [41].

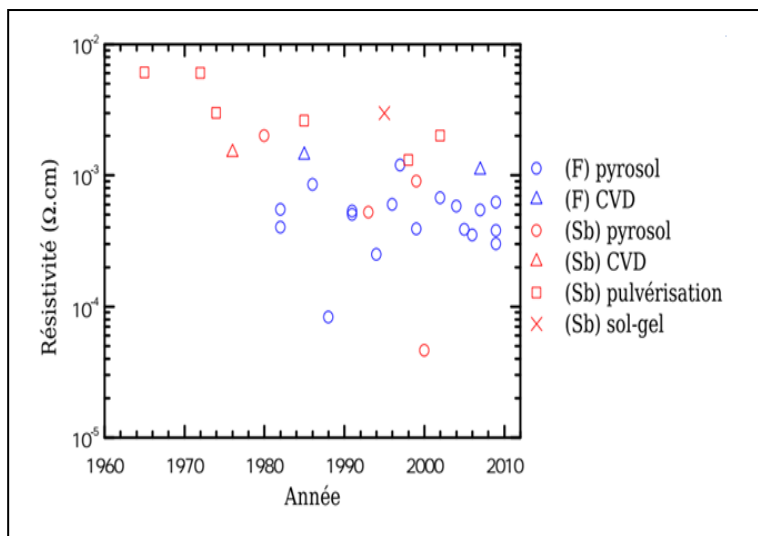


Figure III.4 : Compilation de la résistivité de films SnO₂ dopé par différents éléments et déposé par plusieurs méthodes [40].

III.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain dépendent directement de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons dans le semi-conducteur. Le matériau va absorber la totalité des ondes électromagnétiques qui interagissent avec lui, lorsque l'énergie correspondante ($E=hf=hc/\lambda$) est au moins égale au gap elle est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, si un matériau est transparent dans toute la gamme du visible, le gap doit être au minimum assez large que la plus forte énergie associée à la fréquence dans le visible (400 nm à 800 nm). Cela garantit une excellente transparence sur l'ensemble du spectre visible avec une valeur de gap au moins égale à 3.1 eV.

Donc, dans le domaine de visible le SnO_2 sous forme de couche mince de gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent. Il présente une forte réflexion de la lumière solaire dans la région infrarouge et une forte absorption dans la région ultraviolette, mais montre une transmittance de 85 % dans la région visible. Au-dessus de 1200nm, il devient opaque. Cette diminution de la transmission lumineuse est due à une forte augmentation de l'absorption due à la présence d'électrons libres.

III.2.5 Dopage du matériau SnO_2

Le dopage de l'oxyde d'étain modifier ces caractéristiques physico-chimiques, on distingue deux types de dopage :

a. *Dopage non-intentionnel :*

Il est lié à l'incorporation d'impuretés au sein de la matrice, ces derniers sont des éléments qui proviennent soit des étapes d'élaboration de la couche, soit du substrat sous l'effet de hautes températures (substrat silicium) ou bien dans le cas d'un gaz précurseur qui contient du chlore, il y a possibilité que ce dernier soit incorporé dans les films et constitue de ce fait un dopant. Si l'atome de chlore vient remplacer l'oxygène dans la matrice de SnO_2 , il y a donc création de porteurs libres en plus, ce qui diminue la résistivité, mais si l'atome de chlore se localise dans d'autres positions de la maille, il peut se comporter comme piège d'électrons, et dans ce cas la résistivité augmente il est à noter une grande influence des paramètres de dépôt et la nature de substrat sur les différentes propriétés de matériau. Dans le cas où le substrat est en verre on aura un autre problème qui se pose à cause de la possibilité de formation des cristaux NaCl dans les joints de grains [42]. A cause des faibles rayons ioniques de Na^+ et Cl^- (0.95 Å et 1.81 Å respectivement), ces ions migrent facilement dans la matrice de SnO_2 . Si on utilise l'hydrogène comme gaz porteur, on peut empêcher l'incorporation du chlore qui est éloigné de la couche, sous forme de gaz HCl [43].

b. *Dopage contrôlé :*

Dans ce cas on introduit au sein de la matrice un élément qui présente une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde, donc il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain $R(\text{Sn}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA}$ par l'antimoine $R(\text{Sb}^{5+}) = 0.65 \text{ \AA}$ [43] par exemple soit par substitution de l'oxygène $R(\text{O}^{2-}) = 1.22 \text{ \AA}$ par du fluor $R(\text{F}^-) = 1.17 \text{ \AA}$ par exemple [44, 45].

Suivant la réaction suivante :



Pour les deux cas on a libéré un électron dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges libres.

c. Dopage de SnO₂ avec l'or Au-SnO₂

Les capteurs semi-conducteurs à l'oxyde d'étain sont largement utilisés pour la détection de divers polluants et gaz combustibles. Les avantages de ces capteurs sont une sensibilité élevée, une conception simple, un poids et un coût faible. Cependant, les principaux problèmes associés au SnO₂ sont sa faible sélectivité. La sensibilité et la sélectivité de ces capteurs peuvent être améliorées en utilisant des additifs appropriés tels que les métaux nobles (Pd, Pt, Au) [46] et les oxydes de métaux de transition (Ia₂O₃, Nd₂O₃ et SrO) [47-49].

Les propriétés catalytiques des nanoparticules d'Or ont attiré l'attention depuis que Heruta et al [50] ont signalé que l'Or devient actif une fois que la taille de ses particules est réduite à quelques nanomètres. De nombreuses recherches indiquent que les nanoparticules d'Or sont actives pour plusieurs réactions chimiques, telles que l'oxydation du CO, l'oxydation du propylène, la réduction de NO par le CO, la réaction de décapage eau-gaz et la purification sélective du CO à partir de gaz contenant du H₂ [51].

Dans la plupart des cas, pour améliorer l'activité catalytique, les nanoparticules d'Or sont généralement dispersées sur ces oxydes métalliques. Ainsi, l'interaction entre Au et le support joue un rôle important dans l'amélioration de la réaction catalytique. À cet égard, les mécanismes proposés peuvent être classés en termes de dépendance au support. Le premier mécanisme est basé sur la structure électronique variable induite par la déformation et l'usure de support et les nanoparticules d'Or [52]. Les activités catalytiques améliorées des matériaux de support. Le second mécanisme considère que le support peut fournir de l'oxygène actif [53] ou stabiliser les réactifs et les intermédiaires [52].

Les principaux facteurs affectant la cinétique de la réaction incluent la taille des nanoparticules d'Or et le type de support. Les nanoparticules d'Or d'une taille comprise entre 2 et 4 nm s'avèrent être les plus actives pour de nombreuses applications catalytiques [54]. Plusieurs paramètres affectent la taille des nanoparticules d'Or : par exemple, l'exposition des nanoparticules d'Or à des températures élevées entraîne un frittage, de même qu'une charge élevée d'Or sur le support entraîne un frittage plus sévère. Les conditions de préparation ont un effet important sur l'activité des nanoparticules d'Or.

La figure III.5 montre les spectres UV-Visible hétéro structures SnO_2 et Au-SnO_2 . Le bord d'absorption du SnO_2 se situe autour de 320nm, les nano cristaux d' Au-SnO_2 présentent une forte absorption dans les régions UV-Visible. Le pic d'absorption à 520 nm [55 ,56].

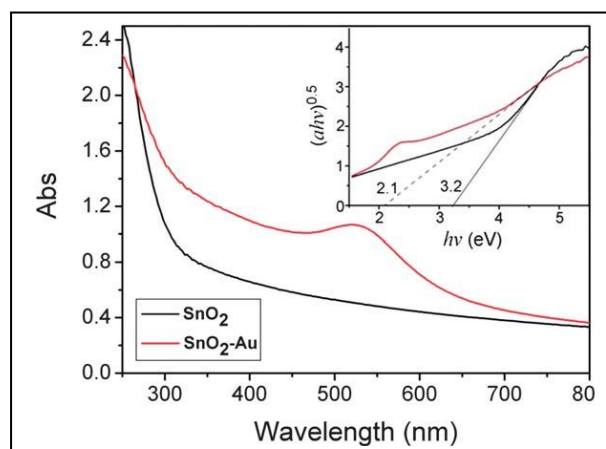


Figure III.5 : Spectre d'absorption de SnO_2 pur et Au-SnO_2 [56].

La valeur de gap E_g pour Au-SnO_2 est : 2.1 eV, ce qui est nettement inférieur à la valeur du gap de SnO_2 pur .ce qui indique que les hétéro-interfaces métal- SnO_2 réduisent de manière synergique la bande interdite du semi-conducteurs de la cassitérite. La nanostructure hybride de Au-SnO_2 améliore l'efficacité des réactions photo catalytiques voir figure III.6 [57].

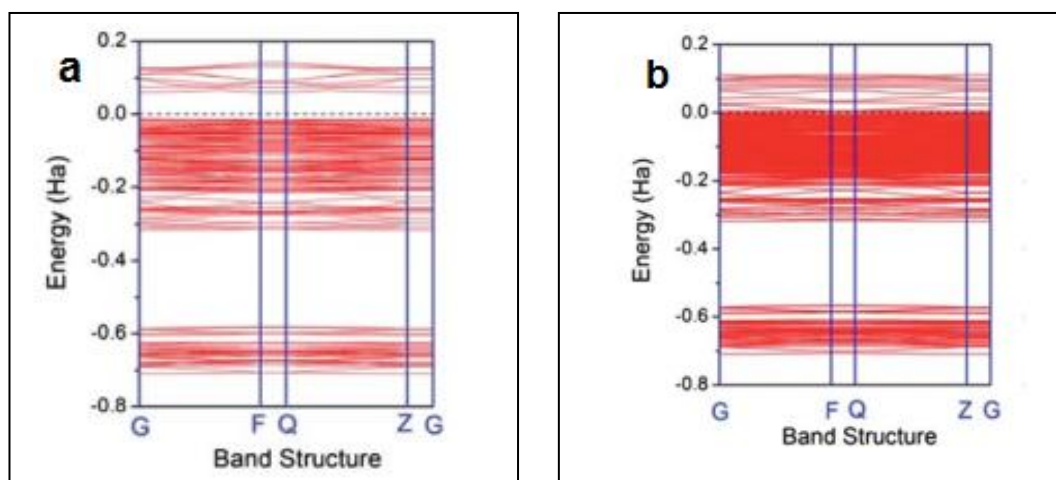


Figure III.6 Structures de bande, a: SnO_2 pur, b: Au-SnO_2 [56].

III.2.5.2 Modifications cristallographiques

La plupart des travaux réalisés sur cet oxyde, ont montré que le l'augmentation du taux de dopage engendre des modifications dans l'orientation cristallographique et influe sur la taille des cristaux.

Selon l'élément dopant (l'Antimoine [58- 60], le Fluor [59], l'Or [61], l'Indium [62]) et selon la teneur introduite dans la matrice du dioxyde d'étain, le dopage s'accompagne généralement par un abaissement de la taille des grains. Ces éléments dopés vont augmenter les contraintes

internes et réduisez la croissance des cristallites. Ceci est en relation directe avec l'abaissement de la taille des grains et la croissance des joints de grains ce qui influe directement sur les propriétés électriques [63].

III.2.5.3 Modifications des propriétés optiques de SnO_2

Certains auteurs [64] ont montré que les différences observées sur les spectres de transmission sont dues à l'augmentation du dopage Figure III.7. Cependant, cela ne change pas de manière significative les valeurs du gap électronique [63, 65,66] (voir Tableau III.2). On constate que le dopage n'influe pas sur la transmission dans le domaine UV-Visible [62].

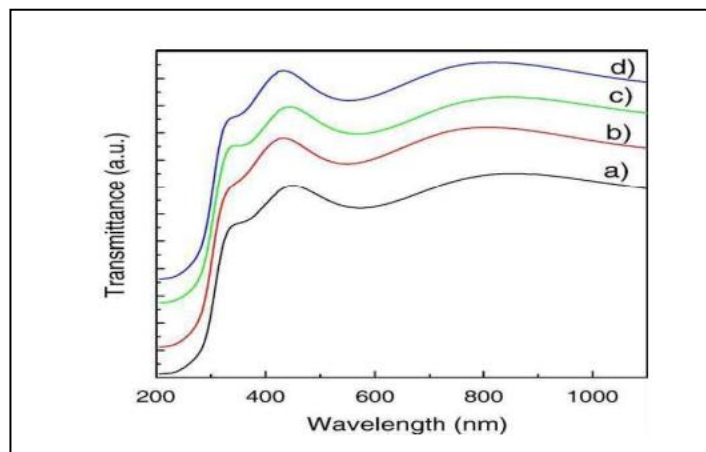


Figure III.7: Spectre de transmission UV-Visible des films SnO_2 avec différents rapports: $\text{In} /\text{Sn} = (a) =0.1, (b)=0.2, (c)=0.3, (d)=0.4$ [62].

Tableau III.2 : Influence du taux d'Antimoine sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO_2 [66].

| Taux de dopage a Sb (at%) | Energie de Gap (eV) |
|------------------------------|------------------------|
| 0 | 4.1 |
| 6 | 4.2 |
| 10 | 4.2 |
| 14 | 4.1 |
| 16 | 4.1 |

III.2.5.4 Modifications des propriétés électriques de SnO_2

Comme il a été déjà mentionné le dopage des films SnO_2 engendre une multiplication en nombres de porteurs de charges dans la matrice qui implique une modification plus ou moins importante sur la conductivité du matériau selon le taux de dopage et la nature de dopant[67].

La conductivité électrique dépend directement de la densité des porteurs de charges de leur mobilité μ et de q la charge électrique d'un électron par la relation suivante :

$$\sigma = Nq\mu \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Le dopage peut augmenter ou diminuer la taille des grains, ces changements structurels modifient les propriétés électriques. L'abaissement du nombre de joints de grains va accroître la mobilité des porteurs de charge. Cependant, si la teneur en élément dopant se multiplie, la taille de grains reste constante ce qui implique que la densité des porteurs de charges provoque un abaissement de la mobilité, la taille des grains reste constante ce qui implique que la densité des porteurs de charges provoque une diminution de la mobilité donc une augmentation de la résistance [66, 68].

III.3 Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est principalement utilisé dans les industries chimiques et pharmaceutiques depuis de nombreuses années. De nouvelles voies de recherche dans des différents domaines notamment l'optoélectronique sont actuellement d'un intense intérêt en raison des multiples propriétés de ce matériau (haute conductivité thermique, haute efficacité thermique et faible absorption d'eau). On note aussi que sous forme de chromosomes, il émet et absorbe fortement les rayons ultraviolets.

III.3.1 Propriétés générale de l'oxydes de Zinc

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge, il émet de la lumière dans l'UV (ultraviolet) d'environ de 374 nm à température ambiante, il possède des propriétés importantes qui lui permettent d'être utilisable depuis des années dans les applications technologiques comme l'optoélectronique [69], chimie, industrie, détection des gaz [70], de plus son faible coût, sa faible toxicité, comme il possède aussi des propriétés électromécaniques ce qui lui permet d'être utilisé comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques ou encore comme matériel piézoélectrique. [71, 72].

III.3.2 Propriétés structurales

La structure de l'oxyde de zinc est une structure hexagonale de type Wurtzite, la maille élémentaire de cette structure contient quatre atomes avec les positions suivantes : Zn²⁺ : (0, 0, 3/8) et (2/3, 1/3, 7/8) pour O²⁻ : (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2). Où les ions O²⁻ se disposent suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions Zn²⁺ occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques avec le même arrangement que les ions d'oxygène voir la figure III.8. d'oxygène et vice ce qui donne une coordination de 4:4. Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par

$a=3.25\text{\AA}$ et $c=5.2\text{\AA}$ [73], avec un rapport de $\frac{c}{a} = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($\frac{c}{a} = 1.633$).

La maille hexagonale de structure wurtzite est caractérisée par trois constantes de réseau a , c et u ; a est le d'un losange formant la base, et c est parallèle à l'axe (oz). Sur le bord, u est la coordonnée intérieure le long de l'axe (Figure III.9).

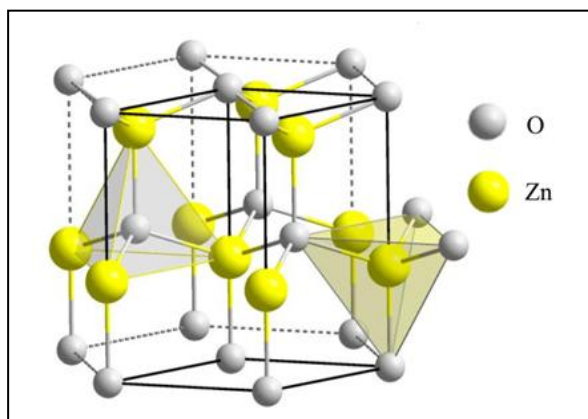


Figure III.8 : Maille primitive de ZnO [74].

Ces constantes déterminent la position relative du sous-réseau de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} avec μ égale :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{(III.7)}$$

Condition de stabilité de cette structure est :

R_a et R_c désignent respectivement le rayon anion et rayon cation.

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \dots \dots \dots \text{(III.8)}$$

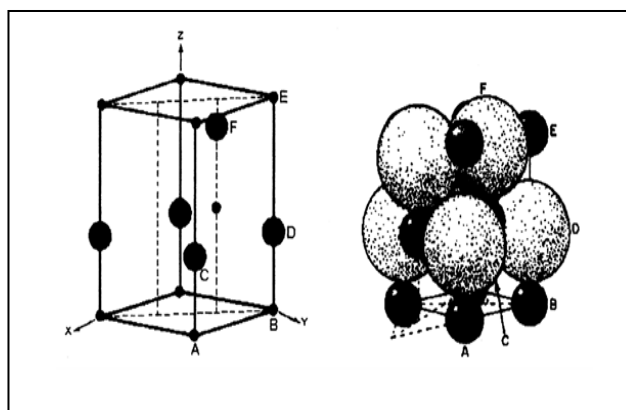


Figure III.9 : Les constantes de la maille ZnO [75].

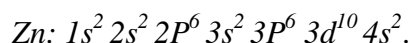
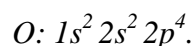
Le tableau III.3 résume les propriétés de l'oxyde de Zinc. Les valeurs du rayon ionique et antionique du tableau indiquent que la structure est relativement ouverte. En fait, les atomes de zinc et d'oxygène ne représentent que quarante pour cent du volume cristallin [76], laissant un trou d'un rayon de 0,95. Dans certain cas et conditions, des atomes de zinc supplémentaires se déposent à ces position ou positions intermédiaires. Cette propriété peut expliquer plusieurs propriétés spécifiques des oxydes liées au phénomène, de photoconductivité, de luminescence, de semi-conductivité et aux propriétés catalytiques et chimiques des solides [77].

Tableau III.3. Quelques caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [78].

| Réseau | | Hexagonal Wurtzité | |
|---|--------------------------|---|-------------------------------------|
| Paramètres de maille | | a=3.2499 Å b=5.2060 Å | |
| Distance entre O²⁻ et Zn²⁺, (les plus proches voisins) | | Suivant l'axe c d=1.96 Å | Pour les trois autres d=1.98 Å |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente | Zn neutre =1.31 Å O neutre =0.66 Å | |
| | Liaison ionique | Zn ²⁺ = 0.06 Å | O ²⁻ =1.38 Å |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique | | Zn ²⁺ = 0.74 Å O ²⁻ = 1.24 Å | |

III.3.3 Propriétés optoélectroniques du ZnO

Les structures électroniques de bande de l'hydrogène et du zinc sont :



La bande de valence est formée généralement par les états 2p tandis que la bande de conduction est formée par les états 4s du zinc.

En réalité on a six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas de la bande de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La figure III.10 montre les états 2p de l'oxygène qui forment la bande de valence et les états 4s du Zinc qui forment la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

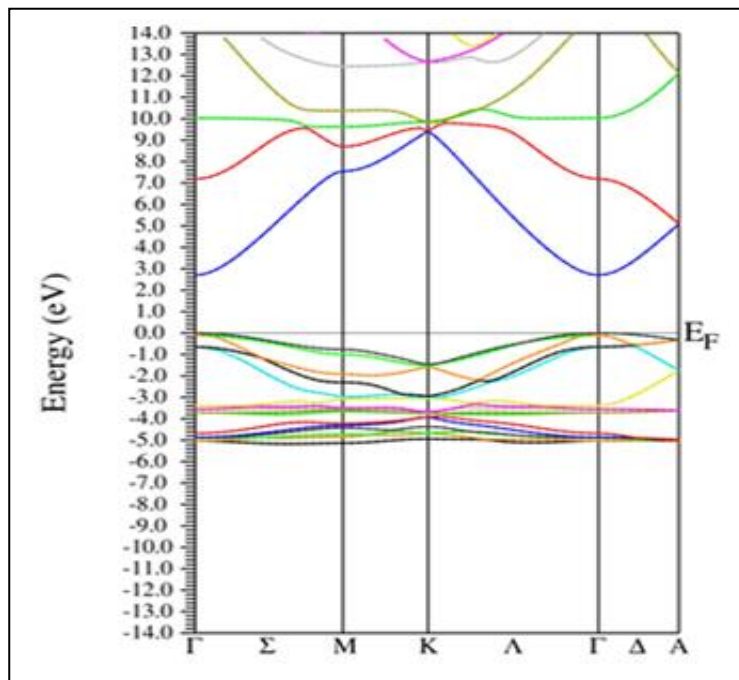


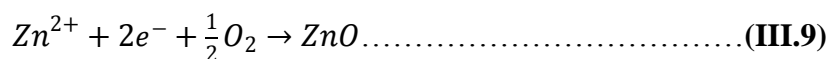
Figure III.10 : Diagramme de bande théorique du ZnO en Structure Wurtzite [79].

Comme le montre le diagramme de bande le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de 3.27eV à température ambiante [80,81].

III.3.3.1 Propriétés électriques

Le ZnO pur est un semi-conducteur de type n, on peut avoir dans ce type d'oxyde une conductivité supérieur à $5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, en raison des défauts intrinsèques (les lacunes d'oxygénables atomes de zinc et d'oxygène dans les sites interstitiels), des dopants (In, Ga, F, B, Al, Ag, Au) ou en combinaison [82]. Les atomes de zinc en interstitiels et les lacunes d'oxygène créés se comportent comme des donneurs d'électrons, c'est que implique une diminution de la résistivité du matériau [83], la conductivité de ce matériau dépend des paramètres technologiques (processus de dépôt) en particulier le traitement thermique, comme on l'a expliqué pour le SnO₂, la résistivité électrique du ZnO est influencée par le nombre et la mobilité des porteurs libres. Suivant la technique d'élaboration, la résistivité de ZnO varie de 10^{-4} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [84].

Réaction de formation de ZnO est :



III.3.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible et proche infrarouge, voir le diagramme de bande de la figure III.11, il présente une absorption dans les rayons ultraviolets autour de 360 nm. Son indice de réfraction est entre 1,9 et 2,2 [85,86]. De plus, sa transparence ;

L'oxyde de zinc a les caractéristiques de la luminescence, sous l'action du faisceau d'énergie au dessus du gap, il va émet des photons.

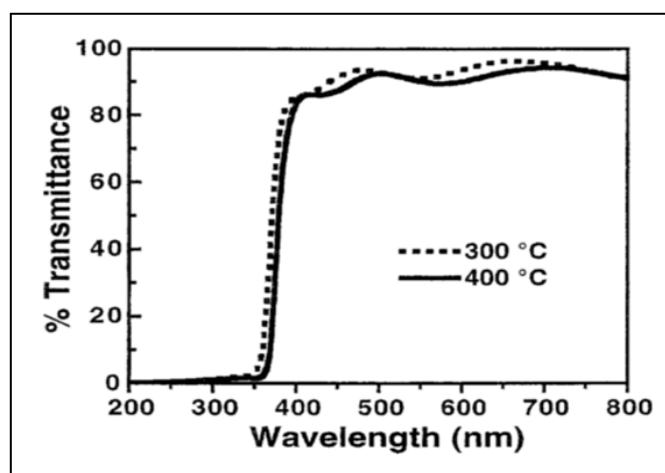


Figure III.11 : Transmission d'un film ZnO recuit pour différentes températures [87].

Ces photons ont généralement une longueur d'onde d'environ 550 nm, correspondant à la lumière verte [88, 89]. En plus, l'oxyde de zinc émet des photons sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap.

III.4 Oxyde d'indium (In_2O_3)

L'oxyde d'indium a été étudié pour ses propriétés optiques, chimiques et électroniques exceptionnelles dans des différentes domines d'applications, comme la chimie, l'optoélectronique, la mécanique. Les sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxique tels que : O_3 [90], Co [91], H_2 [91,92], NH_3 , NO_2 [92], Cl_2 [93].

III.4.1 Propriétés générales d' In_2O_3

L'oxyde d'indium est l'un des oxydes les plus important, à cause des ses propriétés telles que sa bonne conductivité électrique, sa haute transparence à la lumière visible et sa forte interaction entre certains molécules toxiques des gaz et sa surface, cela fait de lui un matériau essentiel dans les applications technologiques telles que les cellules solaire, les affichages de panneau, les photo-catalyseurs, les verres architecturaux solaires,

III.4.2 Propriété structurales

L'oxyde d'indium (In_2O_3) peut se cristalliser dans deux structures différentes :

Structure cubique centrée

C'est une structure qui ressemble à la structure de la bixbyité Mn_2O_3 dont la maille contient 80 atomes. La valeur de son paramètre de maille $a = 1.012$ nm.

Chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes d'oxygène comme il est montré dans la figure III.12.

On trouve deux arrangements possibles de ces lacunes présentés dans la figure III.13.

- Site In1 : l'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène distordu trigonalement.
- Site In2 : l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène est plus distordu et plus petit symétrie que ce lui du site In1.

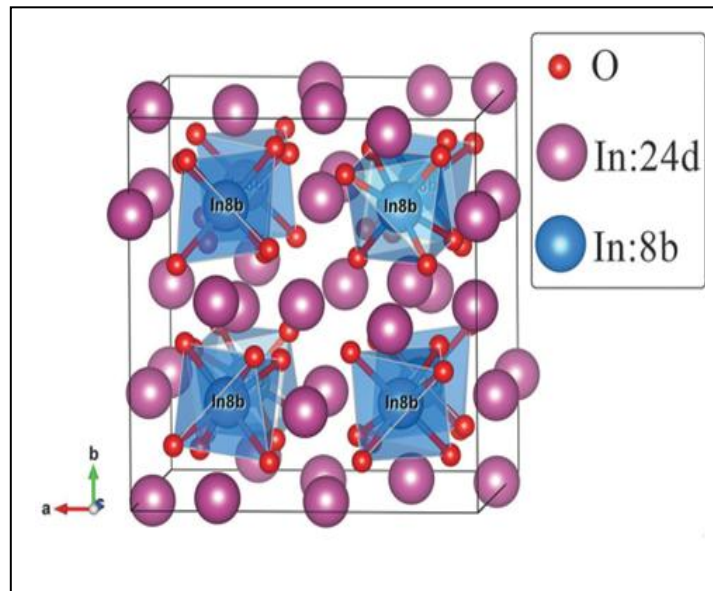


Figure III.12: Structure cristallographique d' In_2O_3 cubique [94].

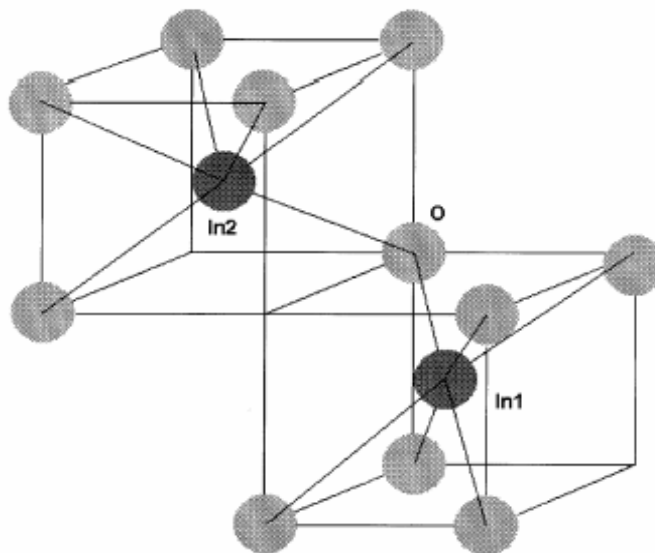


Figure III.13: In_2O_3 structure cubique (1/16 de la maille) [95].

Dans le tableau III.4 on regroupe la maille élémentaire d' In_2O_3 avec ces quatre vingt atomes qui la forme.

Tableau III.4 : Multiplicité et position des atomes formant la maille élémentaire d'In₂O₃ [94].

| Nombre | Arome | X | Y | Z |
|-----------|------------------------|--------|--------|--------|
| 8 | In ³⁺ (In1) | 1/4 | ¼ | 1/4 |
| 24 | In ³⁺ (In2) | 0.4668 | 0 | 1/5 |
| 48 | O ²⁻ | 0.3905 | 0.1529 | 0.3832 |

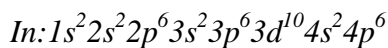
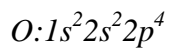
En cas de dopage, un quart des atomes dopants se trouvent sur les sites In1 et les autres trois quart sur les sites In2.

Structure hexagonale

Cette structure ressemble a la structure d'alumine α (corindon). On peut obtenir cette structure par élaboration sous haute pression ou par dopage avec des éléments métalliques [95].

III.4.3 Propriétés optoélectroniques de l'In₂O₃

La configuration électronique de l'hydrogène et de l'Indium est :



La bande de valence est formée par les états 2p de l'hydrogène et la bande de conduction du semi-conducteur In₂O₃.est constituée par les états s de l'indium, In₂O₃ est ainsi un semi-conducteur de type n avec un gap direct au point Γ (figure III.14).

Dans la littérature on trouve une grande différence la valeur exacte du gap ainsi rapportée. Elle varie entre 3.55 et 3.75eV à la température ambiante [96,97].

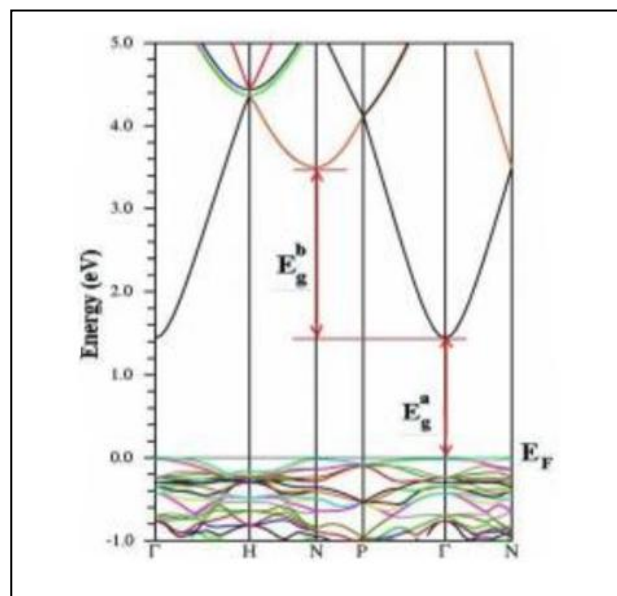


Figure III.14 : La structure de bande d'In₂O₃ [98].

III.4.3.1 Propriétés électriques:

Les couches d'oxyde d'In₂O₃ purs ont une grande conductivité en raison de la forte concentration en porteurs libres (électrons). Ces derniers attribués à la rupture de la stœchiométrie et aux défauts intrinsèques dans la structure. In₂O₃ a une mobilité importante qui varie entre 10 à 75 cm² V⁻¹s⁻¹, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} - 10^{20}$ cm⁻³, et sa résistivité ρ dépasse les 10⁻³Ω.cm [99]. Le traitement thermique améliore sa conductivité.

III.4.4 Propriétés optiques

Quant un rayonnement incident est supérieur ou égale à la largeur de la bande interdite d'In₂O₃ (3.55eV), cette dernière va absorber de l'énergie pour assurer le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Alors, l'oxyde In₂O₃ absorbe la lumière UV et il devient transparent dans le visible comme il est montré dans la figure III.15 [100]. Pour un rayonnement incident d'une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm la transmittance (T) et la réflexion (R) d'In₂O₃ sont 77% et 20% respectivement [101]. Le dopage de In₂O₃ à l'étain (Sn:10%) améliore significativement la transmittance dans le visible, généralement supérieure à 85% [102]. Son indice de réfraction dans la gamme du visible est compris entre 1.9 et 2.08 [103].

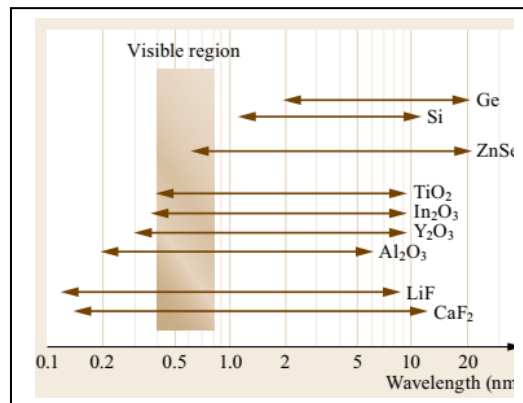


Figure III.15 : La région de transparence optique d'In₂O₃ et d'autres matériaux [100].

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude détaillée structurale et optoélectronique des principaux TCO. Nous avons donné en particulier les propriétés structurales, optiques et électroniques des trois oxydes transparents de base (SnO₂, ZnO et In₂O₃). Cette étude montre que ces derniers oxydes ont des propriétés physiques très intéressantes pour l'application dans des différents domaines technologiques. D'autre part, nous avons montré que les propriétés des TCOs sont liées à la méthode de préparation et peuvent être améliorées par le dopage. Pour l'élaboration des TCO, nous avons cité et expliqué quelques méthodes physiques et chimiques les plus utilisées.

Références bibliographiques

- [1]. K. Chopra, S. Major, D. Pandya, *Thin Solid Films*, 102, 1 (1983).
- [2]. J. A Cobos, Thèse de Doctorat, Université de Barcelone (2001).
- [3]. P. T. Ivanov, Thèse de Doctorat, Université de Tarragona, Espagne (2004).
- [4]. P. Reichel, Thèse de Doctorat, Université de Eberhard Karls (2005).
- [5]. N. Al-Dahoudi, Thèse de Doctorat, Université des Saarlandes (2003).
- [6]. J. B. Giesbers, M. W. J. Prins, J. F. M. Cillessen and H. A. van Esch, *Microelectronic Engineering*, 35, 71 (1997).
- [7]. R. S. Dale, C. S. Rastomjee, F. H. Potter, R. G. Egdell, and T. J. Tate, *Applied Surface Science*, 70/71, 359 (1993).
- [8]. D. Vaufrey, M. Ben Khalifa, M. P. Besland, C. Sandu, M. G. Blanchin, V. Teodorescu, J.
- [9]. J. Sun, A. Lu, L. Wang, Y. Hu and Q. Wan, *Nanotechnology*, 20, 335204 (5pp) (2009).
- [10]. O. Vigil, C.M. Ruiz, D. Seuret, V. Bermudez and E. Dieguez, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 6377 (2005).
- [11]. R. Outemzabet, N. Bouras, N. Kesri, *Thin Solid Films*, 515, 6518 (2007).
- [12]. A. Chakraborty, T. Mondal, S. K. Bera, S. K. Sen, R. Ghosh, G. K. Paul. *Materials Chemistry and Physics*, 112.1, 162-166. (2008).
- [13]. G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2, 343 (1982).
- [14]. T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatini, *Anal. Chem*, 34, 1502 (1962).
- [15]. K. Takahata, *T. Sci (Kodansha, Tokyo)*, 1, 39 (1988).
- [16]. M. Gaidi, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (1999).
- [17]. Kohnke E.E, *Phys. Chem. Solids*, 23, 1557-1562 (1962)
- [18]. K.Reimann and M., Steube, *Solid State Commun.*, 105, 649-652 (1998).
- [19]. J. Maier and W. Goepel, *J. Solid State Chem.*, 72, 293-302 (1988).
- [20]. M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, *Japan. J. Appl. Phys*, 4, 195-202 (1965).
- [21]. K. Kessairi , Thèse de magister, université d'Oran, (2003).
- [22]. L. S. Kuan& G. G. K. Liang, *Journal of crystal growth*,312.3, 437-442 (2010).
- [23]. A. Singh, S. Chaudhary, D. K Pandya, *Acta Materialia* 111 ,1-9 (2016).
- [24]. Fiche ASTM de SnO_2 , card Number : 77-0452.
- [25]. R. Outemzabet, N. Bouras, N. Kesri, *Thin Solid Films*, 515, 6518 (2007).
- [26]. N.S. Subramanian, B. Santhi, T. Sornakumar, G.K. Subbaraj, C. Vinoth, G. Murugan, *Ionics*, 10, 273 (2004).
- [27]. S.Y. Lee, B.O. Park, *Thin Solid Films*, 510, 154 (2006).
- [28]. K. Suzuki, M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, 97, 119 (1982).
- [29]. N. Bouras, Magister de Physique, USTHB (2005).
- [30]. G. Korotcenkov, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, Y. Blinov, *Thin Solid Films*, 471, 310 (2005).
- [31]. P.Y. Liu, J. F. Chen, W.D. Sun, *Vacuum*, 76, 7 (2004).
- [32]. K.S. Kim, S.Y. Yoon, W.J. Lee, K.H. Kim, *Surface and Coatings Technology*, 138, 229 (2001).
- [33]. C. Pijolat, Thèse Grenoble (1986).
- [34]. B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys*, 76, 3797 (1994).
- [35]. L. Bruno, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1994).
- [36]. Z. Nabi, A. Kellou, S. Méçabih, A. Khalfi, N. Benosman, *Materials Science and Engineering*, B98, 104 (2003).
- [37]. P. Bappaditya, D. Sarkar, P.K. Giri, *Appl. Surf. Sci.* 356, 804-811, (2015).
- [38]. A. B. Djurišić, Y. H. Leung, *NANO MICRO small*, 2.8-9, 944-961 (2006).
- [39]. I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Physical Review B*, 69.24, 245-401 (2004).

- [40]. A. Sans, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, G. Tobias, E. Canadell. *Physical Review B*, B 79.19 ,195105 (2009).
- [41]. T. Serin et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 209-215 (2006).
- [42]. J.C. Manificier, M. De Murcia, J.P. Fillard, *Thin Solid Films*, 41, 127 (1977).
- [43]. A.M. Bernardus van Mol, Thèse de Doctorat, Université de Eindhoven (2003).
- [44]. K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt, *Physical Review B*, 51, N°20 (1995).
- [45]. N. Srinivasa Murty and S. R. Jawalekar, *Thin Solid Films*, 108, 277 (1983).
- [46]. M. Gaidi, B. Chenevier, M. Labeau, *Sens. Actuators B* 62 ,43- 48 (2000).
- [47]. D.H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park, K.H. Kim, *Sens. Actuators B* 62, 61- 66 (2000).
- [48]. Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li, Z. Jiancheng, *Sens. Actuators B* 60, 208-215 (1999).
- [49]. G. De, A. Licciulli, C. Massaro, A. Quirini, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, *Sens. Actuators B* 55, 134-139 (1999).
- [50]. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144, 175-192 (1993).
- [51]. M. Haruta, *Catal. Today* 36, 153-166 (1997).
- [52]. S. Giorgio, C. Henry, B. Pauwels, G.V. Tendeloo, *Mater. Sci. Eng. A*, 297, 197-202 (2001).
- [53]. M. Schubert, S. Hackenberg, A. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. Behm, *J. Catal.* 197 (1), 113-121 (2001).
- [54]. M. Haruta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 7, 163-172 (2004).
- [55]. G. Oldfield, T. Ung and P. Mulvaney, *Adv. Mater.*, 12, 1519 (2000).
- [56]. Hongjun You, Rui Liu, Congcong Liang, Shengchun Yang, Fei Wang ,Xuegang Lua and Bingjun Ding ,*J. Mater. Chem. A*, 1,4097 (2013). DOI: [10.1039/c3ta01099f](https://doi.org/10.1039/c3ta01099f)
- [57]. K. Kalyanasundaram, M. Gratzel and E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.*, 69, 57 (1986).
- [58]. J. Dutta et S. Ray, *Thin Solid Films*, 162, 119 (1988).
- [59]. L. H. Vlack, *Elements of Materials Science*, Adison-Wesley Publication, pp. 98. CHAPITRE VI: 124 (1959).
- [60]. C. Terrier, J.P. Chatellon et J.A. Rojer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10, pp. 75-81 (1997).
- [61]. Zoubir Hachoun , Abdallah Ouerdane, Ibrahim Yahiaoui , Aminjon Gulakhmadov, *Xi Applied Physics A*, 127:559 (2021) <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04719-y>.
- [62]. I.S. Mulla, H.S. Soni, V.G. Rao et A.P.B. Sinha, *Journal of Material Science*, 21, pp. 1280 (1986).
- [63]. I.S. Mulla H.S. Soni, V.G. Rao, S. Bardrinarayanan et A.P.B. Sinha, *Surface and Coatings Technology*, 31, pp. 77-88 (1987).
- [64]. C. Terrier, J.P. Chatellon et J.A. Rojer, *Thin Solid Films*, 295, pp. 95 (1997).
- [65]. B. Stjerna, E. Olsson et C.G. Granqvist, *Journal Applied physics*, 76 (6), pp. 3797 (1992).
- [66]. E. Chanti, V. Dutta, A. Banerjee et K.L. Chopora, *Journal Applied physics*, 51(12), pp. 6243 (1980).
- [67]. N.G. mn Park, M.G. Kang, K.S. Ryu, K.M. Kim et S.H. Chang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 16, pp. 105-110 (2004).
- [68]. A.P. Maciel, P.N. Lisboa-Filho, R.R. Leite, C.O. Paiva-Santos, W.H. Chreiner, Y. Maniette et E. Longo, *J. Eur. Cer. Soc.*, 23, pp. 707 (2003).
- [69]. A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [70]. Luís F. da Silva, J.-C. M'Peko, Ariadne C. Catto, Sandrine Bernardini, Valmor R. Mastelaro, Khalifa Aguir, Caue Ribeiro and Elson Longo, *Elsevier, Sensors and Actuators B*, 240, p. 573–579 (2017).
- [71]. R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [72]. I. Saadeddin, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).

- [73]. C. Falcony, M. A. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, a review. *Micromachines*, 9.8: 414. (2018)
- [74]. K. L. Chopra, S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films*, 102-105 (1983).
- [75]. N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [76]. R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* 96, 2689-2692 (2004)
Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, M.N.R. Ashfold, *Adv. Mater.* 17, 2477 (2005).
- [77]. F. Chang, S. Brahma, J. Huang, et al. *Sci Rep* 9, 905 (2019).
- [78]. Z. Sofiani, Thèse de Doctorat, Université d'IbnTofail, (2007).
- [79]. M. Guezoul, M. Bouslama, A.Ouerdane, et al. *Applied Surface Science*, 146302 (2020).
- [80]. Y. R. Denny, H. C. Shin, S. Seo, S. K. Oh, et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185.1-2, 18-22 (2012).
- [81]. R. Lindsay, C. A. Muryn, E. Michelangeli, G. Thornton. *Surface science* 565.2-3 L283-L287 (2004).
- [82]. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben .Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [83]. A. Chakraborty, T. Mondal, S. K. Bera, S. K. Sen, R. Ghosh, G. K. Paul,. *Materials Chemistry and Physics*, 112.1, 162-166 (2008).
- [84]. K. Hamaida, M. Bouslama, M. Ghaffour, F. Besahraoui, et al, *Surface Review and Letters* 19.06,1250066 (2012).
- [85]. A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, et al, *Physical Review B*, 70.19, 195207 (2004).
- [86]. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, H. Morkoç,. *Journal of Applied Physics*, 98.4 ,11 (2005).
- [87]. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, *Nanoscale research letters*, 7.1, 470 (2012).
- [88]. S. Pati, P. Banerji, S. B. Majumder, *Rsc Advances* 5.75, 61230-61238 (2015).
- [89]. H. Zhang, W. Li, G. Qin, H. Ruan, Z. Huang, et al. *Applied Surface Science*, 492, 392-398 (2019).
- [90]. E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. Kiriakidis, *Sens. Actuators B* 80, 155 (2001).
- [91]. N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* 46, 139 (1998).
- [92]. M. Liess, *Thin Solid Films* 410, 183 (2002)
- [93]. J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, and M. Matsuoka, *Sens. Actuators B* 83, 19(2002).
- [94]. Yong Liu et al. *Phys. Chem. Phys*, 17, 11229-11233 (2015).
- [95]. K. Daoudi, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1 (2002).
- [96]. H. K. Muller, *Phys. Status Solid*, 27, 723 (1968).
- [97]. R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys*, 37, 299 (1966).
- [98]. Aliabad et al. *I. J. of the Physical Sciences* Vol. 7(5), pp. 696 - 708 (2012).
- [99]. J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, *Mater. Res. Bull*, 14,163 (1979).
- [100]. S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer International Publishing AG (2017).
- [101]. S. NOGUCHI, H. SAKATA. *Thin Solid Films*, 157 (1988).
- [102]. M. C. Radhakrishna, M. R. Rao, *Pramāna*, Vol. 9, No. 1, 1-6 (1977).
- [103]. A. Moses Ezhil Raj et al. / *Physica B* 403 544-554 (2008).

Chapitre IV
Résultats expérimentaux et Simulation

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous éclairerons la sensibilité des techniques spectroscopiques pour étudier les propriétés chimiques, morphologiques, et électroniques de la couche mince de SnO₂ non dopées et dopées, soumise à un traitement UHV.

Nous voulons également démontrer l'efficacité de ces techniques lorsqu'elles sont utilisées de manière complémentaire. Pour ça, des films minces en SnO₂ non dopées et dopée déposés sur des substrats en verre ont été traités dans les mêmes conditions par bombardement ionique à l'argon suivi d'un recuit contrôlé à haute température (650°C). Les techniques expérimentales XPS, AES, XDR, SIE, et TEM ont été adoptées pour caractériser l'effet de ce traitement UHV sur les propriétés de deux échantillons. Nous donnons dans ce chapitre quelques résultats obtenus par simulation en utilisant le logiciel SRIM en vu de mettre en évidence les profondeurs atteintes par les procédés de dopage par les ions Sb³⁺, Au³⁺ qui ont été l'objet de cette étude expérimentale.

IV.2 Montage experimental

Des échantillons de nanostructures SnO₂ ont été déposées sur substrat SiO₂ en utilisant la méthode de pulvérisation. D'abord, nous avons injecté du plasma Ar⁺ en phase vapeur, et ensuite, nous avons accéléré les particules Ar⁺ dans le hangar d'étain à proximité de l'oxygène. Le matériau source Sn est pulvérisé par les particules Ar⁺ qui arrivent par le biais d'un potentiel accéléré. Il est projeté sous forme de particules neutres. Lorsque ces particules neutres sont lancées, elles vont aller en ligne droite pour atteindre le substrat après avoir été oxydées par des atomes d'oxygène comme il est montré dans la figure IV.1. À la suite de ce processus, le substrat de verre placé sur le chemin de ces particules projetées sera recouvert d'un film mince d'oxyde d'étain [1]. Grâce à la même technique, le cristal de SnO₂ a été dopé avec de l'or métallique (1%) et ensuite avec de l'antimoine (5%) en vu d'améliorer sa conductivité et ces qualités de nanocapteurs de gaz en particulier sa sensibilité, sa sélectivité et sa stabilité qui sont les trois propriétés fondamentales caractérisant un bon détecteur de gaz.

L'échantillon a été caractérisé selon des techniques électroniques et photoniques, telles que la spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS), la diffraction des rayons X (XDR) [2,3], l'imagerie par microscopie électronique (TEM) et la spectroscopie d'impédance électronique (SIE) [4,5]. La spectroscopie photo-électronique (XPS) [6] est utilisée pour vérifier l'état du composé à la surface p ensuite pour Sn. Métal mais aussi pour s'enquérir de l'évolution de états des surfaces des composés SnO₂ et de SnO₂ dopé Sb ou Au, en donnant la composition chimique et en éliminant les éventuelles espèces contaminants telles que le carbone et l'oxygène.

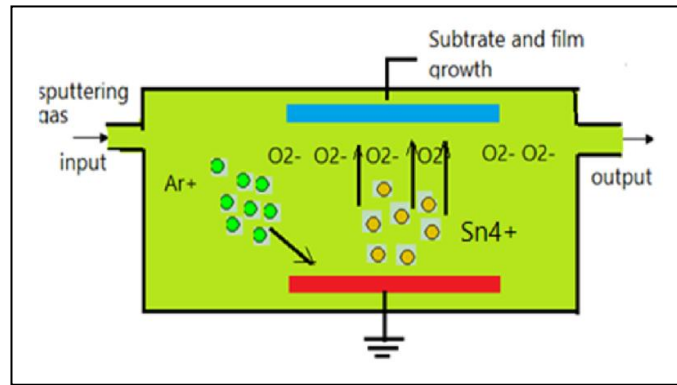


Figure IV.1 : Cible de pulvérisation Sn en présence d'oxygène, le matériau source Sn est érodé par les ions Ar^+ qui arrivent par transfert d'énergie.

Les investigations XPS permettent également de connaître l'épaisseur et la profondeur du SnO_2 et de SnO_2 dopé, soit la profondeur de l'interface $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ [7]. La spectroscopie XRD était une procédure nécessaire ; elle nous permet d'être informés sur la stœchiométrie chimique des films présents à la couche supérieure du film mince, leurs propriétés structurales telles que les paramètres de maille, la taille des grains, les déformations et les contraintes, ainsi que l'éventuel mélange avec le SnO [2,3]. L'examen au microscope électronique à transmission (TEM) est utilisé pour confirmer la présence de SnO nanostructuré, la taille de leurs grains et le comportement de leurs limites [4,5]. La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est utilisée pour déterminer la fonctionnalité de nos échantillons de SnO_2 lorsqu'ils sont utilisés comme nanocapteurs après avoir été shuntés avec des contacts Schottky et ohmiques [8].

IV.3 Processus de traitement physique UHV

Les échantillons SnO_2 , SnO_2 : Au et ATO ont été traités dans le système UHV par bombardement ionique à l'argon suivi d'un recuit thermique dans les mêmes conditions expérimentales. Pour le processus de nettoyage, nous avons ajusté par la micro vanne de fuite la pression de l'argon à 2.10^{-6} mbar. Les ions argon ont été accélérés à une énergie de 1.2KeV et sont d'un courant ionique de $3\mu\text{A}$. La durée de bombardement a été de 15 minutes. Le processus de recuit a été réalisé en vérifiant la température et en utilisant un manipulateur standard avec un chauffage résistif PBN successif : 350°C pendant 20min, 500°C pendant 20min et 650°C pendant 40min.

IV.4 Appareillage expérimental :

Nous donnons en tableau IV.1, les paramètres expérimentaux utilisés pour l'enregistrement des spectres XPS. Nous utilisons les systèmes scientaomicron «Omicron's DAR 400 Mg / Al comme source de Rx», «HIS 13 (High Intensitycomme source UV)» et «SL 1000 SPA comme source d'électron avec un filament de type LaB6» pour les analyses XPS, La tension d'anode et le courant d'émission de la source de rayons X ont été réglés respectivement à 15KV et 15mA,

permettant une puissance de la source de 225W. Les spectres ont été enregistrés en utilisant le spectromètre hémisphérique Argus de 128 canaux à haute résolution fonctionnant en mode d'énergie constante de l'analyseur (CAE) pour XPS. Le spectromètre a été calibré en utilisant l'état d'émission de photoélectrons Ag 3d_{5/2} à 368,2 eV. Les énergies de liaison des spectres XPS ont été corrigées en utilisant l'énergie de (C 1s) à 287,8 eV comme énergie de référence. La composition chimique des surfaces SnO₂ et SnO₂ dopé a été étudiée en calculant les concentrations atomiques (at%) de Sn, O, C, Sb et Au à l'aide du logiciel Casa XPS, en tenant compte des facteurs de sensibilité relative (RSF) des éléments respectifs.

Tableau IV.1: les Paramètres expérimentaux d'enregistrement des spectres, XPS.

| Les analyses experimental | Les Sources | | | Spectrometer: Argus de 128 channels | | | |
|------------------------------|---|----------------|-------|--|-------------------|---------------------|-----|
| | Type | Energy (eV) | Spot | Pass energy CAE/CRR (eV) | Dwell time (s) | Energy step (eV) | |
| XPS | Omicron- <u>DAR</u> <u>400</u> dual Mg/Al X-ray | Mg:1253.6 | 0.5µm | CAE (eV) | 50 | 0,2 | 0,2 |

IV.5 SnO₂ non dopé et dopé Au (1%)

Dans cette section, nous avons étudié les propriétés morphologiques et structurales de SnO₂ non dopé et dopé Au en utilisant les différentes techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie XPS, la microscopie électronique en transmission, MET, la diffraction des rayons X, et Spectroscopie d'impédance électrique.

IV.5.1 Résultats XPS des surfaces non traitées

La figure IV.2 montre l'étude XPS complète des films minces de SnO₂ non dopés et de SnO₂ dopés Au. Le programme XPS Casa XPS est utilisé pour localiser l'énergie de liaison de tous les composants du SnO₂ (XPS :C1s, O1s Sn3p_{3/2}, Sn3p_{1/2}, Sn3s) [9] et Auger (O-KLL,Sn-MNN qui apparaissent après la gravure et le chauffage [9] et de SnO₂:Au en ajoutant les lignes de fractionnement Au Au4f_{7/2} et Au4f_{5/2} [10].Le pic détecté de C1s est l'espèce contaminants, et il est considéré comme une référence avec une énergie de liaison fixe 287.7 eV Figure IV.3b. La spectroscopie XPS démontre une différenciation des spectres serrés de l'état O1s avec un segment solitaire comme montré dans la Figure IV.3a. Le comportement obtenu est vraiment régulier pour les oxydes contenant de l'oxygène en valence simple. L'état O1s a une position d'énergie de liaison en haut à 531.5 eV, qui est relative aux ions hydroxyle assimilés et l'oxygène chimisorbé [11]. Le spectre ajusté révèle la présence de trois pics trouvés séparément à 530.82

eV, 532.04 eV et 532.91 eV [11]. L'absence d'oxygène peut être clarifiée par le manque incomplet d'hydratation.

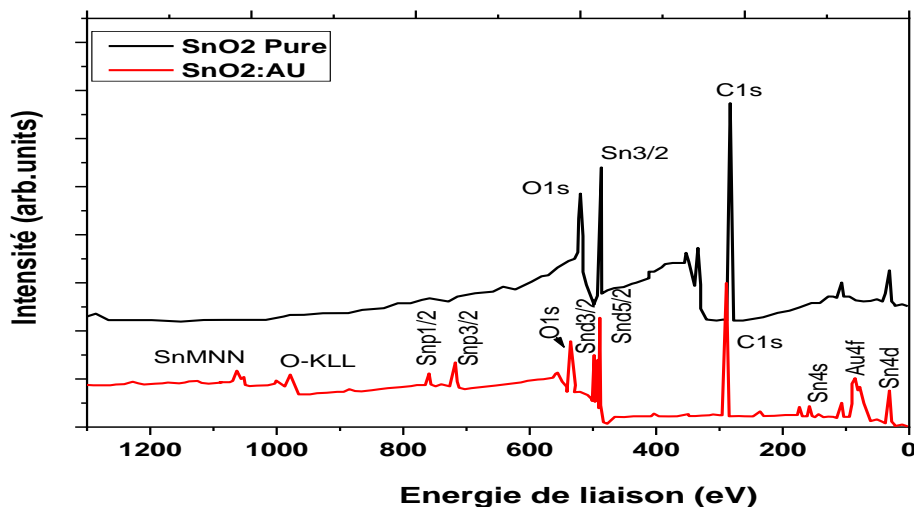


Figure IV.2 : XPS des films minces de SnO_2 pur et SnO_2 dopé à l'Or à l'état contaminé.

Quoi qu'il en soit, la distance entre le $\text{Sn}3d_{5/2}$ et le $\text{Sn}3d_{3/2}$ est d'environ 8.4 eV Figure IV.3c, ce qui se compare parfaitement à l'oxygène dans le SnO , comme le mentionnent d'autres auteurs [12]. En partant de ce principe, le pic O1s observé est attribué au groupe OH lié à Sn^{2+} par la formule chimique $\text{Sn}(\text{OH})_4$. C'est la situation à température ambiante qui montre que l'échantillon est hygroscopique. Pratiquement toutes les particules d'étain se sont oxydées en Sn^{4+} [11, 12]. Après le processus de chauffage à plus de 500 °C, le pic O1s de l'échantillon de SnO_2 a pu être ajusté de manière raisonnable avec une seule crête supplémentaire avec une vitalité restrictive de 530.5 eV. Cette espèce d'oxygène est liée à $\text{O}^- \text{Sn}^{4+}$. La courbe obtenue par XPS pour le Sn3d est présentée sur la figure IV.3a. Sur deux sous-niveaux : $\text{Sn}3d_{5/2}$ et $\text{Sn}3d_{3/2}$ correspondent aux énergies de couplage de 486.8eV et 495.2eV respectivement. Les niveaux de gap entre eux sont d'environ 8.4 eV et correspondent à l'Oxygène de SnO_2 . La vitalité restrictive du sommet $\text{Sn}3d_{5/2}$ à 486.81 eV démontre que la valence est Sn^{4+} recommandant que la structure stœchiométrique avec l'oxygène se trouvant dans la surface proche, surtout avec la proximité de l'or sur le SnO_2 comme le montre la Figure IV.3c [11-13]. Les interactions entre le catalyseur métallique et le support d'oxyde support révèlent, comme le montrent les spectres XPS de Figure IV.3d. Le plus bas niveau d'énergie de liaison des électrons Au $4f_{7/2}$ qui est situé à 84.45 eV pour le SnO_2 dopé à Au, montrant un décalage négatif de l'énergie de liaison d'environ 0.6 eV par rapport à celle du SnO_2 massif. Au métallique (84.1 eV) qui doit être attribué au transfert d'électrons du support oxyde vers les nanoparticules Au. Le déplacement du pic peut être clarifié par la distinction de l'électronégativité de Au (2.54) et du Sn (1.96). En outre, le SnO_2 dopé à l'or

révèle que Sn3d_{3/2} et Sn3d_{5/2} diminuent en intensité par rapport à ceux du SnO₂ non dopé. La proportion de fixations nucléaires (O/Sn) est étudiée quantitativement en vérifiant les zones de pinacle des pics O1s et Sn3d_{5/2}. Les deux pics de Figure IV.3a et c indiquent à la fois les spectres de niveau central de O1s et Sn3d et les facteurs d'affectation correspondants pour l'échantillon dopé Au et l'échantillon non dopé. La proportion acquise (O/Sn) est de 1.95±0.05 ce qui confirme que la valence Sn⁴⁺ est atteinte [14].

L'épaisseur estimée de SnO₂ est calculée par l'atténuation de l'intensité (*I*) du signal de pic Sn liés au métal Sn selon l'équation suivante [15-16]:

$$I = I_0 \exp - \left(\frac{d_{SnO_2}}{\lambda \cos \alpha} \right) \dots \dots \dots (IV.1)$$

L'angle d'acceptance α est de 19.2° et λ le libre parcours moyen correspondant à l'énergie cinétique de 437.7 eV étant de 9.98 Å, calculé en utilisant le logiciel (UASES-IMFP) [17]. En tenant compte de ces paramètres, l'épaisseur de SnO₂ sera de l'ordre 20Å. [6].

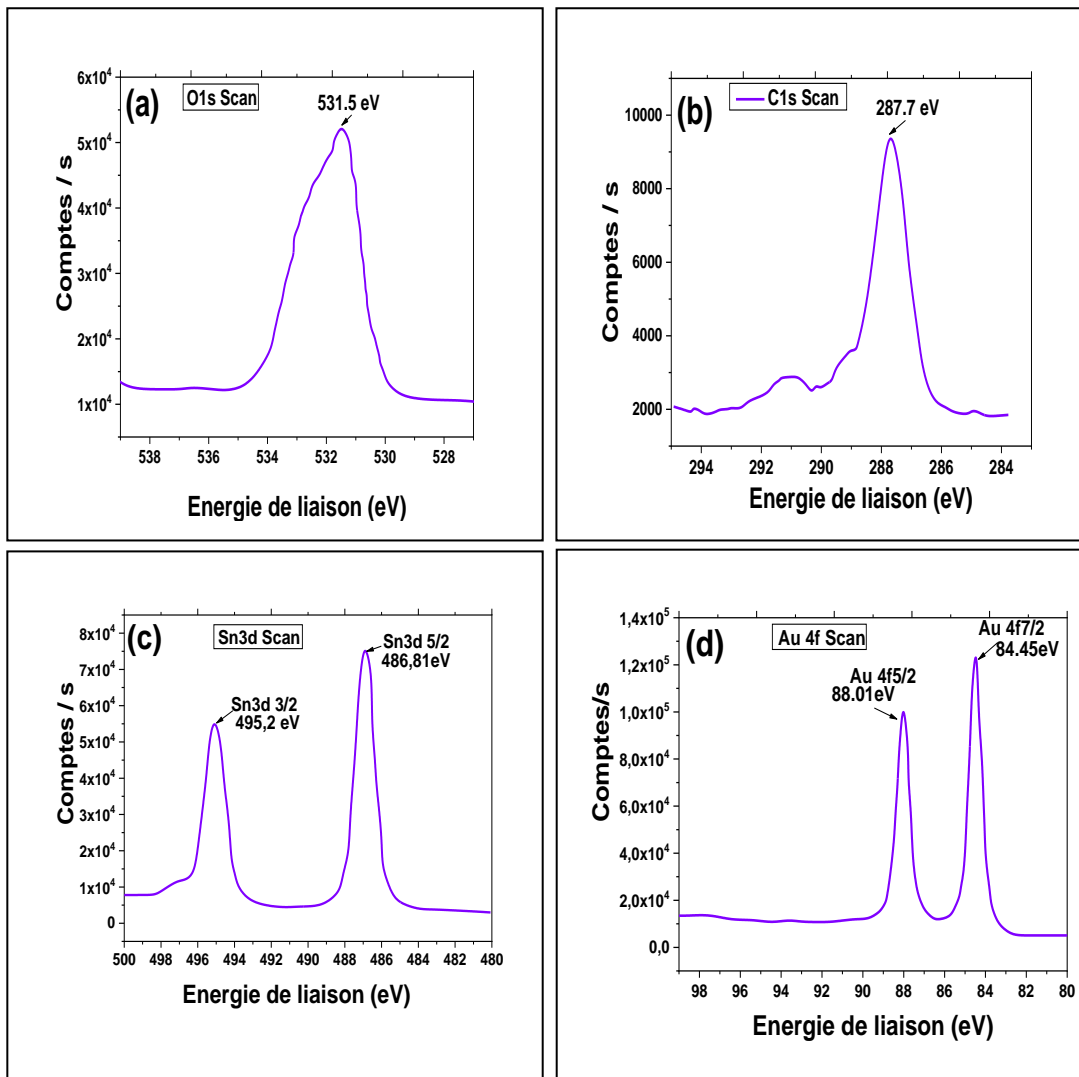


Figure IV.3 : Scan XPS pour ,(a) l'oxygène O1s à la position d'énergie 532eV, (b) C1s à la position d'énergie 287.7 eV, (c) Sn3d divisé en deux pics avec des positions d'énergie respectives 486.3eV et 494.8 eV, et (d) et Scan XPS empreinte digitale de l'élément Au.

A l'état contaminé, les éléments Sn et Au se présentent avec une très faible concentration atomique (at%) car le carbone domine la surface en tant que couche de contamination. Le traitement UHV permet d'améliorer ces signaux. La composition chimique des surfaces non traitées et traitées sont indiqués dans le tableau IV.3.

IV.5.2 Résultats XPS des surfaces traitées

L'objectif du traitement physique UHV des échantillons de SnO₂ et SnO₂: Au est d'éliminer la couche de contamination et de créer un meilleur arrangement atomique à la surface des échantillons de bonne morphologie, comme il est montré dans la figure IV. 3, il y a disparition des signaux de carbone C1s et amélioration des états de photoémission (Sn3d, O1s et Au 4f) par rapport à l'état contaminé. Le traitement par bombardement ionique (Ar⁺) et le recuit thermique à haute température ont conduit à la désorption partielle des atomes de SnO₂.

Comme le montrent les Figures IV.5a et b, un profil complexe de O1s à l'état contaminé est observé. Les profils de l'échantillon tel que mélangé semble se composer de trois spectres : O_I provenant de O²⁻ est lié à Sn²⁺ avec une bonne stœchiométrie. Le pic O_{II} est lié aux ions O²⁻ dans les lacunes d'oxygène et aux espèces absorbées comme l'hydroxyle (OH) à la surface du composé SnO₂, et enfin, le pic O_{III} est attribué à l'oxygène chimisorbé spécifique pour former du H₂O et CO₂. Ces trois pics ont, respectivement, des positions centrales d'énergie à 580.81eV, 532eV et 532.95 eV.

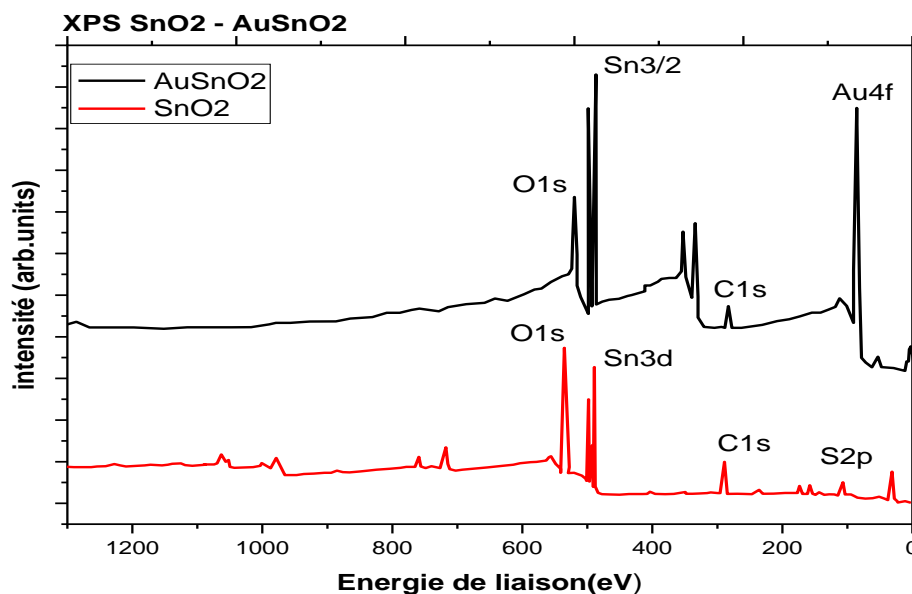


Figure IV.4 : XPS des films minces de SnO₂ pur et de SnO₂ dopé à l'Au enregistrés après traitement physique UHV.

Par conséquent, la déconvolution maximale a été obtenue en utilisant des fonctions gaussiennes, et l'intensité de surface de chaque spectre résolu a été comparée entre avant et après le traitement thermique pour évaluer la réactivité. Ainsi, avant le traitement thermique et sans gravure, la proportion de O_I/O , O_{II}/O et O_{III}/O est de : 45.50, 40.50 et 14 %, respectivement. Après le traitement thermique, l'échantillon $SnO_2 : Au$ est introduit dans la chambre de préparation ; nous utilisons un bombardement par faisceau d'argon pour graver sa surface. Après le traitement thermique et gravure, les deux pics $Au4f_{7/2}$ et $Au4f_{5/2}$ sont déplacés vers les énergies 85.07 eV et 86.61 eV, ce qui implique que l'au est devenu plus stable et incorporer avec SnO_2 est réalisée.

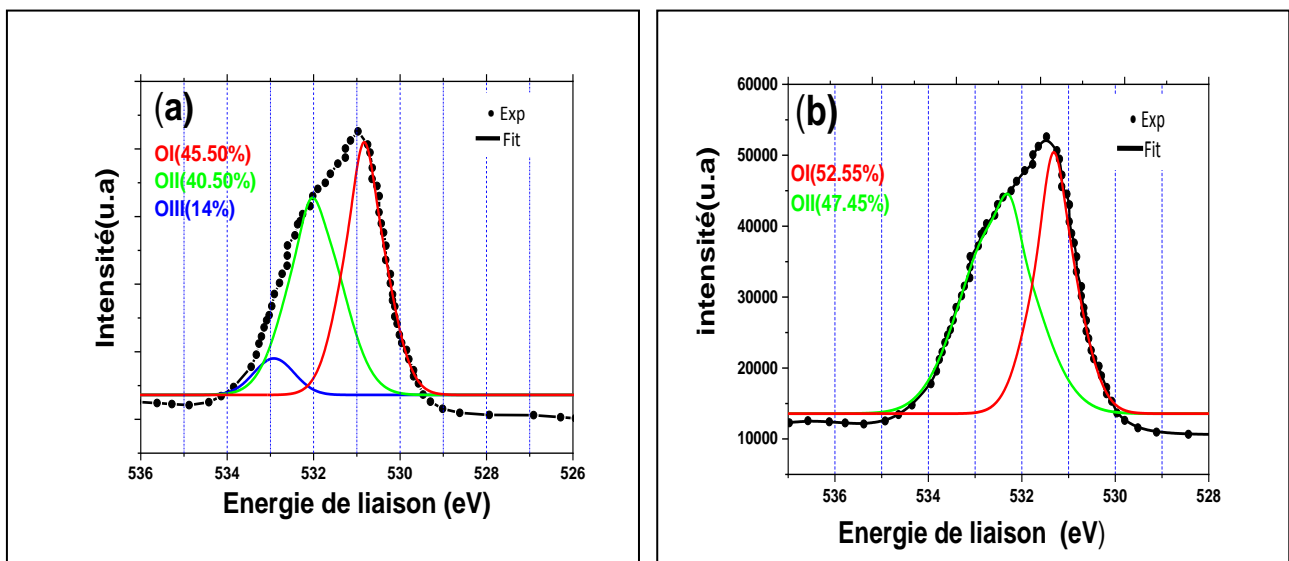


Figure IV.5 : Déconvolution du spectre XPS O1s (O_I , O_{II} et O_{III}) en utilisant un ajustement Gaussien de $SnO_2 : Au$ (a) : à l'état contaminé, (b) : après traitement physique UHV.

Le pic $Sn3d_{5/2}$ est déplacé vers les énergies 487.66 eV. Ce déplacement signifie que SnO_2 est plus stable qu'avant les processus de gravure et de chauffage (voir Figure IV.6).

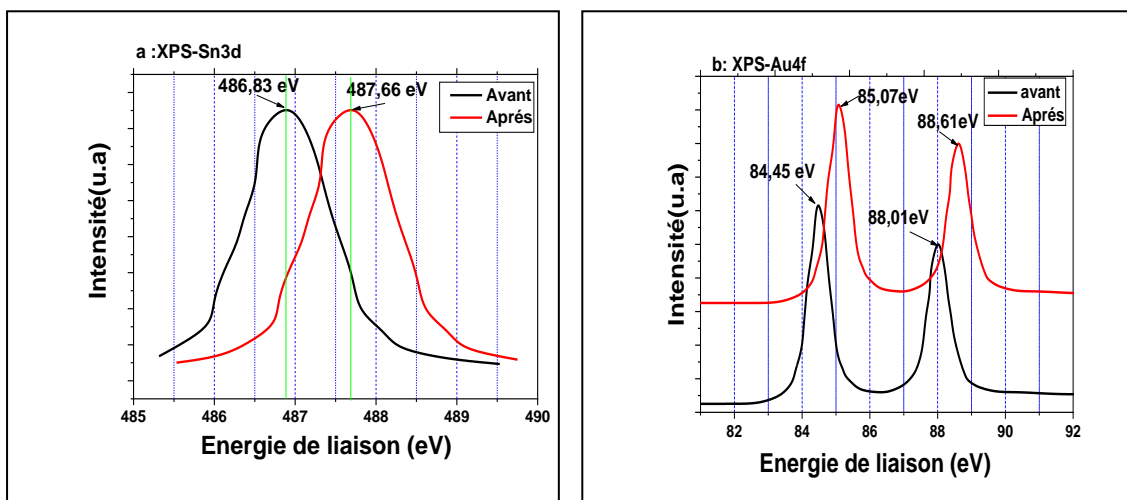


Figure IV.6 : Profils de spectroscopie XPS, (a) de $sn3d$, (b) d' $Au4f$ de $SnO_2 : Au$ avant et après traitement physique UHV.

IV.5.3 Spectroscopie XRD

La caractérisation structurale des films a été réalisée par mesures de diffraction des rayons X(XDR) à l'aide d'un diffractomètre à rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda= 1.5418 \text{ \AA}$). Les réflexions du diffractomètre ont été prises à température ambiante, et les valeurs de 2θ ont varié entre 20 et 90° . Un schéma représentatif de la XRD est présenté à la figure IV.7. Les indices de Miller sont inclus, et tous les indices de pics sont liés à la phase cassitérite, sans aucune caractéristique détectable provenant d'autres phases ou matériaux. Nous notons que l'échantillon présente des pics larges correspondant à des matériaux de taille nanométrique.

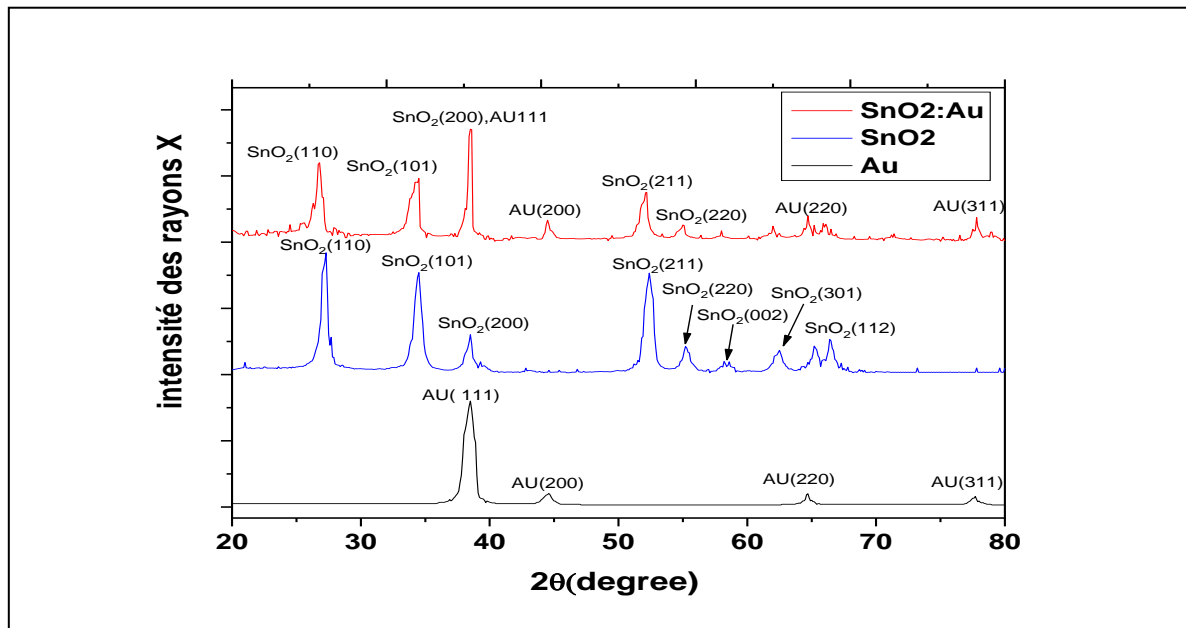


Figure. IV.7 : Spectres DRX du SnO_2 non dopé et du SnO_2 dopé Au.

La figure IV.7 montre également le graphique de diffraction des rayons X (XRD) du SnO_2 pur et du SnO_2 dopé par l'or en fonction de l'angle (2θ). Les principaux pics de diffraction sont situés à $2\theta = 26.4^\circ$ (110), 34.2° (101), 38.1° (200) et 51.3° (211) pour SnO_2 (pur) et $2\theta = 26.2^\circ$ (110), 34.3° (101), 38.4° (111), 44.3° (200), et 77.7° (311) pour le SnO_2 dopé à l'au. de structures SnO_2 tétraogonales mentionnées par la fiche (JCPDS n°.41-1445). Ces résultats peuvent être d'une grande importance car ils révèlent la nature polycristalline de l'échantillon préparé. Il révèle également que l'oxyde d'étain présente une structure cristalline de type tétraogonale. Mais en plus de ceux du SnO_2 pur, le matériau polycristallin $\text{SnO}_2:\text{Au}$ a ses pics principaux situés à 2θ : 38.4° (111), 44.3° (200), 64.5° (220) et 77.7° (311), mentionnés par (JCPDS card no.04-0784). L'apparition du spectre de l'au dans les diagrammes XRD suggère que l'élément Au est introduit dans la matrice SnO_2 . Les valeurs calculées de distance interplanaire ' d ' sont présentées dans le tableau IV.2. Ces résultats sont comparés à la valeur standard de (JCPDS card no.41-1445).

La correspondance des valeurs 'd' calculées et des valeurs standard 'd' a confirmé que les films déposés étaient en SnO₂ avec une structure tétragonale.

Les paramètres de réseau 'a' et 'c'.

Les constantes de réseau standard calculées sont indiquées dans le tableau IV.2. Les valeurs 'a' et 'c' calculées sont a= 4.738 Å et c = 3.187 Å à partir de la fiche (JCPDS no : 41-1445), le dopage n'a pas trop d'effet sur les constantes du réseau de SnO₂.

Les valeurs obtenues correspondent aux tailles des grains cristallisés dans le plan de cristallisation les plus intense (111) est résumées dans le tableau IV.2. L'augmentation de la densité de dislocation (δ) est mentionnée dans le tableau 1 passant de 15.22 nm pour le SnO₂ pur à 20,054 nm pour SnO₂ : Au, ce qui indique que le dopage Au entraîne des déformations de la structure cristalline du SnO₂. Nous notons également que la déformation et les dislocations sont des éléments fondamentaux d'une grande utilité dans de nombreux dispositifs, y compris les transistors, les photovoltaïques et les thermoélectriques [18, 19].

Tableau. IV.2 : Quelques paramètres structurels du SnO₂ pur et de SnO₂ dopé Au.

| échantillons | D (nm) | δ (10 ⁻⁴ nm ⁻²) | Paramètre de maille (nm) | | c/a |
|-----------------------|--------|---|--------------------------|--------|-------|
| | | | a =b | c | |
| SnO ₂ Pure | 25.630 | 15.220 | 0.4739 | 0.3215 | 0.678 |
| SnO ₂ : Au | 14.930 | 20.054 | 0.4737 | 0.3246 | 0.685 |

IV.5.4 Spectroscopie EDS et Microscopie TEM

La composition des films a été étudiée à l'aide du spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) [4, 5]. La figure IV.8 représente les spectres EDS des films, et les pourcentages atomiques des éléments présents dans les films sont indiqués dans le tableau IV.2. Ces spectres ont confirmé que la quantité d'éléments Sn et O diminue avec le dopage Au. Ceci suggère que Au remplace le Sn. L'élément C et les éléments Si, Na, Mg dans les nanostructures solides proviennent respectivement des films ITO et des substrats en verre. La figure IV.8 montre le Au-SnO₂ après un traitement thermique et le résultat obtenu par la dispersion des rayons X. Elle montre également les raies correspondantes à Au et à Sn à l'intérieur des mélanges avec leurs lignes de position respectives des énergies dispersives. La quantité d'or a été confirmée par l'examen EDS et par XRD, le tableau IV.3 résume les pourcentages atomique de chaque élément chimique dans les deux échantillons (SnO₂ pur et SnO₂ dopé Au).

La figure IV.9 obtenue par microscope électronique à transmission caractérise la surface du composé SnO₂ des deux échantillons, on voit apparaître les grains cristallins et les joints de

grains sur la surface du substrat de SiO_2 . Le SnO_2 obtenu sur la figure IV.9 (b) est toujours non dopé mais chauffé à plus de 500°C .

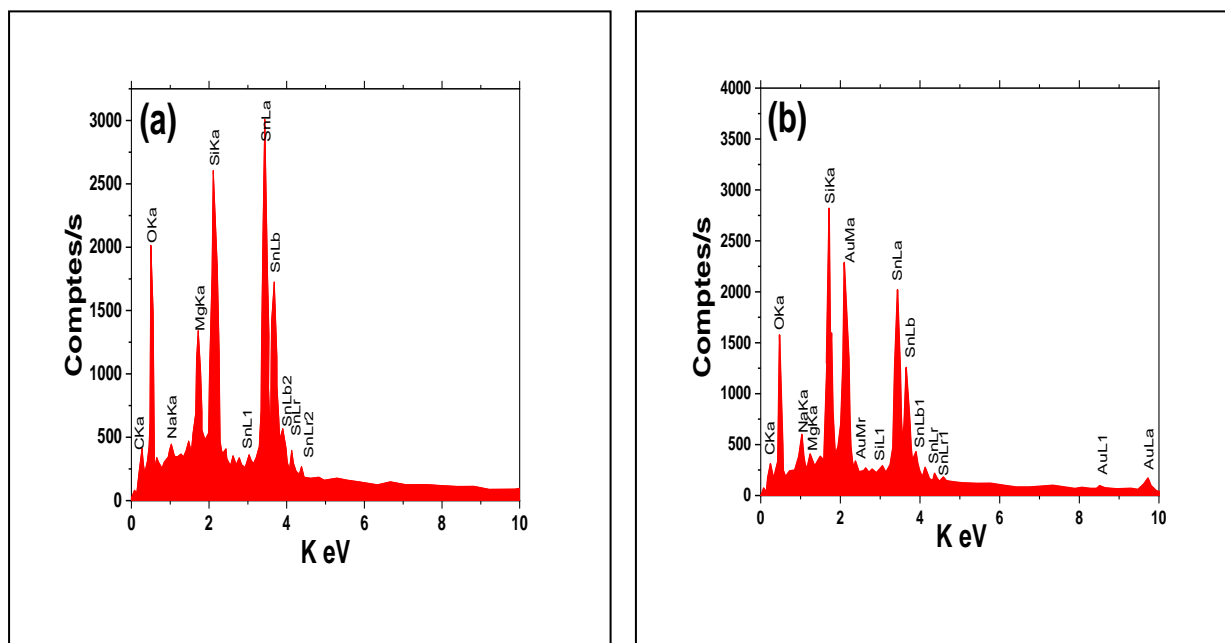


Figure IV. 8 : EDS de : (a) SnO_2 non dopé et (b) SnO_2 dopé à l'au.

Tableau. IV.3 : pourcentage atomique de chaque élément dans les spectres EDS.

| échantillons | Sn | O | C | Na | Mg | Si | Au |
|----------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| SnO_2 | 38.1 | 45.55 | 8.55 | 2.25 | 0.36 | 5.19 | - |
| $\text{SnO}_2 : \text{Au}$ | 35.03 | 41.85 | 5.9 | 3.1 | 1.35 | 4.42 | 7.34 |

On observe que les particules deviennent plus réduites. Ce résultat est très important pour l'application des détecteurs de gaz, car plus les grains sont réduits plus la conductivité du matériau est bonne, donc la surface réagit mieux aux substances environnantes et adsorbées. Le quatrième échantillon dopé à Au a été caractérisé par SEM. Sur la figure IV.9 (c), nous voyons la surface du fragment original de l'échantillon dopé à Au. Les figures IV.9 (d) et IV.9 (e) montrent les éléments chimiques étain et de l'or. Finalement la figure IV.9 (f) nous donne une carte décente pour l'extérieur de $\text{SnO}_2 : \text{Au}$ sur SiO_2 tel qu'il apparaît. Les particules d'au sont effectivement reconnaissables comme des particules sphériques à haute différenciation. La mesure des grains est extrêmement petite ; sa largeur est évaluée à 15 nm. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Abebe G et al. [20]. Nos particules sont constituées d'un matériau dopé d'or ($\text{SnO}_2 : \text{Au}$) et donc de la cristallite correspondante.

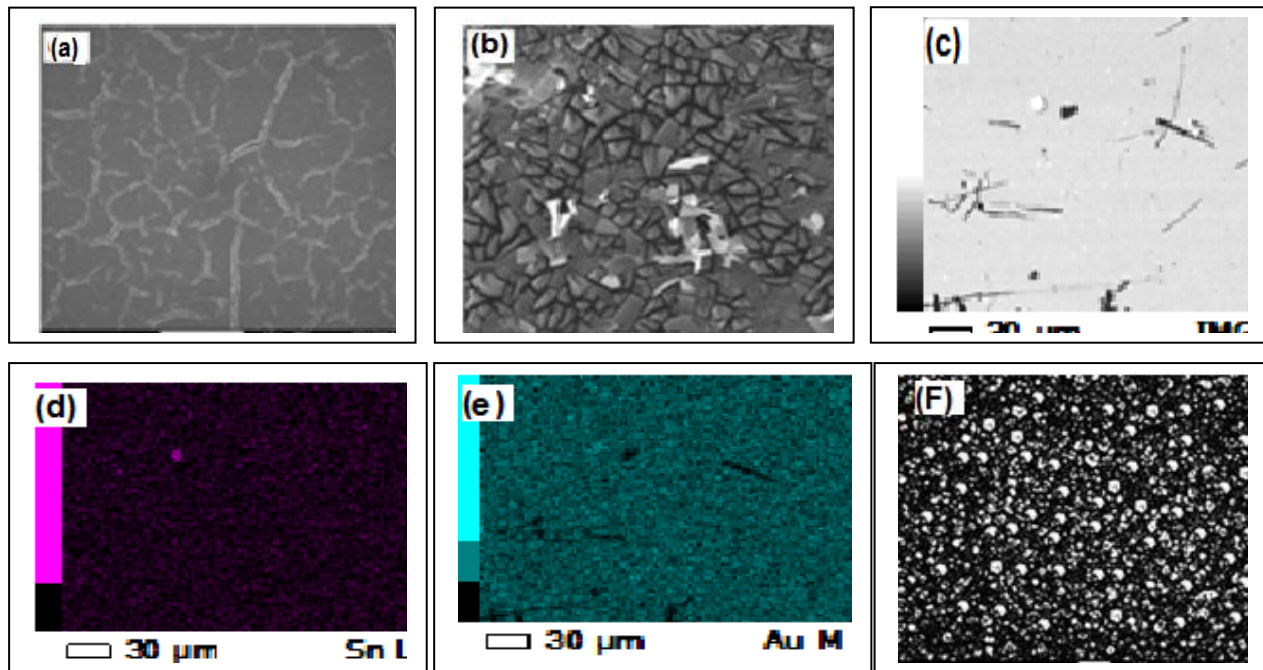


Figure IV.9: Images de la surface de SnO_2 (a) non dopé et non chauffé a 500°C , (b) non dopé et chauffé, (c) fragment originale de SnO_2 dopé Au, (d) image de la répartition de l'étain, (e) image de la répartition de l'or sur la surface du substrat. (f) Image MEB de la surface de SnO_2 montrant la morphologie de surface de l'échantillon dopé à l'au.

IV.5.5 Spectroscopie d'impédance électrique

Dans la Figure IV.10. D'une part, nous observons un abaissement de la partie réelle qui est stable avec l'augmentation de la température. Partie réelle qui est stable avec l'adsorption d'un gaz réducteur. D'autre part, la partie imaginaire s'identifie avec le processus de conduction dans le matériau et l'opposition R_f qui est due à l'ajustement cationique ou à l'amorphisation dans les zones intergranulaires. En outre, lorsque la taille des grains est faible, cela favorise la présence de l'étonnement des charges se dispersant au niveau des joints et après cela contribue à l'expansion de la R_f . Les déformations auxiliaires, par exemple les trous désengagements et la proximité de pores réguliers au niveau des joints, sont généralement responsables des changements de valeur de R_f [21]. En outre, ce résultat révèle la possibilité de distinguer les gaz en estimant la fréquence a coupure et l'estimation de la concentration aux valeurs inférieures du module de récurrence. Nous notons également l'extraordinaire affectabilité de nos films, qui se manifeste par l'extension de l'étendue du demi-cercle lorsque la convergence de l'algorithme d'estimation de la concentration est terminée. l'étendue du demi-cercle lorsque la convergence du gaz NH_3 augmente quantitativement [22].

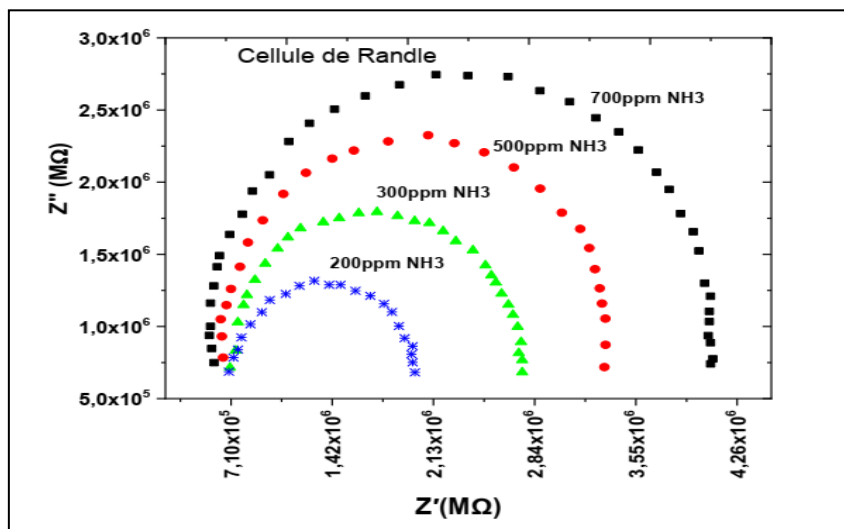


Figure IV.10 : Les courbes de Nyquist expérimentales donnant la variation de l'impédance imaginaire en fonction de la réelle Pour SnO_2 : Au.

IV.6 SnO_2 dopé Sb (5%)

Dans cette section, nous avons étudié les propriétés morphologiques et structurales de SnO_2 dopé Sb (5%) en utilisant les différentes techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie XPS, la microscopie électronique en transmission, MET, la diffraction des rayons X, et Spectroscopie d'impédance électrique.

IV.6.1 Résultats XPS des surfaces non traitées

Pour déterminer la composition chimique et confirmer le dopage Sb, l'échantillon a été caractérisé par XPS. Le spectre de balayage large de SnO_2 dopé Sb (ATO) est présenté à la Figure. IV.11.

Dans l'échantillon, le pic détecté de C1s est l'espèce contaminants, et il est considéré comme une référence avec une énergie de liaison fixe 285.59 eV, les valeurs d'énergie de liaison du niveau de noyau $3d_{5/2}$ de l'étain sont cohérentes avec les valeurs rapportées pour l'étain oxydé tétravalent comme SnO_2 . Oxydé comme SnO_2 $\text{Sn}3d_{5/2}$ et $\text{Sn}3d_{3/2}$ correspondant aux énergies de couplage de 486.81eV et 495.1eV respectivement. [23-27]. Cet état d'oxydation de l'étain correspond à la composante du pic O1s de l'oxygène à 530.2 eV Figure. IV.12a [28]. Qui est relative aux ions hydroxyle assimilés et l'oxygène chimisorbé. Le spectre ajusté révèle la présence de trois pics séparément à 530.05eV, 530.59eV et 531.24eV [28].

La présence d'antimoine est mise en évidence par le chevauchement des régions O1s et Sb3d Figures IV.12a et d. L'ajustement des données expérimentales a permis de séparer les signaux d'O1s et Sb3d, comme dans la figure IV.12d .il est possible d'identifier un seul état d'oxydation dans la surface d'antimoine. Les énergies de liaison de $\text{Sb}3d_{5/2}$ (530.56 eV) et $\text{Sb}3d_{3/2}$ (540.10eV) sont en accord avec les valeurs rapportées pour l'état Sb^{3+} [25,26]. Les spectres XPS du SnO_2 dopé au Sb confirment également de manière évidente l'existence de Sb^{3+} et Sb^{5+} incorporés dans

la matrice SnO₂ La spectroscopie XPS démontre une différenciation des spectres serrés de l'état O1s avec un segment solitaire comme montré dans la Figure. IV.12a. Le comportement obtenu est vraiment régulier pour les oxydes contenant de l'oxygène en valence simple.

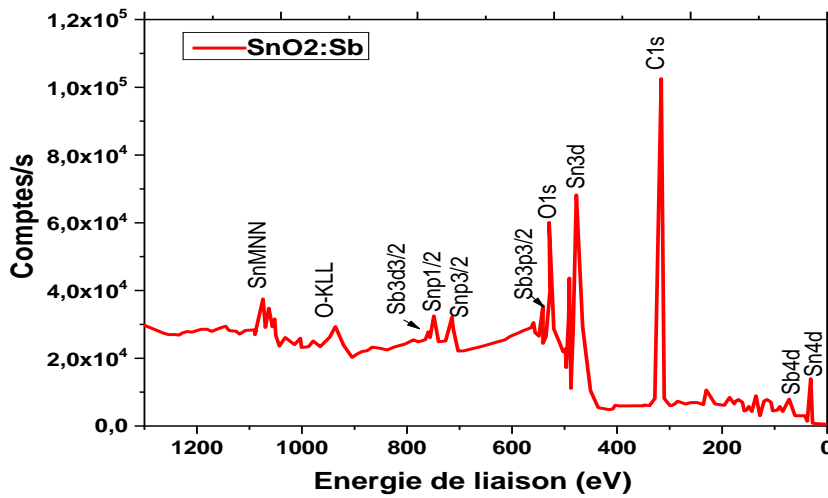


Figure IV.11 : XPS des films minces de SnO₂ dopé Sb(ATO) à l'état contaminé.

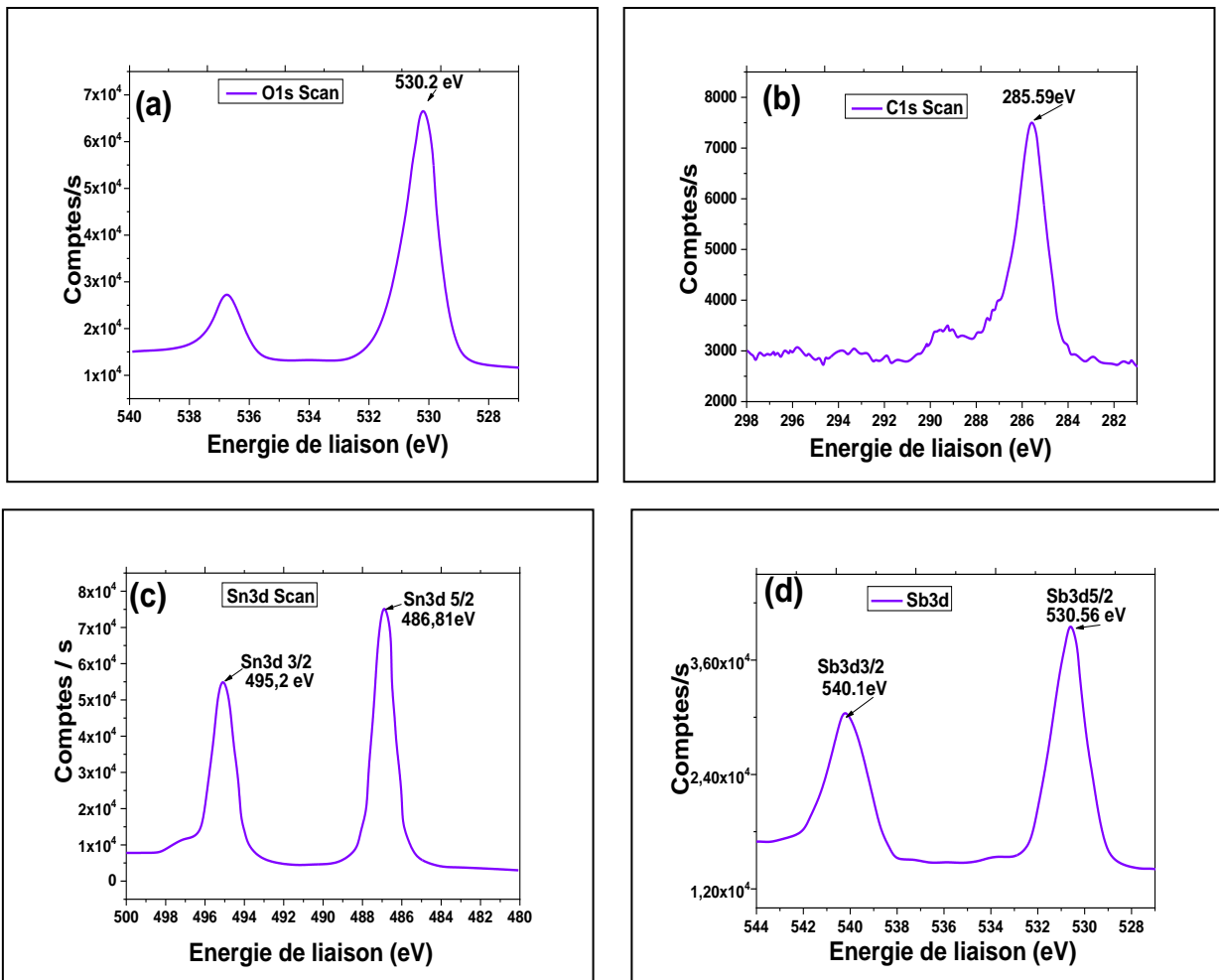


Figure. IV.12 : Scan XPS (a) pour l'oxygène O1s à la position d'énergie 530.2 eV (b), C1s à la position d'énergie 285.59 eV (c) Sn3d divisé en deux pics avec des positions d'énergie respectives 486.3eV et 494.8 eV. Et (d) Scan XPS empreinte digitale de l'élément Sb.

A l'état contaminé, les éléments Sn et Sb se présentent avec une très faible concentration atomique (at%) car le carbone domine la surface en tant que couche de contamination. Le traitement UHV permet d'améliorer ces signaux. La composition chimique des surfaces traitées est indiquée dans le tableau IV.5.

IV.6.2 Résultats XPS des surfaces traitées

L'objectif du traitement physique UHV d'échantillons de $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ est d'éliminer la couche de contamination et de créer un meilleur arrangement atomique à la surface des échantillons de bonne morphologie, voir la figure IV.13. il y a dispersion de signal de carbone C 1s et amélioration des états de photoémission (Sn3d, O1s et Sb3d) par rapport à l'état contaminé.

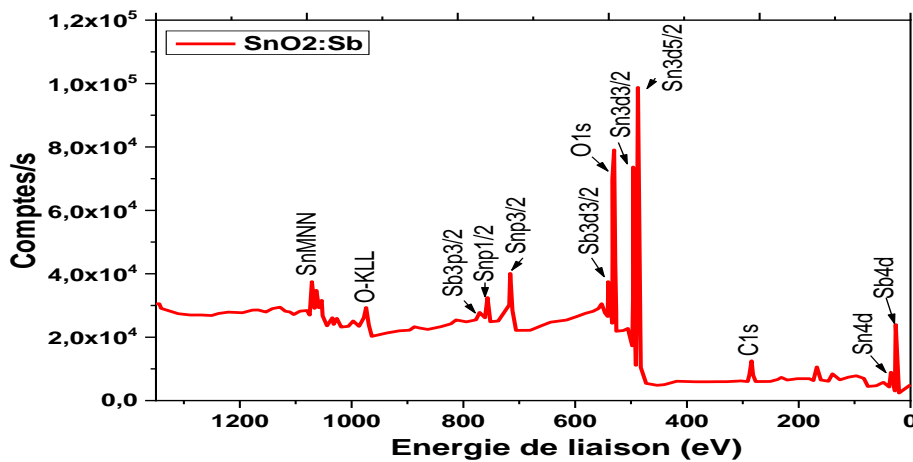


Figure IV.13: XPS des films minces de SnO_2 dopé Sb (ATO) enregistrés après traitement physique UHV.

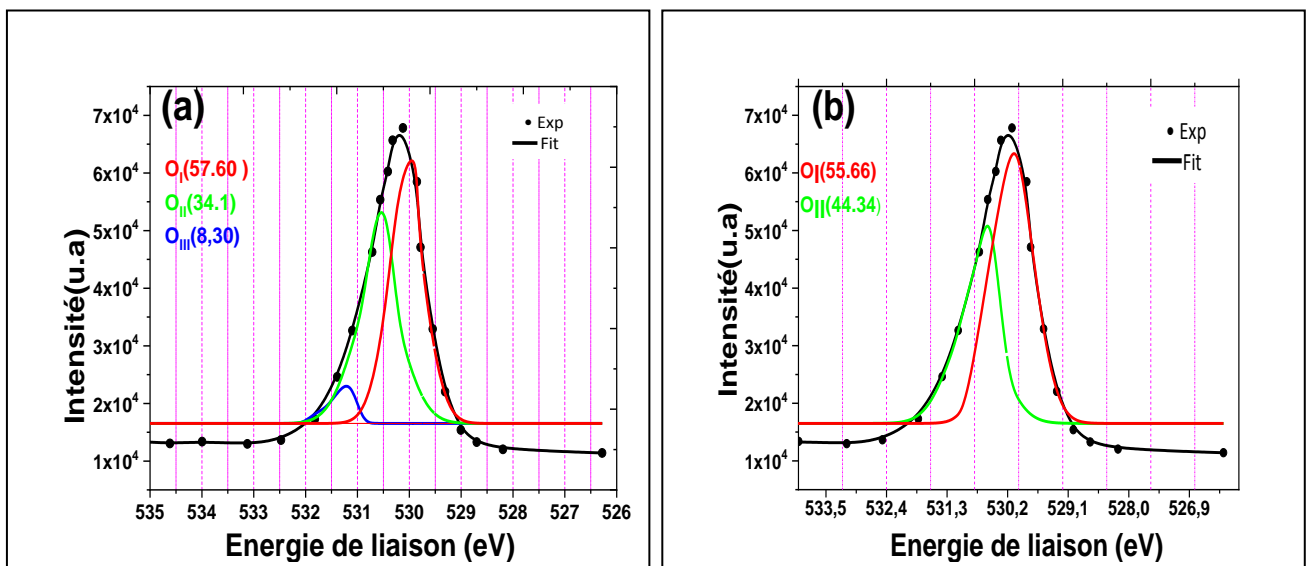


Figure IV.14 : Déconvolution du spectre XPS O1s (O_I , O_{II} et O_{III}) en utilisant un ajustement Gaussien de $\text{SnO}_2 : \text{Au}$ (a) : à l'état contaminé, (b) : après traitement physique UHV.

Comme le montrent les Figures. IV14a et b, un profil complexe de O1s à l'état contaminé est observé. Le spectre ajusté montre la présence de trois pics situés séparément à 530.05eV, 530.59eV et 531.24eV [28]. La proportion de O_V/O, O_{II}/O et O_{III}/O est de : 57.60, 34.1 et 8.30 %, respectivement. Après le traitement thermique, les deux pics Sb3d_{3/2} et Sb3s_{5/2} sont déplacés vers les énergies 540.6eV et 531.06 eV, ce qui implique que le Sb est devenu plus stable et incorporer avec SnO₂ est réalisée. Le pic Sn3d_{5/2} est déplacé vers les énergies 487.66 eV. Ce déplacement signifie que SnO₂ est plus stable qu'avant les processus de gravure et de chauffage (voir Figure IV.15).

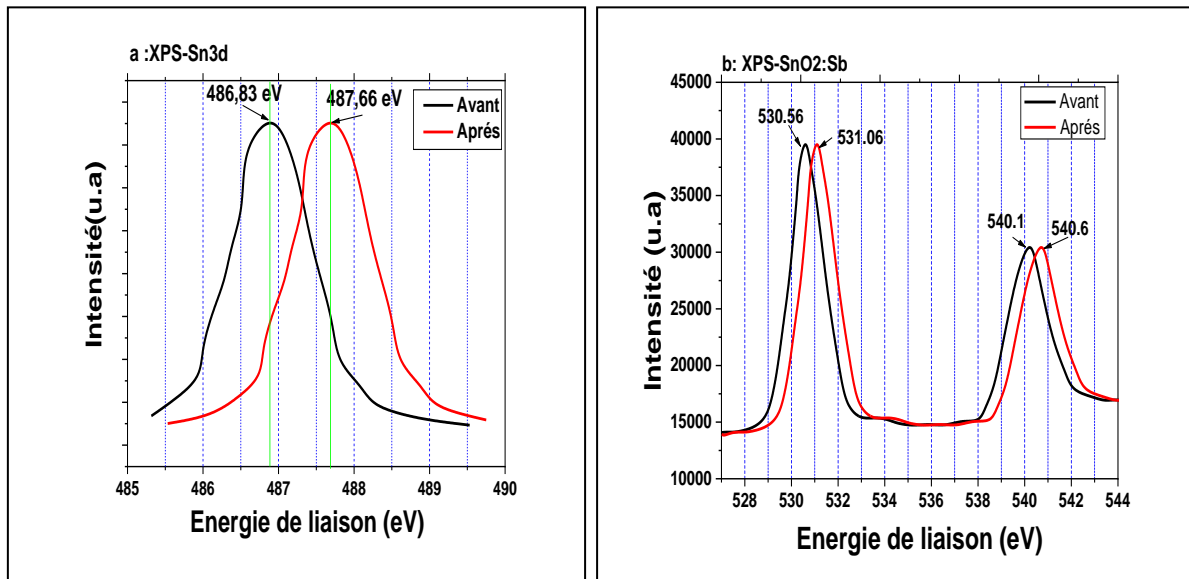


Figure IV.15 : Profils de spectroscopie XPS, (a) de sn3d, (b) de SnO₂ : Sb avant et après traitement physique UHV

IV.6.3 Spectroscopie XRD

Les réflexions du diffractomètre ont été prises à température ambiante, et les valeurs de 2 θ ont été modifiées entre 20 et 90°. Un schéma représentatif de la XRD est présenté à la figure IV.16. Les indices de Miller sont inclus, La figure IV.16 montre également le graphique de diffraction des rayons X (XRD) du SnO₂ dopé par Sb(ATO) en fonction de (2 θ). Les principaux pics de diffraction sont situés à 2 θ = 26.4° (110), 33.86° (101), 37.82° (200), 51.45° (211) et 65.68°(311). De la phase SnO₂ tétragonale dopée au Sb. (carte JCPDS n° 041-1445) [29, 30, 31]. Tsumachima et al. [32] n'ont trouvé aucune trace d'une autre phase cristalline que la cassitérite dans le diagramme de diffraction de SnO₂ mince, on a calculé les paramètres de la maille par l'utilisation des pics XRD tels que (110), (101), (200) et (211) montrés dans la Figure IV.16. Les paramètres de réseau calculés et la densité de dislocation (δ) sont mentionnée et présentés dans le tableau IV.4. La variation de ces paramètres en fonction du dopage est due au fait que l'atome de Sb³⁺ se substitut à Sn⁴⁺, Sb³⁺ a un rayon ionique supérieur à celui de Sn⁴⁺, ce qui

introduire une croissance de la maille et par conséquent des paramètres de maille. Ce résultat a été rapporté dans la littérature [33].

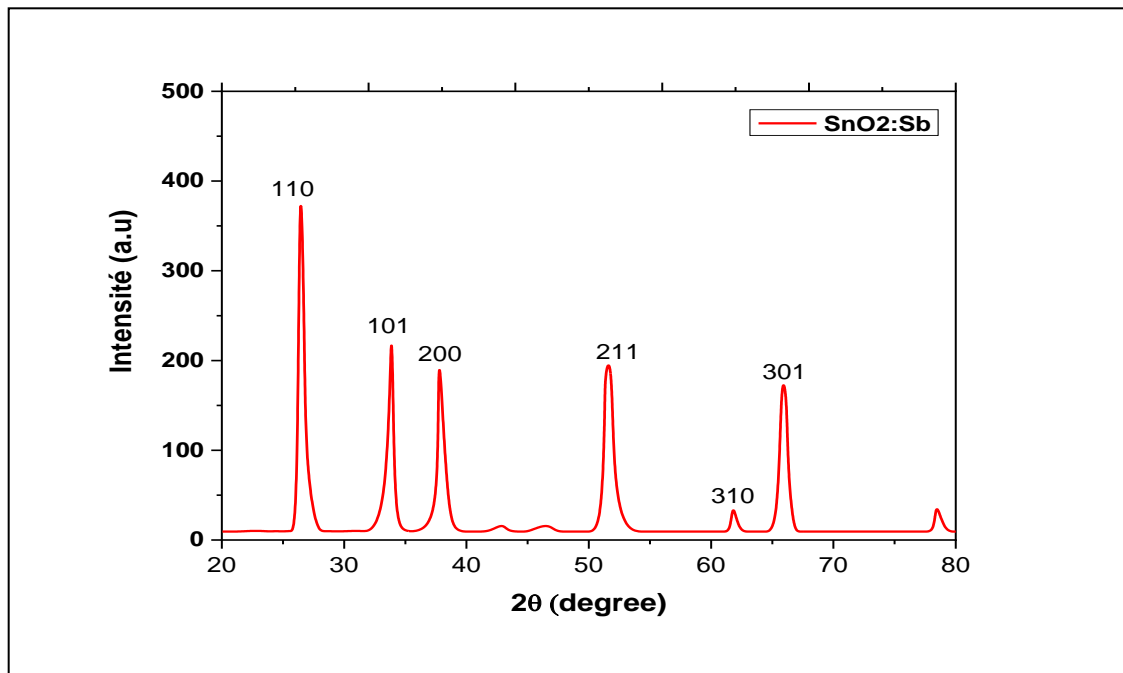


Figure IV.16: Spectres DRX du SnO₂ dopé Sb (ATO).

L'augmentation de la densité de dislocation (δ) indique que le dopage Sb entraîne des déformations de la structure cristalline du SnO₂.

Tableau. IV.4 : Quelques paramètres structuraux du SnO₂ pur et de l'ATO.

| échantillons | D (nm) | δ (10^{-4} nm^{-2}) | Paramètre de maille (nm) | | c/a |
|-----------------------|--------|--|--------------------------|--------|-------|
| | | | a = b | c | |
| SnO ₂ Pure | 25.630 | 15.220 | 0.4739 | 0.3215 | 0.678 |
| ATO | 20.840 | 23.020 | 0.4738 | 0.3121 | 0.658 |

IV.6.4 Spectroscopie EDS et Microscopie TEM

Le spectre EDS des films est montré dans la figure IV.17, et les pourcentages atomiques des éléments présents dans les films sont indiqués dans le tableau IV.5.

Ces spectres ont confirmé que la quantité d'éléments Sn et O diminue avec le dopage Sb. Ceci suggère que Sb remplace le Sn. L'élément C et les éléments Si, Na, Mg dans les nanostructures solides proviennent respectivement des films ATO et des substrats en verre. La figure IV.17 montre le SnO₂ réchauffé avec Sb et les spectres dispersifs de RX avec énergie correspondante.

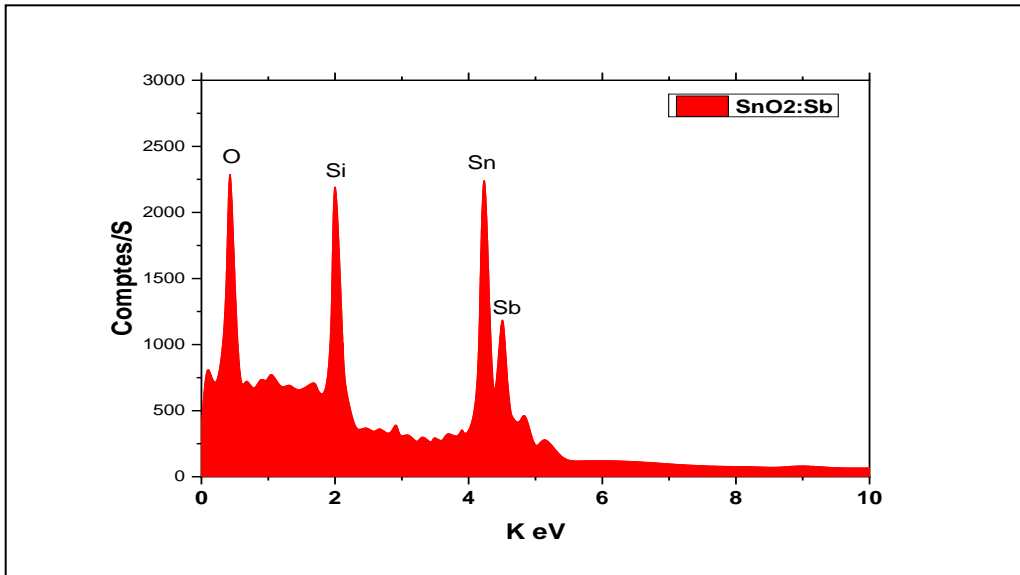


Figure IV.17 : EDS de SnO_2 dopé Sb(ATO).

Tableau. IV.5 : Pourcentage atomique de chaque élément dans les spectres EDS.

| échantillons | Sn | O | C | Na | Mg | Si | Sb |
|----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| SnO_2 | 38.1 | 45.55 | 8.55 | 2.25 | 0.36 | 5.19 | - |
| ATO | 34.72 | 40.82 | 7.9 | 2.43 | 0.44 | 4.63 | 8.10 |

La figure IV.18 obtenue par microscopie électronique à balayage caractérise la surface du composé SnO_2 dopé Sb, on voit apparaître les grains cristallins et les joints de grains sur la surface du substrat de SiO_2 . Le SnO_2 obtenu sur la figure IV.18 a, nous voyons la surface du fragment original de l'échantillon dopé à Sb. Les figures IV.18 b et c montrent les éléments chimiques étain Sn et antimoine Sb.

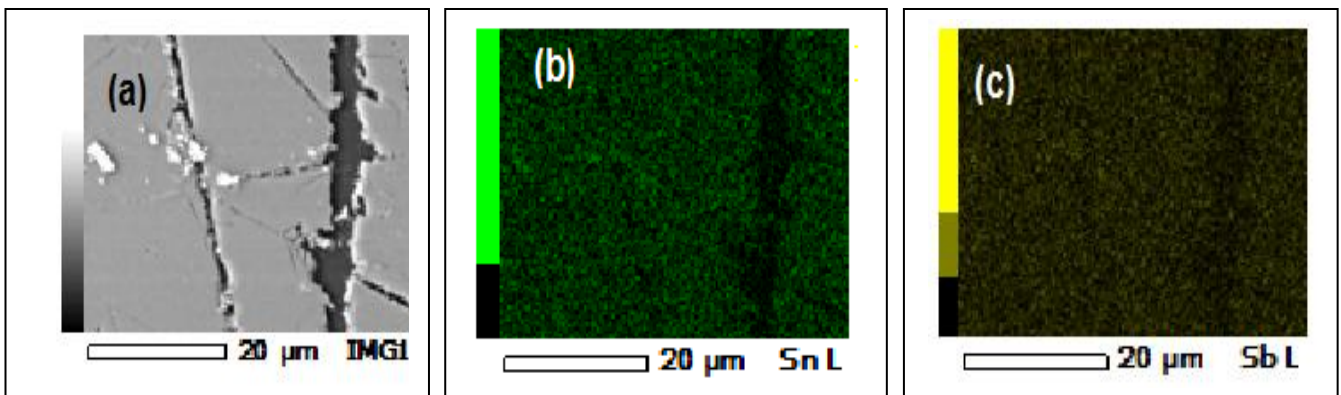


Figure IV. 18 Images de la surface : (a) fragment originale de SnO_2 dopé Sb, (b) image de la répartition de l'étain, (c) image de la répartition de l'antimoine sur la surface du substrat.

IV.6.5 Spectroscopie d'impédance électrique

La figure IV.19 montre cette évolution dans le diagramme de Nyquist pour différentes concentrations de NH_3 à température constante. Nous observons une diminution de la partie réelle qui est cohérente avec l'adsorption d'un gaz réducteur. Ce résultat montre qu'il est alors possible de détecter des gaz par la mesure de la fréquence de coupure et la mesure de la concentration par la valeur du module basse fréquence. Nous notons également la grande sensibilité de notre dispositif qui est visible par l'augmentation du rayon du demi-cercle lorsque la concentration du gaz NH_3 gazeux augmente en quantité [34, 35].

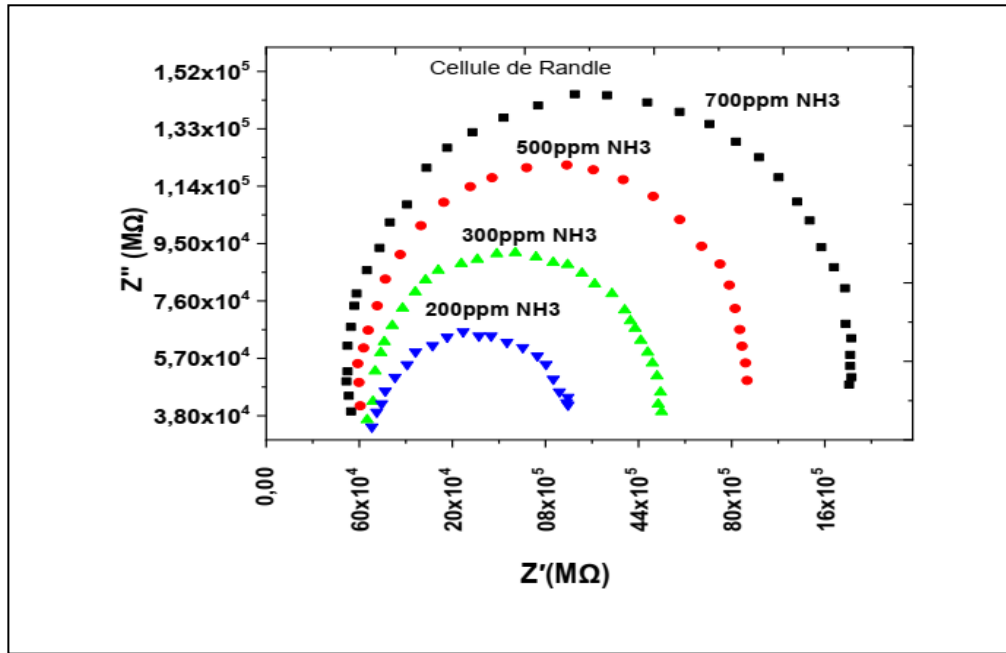


Figure IV.19: Les courbes de Nyquist expérimentales donnant la variation de l'impédance imaginaire en fonction de la réelle Pour SnO_2/Sb .

IV.7 Simulation par TRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)

Nous présentons les paramètres essentiels qui dérivent les phénomènes résultants de l'interaction entre un projectile chargé et une cible. Nous mettons l'accent sur ceux qui nous intéressent dans le cadre de ce travail, tels que la perte d'énergie et les notions des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. Nous terminons par l'utilisation du logiciel SRIM-2013 (StoppingRange Ion in Matter) qui permet de simuler les collisions successives entre deux espèces pour pouvoir estimer l'emplacement des ions implantés et les déplacements des atomes de la cible. Aussi, nous exploitons ce logiciel à l'étude des effets d'implantation des atomes d'étain, l'or et l'antimoine dans le $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$.

IV.7.1 Interaction ion-matière

IV.7.1.1 Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx)

Lorsque un faisceau d'ions est incident sur un matériau, il y a toujours un dépôt d'énergie à et sous la surface de ce matériau. [36]

Il s'agit ici du transfert de l'énergie cinétique de la particule aux atomes du matériau. Ce transfert correspond au freinage de la particule à mesure qu'elle pénètre dans la matière. En traitement de surfaces, il y a deux principaux mécanismes de perte associés à cette pénétration :

1. Excitation et ionisation des atomes du matériau.
2. Mise en mouvement des atomes du matériau par collisions nucléaires.

Généralement, on qualifie de pertes d'énergie inélastiques (électroniques) l'ensemble des pertes d'énergie dues aux excitations et ionisations des atomes du matériau, puisqu'elles sont le résultat d'une interaction inélastique avec les électrons du matériau. Dans cette situation, l'énergie perdue, la déviation des ions et le désordre apportés dans la matière sont faibles.

Dans le cas du deuxième processus, les pertes d'énergie sont qualifiées d'élastiques (ou nucléaires). Ce processus prend de l'importance à mesure que la vitesse des ions diminue et/ou que le numéro atomique de ceux-ci ou de la cible augmente. Normalement, les collisions nucléaires sont moins fréquentes que les collisions électroniques, néanmoins, ce sont elles qui sont responsables de la déviation des ions et du désordre dans le matériau cible

Avec une analogie simpliste, on peut associer les collisions nucléaires aux collisions ayant lieu entre des boules de billard tandis que la collision électronique s'apparente plutôt à la résistance visqueuse de l'eau qui ralentit la chute d'un plongeur.

Le pouvoir d'arrêt $-(dE/dx)$, représente la perte d'énergie par unité de longueur (profondeur), il permet de calculer, par simulation, l'énergie perdue par l'ion dans les collisions nucléaire et électronique [37,38].

$$-\frac{dE}{dx} = NS(E) = N[S_n(E) - S_e(E)] \dots \dots \dots \text{(IV.2)}$$

Ou E est l'énergie de l'ion, x la distance parcourue, N (at/cm³) est la concentration atomique, Sn(E), Se(E) sont, respectivement, les sections efficaces du ralentissement total nucléaire et électronique du matériau implanté.

La section efficace de ralentissement est ramenée à la masse (en divisant la masse volumique du matériau), on parle alors de pouvoir d'arrêt massique.

Généralement, on ne cherche pas à déterminer le pouvoir d'arrêt analytiquement puisque la physique des collisions est rarement simple à résoudre. Pour avoir une idée du parcours des ions, du profil en profondeur, des dommages et du taux de pulvérisation dans le matériau cible, on

préfère souvent utiliser un code Monte-Carlo. Un des codes les plus utilisés dans ce domaine se nomme SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Ce code numérique gratuit et très convivial peut nous donner rapidement un estimé des paramètres importants ayant lieu lors d'une implantation.

IV.7.1.2 Modification du matériau

L'ion qui pénètre dans un matériau perd donc son énergie par deux moyens différents : les collisions atomiques et les collisions électroniques. Le mécanisme global de l'implantation ionique peut être imaginé comme un ion frappant successivement différents atomes de la cible, cet ion étant ralenti dans les parties rectilignes de son trajet (entre les chocs). Ces deux mécanismes de ralentissement (électronique et nucléaire) impliquent des modifications physique et chimique du matériau [38].

a. Cascade de collision

Lors de sa pénétration dans la cible, l'ion provoque plusieurs collisions d'atomes qui se mettent en mouvement et se déplace jusqu'à percuter d'autres atomes qui eux-mêmes se déplacent, et ainsi de suite. L'énergie de l'ion incident est de l'ordre de dizaine ou centaine de KeV, tandis que l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de dizaine d'eV.

Il y a production d'un très grand nombre de déplacements dans la cible, on parle alors de 'cascade de collisions' ou 'cascade de déplacements'. Ceci est illustré dans la Figure IV.20.

Les atomes déplacés terminent leur mouvement dès qu'ils n'ont plus suffisamment d'énergie pour se déplacer. Tous les ions n'ont pas la même trajectoire.

L'ensemble des déplacements entraîne d'importantes modifications structurales.

En effet, les atomes de la cible sont éjectés de leurs positions initiales et la structure cristallographique est fortement perturbée. Les dommages sont d'autant plus importants que la masse de l'ion incident est élevée. En effet, plus la masse atomique de l'ion est élevée, moins il est sensible au ralentissement électronique et il cause donc plus de chocs nucléaires tout au long de son parcours dans le matériau.

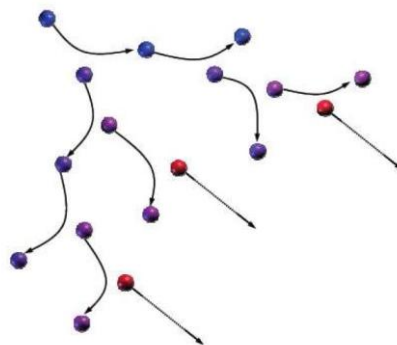


Figure IV.20 Cascade de déplacements induite par l'ion projectile [38].

b. Distribution des ions implantés

La principale modification du matériau est le changement de composition de la zone irradiée avec pour conséquence éventuellement la formation de solutions solides proches de la structure originale ou la formation de nouvelles structures. La dose d'implantation, également nommée fluence, correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface. La séquence de collisions nucléaires, qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale, est un processus stochastique. Par conséquent, la position finale de l'ion est donnée par une distribution de probabilité de type gaussien dont un exemple est représenté sur la figure IV.21.

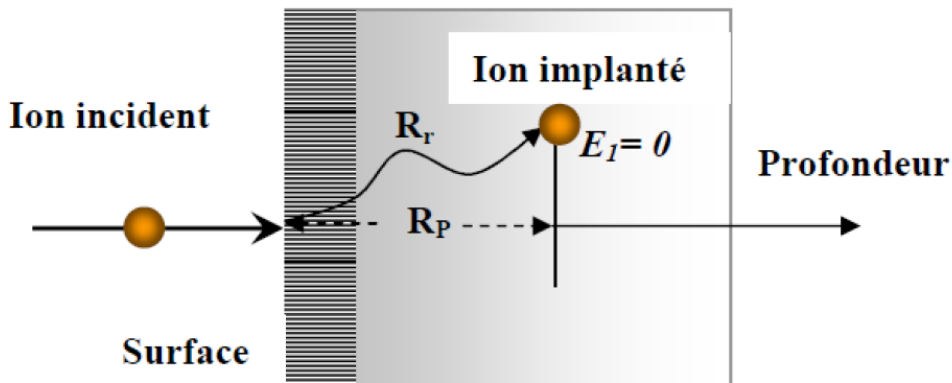


Figure IV.21: Exemple de parcours d'un ion [38].

Dans le cas des faibles doses, la concentration atomique de l'ion implante C en fonction de la profondeur z peut être également représentée par une gaussienne:

$$C(Z) = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} N \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(z-R_p)^2}{\Delta R_p^2}\right) \dots \dots \dots \text{(IV.3)}$$

Où N est la concentration atomique du matériau, Φ la dose, S_u la surface unitaire. R_p représente le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident et ΔR_p son écart-type. R_p est le centre de la gaussienne et correspond à la profondeur pour laquelle la concentration de l'ion implante est maximale. Cette concentration atomique est notée C_{max}.

$$C_{max} = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} N \Delta R_p} \dots \dots \dots \text{(IV.4)}$$

IV.7.1.3 Présentations du logiciel de simulation numérique SRIM [39]

Le logiciel de simulation numérique SRIM, dont la version est accessible sous DOS, s'appelle TRIM, qui est un ensemble de programmes permettant de calculer l'arrêt et le degré d'entrée des

ions dans la substance (jusqu'à 2 GeV / amu (= masse atomique))). Il est basé sur la théorie de la mécanique quantique pour décrire la collision ion-atome (en supposant qu'un atome en mouvement est un ion et que tous les atomes de la cible sont des atomes).

Dans ce programme développé par Ziegler et Biersack [40] le matériau est supposé isotrope. Le calcul est basé sur une simulation de Monte Carlo, qui consiste à suivre un grand nombre d'ions individuellement dans des collisions aléatoires. L'ion incident se déplace le long d'une trajectoire rectiligne et perd de l'énergie électronique, puis change de direction sous l'influence d'une collision nucléaire. Lorsque l'énergie d'un ion est inférieure à son énergie de déplacement E_d , il s'arrête et dissipe de l'énergie sous forme de phonons.

On peut calculer différents paramètres liés à l'implantation d'ions dans une cible, entre autres [39] :

1. La distribution spatiale des ions implantés (profondeur moyenne, dispersion, distribution latérale) :
2. Les distributions des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de la profondeur (ce sont les distributions moyennes pour un ion, elles sont exprimées en eV/Å) :
3. La distribution des lacunes calculée à partir du modèle de Kinchin-Pease modifié.

IV.7.2 La simulation par SRIM2013.

Au cours de la simulation par SRIM2013, nous avons utilisé le type de calcul appelé "surface sputtering/monolayer collision". Nous nous sommes intéressés à la prédiction des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau des atomes d'Etain, Antimoine et l'or dans une cible de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. L'épaisseur sur laquelle nous avons introduit une couche très mince SnO_2 de 3000 Å et le SiO_2 de 6000 Å. Nous avons choisi un nombre $N = 10000$. et nous avons varié l'énergie des ions de 10 KeV à 210 KeV. Nous avons choisi un angle de l'orientation de la cible égal à 0.

IV.7.2.1 Distribution des ions Au en profondeur de la cible de SnO_2

Sur la figure IV.22, nous reportons la distribution à deux dimensions des ions d'Or (180 KeV) délivrée par le logiciel SRIM2013 dans la cible de SnO_2 .

Chaque ion est représenté par sa trajectoire (en trait vert) et par sa position finale (en point vert clair). La distribution finale des ions est sous la forme d'une poire centrée à une profondeur d'environ 2500 Å.

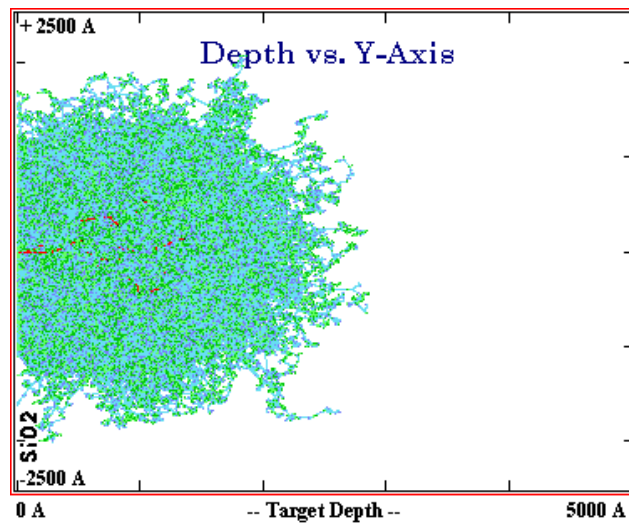


Figure IV.22 : Redistribution à deux dimensions des ions d'Or (180 KeV) délivrée par le logiciel SRIM2013 dans la cible de SnO₂.

Pour mieux visualiser la redistribution de la figure IV.20, nous reportons sur la figure IV.23, la probabilité de présence de chaque ion dans la cible de SnO₂. Nous notons que le profil de la figure IV.23 est fourni directement par l'interface du logiciel. En plus, les paramètres essentiels sont mentionnés directement sur la figure. Ainsi, on conclut que les ions d'Or sont répartis selon une loi gaussienne dans le substrat de SnO₂. Les profils de pénétration de l'implant, pour les ions de l'Or sont présentés dans la figure IV.23. La diffusion des ions est vue comme une marche aléatoire.

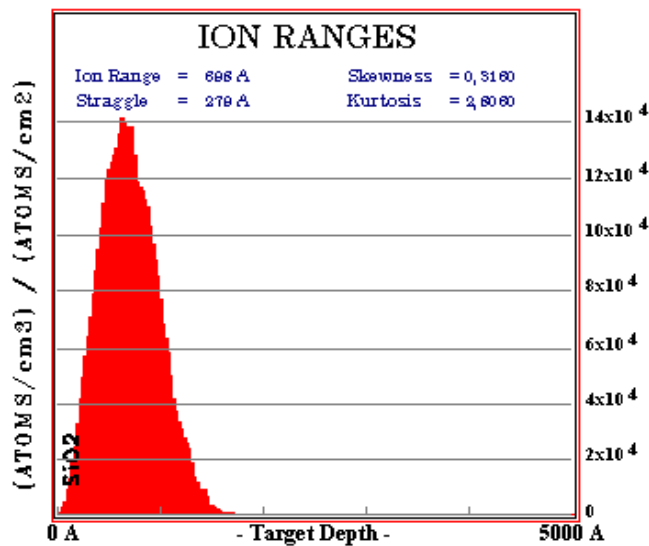


Figure IV.23 : Profils de pénétration des ions Au³⁺ dans le SnO₂.

On remarque que les ions d'Or se déplacent jusqu'à une profondeur d'environ 2500 Å, son écart type est de $\Delta R_p = 279 \text{ \AA}$ (c'est la gamme de désordre), et son parcours projeté est de 696 Å.

La figure IV.24 illustre les résultats de la simulation d'ionisation du à l'Or, une fois introduit dans la matrice SnO₂. Ceci décrit l'énergie cédée aux électrons cibles. On remarque que dans le cas d'implantation de l'Or, l'énergie transférée par les ions d'Or est supérieure à l'énergie transférée par les atomes cibles.

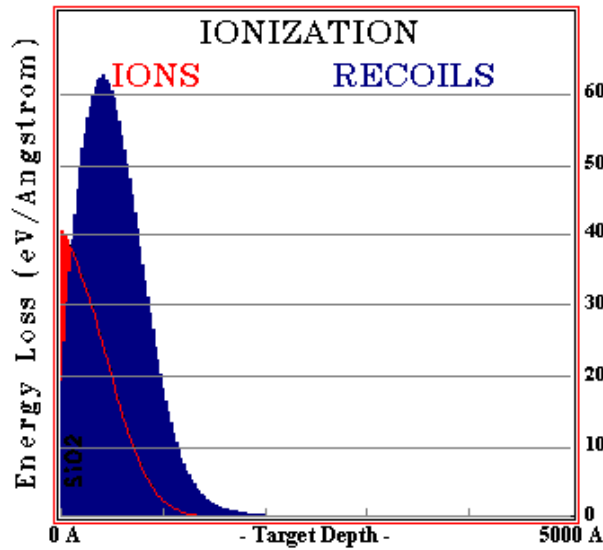


Figure IV.24: Pertes d'énergie par ionisation pour l'Or.

La figure IV.25 illustre les pertes d'énergie dues au processus d'ionisation et aux phonons. On remarque que la perte d'énergie due aux phonons est différente de celle de l'ionisation. La ligne rouge nous montre la perte d'énergie des ions, et les photons sont produits presque par les atomes de la cible.

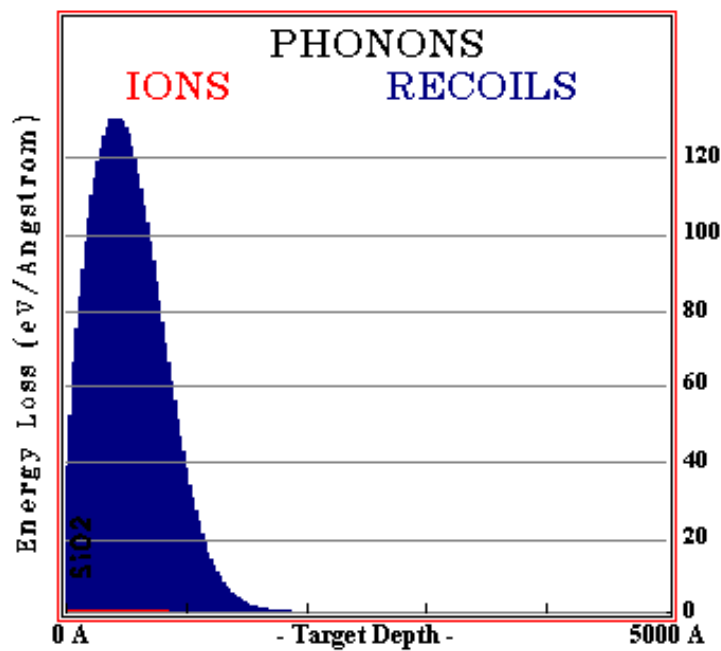


Figure IV.25 : Création de phonons (par les ions de l'Or).

Les ions perdent leur énergie par chocs successifs avec les atomes du matériau et chaque ion primaire peut extraire un atome cible de son site.

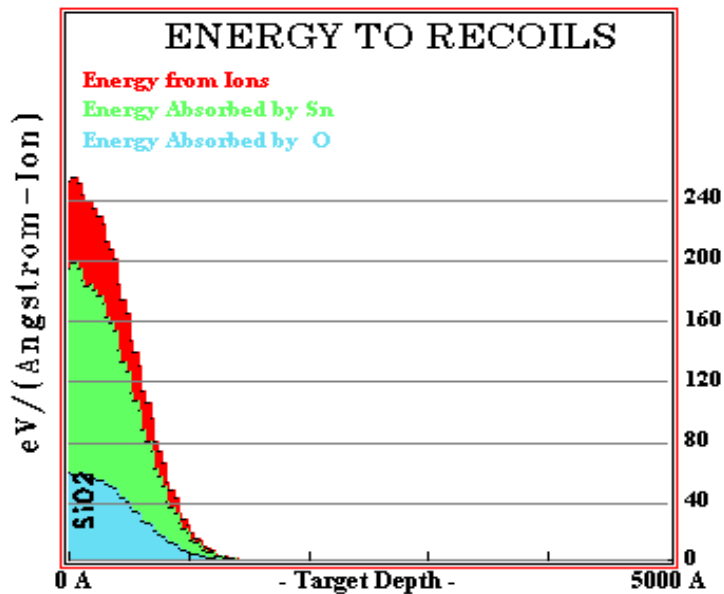


Figure IV.26: Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'Or.

La figure IV.26 montre les résultats de simulation des endommagement créés dans la cible.

Nous constatons une autre variation dénommée perte d'énergie des ions lors de leur parcours à l'intérieure de la matrice SnO₂. Cette perte d'énergie se répartit sous une quasi-gaussienne. Elle est subdivisée en deux courbes correspondant chacune à l'ion Sn⁴⁺ (vert) et l'ion oxygène O²⁻ (bleu claire).

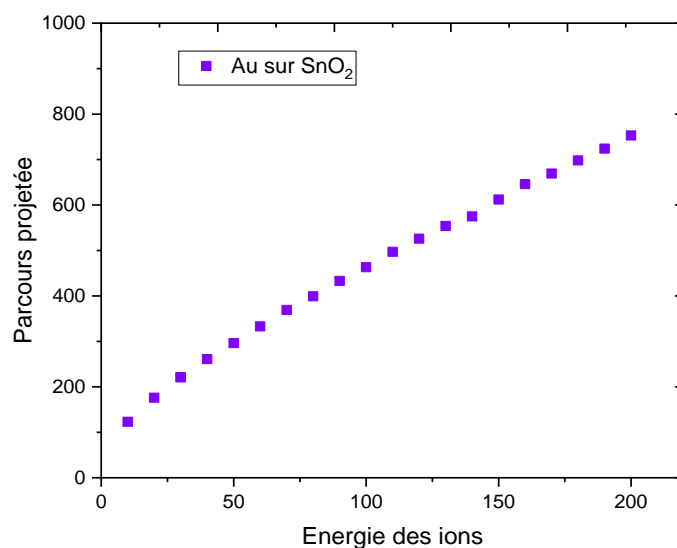


Figure IV.27 : Variation du parcours projeté des ions Au en fonction de leurs énergies cinétiques.

La figure IV.27 représente la variation du parcours projetée avec l'énergie cinétique des atomes d'or est, elle nous montre une courbe linéaire. Ce résultat pourrait contribuer à prévenir l'endommagement du matériau SnO_2 et nous permet de conclure que les atomes d'or ne réagissent pas avec l'oxygène pour obtenir de l'oxyde d'or. [41].

IV.7.2.2 Distribution des ions Sb en profondeur de la cible de SnO_2

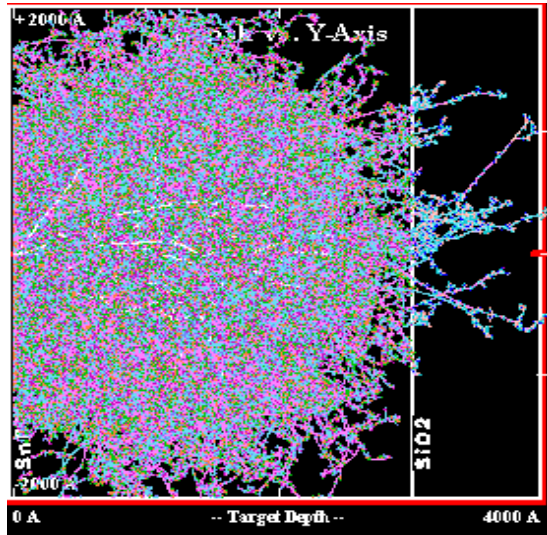


Figure IV.28 : Redistribution à deux dimensions des ions d'Antimoine (180 KeV).

La redistribution finale de tous les ions Sb voir la figure IV.28 est sous la forme d'une poire centrée à une profondeur d'environ 2000 Å. on constate que la diffusion des ions de Au est plus rapide que la diffusion des ions Sb pour la même énergie.

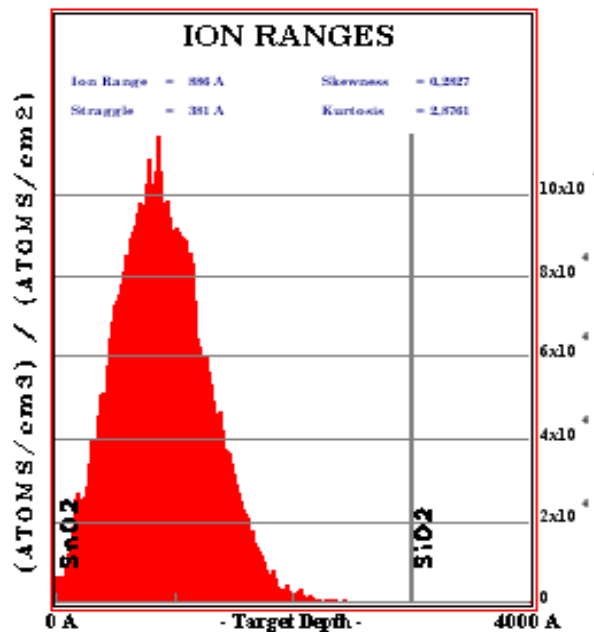


Figure IV.29: Profils de pénétration des ions Sb, dans le SnO_2 .

Nous remarquons dans figure IV.29 que les ions d'Antimoine se déplacent jusqu'à une profondeur d'environ 2000 Å, son écart type est de $\Delta R_p = 381 \text{Å}$ (c'est la gamme de désordre), et son parcours projeté est de 886 Å, donc les ions d'Antimoine pénètrent rapidement que les ions d'Or sous les mêmes conditions.

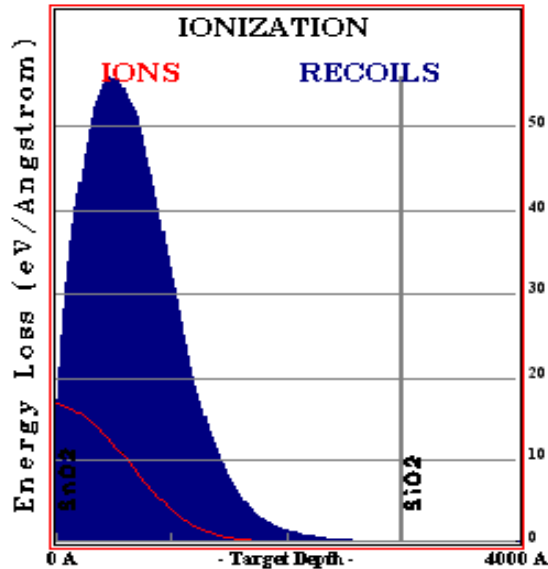


Figure IV.30 : pertes d'énergie par ionisation pour l'Antimoine.

La figure IV.30 montre les résultats de simulation du phénomène d'ionisation du à l'antimoine une fois introduit dans le SnO₂. on remarque que l'énergie d'ionisation de l'antimoine est inférieure à celle du L'Or.

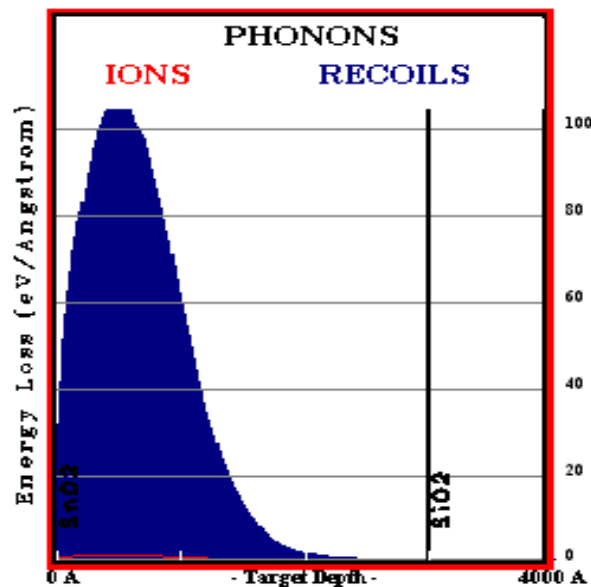


Figure IV.31: Création de phonons (par les ions de l'Antimoine)

Lorsque les ions primaires heurtent la cible, de l'Antimoine qui est inférieure à celle des ions Au. Nous constatons une autre variation dénommée perte d'énergie des ions lors de leur parcours à l'intérieure de la matrice SnO₂ figure IV.31. Cette perte d'énergie se répartit sous une

quasi-gaussienne. Elle est subdivisée en deux courbes correspondant chacune à l'ion Sn^{4+} (Orange) et l'ion oxygène O^{2-} (bleu claire) voir figure IV.32

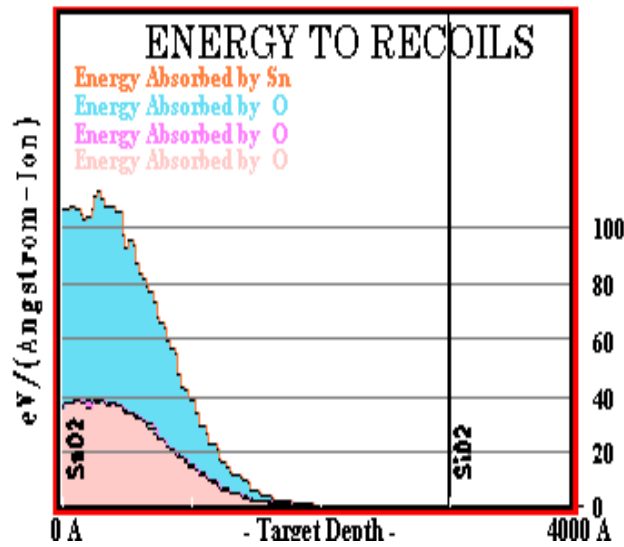


Figure IV.32: Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'Antimoine.

La figure IV.32 nous montre que les énergies absorbées par les atomes dans le cas du Sb, on note que celle-ci sont inférieures aux énergies absorbées par les atomes dans les cas du Au.

La figure IV.33, qui montre une courbe linéaire. Ce résultat pourrait contribuer à prévenir l'endommagement du matériau SnO_2 et nous permet de conclure que les atomes d'Antimoine ne réagissent pas avec l'oxygène pour obtenir de l'oxyde d'Antimoine, finalement on constate que la diffusion du Au dans le SnO_2 est plus rapide de celle du Sb dans le SnO_2 aux mêmes conditions car l'ion Sb (121.75u) est plus léger que Au (196.97u)

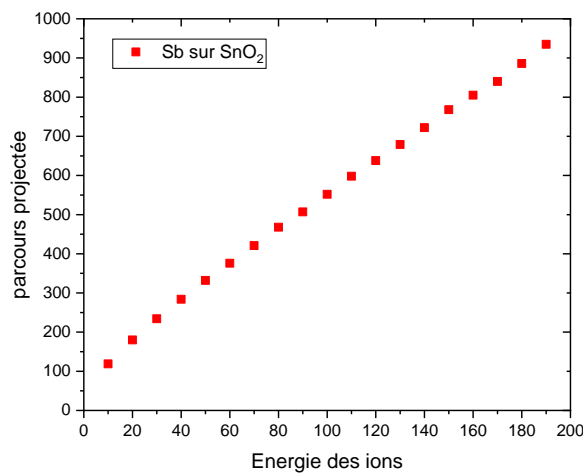


Figure IV.33 : Variation du parcours projeté des ions Sb en fonction de leurs énergies cinétiques.

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre on a choisi la technique de pulvérisation cathodique (Sputtering) ;pour élaboration des films SnO₂ dopé et non dopé, sur des substrat en verre, et on a étudié l'effet d'un traitement physique UHV au cours duquel un bombardement d'ions d'argon suivi d'un recuit thermique à 650°C a été réalisé en vu de voir la composition chimique réelle du composé, la morphologie et les propriétés structurales des échantillons. Avant le traitement à UHV, les résultats XPS montrent que la surface SnO₂ est plus affectée par la couche de contamination que la surface dopée. Cependant, après traitement UHV, les contaminants à la surface de SnO₂ et SnO₂ dopé seront presque complètement éliminés. Le pic Sn3d_{5/2} est déplacé vers les énergies 487.66 eV. Ce déplacement signifie que SnO₂ est plus stable. L'image TEM de la surface traitée montre que la morphologie des films a été améliorée par rapport à la surface non traitée. Les résultats de XRD confirme que la structure des nos films est évidemment tétragonale et que le dopage entraîne des déformations de la structure cristalline du SnO₂, la spectroscopie d'impédance électrique montre que les deux échantillons dopé Au et Sb donnent des résultats satisfaisantes pour la détection des gaz avec un avantage pour le SnO₂ : Au car il est plus stable et fiable que ATO. Enfin nous avons présenté des résultats de simulation utilisant SRIM- 2013 sur les effets d'introduire de l'Or et de l'Antimoine avec une énergie qui varie de 10 keV à 210 keV dans les monocristaux de SnO₂ sur un substrat de verre et on a fait une étude comparative entre les deux processus d'implantation ionique.

Références bibliographiques

- [1]. M. Kam, Q. Zhang, D. Zhang, Z. Fan, *Sci. Rep.* 9, 6963 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-42962-9>
- [2]. S.M. Lee, S.H. Lee, J.S. Roh, *Crystals* 11, 153 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11020153>
- [3]. A. Islam, J.R. Mou, F. Hossain, A.H. Shah, M.A. Zilani, S. Hossain, *Opt. Mater. Express* 10(12), 3245 (2020). <https://doi.org/10.1364/OME.399502>
- [4]. B. Schulz, D. Sandmann, S. Gilbricht, *Minerals* 10, 1004 (2020).
<https://doi.org/10.3390/min10111004>
- [5]. K. Opatová, I. Zetková, L. Kučerová, *Materials* 2020(13), 956 (2020).
- [6]. J.H. Won, S.H. Han, B.K. Park, T.M. Chung, J.H. Han, *Coatings* 10, 692 (2020).
<https://doi.org/10.3390/coatings10070692>
- [7]. Y.T. Cui, S. Tougaard, H. Oji, J.Y. Son, Y. Sakamoto, T. Matsumoto, A. Yang, O. Sakata, H. Song, I. Hirose, *J. Appl. Phys.* 121, 225307 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4985176>
- [8]. S. Anantharaj, S. Noda, *ChemElectroChem.* (2020). <https://doi.org/10.1002/celec.202000515>
- [9]. A. Mokadem, M. Bouslama, B. Kharoubi, A. Ouerdane, R. Khenata, M. Guezoul, A. Baizid, M. Abdelkrim, K.B. Bensassi, S.H. Naqib, X. Wang, *Surf. Rev. Lett.* 28(02), 2050048 (2021). <https://doi.org/10.1142/S0218625X20500481>
- [10]. S.R. Sahoo, S.C. Ke, *Nanomaterials* 11, 554 (2021).
- [11]. A.S. Subbiah, N. Mathews, S. Mhaisalkar, S.K. Sarkar, *ACS Energy Lett* 3(7), 1482–1491 (2018). <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00692>
- [12]. Teterin YA, Maslakov KI, Muravev EN, Yu A, Teterin NA, Meshkov BB, Stepnov DS (2020) *Neorganicheskie Materialy*, 56(5): 507–518, (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0020168520050131>
- [13]. A. Nikiforov, V. Timofeev, V. Mashanov, I. Azarov, I. Loshkarev, V. Volodin, D. Gulyaev, I. Chetyrin, I. Korolkov, *Appl. Surf. Sci.* 512, 145735, (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145735>
- [14]. H.I. Bang, H.B. Seo, B.S. Bae, E.J. Yun, Effects of oxygen ratio on the properties of tin oxide thin films doped with bismuth. *Phys. Status Solidi A* 216, 1800863 (2019).
<https://doi.org/10.1002/pssa.201800863>
- [15]. S. Hoffman, G. Ertl, H. Lunth, D.L. Mills (Eds). *Springer series in surface science* 49, Springer, Heidelberg, 49, 102-104, (2013).
- [16]. C.J. Poewll, A. Jablonski, *J. Surf. Anal.* 17 170-176, (2011).
- [17]. S. Tougaard, <http://www.quases.com/home/> (accessed July 01, 2016).
- [18]. H. Agrawal, B.K. Patra, T. Altantzis, A. De Backer, E.C. Garnett, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 8788–8794, (2020). <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b17779>
- [19]. M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, G. Janusas, *Nanomaterials* 10, 1627, (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10091627>
- [20]. A.G. Habte, F.G. Hone, F.B. Dejene, *Physica B: Phys. Condens. Matter* 580, 411832 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411832>
- [21]. P. Chulkin, P. Data, *Electrochemical Impedance. J. Vis. Exp.* 140, e5661 (2018).
<https://doi.org/10.3791/56611>
- [22]. A.R.C. Bredar, A.L. Chown, A.R. Burton, B.H. Farnum, *ACS Appl. Energy Mater* (1), 66–98, (2020). <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01965>
- [23]. X. Chen et al., *Dalton Transactions* 43, 3137–3143, (2014).
- [24]. B. Salameh et al., *Thin Solid Films* 626, 76–84. (2017).

- [25]. S. Sharma et al., *J. Mater. Chem. A* 1 ,699–706. (2013).
- [26]. A.M. Volosin et al., *J. Mater. Chem.* 21 ,13232–13240, (2011).
- [27]. A.V. Naumkin et al., Nist database. Available in: <http://srdata.nist.gov/xps/>(accessed 20 July 2017).
- [28]. S. Böhme et al., *Electrochim. Acta* 179, 482–494, (2015).
- [29]. A. Thangaraju, *Thin Solid Films.*, Vol. 402, pp. 71 -78 (2002).
- [30]. A. Tarre, A. Rosental, A. Aidla, J. Aarik, J. Sundqvist and A. Hârsta, *Vacuum*, Vol. 67, pp. 571- 575 (2002).
- [31]. E. Elangovan, K. Ramesh and K. Ramamurthi, *Solid State Communications*, Vol. 130, pp. 523- 527 (2004).
- [32]. A. Tsumachima, H. Yoshimizu, K. Kodaira, S. Shimada and T. Matsushita, *J. Mat. Sci. Lett.* Vol. 21, pp.27-31 (1986).
- [33]. X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, F. Zong, C. Luan, H. Ma, *Materials Letters*, 62, 1779 (2008).
- [34]. E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, *Wiley Intersciences*, 22 Edit, (2005).
- [35]. A. Vasile, C. Hornoiu, C. Munteanu, I. Niculae, T. Yuzhakova and Á. Redey, *Rev. Roum. Chim.* 61, 503 (2016).
- [36]. Serrar Hamza ,Thèse de magistère , étude théorique et expérimentale de l'implantation de ionique de Sb dans Si, Université Mentouri de Constantine, Algérie(2007)
- [37]. A. Zouke, étude des phénomènes d'interaction faisceau d'électron gaz –matière dans un MEB, Thèse Doctorat ,Université Lille I (2013)
- [38]. R. Nouri , Etude par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford de l'implantation ionique, thèse de magistère , Université Mentouri de Constantine Algérie (2010).
- [39]. H. Faik-Etienne, thèse de doctorat, université Toulouse, France, (2005).
- [40]. M. Rouha ,thèse de doctorat, université Ferhat Abbas – Sétif 1, Algérie, (2014).
- [41]. M. Abhirami, P. Matheswaran, B. Gokul, R. Sathyamoorthy and K. Asokan, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 73, 01211 (2015).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration, caractérisation et performance en qualité d'un détecteur de gaz d'une couche ultrafine de quelques nanomètres de SnO₂ sur un substrat de verre, et une autre ultrafine couche de SnO₂ dopée Au, en plus d'autres échantillons de SnO₂ nanostructures dopés à l'antimoine Sb-SnO₂ (ATO). Pour la préparation, on utilise la technique de pulvérisation cathodique dans un vide poussé UHV (Ultra High Vacuum) pour le composé oxyde d'étain SnO₂ à l'état pur et SnO₂ dopé à l'or ou à l'antimoine, l'analyse des échantillons s'effectue en deux phases après et avant le traitement thermique des surfaces contaminées des films obtenues. Nous avons utilisées des techniques de caractérisation photoniques XDR, XPS EDS et la microscopie par imagerie TEM, en enfin pour vérifier la morphologie de la surface, confirmer la propreté de cette surface en éliminant les contaminants et donner de bonnes performances à nos films en vue de les utiliser dans la détection des gaz toxiques chose vérifiée et certifiée par la Spectroscopie d'impédance électrique.

Pour plus d'information sur ce processus, la technique XPS nous a montré que les surfaces de nos films présentent une couche de contamination à l'état initial, ce qui nécessite un traitement sous ultraviolette. Les résultats XPS après traitement ont prouvé l'élimination presque complète des espèces de contamination (OH, COx et H₂O) des surfaces SnO₂ : Sb et SnO₂ : Au. De plus, on confirme également que l'Au et Sb sont devenus plus stables (l'apparition d'un signal Au4f_{5/2} bien résolu à l'énergie de liaison (85 eV) et d'un signal Sb3d_{3/2} bien résolu à l'énergie de liaison (540,6eV)) et que la réaction avec SnO₂ est achevée.

Les images TEM des surfaces traitées ont montré une amélioration des morphologies de nos échantillons. L'étude EDX montre pour les deux couches d'étain dopé ; respectivement, la présence de l'antimoine et la présence de l'or, des éléments dopés (Au et Sb) et l'augmentation du taux d'oxygène.

L'étude des propriétés structurales par la diffraction des rayons X (DRX) a montré :

- Pour le dopage Au, les couches déposées sur verre croissent suivant les directions (110), (101), (200), pour le dopage Sb, les couches déposées sur verre croissent suivant les directions (110), (101), (200), (211). Donc le dopage n'affecte pas la direction préférentielle de croissance des couches de SnO₂.
- à partir des pics des spectres, on constate que tous les films de SnO₂ dopés Au et /ou Sb obtenus sont polycristallins avec une structure cristalline de type tétragonale croissance tridimensionnelle parallèle au substrat.

- Le dopage modifie les dimensions des grains de 25,63 nm pour le SnO₂ pur à 14,93 nm pour SnO₂ : Au et à 20,84 nm pour SnO₂ : Sb, ce qui induira une réponse élevée du capteur de gaz en raison du rapport surface- volume ultra élevé
- L'augmentation de la densité de dislocation (δ) indique que le dopage entraîne des déformations de la structure cristalline du SnO₂.
- La spectroscopie d'impédance électrique nous montre que les deux échantillons dopé Au et Sb donnent des résultats satisfaisants pour la détection des gaz avec un avantage pour le SnO₂ : Au car il est plus stable et fiable que ATO.
- La simulation avec SRIM a montre que les ions Sb et Au ne réagissent pas avec l'oxygène pour obtenir des oxydes.
- Comme perspective, Nous envisagerons étendre nos horizons de recherche via des projets de PRFU et autres par des études sur la nano détection sur d'autres TCO comme ZnO, In₂O₃, TiO₂. Des articles scientifiques seront aussi publiés à l'instar des résultats obtenus.

Annexe

Le code TRIM

Dans le programme standard TRIM, l'énergie transférée à un atome cible est analysée pour donner les résultats suivants :

L'ionisation induite par les atomes repoussés, le nombre de lacunes et d'interstitiels créés suite à une cascade de collisions, le nombre de collisions transférant des énergies inférieures à l'énergie de déplacement E_d et qui produisent des phonons. Le code TRIM utilise un couplage de deux méthodes : la méthode de Kinchin-Pease (pour les calculs locaux) et la cascade de collisions (pour le suivi des atomes individuels de reculs jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d).

Nous donnons ici de façon très schématique le principe global de raisonnement.

Soit Z_1 le numéro atomique de l'ion, et Z_2 celui de l'atome-cible. E_1 et E_2 sont les énergies des deux particules après la collision.

Si $E_2 > E_d$, l'atome possédant assez d'énergie peut bousculer pour quitter son site : c'est le déplacement. Si, en plus, $E_1 > E_d$, l'ion incident quitte le site. L'atome-cible devient à son tour une particule incidente d'énergie égale à E_2 moins son énergie de liaison cristalline.

En cas de déplacement de l'atome, si $E_1 < E_d$, deux cas de figure peuvent se présenter :

- (1) $Z_1 = Z_2$ l'ion incident reste sur le site, c'est une collision de remplacement ;
- (2) $Z_1 \neq Z_2$ l'ion devient substitutionnel (*i.e.* électriquement actif).

Si $E_2 < E_d$, l'atome éjecté n'aura pas assez d'énergie et il retournera alors à son site en créant des phonons. Si, de plus, $E_1 < E_d$, l'ion devient un interstitiel tout en produisant également des phonons, ce qui chauffe le matériau.

Dans le code TRIM, les cibles sont supposées amorphes. Quant au mode de calcul, il est basé sur les méthodes de Monté Carlo. Ce programme permet le calcul du pouvoir d'arrêt des ions dans une gamme allant de 10 eV à 2 GeV. Il accepte tous types d'ions (simples ou complexes) et différentes formes de cibles (solide, liquide, gazeuse, etc.). En plus, on note que la cible peut être constituée de plusieurs couches. Le nombre d'ions incidents qu'on peut introduire peut aller jusqu'à 9999999 ions. Cependant, la valeur par défaut proposée est 99999 ions. Le logiciel est exécutable sous Windows, il est muni d'une interface simple permettant au manipulateur de choisir par simple clic entre deux programmes principaux qui sont le calcul du pouvoir d'arrêt des ions (Stopping/Range Tables) et le calcul détaillé (TRIM Calculation)

(Fig. A). Concernant le premier programme, le manipulateur sera orienté vers l'interface de la figure B où il sera invité à entrer ses données : l'ion (type, gamme d'énergie) et la cible (ou Target).

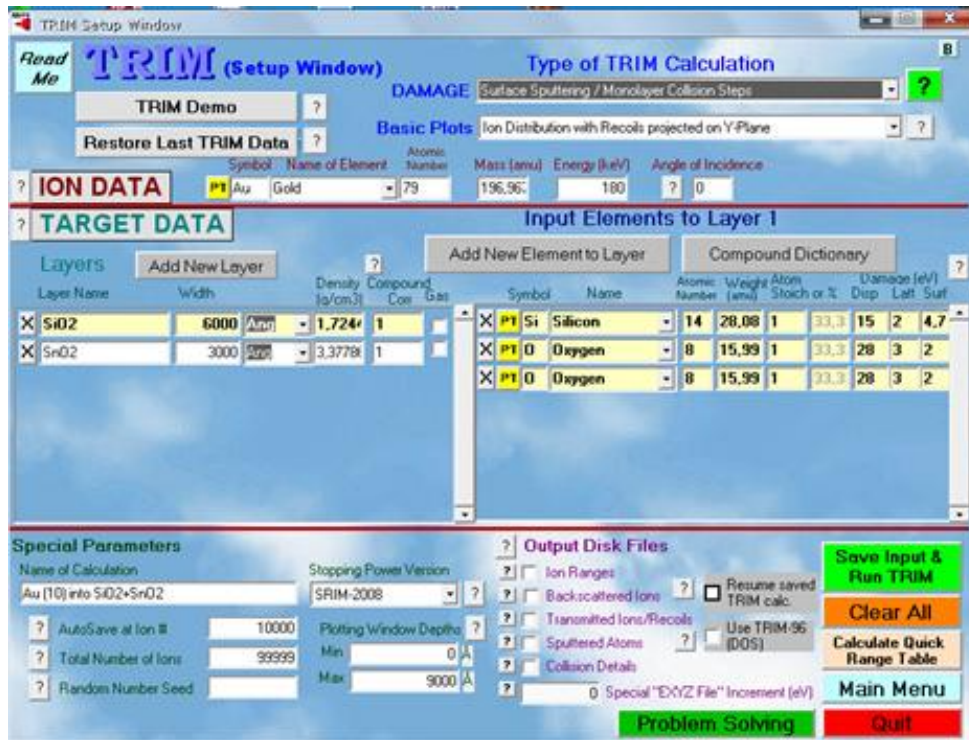
Dans le cas de la figure C, l'ion et la cible proposés sont l'Or ou l'antimoine et le SnO₂, ils ont été choisis par simple clic l'icône sur [« Add new element to layer » et « add new layer », l'icône PT (ou table périodique)].



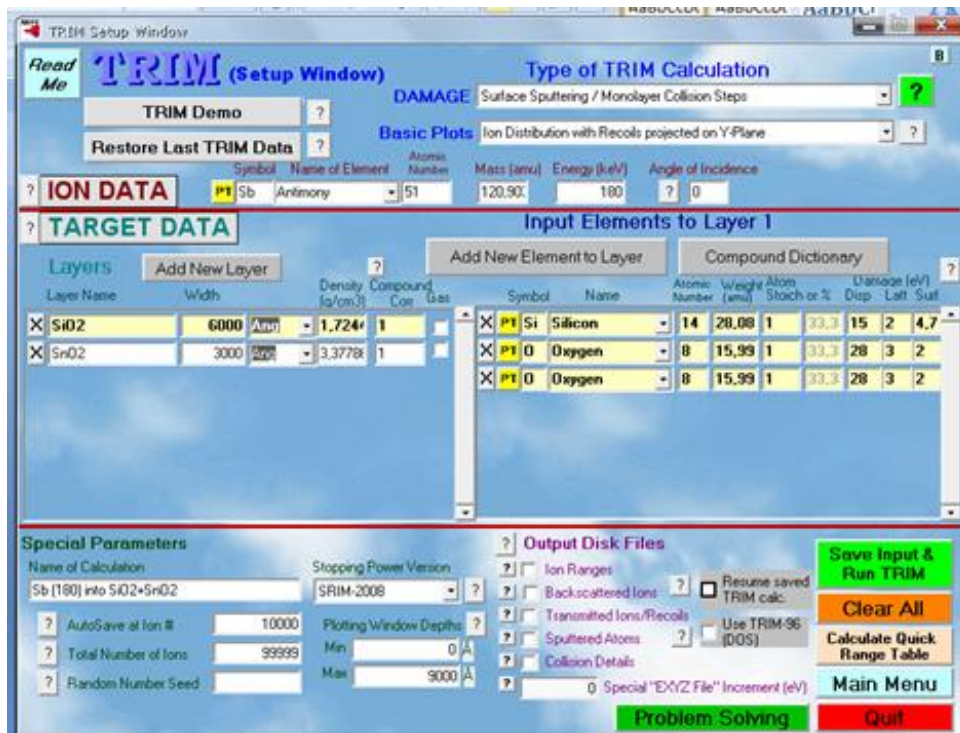
Figure A : L'interface principale du logiciel SRIM 2013.



Figure B: Interface du programme Ion Stopping and Range Tables.



(a)



(b)

Figure C : L'interface du programme TRIM Calculation.
 (a) "surface sputtering/monolayer collision Au sur SnO₂"
 (b) "surface sputtering/monolayer collision Sb sur SnO₂"