

N° d'ordre : 38/2009-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (USTHB)- ALGER
FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **PHYSIQUE**

Spécialité : Matériaux et Composants

Par: SEDDA KAMEL

Sujet

*Etude du gap de la structure de bandes électronique
de matériaux semi-conducteurs :
cas du SnO₂ élaboré par CVD*

Soutenu le 12/07/2009, devant le jury composé de :

Mr M. KADI-HANIFI	Professeur (USTHB)	Président
Mlle N.KESRI	Professeur (USTHB)	Directeur de Thèse
Mme K. BENDIB	Professeur (USTHB)	Examineur
Mme R.OUTEMZABET	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur
Mr A. ZOUAOUI	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents

À mes sœurs et frères

À tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire « Semi-conducteurs » de la faculté de physique (USTHB). Il a été mené sous la direction de M^{elle} N.Kesri, Professeur à l'USTHB, à qui j'exprime toute ma gratitude pour les orientations et encouragements qu'elle m'a témoigné.

Je remercie vivement Monsieur M. KADI-HANFI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie vivement Mme K. BENDIB Professeur à l'USTHB, Mme R.OUTEMZABET, Maître de Conférences à l'USTHB, Monsieur A. ZOUAOUI, Maître de Conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie également mes collègues du laboratoire « Semi-conducteurs », pour le soutien moral qu'ils ont su me témoigner et pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant cette période.

Je ne saurai oublier de remercier toute autre personne qui a contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre 1 : GENERALITES SUR LE MATERIAU ET ELABORATION DU SnO₂	4
I. DEFINITION D'UN SEMI-CONDUCTEUR :	5
a) CARACTERE INTRINSEQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR :.....	5
b) CARACTERE EXTRINSEQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR :.....	5
c) TRANSITIONS DIRECTES ET INDIRECTES :.....	6
II. APPLICATIONS DE L'OXYDE D'ETAIN :	7
A- <i>VITRAGE A ISOLATION THERMIQUE</i> :.....	7
B- <i>ELECTRODES</i> :.....	7
C- <i>PILES AU LITHIUM</i> :.....	8
D- <i>LES CAPTEURS CHIMIQUES</i> :.....	8
E- <i>LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES</i> :.....	9
III. LES METHODES DE DEPOT	10
A- <i>SOL-GEL</i>	10
B- <i>L'OXYDATION THERMIQUE</i> :.....	10
C- <i>LA PYROLYSE PAR SPRAY</i>	11
D- <i>LA PULVERISATION REACTIVE</i> :.....	12
E- <i>LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD – CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)</i>	13
F- <i>LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE ASSISTE PAR PLASM (PACVD)</i>	13
IV. ROLE DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES DE L'OXYDE D'ETAIN	14
1. LES PROCEDES DE DOPAGE.....	15
a) LE DOPAGE PAR VOIE DIRECTE.....	15
b) AUTRES VOIES DE DOPAGE.....	15
V. PREPARATION DES ECHANTILLONS	16
Chapitre 2 : CARACTERISATION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	18
I. CARACTERISATION DES COUCHES	19

I.1- DIFFRACTION DES RAYONS X.....	19
I.2- MESURES ELECTRIQUES.....	20
I.3- MESURES DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION OPTIQUES.....	21
I.3-a) INDICE DE REFRACTION ET COEFFICIENT D'ABSORPTION.....	21
I.3-b) REFLEXION ET TRANSMISSION OPTIQUES	23
I.3-c) COUCHE MINCE TRANSPARENTE (ZONE DE TRANSPARENCE)	24
I.3-d) COUCHE MINCE ABSORBANTE.....	27
A) ZONE DE MOYENNE ABSORPTION.....	27
B) ZONE DE FORTE ABSORPTION :	27
I.3-e) L'ENERGIE DE GAP DU SEMI-CONDUCTEUR :	29
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	29
II.1) ANALYSE EDS (ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER) OU EDAX.....	29
II.2) INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT DES FILMS SUR	30
A- L'EPAISSEUR DES FILMS.....	30
B- LA STRUCTURE CRISTALLINE.....	33
<i>B-1</i> <i>Diffractogrammes de rayons X</i>	33
<i>B-2</i> <i>Détermination des paramètres de maille</i>	37
C-LA RESISTIVITE	39
D-PROPRIETES OPTIQUES	41
Chapitre 3 : ÉTUDE THEORIQUE.....	49
I. HAMILTONIEN EXACT DU CRISTAL.....	50
I.1 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	51
I.2 APPROXIMATION DES ELECTRONS LIBRES (HARTREE)	52
II. LES METHODES DE CALCULS.....	53
II.1. LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL.....	54
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTES (APW) ET LA METHODE DES FONCTIONS DE GREEN (KKR).....	55
II.2-a)- <i>La méthodes APW</i> :	55
II.2-b)- <i>La méthode KKR</i> :	56
II-3. LES METHODES LINEAIRES.....	56
II-3-a- <i>La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)</i>	57
Chaîne monoatomique.....	59
III. ELEMENTS DE SYMETRIE DU SnO2 (RUTILE).....	61

III.1 EQUATION D'ETAT.....	66
IV. PRESENTATION DES DIFFERENTES PHASES DU DE DIOXYDE D'ETAIN..	68
a) PHASE DE TYPE CaCl_2	68
b) PHASE DE TYPE $\alpha\text{-PbO}_2$	69
c) PHASE DE TYPE PYRITE.....	70
d) PHASE DE TYPE ZrO_2	71
e) PHASE DE TYPE CONTUNNITE.....	72
CONCLUSION GENERALE	74
REFERENCES.....	76

INTRODUCTION

Les films minces d'oxyde d'étain connaissent depuis ces dernières années un intérêt industriel croissant du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique qui leur permet de constituer des barrières thermiques transparentes.

Cependant, les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés mais également des propriétés structurales variables jouant ainsi sur les propriétés électriques et optiques des couches mais influençant également leur stabilité dans le temps.

Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans les différents domaines industriels que sont l'optique, les capteurs chimiques ou bien encore les applications photovoltaïques.

Ainsi, dans le domaine des capteurs chimiques de gaz, les couches d'oxyde d'étain permettent la détection d'un grand nombre de gaz (CO, CO₂, NO_x, éthanol...) avec des sensibilités variant suivant les modes d'élaboration des couches. De plus, la sensibilité et la sélectivité des capteurs peuvent être influencée par la présence ou non de dopants tels que des métaux précieux ou des terres rares au sein de la matrice de SnO₂.

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

Dans ce travail, nous avons déposé des films minces de dioxyde d'étain par la technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Nous avons étudié l'effet des différentes conditions de dépôt (température et temps de dépôt et flux de gaz porteur) sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films. L'étude expérimentale des gaps des énergies électroniques est déduite à partir des spectres de transmission-réflexion optiques. Les résultats sont analysés et comparés à ceux déterminés théoriquement à l'aide de méthodes fondamentales et de méthodes semi-empiriques utilisant des paramètres déterminés expérimentalement. Les courbes obtenues permettent de relier l'énergie fondamentale des électrons aux paramètres de la maille cristalline.

Dans le premier chapitre, nous citons quelques applications des films minces de SnO₂, puis nous exposons les principales techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration des films minces de SnO₂.

La première partie du deuxième chapitre est consacrée à la caractérisation des films, nous exposons les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour étudier nos films. Ensuite, nous présentons les principaux résultats expérimentaux et leur discussion. Nous étudions les propriétés structurales, électriques et optiques des films.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons quelques méthodes théoriques du calcul des énergies électroniques, en particulier celles basées sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques LCAO (linear combination of atomic orbitals). Nous terminons par une discussion sur les énergies de gap, les paramètres du réseau ainsi que le module de rigidité des films minces de SnO₂ et nous exposons les caractéristiques d'autres phases de symétrie de cet oxyde.

Chapitre 1

GENERALITES SUR LE
MATERIAU ET
ELABORATION DU SnO₂

I. DEFINITION D'UN SEMI-CONDUCTEUR :

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée E_g (également appelée « gap ») séparant la bande de conduction et la bande de valence et, selon les propriétés de cette bande interdite (concentration des atomes dopants), nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau :

a) CARACTERE INTRINSEQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR :

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique ou par photo excitation, les électrons peuvent "passer" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau.

La largeur de la bande de conduction E_g définit le seuil d'absorption du matériau est donnée par la relation : $E_g = \frac{h.c}{\lambda}$ eV précise la longueur d'onde λ minimale pour permettre la transition de l'électron.

b) CARACTERE EXTRINSEQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR :

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stoechiométrie modifie ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants (donneurs) sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant :



L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de bande de valence selon le mécanisme :



Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type p.

Dans le cas du SnO₂ le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction : c'est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré. Ceci est attribué au rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde.

c) TRANSITIONS DIRECTES ET INDIRECTES :

Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction.

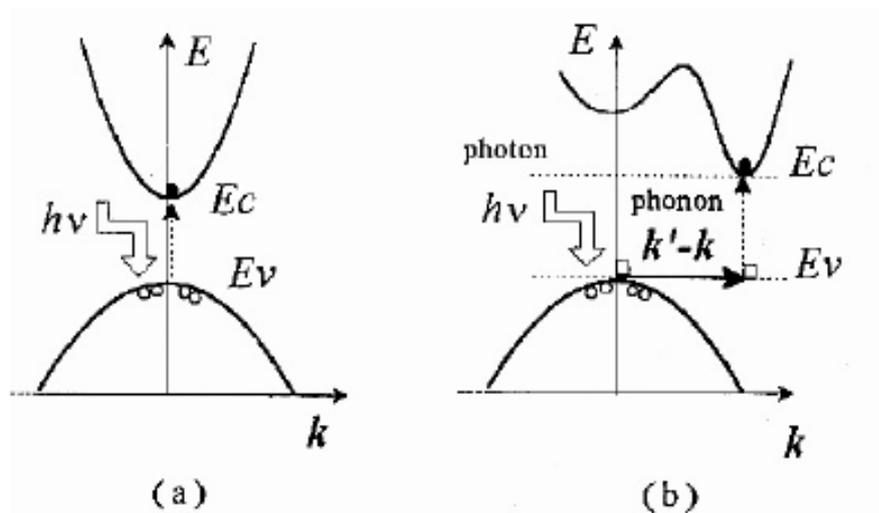


Figure 1 : Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur, (a) Structure de bande à gap direct
(b) Structure de bande à gap indirect.

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente du vecteur d'onde K par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence. Les transitions électroniques seront alors assistées par les phonons (particules associées à la vibration du réseau). Ce phénomène à trois corps possède une

probabilité de transition plus faible que dans le cas des transitions directes et donc les fronts d'absorption seront plus progressifs.

Comme nous le verrons ultérieurement, la détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur est un moyen simple de déterminer la valeur de l'énergie de gap.

II. APPLICATIONS DE L'OXYDE D'ETAIN :

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n, conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications.

A- VITRAGE A ISOLATION THERMIQUE :

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

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, dans l'infrarouge les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor ou l'antimoine dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres. [1]

B- ELECTRODES :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans la dépollution des eaux usées et notamment dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. [2] [3]

Kotz [2] montre dans ses travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique, les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

B- PILES AU LITHIUM :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydant dont l'oxyde d'étain [4].

[5].

C- LES CAPTEURS CHIMIQUES :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption (fixation d'ions libres, d'atomes ou de molécules à la surface d'une substance, qui ne résulte que de causes physiques) ou chimisorption (la chimisorption consiste en la création d'une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif. La molécule chimisorbée devient alors plus réactive et peut alors subir la transformation chimique) d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes. [6]

Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de un oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O⁻ (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

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

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

E- LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES :

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

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction) [7], par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes:

(i) *couche conductrice :*

(ii) *couche barrière de protection chimique :*

(iii) couche antireflet

III. LES METHODES DE DEPOT

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées au laboratoire pour une fabrication à petite échelle, alors que les méthodes chimiques sont utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Nous donnons le principe des techniques utilisées actuellement dans le domaine, à savoir, sol-gel, oxydation thermique, pyrolyse par spray, pulvérisation réactive, ainsi que les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ou C.V.D (Chemical Vapor Deposition), le dépôt assisté plasma, P.E.C.V.D. (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et l'épitaxie par jets moléculaires.

A- SOL-GEL

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple SnCl₄ en solution dans l'eau ou l'éthanol)[8] puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation de l'étain.

L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue. L'intérêt d'une telle technique est le contrôle très précis de l'épaisseur du dépôt.

B- L'OXYDATION THERMIQUE :

Nous parlerons ici plus précisément de la technique dite RGTO (Rheotaxial Growth Thermal oxidation) [9]. Cette technique est constituée de deux étapes :

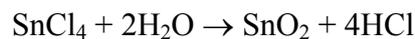
(i) dans un premier temps, un film mince (200 nm) d'étain métallique est déposé par évaporation thermique sur une surface plane maintenue à haute température (supérieure à 300°C) à un vide poussé (10^{-5} torr) à une vitesse comprise entre 1 et 7 nm.s⁻¹ [10].

(ii) Ensuite, le film métallique est lentement oxydé par un cycle de recuit à des températures de l'ordre de 500°C assurant ainsi une totale transformation de l'étain métallique en SnO₂ [11].

Les deux paramètres clés dans cette technique sont le temps et la température de l'oxydation. En effet, les travaux de Dieguez [12] ont montré qu'un temps minimal d'oxydation doit être respecté afin de permettre la conversion totale de l'étain métallique en SnO₂ : environ 10 heures pour des températures de l'ordre de 500 à 600 °C

C- LA PYROLYSE PAR SPRAY

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé [13], le tout sous une atmosphère contrôlée. Pour la fabrication de films d'oxyde d'étain, une solution aqueuse de chlorure d'étain est pulvérisée sur un substrat. La réaction est la suivante :



L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...). Toutefois la teneur en chlore résiduel n'est pas étrangère à l'évolution des propriétés du film.

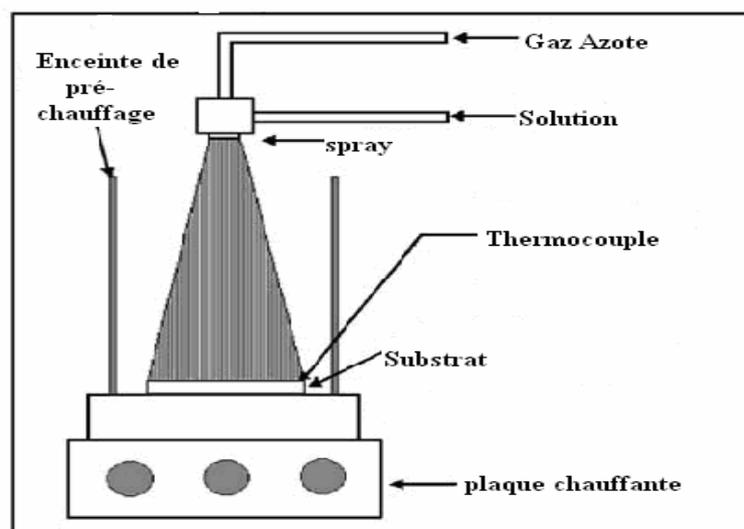


Figure 2 : Dispositif expérimental pour le dépôt Par la technique Spray.

D- LA PULVERISATION REACTIVE :

Une cathode d'étain est traversée par un courant dans une atmosphère argon oxygène. Le courant provoque une pulvérisation de l'étain qui réagit avec l'oxygène présent dans l'atmosphère. Les films d'oxyde d'étain se déposent au niveau de l'anode tournante afin d'améliorer l'homogénéité des films. Un dispositif de refroidissement peut être ajouté pour mieux contrôler la température. Cette opération se fait sous vide pour faciliter la pulvérisation de l'étain. La nature des dépôts peut être contrôlée par la pression, la nature de la cible, des gaz de pulvérisation, la nature du substrat, la température... .

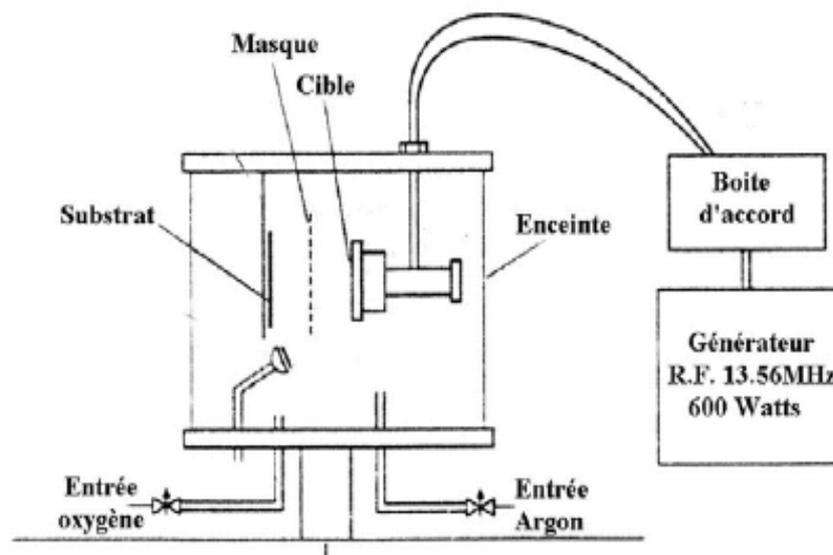


Figure 3 : Schéma d'une installation de pulvérisation

D'autres procédés dérivent de la pulvérisation. On peut ainsi trouver le dépôt assisté par ions réactifs (RIAD : Reactive Ion Assisted Deposition) [14]. Cette technique consiste à coupler au canon de pulvérisation un canon d'ions oxygène (dont le flux est régulé en jouant sur la tension d'accélération).

L'autre technique dérivée est la pulvérisation magnétron qui consiste à coupler à l'électrode de pulvérisation un champ magnétique (perpendiculaire au champ électrique) permettant d'avoir une densité électronique importante et de faciliter la pulvérisation en travaillant à des pressions plus faibles (1.10^{-3} Torr au lieu de 2.10^{-3} Torr) [15].

E- *LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD – CHEMICAL VAPOR DEPOSITION).*

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques [16,17]. Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif des chlorures stanniques (SnCl₄ ou SnCl₂) dans le réacteur CVD. Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

Un exemple de réaction pouvant se produire entre l'oxygène et les réactifs cités précédemment sont présentés ci-dessous.



L'utilisation d'une telle technique avec des composés chlorés peut engendrer un dopage non-intentionnel par le chlore lors de la croissance du film. Le chlore agit comme un donneur d'électrons et peut donc modifier fortement les propriétés électriques des films. De plus, pour ce type de précurseur, il est nécessaire de travailler à haute température (500°C), ce qui peut conduire à une altération du substrat et exclure son utilisation sur des substrats thermiquement sensibles comme les polymères.

F- *LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE ASSISTE PAR PLASMA (PACVD)*

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt d'une couche d'oxyde d'étain sur un substrat découle de la formation d'espèces réactives. En CVD, la création de ces espèces se fait par la décomposition thermique des composés. Dans le cas du dépôt en phase gazeuse assisté par plasma, c'est le plasma qui va provoquer la décomposition des précurseurs. Le grand nombre d'espèces réactives créées va permettre tout un ensemble de réactions de recombinaison conduisant à la formation d'un film.

Le dépôt de couches d'oxydes métalliques par LECVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition) peut être rattaché à la technique plasma. En effet, la production des espèces réactives se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser.

IV. ROLE DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES DE L'OXYDE D'ETAIN

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage.

Le dopage non-intentionnel est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures (cas d'un procédé CVD par exemple). Il s'agira typiquement dans ce cas d'ions Li⁺ ou Na⁺ qui du fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice.

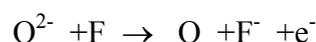
Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) ou par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple).

Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :

(i) Substitution de l'étain :



(ii) substitution de l'oxygène :



Dans les deux cas, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges.

1. LES PROCÉDES DE DOPAGE

Dans le cas du dopage intentionnel, l'introduction des éléments dopants peut se faire selon plusieurs procédés.

a) LE DOPAGE PAR VOIE DIRECTE.

Cette méthode est généralement la plus utilisée. Elle consiste à mettre en présence deux précurseurs contenant respectivement l'étain et l'élément dopant. En effet, dans tous les procédés de synthèse de couches d'oxyde d'étain faisant appel à différentes solutions (sol gel, pyrolyse par spray...), on peut utiliser deux solutions telles que le tétrachlorure d'étain (SnCl₄) et HF ou NH₄F [18], [19], ou (Sb (OC₂H₅)₃) [4] ou SbCl₃ [17].

b) AUTRES VOIES DE DOPAGE

Dans ce cas, le dopage de la couche se fera après le dépôt de l'oxyde. Certains procédés effectuent des dépôts de monocouche de l'élément dopant en surface du SnO₂ par pulvérisation par exemple et l'échantillon est ensuite soumis à un recuit pour favoriser la diffusion de l'élément dopant dans le matériau [20] .

Une autre voie utilisée par [21] consiste à effectuer des immersions dans des solutions aqueuses telles que des sels de l'élément désiré, suivies par une étape de séchage ou de recuit afin de faire migrer les espèces au sein de la matrice. Ce procédé utilisant des solutions très peu concentrées en élément dopant (argent, ruthénium ou palladium) permet la création de couches d'oxyde d'étain dont la teneur en dopant est de 0.2 à 0.5 % (pourcentage massique de métal).

V. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Dans la pratique, l'oxyde d'étain a été largement utilisé sous forme de films minces déposés sur plusieurs types de substrat. L'étude et l'optimisation de leurs propriétés structurales, électriques et optiques ont été l'objet de recherches intensives et ont donné naissance au développement de plusieurs techniques de déposition :

- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- la technique spray
- la technique sputtering
- l'évaporation sous vide

Les films d'oxyde d'étain s'obtiennent généralement à partir de l'étain (Sn) ou de l'oxyde d'étain en poudre, ou bien à partir des chlorures d'étain (SnCl₂ ; SnCl₂.2H₂O ; SnCl₄.5H₂O) en cristaux ou en solutions. Le dépôt se fait dans un milieu inerte ou en présence de l'oxygène, à des températures allant de l'ambiante à 600°C.

Les deux premiers procédés de préparation des films (CVD, Spray) sont largement utilisés dans notre laboratoire [16, 17, 22, 23, 24]. Parmi ces techniques, nous avons choisi la CVD pour déposer les films étudiés dans le présent travail : la technique CVD offre l'avantage d'obtention des dépôts homogènes en épaisseur.

Le dispositif expérimental utilisé (figure (4)) est très simple. Il est constitué essentiellement d'un tube de pyrex de longueur de 600 mm et d'un diamètre intérieur de 25 mm. L'une des extrémités a un diamètre plus petit servant à introduire les réactifs, sous forme de vapeur. Le tube est placé dans un four cylindrique à température régulée. Une fiole, contenant du dichlorure d'étain dihydraté SnCl₂.2H₂O (de pureté 98%), est mise sur une plaque chauffante et portée à plus de 250°C (température de fusion du SnCl₂.2H₂O). Un flux de gaz O₂ arrive dans la fiole et porte la vapeur produite à l'intérieure du tube.

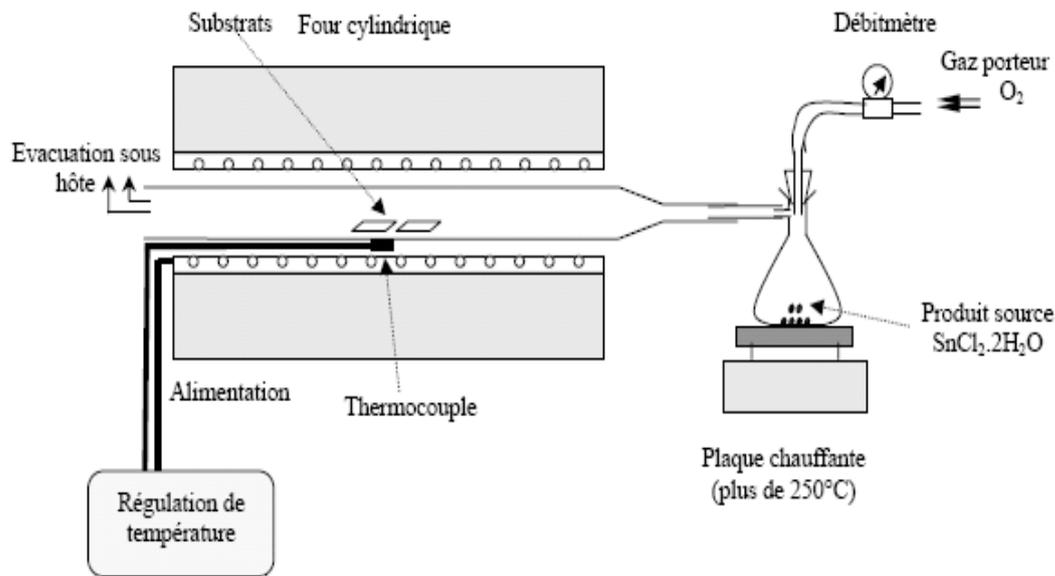


Figure 4 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD

Des précautions particulières ont été prises pour la préparation de la surface des substrats. Les lames de verre sont lavées à l'eau savonneuse, puis rincées à l'eau distillée et enfin séchées à l'aide d'une centrifugeuse. Les substrats sont mis au milieu du four où la température est contrôlée par un régulateur de température.

Dans le but d'étudier l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés des films, nous avons fait varier la température de dépôt entre 400 et 500°C, le flux de gaz porteur O₂ de 1 à 6 l/min et le temps de dépôt entre 4 et 10 minutes.

Chapitre 2

CARACTERISATION ET
DISCUSSION DES
RESULTATS
EXPERIMENTAUX

I. CARACTERISATION DES COUCHES

I. 1- DIFFRACTION DES RAYONS X

Le principe de la technique consiste à balayer un échantillon par un faisceau monochromatique de RX, et à mesurer l'intensité des rayons diffractés, par les plans réticulaires, pour différents angles de diffractions θ .

L'interaction des rayons X et de la matière cristallisée donne naissance à des rayons diffractés dont les directions et les intensités renseignent sur la structure du cristal diffractant plus précisément les angles de diffraction sont, pour une longueur d'onde donnée, fonction des dimensions et de la forme de la maille unité du cristal diffractant tandis que les intensités dépendent de son contenu, c'est à dire de la nature et de la disposition des atomes dans cette maille.

L'évaluation de la qualité structurale peut être effectuée par l'une des trois méthodes fondamentales suivantes :

- La méthode de LAUE.
- La méthode des Poudres.
- La méthode du Cristal Tournant.

Les ondes incidentes et réfléchies forment des interférences constructives dans le cas où la loi de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (II-1)$$

Où - λ = la longueur d'onde du faisceau incident.

- d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille des plans d'indices (hkl).

- θ = angle de diffraction.

- n = ordre de diffraction.

A partir des spectres de diffraction, et connaissant les angles θ , on peut déterminer les distances interréticulaires pour chaque plan de diffraction.

En outre, cette méthode est riche en informations, elle permet de déterminer la structure du matériau et de mesurer la taille moyenne des grains L. Cette dernière est déduite en utilisant la formule de Scherrer :

$$F = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{II-2})$$

- Où
- λ = longueur d'onde du rayonnement X utilisé.
 - Δ = largeur à mi-hauteur (FWHM).
 - θ = angle de diffraction.

Cette caractérisation a été réalisée au CDTA (centre de développement des techniques avancées), utilisant un diffractomètre de type "Bruker D8 Advance (θ , 2θ)" équipé d'un tube à RX à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_0 = 1.5406 \text{ \AA}$.

I.2- MESURES ELECTRIQUES

Les caractérisations électriques ont été faites essentiellement par des mesures de la résistance carrée, effectuées à l'UDTS.

La résistance carrée est concrètement la mesure de la résistance d'un carré du film de côté L (figure (5)). Elle est indépendante des dimensions du carré choisi et est donnée par :

$$R_{\square} = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{dL} = \frac{\rho}{d}$$

Où : ρ est la résistivité du matériau,

d est l'épaisseur des films.

Expérimentalement, il est nécessaire que les dimensions de ce carré soient faibles devant celles du film.

On peut alors, déterminer la résistivité du film, à partir de la mesure de la résistance carrée, par la relation :

$$\rho = R_{\square} d \dots\dots\dots(\text{II-3})$$

Dans la pratique, la résistance carrée est mesurée en appliquant quatre pointes, soit alignées soit en forme d'un carré, sur la surface du film. On fait passer ensuite un courant entre deux pointes et on collecte la différence de potentiel entre les deux autres. La

résistance carrée ainsi obtenue pour une configuration de pointes alignées, qui est celle de l'appareillage utilisé pour nos mesures, est donnée par :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{Ln2} \frac{V}{I} = 4..53 \frac{V}{I} .$$

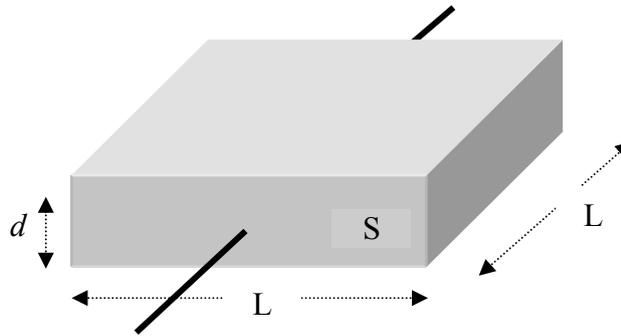


Figure 5 : Mesure de la résistance d'un carré du film.

I.3- MESURES DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION OPTIQUES

I.3-a) INDICE DE REFRACTION ET COEFFICIENT D'ABSORPTION:

L'analyse des spectres de transmission obtenus permet d'atteindre l'indice de réfraction des couches $n(\lambda)$, leur coefficient d'extinction $k(\lambda)$, leur coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et la largeur de leur bande interdite E_g .

Pour effectuer le calcul de ces paramètres optique, nous allons donné quelques rappels théoriques.

Les équations de Maxwell sont données par :

$$\nabla \wedge \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \qquad \nabla \wedge \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_{libre}$$

$$\nabla \bullet \vec{D} = 4\pi \rho_{libre} \qquad \nabla \bullet \vec{B} = 0$$

Dans le cas de propagation d'une onde dans un matériau homogène, isotrope et linéaire en terme de champ électrique lorsque : $\mu=1$ et $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ et $\vec{B} = \mu \vec{H}$, $\vec{J} = \sigma \vec{E}$:

On peut écrire :

$$\Delta \bar{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} - \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} = 0 \dots\dots\dots (II-4)$$

- Avec:
- σ : conductivité électrique.
 - μ_0 : perméabilité magnétique du vide.
 - ε : constante diélectrique relative.
 - ε_0 : constante diélectrique du vide.

La solution de l'équation (II-4) peut prendre la forme d'une onde plane monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)) \dots\dots\dots (II-5)$$

Où \vec{K} est le vecteur d'onde et \vec{r} le vecteur position. En reportant (II-5) dans (II-4) on obtient:

$$|\vec{K}| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}}$$

On peut définir la constante diélectrique complexe du matériau comme étant la quantité:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_1 - i \varepsilon_2$$

Par conséquent, l'indice de réfraction complexe du matériau peut se définir comme suit :

$$\eta = n - ik = \sqrt{\hat{\varepsilon}}$$

Ce qui donne:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned}$$

n et k étant respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

Le coefficient d'absorption (α), défini par le taux d'énergie dissipée par unité de longueur, est relié à k par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots (II-6)$$

I.3-b) REFLEXION ET TRANSMISSION OPTIQUES :

Considérons une couche mince homogène à faces parallèles, d'épaisseur (d) et d'indice de réfraction complexe $\eta = n_1 - ik_1$, déposée sur un substrat épais d'indice complexe $n_s - ik_s$ figure (6), **R** étant le coefficient de réflexion de la face supérieure de la couche et **T** le coefficient de transmission à travers le film et le substrat.

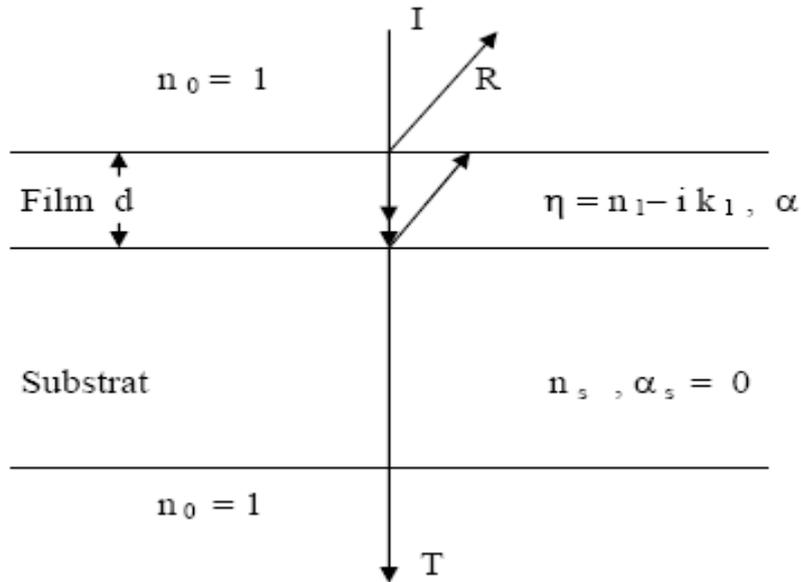


Figure 6: Schéma illustratif de la transmission et de la réflexion d'une couche mince homogène à faces parallèles.

Dans ce cas, les expressions de la transmission et de la réflexion optiques établies par [25] sont données par les relations :

$$R = \frac{(g_0^2 + h_0^2) \exp(\alpha d) + (g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + C \cos(2\delta) + D \sin(2\delta)} \dots\dots\dots (II-7)$$

$$T = \frac{n_s}{n_0} \times \frac{((1 + g_0)^2 + h_0^2)((1 + g_1)^2 + h_1^2)}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + C \cos(2\delta) + D \sin(2\delta)} \dots\dots\dots (II-8)$$

Avec:

$$g_0 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_1 = \frac{n_1^2 - n_s^2 + k_1^2 - k_s^2}{(n_1 + n_s)^2 (k_1 + k_s)^2}$$

$$h_0 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2(n_1k_s - n_s k_1)}{(n_1 + n_s)^2 (k_1 + k_s)^2}$$

$$A = 2(g_0g_1 + h_0h_1)$$

$$B = 2(g_0h_1 - g_1h_0)$$

$$C = 2(g_0g_1 - h_0h_1)$$

$$D = 2(g_0h_1 + g_1h_0)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda}$$

$$\delta = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda}$$

En incidence normale, ces expressions de \mathbf{R} et de \mathbf{T} sont des fonctions complexes de n et de k , ce qui nécessite des simplifications suivant que la couche mince est transparente ou absorbante selon les différentes zones en longueur d'onde des spectres optiques de \mathbf{R} et de \mathbf{T} .

I.3-c) COUCHE MINCE TRANSPARENTE (ZONE DE TRANSPARENCE) :

Dans cette zone, l'absorption est pratiquement négligeable ($\alpha \approx 0$, $k_l = 0$), le substrat étant transparent ($k_s = 0$), on a donc :

$$h_0 = h_1 = 0 \quad g_0 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad g_1 = \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s}$$

$$A = C = 2 \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right) \left(\frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s} \right)$$

$$B = D = 0$$

Les relations (II-7) et (II-8) se réduisent à :

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) - 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \dots\dots\dots (II-9)$$

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_s}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \dots\dots\dots (II-10)$$

On remarque dans ces expressions la présence du terme $\cos(2\delta)$, dû aux réflexions multiples au niveau des faces air / film, et film / substrat. Ce qui produit des interférences caractérisées par des minima de transmission auxquels correspondent des maxima de réflexion et vis versa ($\cos(2\delta) = \pm 1$). Ces considérations rendent les expressions de **R** et de **T** plus simples, et permettent facilement le calcul des caractéristiques optiques du film étudié. En plus, étant donné que l'indice de réfraction de nos couches est supérieur à celui du substrat n_s et de l'air n_0 ($n_0 < n_s < n_1$). Dans toute la zone de transparence, deux cas importants sont à distinguer :

- **$\cos(2\delta) = -1$** :

La réflexion est maximale et la transmission minimale; les relations (II-9) et (II-10) deviennent :

$$R_{\max} = \left(\frac{n_1^2 - n_0n_s}{n_1^2 + n_0n_s} \right)^2 \dots\dots\dots (II-11)$$

$$T_{\min} = \frac{4n_0 n_1^2 n_s}{(n_1^2 + n_0 n_s)^2} \dots\dots\dots (II-12)$$

On peut déduire $n_1(\lambda_{\max})$ à partir de (II-11):

$$n_1(\lambda_{\max}) = \sqrt{n_0 n_s \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}}} \dots\dots\dots (II-13)$$

Ayant $n_1(\lambda_{\max})$ à ces extremums, la valeur de l'épaisseur d de la couche peut être calculée. En effet pour deux maxima de réflexion successifs on aura :

$$2\delta = (2p+1)\pi \Rightarrow \begin{cases} \frac{4\pi n_1(\lambda_{\max}^p) d}{\lambda_{\max}^p} = (2p+1)\pi \\ \frac{4\pi n_1(\lambda_{\max}^{p+1}) d}{\lambda_{\max}^{p+1}} = (2(p+1)+1)\pi \end{cases}$$

Ce qui donne :

$$d = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{\max}^p \lambda_{\max}^{p+1}}{\lambda_{\max}^p n_1(\lambda_{\max}^{p+1}) - \lambda_{\max}^{p+1} n_1(\lambda_{\max}^p)} \dots\dots\dots (II-14)$$

- **cos(2δ) = +1** :

La réflexion est minimale et la transmission maximale; les relations (II-9),(II-10) deviennent :

$$R_{\min} = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2 \dots\dots\dots (II-15)$$

$$T_{\max} = \frac{4n_s n_0}{(n_s + n_0)^2} \dots\dots\dots (II-16)$$

D'où :

$$n_1 = n_0 \frac{1 + \sqrt{R_{\min}}}{1 - \sqrt{R_{\min}}} \dots\dots\dots (II-17)$$

Les différentes relations (II-15 - II-17) permettent d'atteindre les constantes optiques dans la région de transparence (visible et proche infra-rouge).

I.3-d) COUCHE MINCE ABSORBANTE

A) ZONE DE MOYENNE ABSORPTION

Dans cette zone, l'absorption est non nulle ($\alpha \neq 0$), la transmission est relativement élevée, et la réflexion est faible.

Le calcul des paramètres optiques $n_I(\lambda)$ et $k_I(\lambda)$ se fait à l'aide des relations (II-7) et (II-8) avec les approximations : $k_I \ll n_I$ et $k_I \ll 1$

B) ZONE DE FORTE ABSORPTION :

Dans cette région, l'effet des interférences est ignoré et la transmission s'atténue brusquement. Les photons absorbés induisent des transitions électroniques entre les états énergétiques de la bande de valence et celle de conduction. Ce type d'absorption n'est possible que lorsque l'énergie des photons de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_g (gap optique) du semi-conducteur. Cette intervalle ($\lambda < \lambda_g$) est appelé front d'absorption moyen, ou seuil d'absorption fondamentale, au delà du quel l'absorption devient pratiquement nulle. C'est la zone d'absorption intrinsèque ou fondamentale.

Les expressions de transmission et de réflexion optiques sont encore plus simples, du fait qu'on peut négliger dans les expressions (II-7) et (II-8) les termes en cosinus et en sinus devant le facteur dominant $\exp(\alpha d)$, à cause de la disparition des oscillations interférentielles.

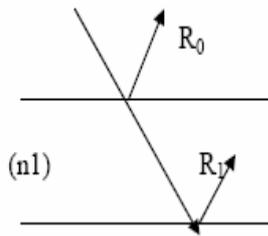
Dans ce cas, ces relations deviennent :

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \dots\dots\dots (II-18)$$

$$T = \frac{16n_0 n_s (n_1^2 + k_1^2) \exp(-\alpha d)}{\left[(n_0 + n_1)^2 + k_1^2 \right] \left[(n_1 + n_s)^2 + (k_1 + k_s)^2 \right]} \dots\dots\dots (II-19)$$

Sachant que la transmission est donnée par :

$$T = (1 - R_0^2)(1 - R_1^2) \exp(-\alpha d)$$



Avec : R_0 le premier rayon réfléchi air / film.

R_1 le deuxième rayon réfléchi film / substrat.

La relation (II-16) se simplifie encore et devient :

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (II-20)$$

Par conséquent, en utilisant la relation (II-6), on peut déduire le coefficient d'extinction comme suit :

$$k_1 = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2}{T} \right) \dots\dots\dots (II-21)$$

La relation (II-18) peut être réécrite sous la forme :

$$1 - R = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \dots\dots\dots (II-22)$$

On en déduit:

$$n_1 = \frac{n_0 + \sqrt{n_0^2 - \left(\frac{1 - R}{1 + R} \right)^2 (n_0^2 + k_1^2)}}{\frac{1 - R}{1 + R}} \dots\dots\dots (II-23)$$

Ces deux dernières relations permettent la détermination des couples (n_1, k_1) correspondant à la région de forte absorption jusqu'au front d'absorption moyen.

I.3-e) L'ENERGIE DE GAP DU SEMI-CONDUCTEUR :

Le coefficient d'absorption est proportionnel à la différence $(h\nu - E_g)$ élevée à une puissance r [26]:

$$\alpha = A.(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots(\text{II-24})$$

$r=1/2$ pour les transitions électroniques directes permises

$r=2$ pour les transitions électroniques indirectes permises

$r=3/2$ pour les transitions électroniques directes interdites

$r=3$ pour les transitions électroniques indirectes interdites

En traçant les courbes $\alpha_{h\nu}^2$ et $\alpha_{h\nu}^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1) ANALYSE EDS (ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER) OU EDAX

En EDS, les rayons X émis par l'échantillon suite aux excitations des atomes par le faisceau d'électrons sont mesurés. Après qu'un atome de l'échantillon ait été ionisé par le faisceau incident, l'atome retourne dans son état fondamental en émettant un rayonnement X. Les énergies des rayons X étant caractéristiques de l'atome émetteur, il est alors possible d'identifier les espèces atomiques présentes dans l'échantillon et de mesurer les rapports atomiques.

L'analyse par EDS (figure (7)) a révélé la présence du chlore dans les films déposés sur du verre pyrex. Ce qui constitue une contamination ou un dopage incontrôlable des films

par cet halogène. Cette contamination a été rapportée par d'autres auteurs [16] utilisant des précurseurs chlorures. Ces auteurs rapportent que la quantité du chlore retenue par les films est d'autant plus grande que la température du substrat est plus faible et que ce dopage est plus efficace aux hautes températures. Ceci peut être expliqué par le fait que le chlore est retenu dans le film par les ions du sodium présents dans le verre et détecté par l'EDS. Ces ions peuvent diffuser dans le film et former avec le chlore des liaisons de type ionique NaCl.

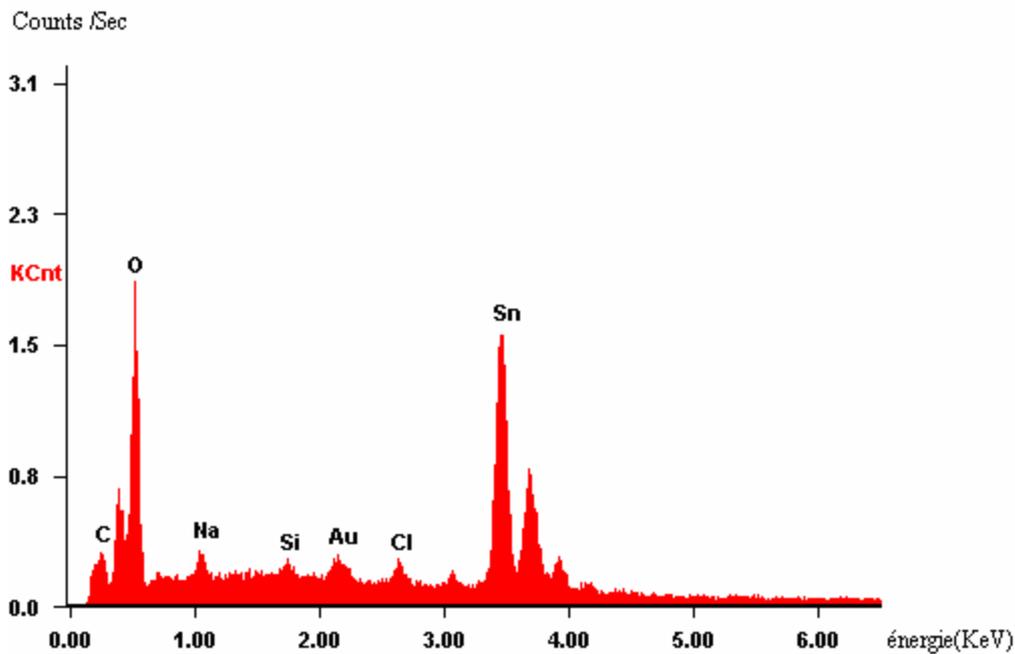


Figure 7 : Analyse par EDAX d'un film de SnO₂ déposé sur du verre.

Dans ce qui suit, nous étudions les propriétés structurales, électriques et optiques des films obtenus.

II.2) INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR :

A- L'ÉPAISSEUR DES FILMS

En raison de la bonne transparence de nos couches de SnO₂, pour la détermination de leur épaisseur nous avons utilisé la méthode interférométrique en lumière blanche. Elle consiste à étudier les oscillations du spectre de transmission ou de réflexion, en utilisant la relation (II-14)

Les variations de l'épaisseur d avec la température du substrat (T_s), sont représentées sur la figure (8)

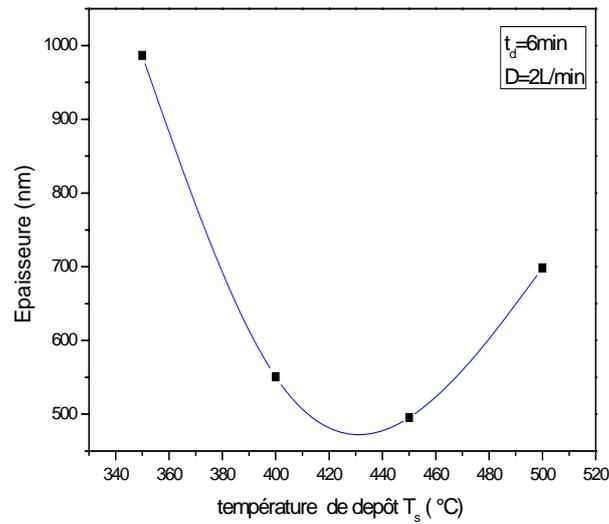


Figure 8 : Variation de l'épaisseur des films en fonction de la température du substrat.

L'épaisseur des films diminue d'abord, avec la température de dépôt, puis augmente après passage par un minimum à 430 °C. La diminution de l'épaisseur de film peut être attribuée à une diminution de la quantité de la matière déposée, résultat contraire à celui trouvé par Bouras [16] dans un travail précédent.

La variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt, entre 4 et 10 minutes figure (9), présente une évolution linéaire. Nous constatons que le taux de croissance moyen des films est autour de 100 nm/min. Cette même évolution a été trouvée par Bouras et Hamadache [22,16]

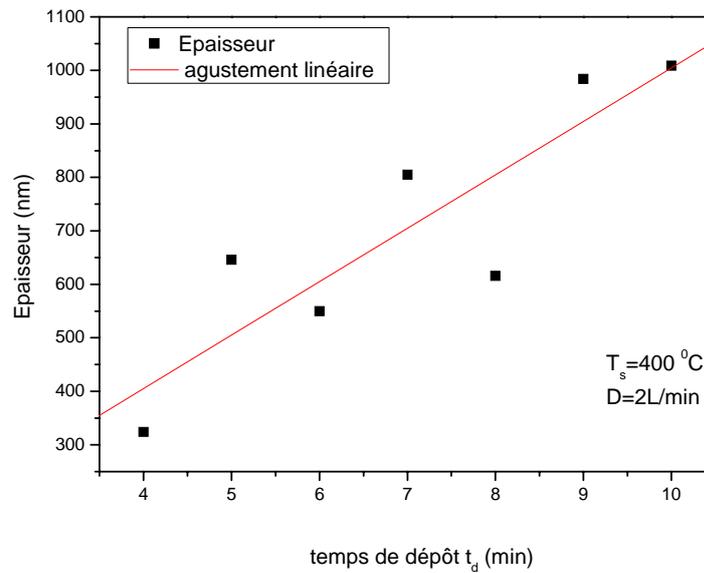


Figure 9 : Variation de l'épaisseur des films en fonction de temps de dépôt.

La variation de l'épaisseur des films en fonction du flux de gaz figure (10) présente une augmentation pour atteindre un maximum à 2.5 l/min. L'épaisseur diminue rapidement pour des débits plus grands.

L'augmentation lente du taux de croissance des films aux faibles débits est probablement due à l'insuffisance de l'apport de matière à la zone de réaction. Aux hauts débits de gaz porteur, l'évacuation rapide des réactifs de la chambre de réaction peut être à l'origine de la diminution observée de la vitesse de croissance des films et leur l'épaisseur. Ces résultats ont été trouvés par Bouras [16].

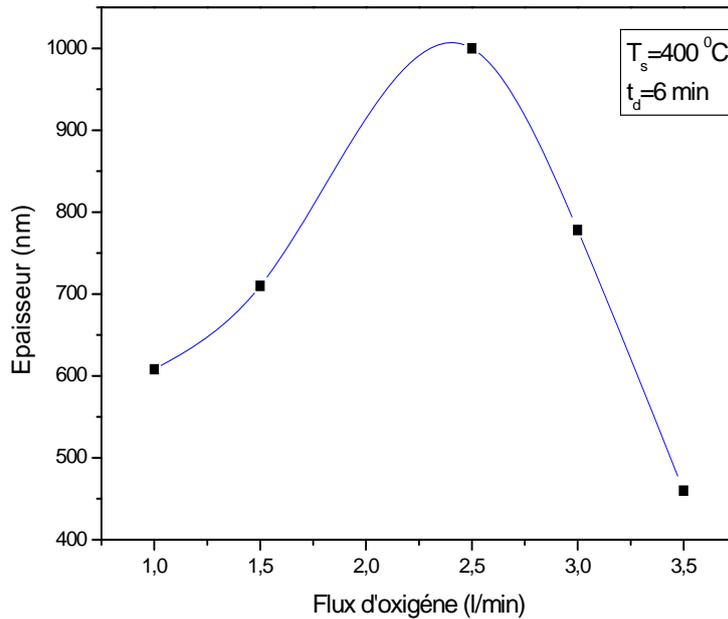


Figure 10 : Variation de l'épaisseur des films en fonction du flux de gaz.

B- LA STRUCTURE CRISTALLINE

B-1) Diffractogrammes de rayons X :

Cette étude a été faite essentiellement par la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres obtenus de nos films déposés sous différentes conditions ont révélé la nature polycristalline de ces derniers.

La comparaison des pics de diffraction avec les fiches (ASTM) de référence, montre que les films obtenus sont du dioxyde d'étain (SnO_2) cristallisant dans la structure tétragonale rutile.

Pour étudier l'influence des conditions de dépôt sur la structure, nous avons relevé les spectres pour des films déposés à des températures de substrat allant de 400 à 500°C et, ce, pour un flux de gaz et temps de dépôt fixés, respectivement, de 1 à 4 l/min et de 4 à 10 minutes.

Les diffractogrammes obtenus pour ces échantillons sont représentés sur les figures (12). L'observation des spectres de DRX montrent que les films élaborés à 400°C ont une

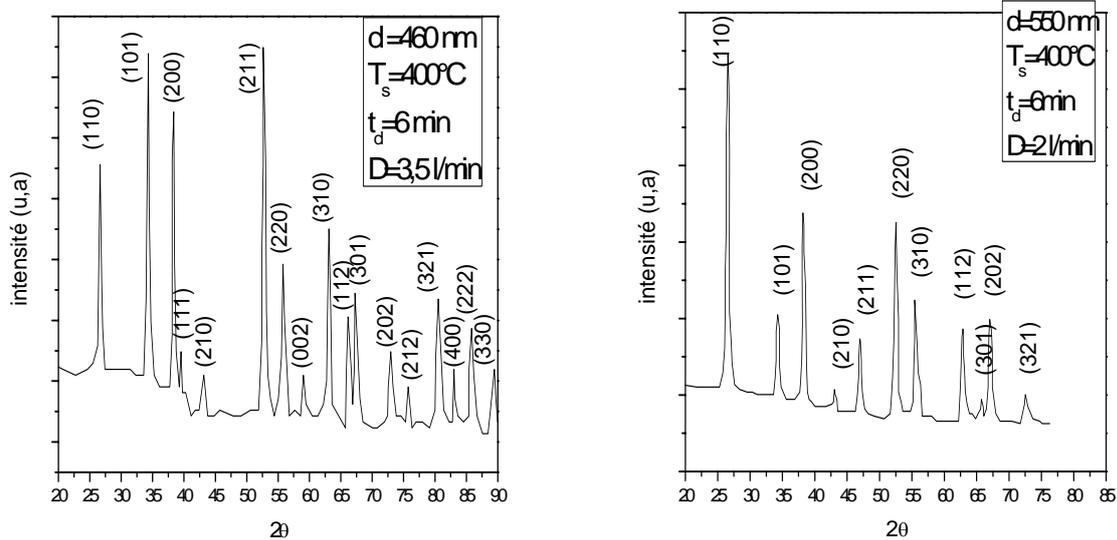
direction préférentielle suivant le pic (110). Lorsque la température du substrat T_s augmente, ce dernier pic perd de son intensité au profit de ceux (101), (211) et (200) et la direction préférentielle devient (211) à $T_s=450^\circ\text{C}$ et 500°C .

Les épaisseurs des films affectent beaucoup les intensités des orientations préférentielles (figure (11)).

On relève aussi l'apparition de pic (002) aux hautes températures de substrat (figure (12)).

En utilisant le même précurseur que nous, Rajarm et al [27] ont relevé les directions (200) et (211) comme préférentielles pour les films de SnO_2 déposés par CVD à des températures de substrat de 400 et 450°C , respectivement. Ces chercheurs ont obtenu des films amorphes à $T_s=300^\circ\text{C}$ et ceux élaborés à 400°C présentent une meilleure cristallisation.

Certains de nos diffractogrammes révèlent la présence d'un pic inconnu à $2\theta \approx 31.68^\circ$. On a pu identifier ce dernier à celui (021) du Sn_3O_4 . Ce même pic a été détecté par Bouras [16]. Ceci prouve l'existence de la phase Sn_3O_4 dans nos échantillons.



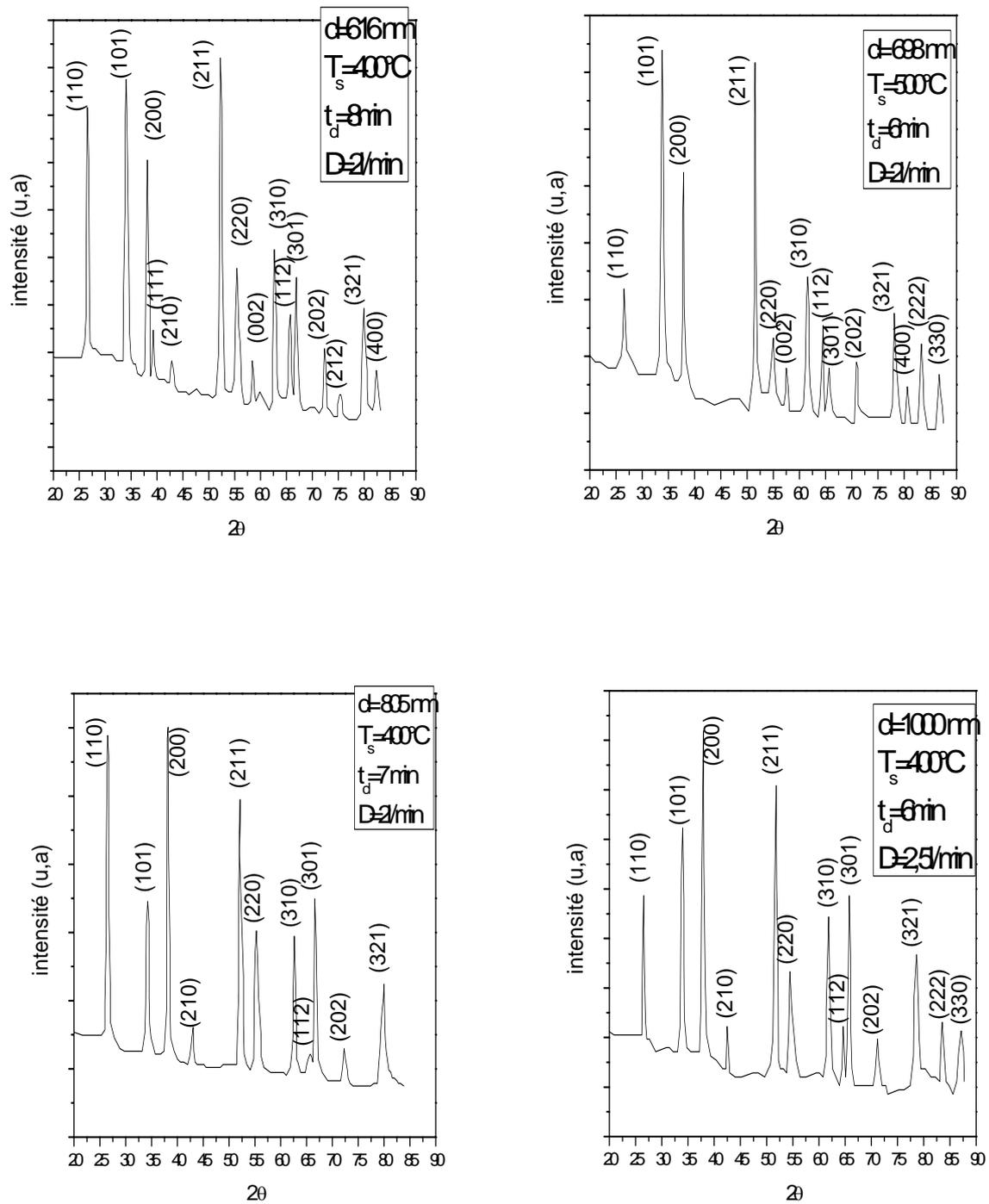


Figure 11 : Spectres de diffraction-X des films de SnO₂ déposés sur du verre par la technique CVD en fonction de différentes épaisseurs

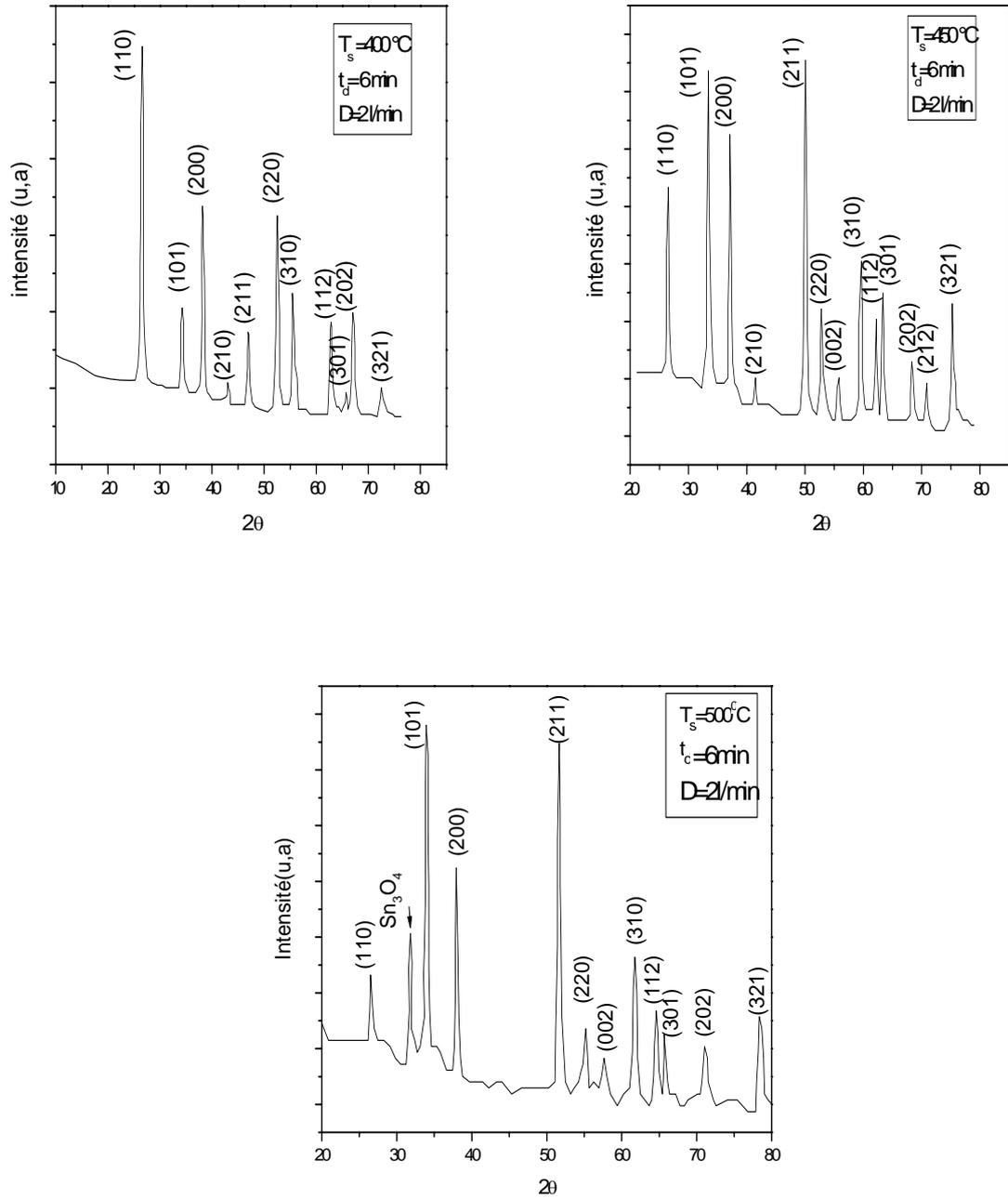


Figure 12 : Spectres de diffraction-X des films de SnO₂ déposés sur du verre par la technique CVD en fonction de différentes températures de substrat

B-2) Détermination des paramètres de maille :

La distance interréticulaire d'un plan est lié aux paramètres de maille, à travers ses indices de MILLER (hkl), pour une structure tétragonale est donnée par :

$$d_{hkl}^2 = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1} \dots\dots\dots(\text{II-25})$$

Connaissant les distances interréticulaires des plans, cette relation nous permet de remonter aux paramètres *a* et *c* ainsi pour nous films, on a pu obtenir, à partir des pics les plus intenses, les paramètres de maille suivants :

Sur le tableau (I) sont reportées les différentes valeurs des paramètres de maille de SnO₂ en fonction de conditions de dépôt..

$$a=4.741\pm 0.004 \text{ \AA} \text{ et } c=3.184\pm 0.005 \text{ \AA} \text{ et } u=0.306$$

Où $u = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right]$ est le paramètre lié à la structure tétragonale, donnant la position de

l'oxygène par rapport à l'étain dans la maille.

Conditions de dépôts		a=b (Å)	c (Å)	c/a	u (Å)	V (Å ³)
400(°C) 2(l/min)	4(min)	4,734	3,183	0,672	0,306	71,333
	5(min)	4,744	3,173	0,668	0,305	71,410
	6(min)	4,737	3,188	0,673	0,306	71,536
	7(min)	4,746	3,19	0,672	0,306	71,853
	8(min)	4,74	3,187	0,672	0,306	71,604
	9(min)	4,742	3,187	0,672	0,306	71,664
	10(min)	4,747	3,178	0,669	0,306	71,613
2(l/min) 4(min)	450(°C)	4,738	3,184	0,672	0,306	71,476
	500(°C)	4,732	3,191	0,674	0,306	71,452
400(°C) 4(min)	1(l/min)	4,739	3,182	0,671	0,306	71,461
	1.5 (l/min)	4,742	3,187	0,672	0,306	71,664
	2.5 (l/min)	4,745	3,182	0,670	0,306	71,642
	3(l/min)	4,743	3,192	0,672	0,306	71,807
	3.5 (l/min)	4,743	3,19	0,672	0,306	71,762
	4(l/min)	4,746	3,177	0,669	0,306	71,560

Tableau I : Paramètres de la maille rutile du SnO₂ suivant différentes conditions de dépôt

On remarque que les valeurs de a , b et c sont dispersées sur une petite gamme et que, malgré ces changements, on observe que le paramètre u ne varie pas avec les conditions de dépôt. Utilisant la relation de Scherrer (II-2), on peut calculer la taille moyenne des grains en ne tenant compte que des pics les plus intenses.

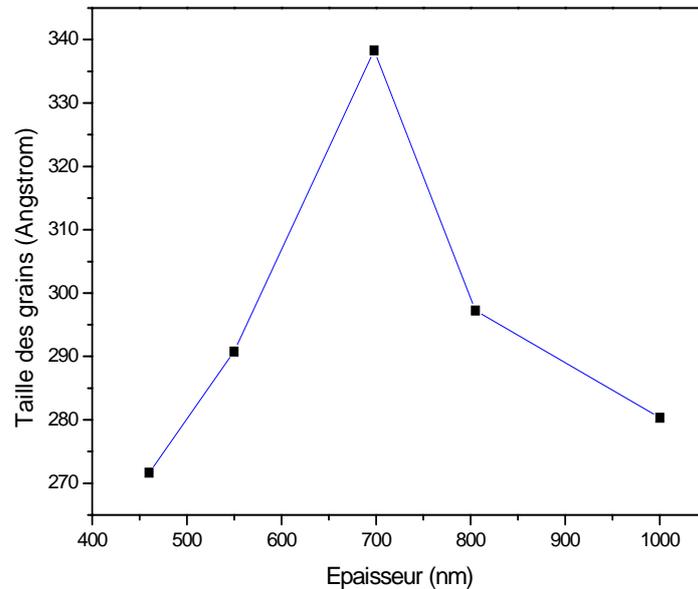


Figure 13 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction des épaisseurs des films

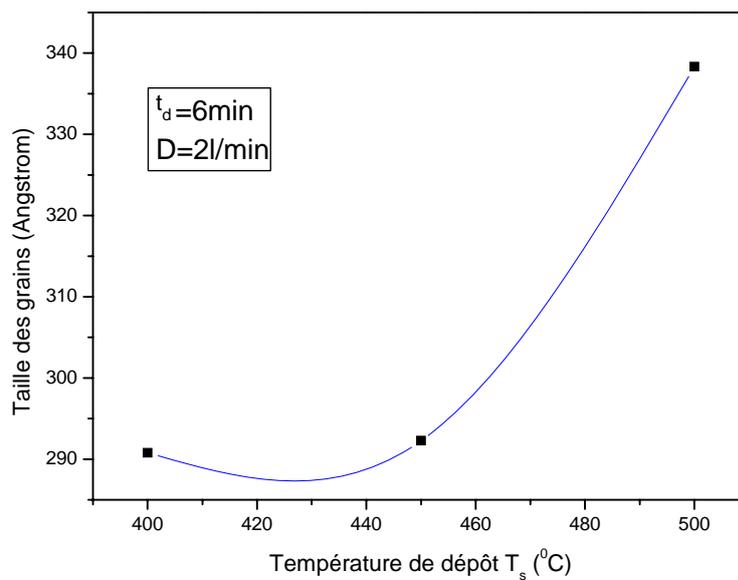


Figure 14 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la température de substrat.

On observe que la taille de grain (figure (14)) augmente avec l'augmentation de la température de substrat. Celle-ci peut causer la diminution de la densité des centres de nucléation ce qui produit comme conséquence de larges grains d'après *J. Joseph et al* [28].

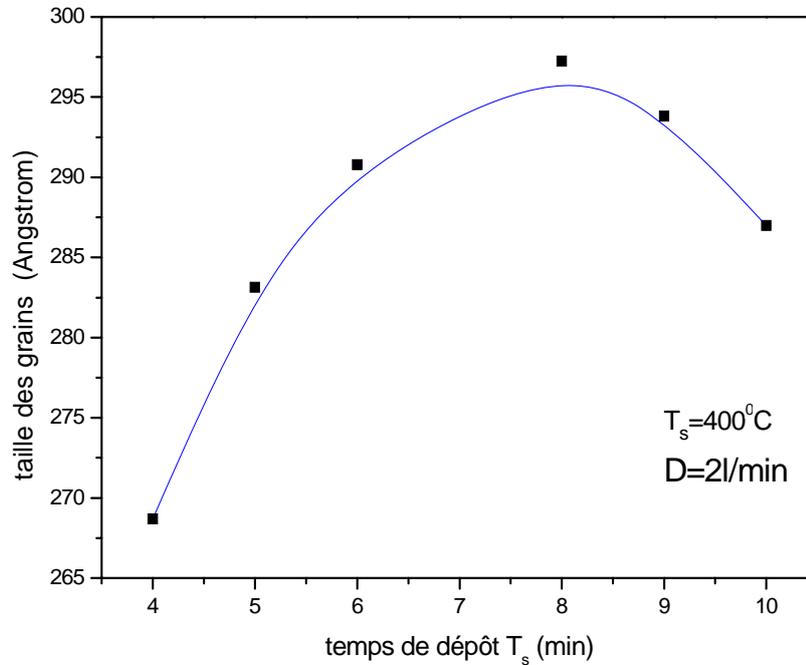


Figure 15 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de temps de dépôt.

C-LA RESISTIVITE

La figure (16) traduit l'évolution de la résistivité électrique des films avec leur épaisseur. Elle montre que ρ décroît, pour les faibles valeurs de d , présente un minimum, pour une épaisseur située à environ 700 \AA , pour accuser ensuite une croissance très importante cette même allure a été trouvée par F. Hamadache [22].

On peut attribuer la diminution de la résistivité à l'augmentation de la taille des grains observée sur la figure (13) et son augmentation à la diminution de la taille des grains (le phénomène est réversible) car la dimension de la taille des grains engendre la création des joints des grains qui va ralentir la circulation des électrons.

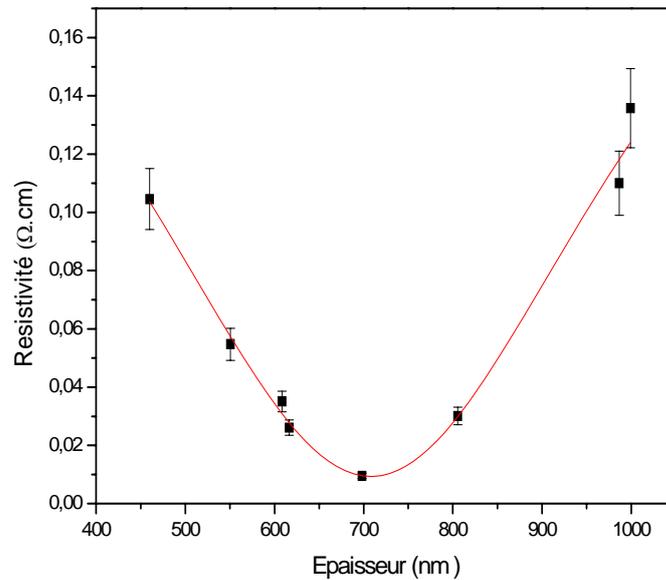


Figure 16 : Influence de l'épaisseur sur la résistivité électrique des films de SnO₂

Sur la figure (17), il apparaît que la résistivité ρ diminue considérablement de 10^{-1} à 10^{-2} $\Omega.cm$ lorsque la température du substrat passe de 350 °C à 500°C. La diminution de la résistivité avec la température peut être attribuée à la croissance de la taille de grain [28]. Ceci montre que les films déposés aux températures élevées présentent de meilleures propriétés électriques.

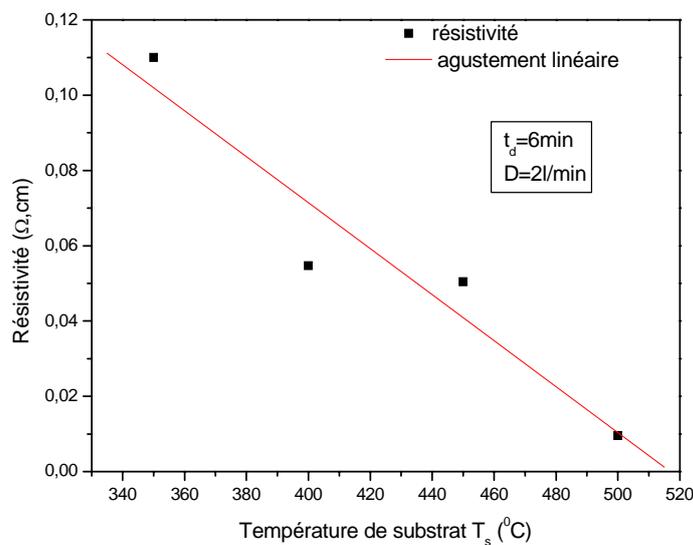


Figure 17 : Influence de la température du substrat sur la résistivité électrique des films de SnO₂

D-PROPRIETES OPTIQUES

L'analyse des spectres de transmission obtenus permet d'atteindre l'indice de réfraction des couches $n(\lambda)$, leur coefficient d'extinction $k(\lambda)$, leur coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et la largeur de leur bande interdite E_g .

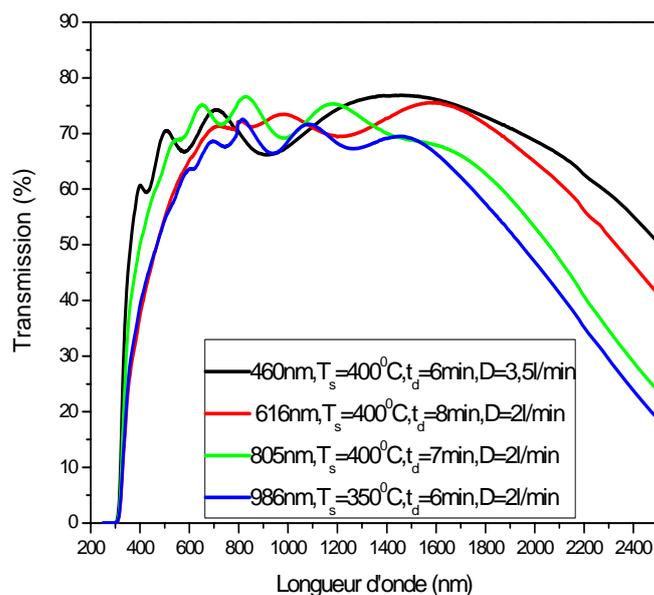


Figure 18 : Spectres de transmission pour différentes épaisseurs des films.

Nous représentons, sur la figure (18), les spectres de transmission pour différentes épaisseurs du film. Les spectres obtenus présentent des franges d'interférence, ce qui nous permet de supposer que nos films sont homogènes. Nous avons pu constater que le nombre des franges est intimement lié à l'épaisseur des films et que dans la zone proche infrarouge le taux de transmission diminué avec l'épaisseur.

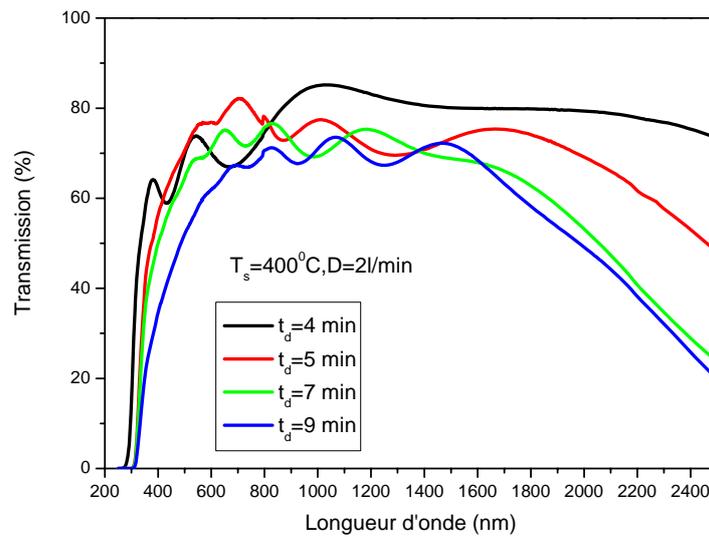


Figure 19 : Spectres de transmission pour différents temps de dépôt.

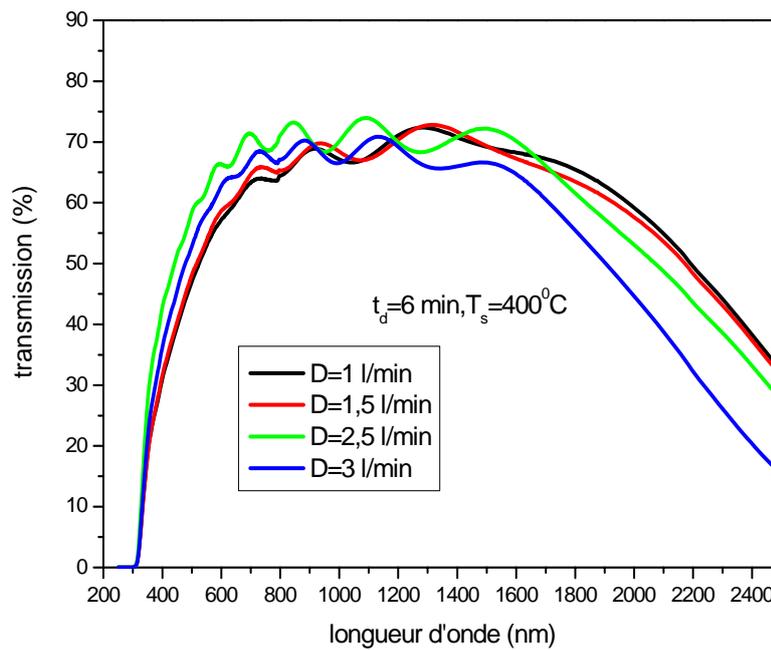


Figure 20 : Spectres de transmission pour différents flux de gaz.

Les spectres de transmission et réflexion des films SnO₂ déposés sur des substrats en verre (fig.19), nous permettent de déduire que quelque soit le temps de dépôt les films restent fortement transparent dans la gamme (0.4 - 1.4 µm).es.

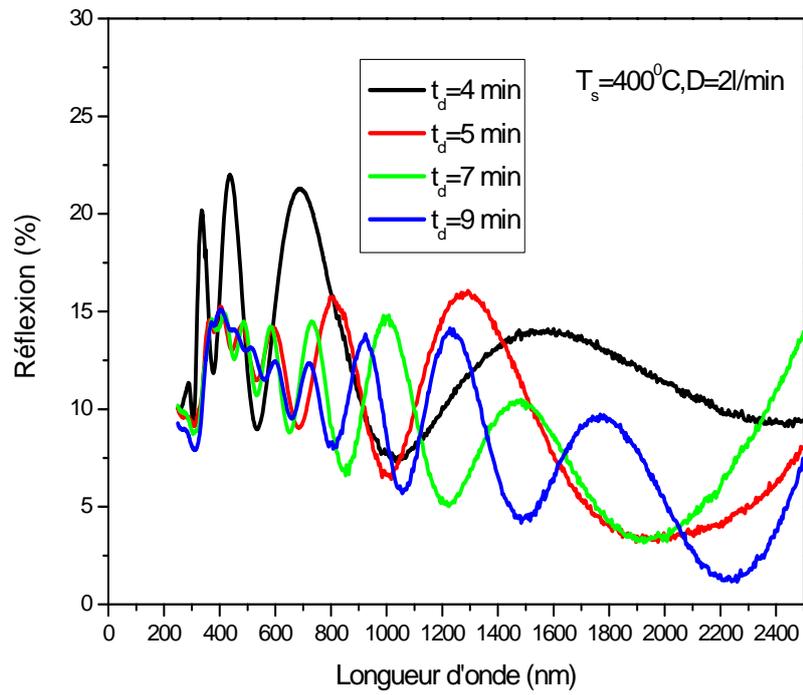


Figure 21 : Spectres de réflexion pour différents temps de dépôt.

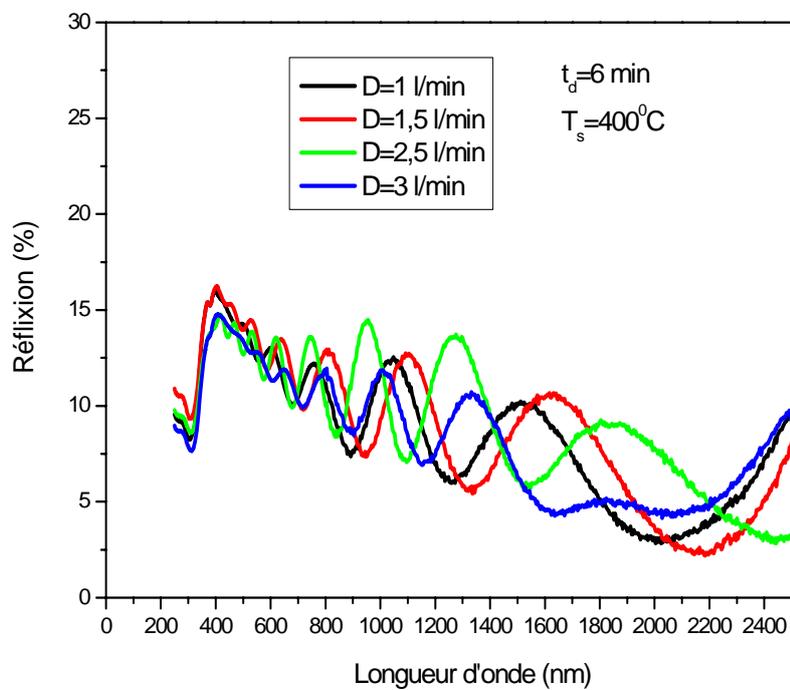


Figure 22 : Spectres de réflexion pour différents flux de gaz.

Les courbes de transmission sur la figures (18), nous permettent de conclure que ces films présentent pratiquement le même front d'absorption fondamentale dans l'UV et que les films les plus minces présentent de fortes transmissions, dans toute la gamme exploitée (0.3 - 2.5 μm).

Dans la zone de l'IR, la transmission de certains échantillons subit une chute considérable, notamment, pour les films les plus conducteurs. Ceci est dû, pour une grande part, à l'augmentation de l'absorption par les porteurs libres, qui a lieu dans cette zone.

En effet, ce phénomène est très lié à la conductivité des films à travers la concentration des porteurs N et leur mobilité μ .

L'absorption des porteurs libres et la réflexion du film, pour la longueur d'onde λ dans l'IR, sont données, respectivement, par *K. L. Chopra et al* [30]:

$$\alpha_{\text{porteurs-libres}} = \frac{\lambda^2 e^3 N d}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n m^{*2} \mu} \dots\dots\dots (II-26)$$

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c}{e} \cdot \frac{1}{N d \mu} \dots\dots\dots (II-27)$$

Où c, n et ϵ_0 et m^* sont, respectivement, la célérité de la lumière dans le vide, l'indice de réfraction et la permittivité du vide et la masse effective de l'électron, N étant la concentration des porteurs libres.

Des ces deux expressions (II-26) et (II-27), on peut déduire qu'une augmentation du produit Nd induit une augmentation des deux composantes α_{p-l} et R et par conséquent la diminution de la transmission. Une augmentation de la mobilité des porteurs μ augmente la réflexion R , mais elle diminue l'absorption α_{p-l} des porteurs libres, dans cette zone de l'infrarouge.

On représente sur les figures (23) et (24) les variations de l'indice de réfraction, calculé à partir des maxima du spectre de réfraction, en fonction, respectivement, de temps de dépôt et le flux de gaz (relations II-11 - II-13).

De ces courbes on peut déduire que l'indice de réfraction change peu avec la longueur d'onde, de 0.3 jusqu' à 1.2 μm

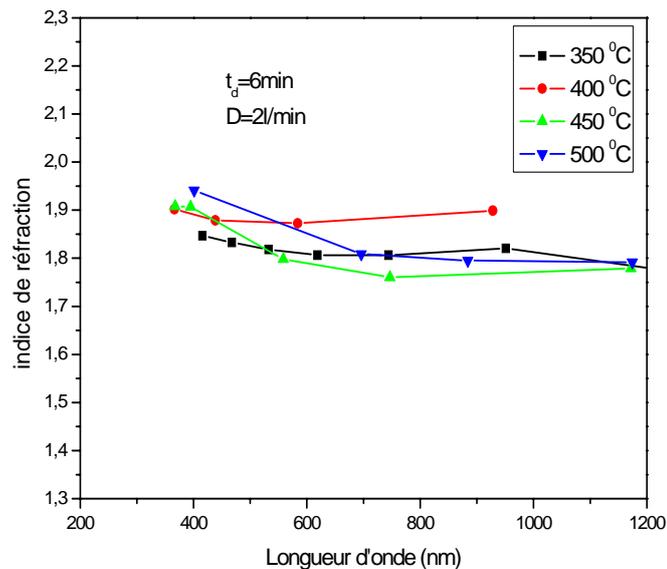


Figure 23 : Indice de réfraction des films de SnO₂ pour différentes températures de substrats.

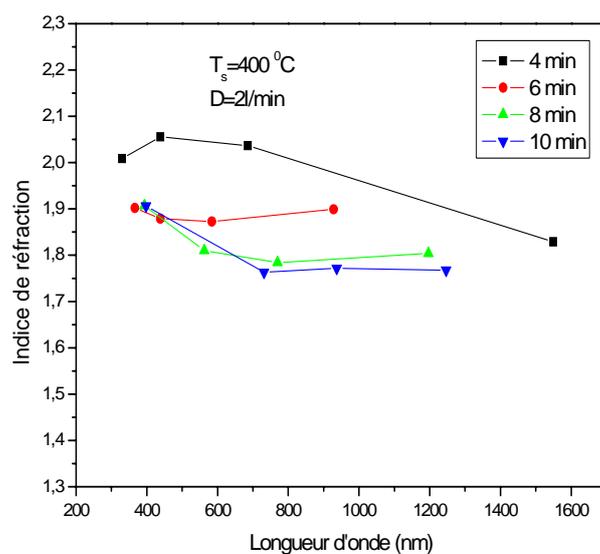


Figure 24 : Indice de réfraction des films de SnO₂ pour différents temps de dépôt.

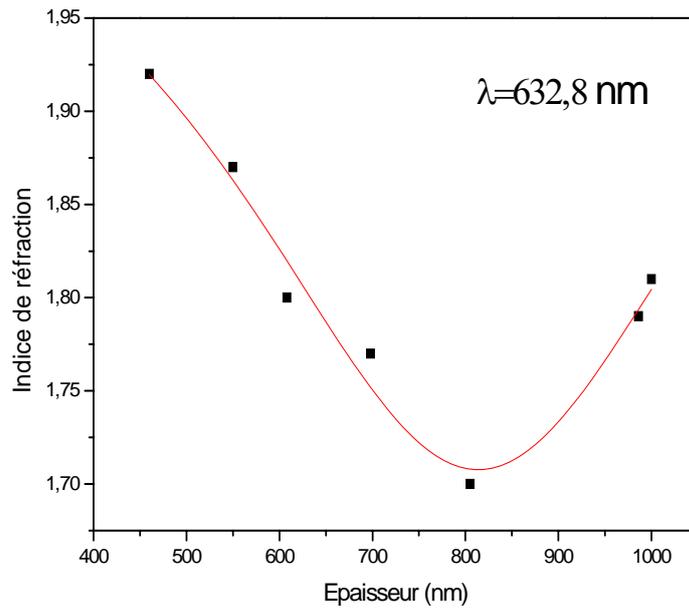


Figure 25 : Indice de réfraction des films de SnO₂ pour différentes épaisseurs des films.

En représentant les courbes des variation de α^2 en fonction de l'énergie, on peut déterminer E_g par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes à l'ordonnée nulle.

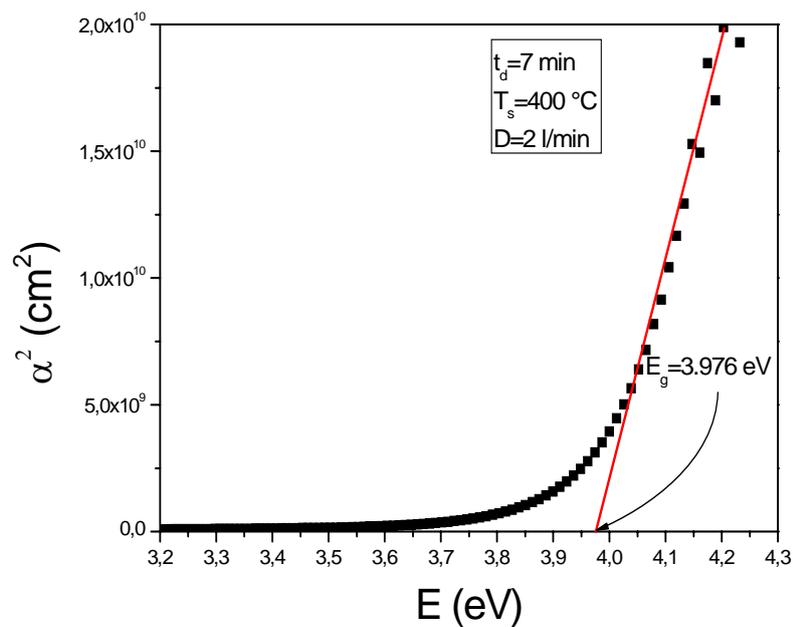


Figure 26 : Variation de α^2 et détermination du gap E_g .

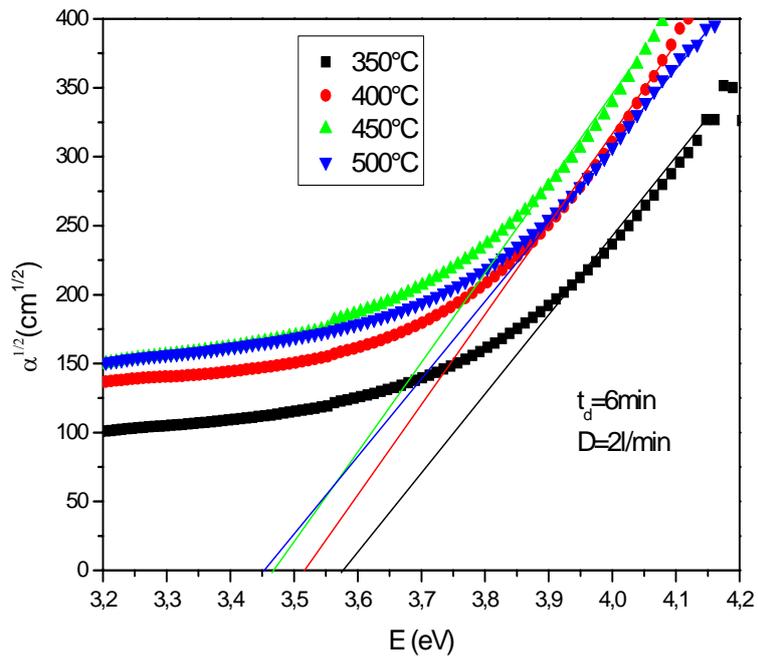


Figure 27 : Variation de $\alpha^{1/2}$ et détermination du gap E_g indirect.

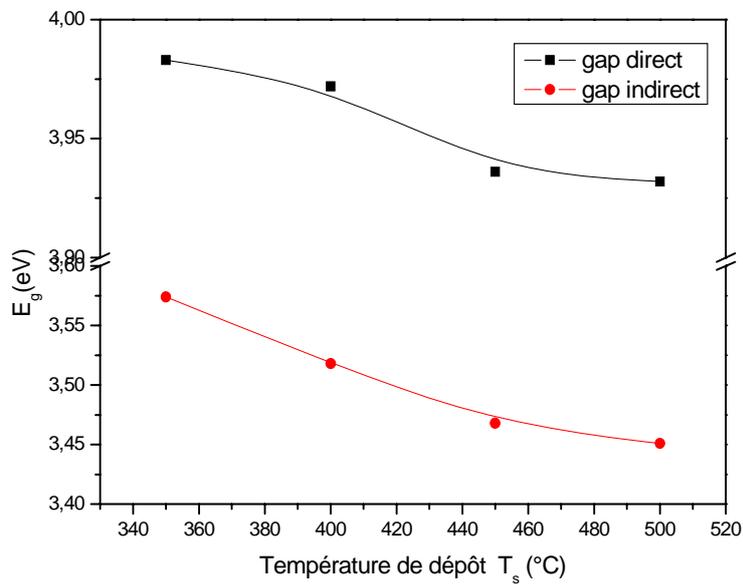


Figure 28 : Variation de E_g en fonction de la température de dépôt.

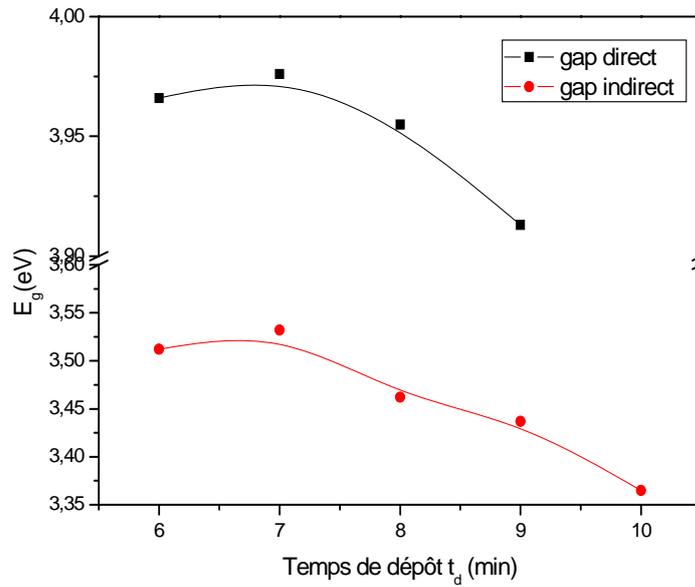


Figure 29 : Variation de E_g en fonction du temps de dépôt.

Sur les figures (28) (29) on représente les variations de E_g pour différentes conditions de dépôt.

On remarque que les énergies de gap changent peu avec les conditions d'élaboration. $E_g \approx 3.95$ eV [25]. Notons que le gap de SnO_2 est relativement grand, ce qui permet bien de l'utiliser comme électrode transparente dans les dispositifs solaires [29].

On remarque aussi que E_g décroît légèrement lorsque le temps et la température augmentent, ceci est dû probablement à la présence de chlore dans la matrice de SnO_2 (dopage incontrôlable), ce qui rejoint les observations d'autres auteurs sur l'oxyde d'étain dopé [31], qui a montré que les gaps de ITO dopé au palladium sont entre 3.8 et 4.15 eV

D'une façon générale, l'indice de réfraction dépend de la densité de l'échantillon et de sa structure de bande électronique ; ainsi ZIMAN.J [32] prédit que pour un semi-conducteur :

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2 \hbar^2}{m^* E_g^2} \dots\dots\dots (II-28)$$

Où N est la densité électronique de la bande de valence et m^* la masse effective de l'électron.

Chapitre 3

ÉTUDE THEORIQUE DU GAP

Le support d'un calcul de structure de bande est apparu nécessaire pour tenter de faire une synthèse de tous les résultats expérimentaux.

En 1972 J. L. Jacquemin et al [33] ont été les premiers à calculer la structure de bande de dioxyde d'étain par la méthode dite KKR (Kohn-Korringa-Rostoker) [34], [35], [36]; ils ont été suivis par les travaux de J. Robertson [37] en 1979 basés sur la méthode des liaisons fortes (tight binding ou TB) pour les oxydes métalliques tels que le SnO₂, GeO₂, PbO₂ et TeO₂. La TB est d'implémentation facile basée sur un choix minimal de fonctions de base et de proches voisins conduisant à un système d'équations linéaires. Des corrections progressives peuvent être effectuées en rajoutant d'autres fonctions d'onde et en étendant le calcul à d'autres voisins.

Il y a aussi d'autres travaux qui sont fait pour le silicium, on cite par exemple R. Enderlein [38], et Peter. Y [39], et Vogl [40] si le premier qu'à pris en compte les états excite pour l'état s de l'atome de silicium.

I. HAMILTONIEN EXACT DU CRISTAL

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appelle à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(III-1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \dots\dots\dots(III-2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, M_α est la masse de noyaux

$$T_n = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \dots \dots \dots (III-3)$$

V_{nn} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, \vec{R}_{α} et \vec{R}_{β} représentent la position des atomes α et β respectivement tandis que Z_{α} , Z_{β} sont les nombres de coordination correspondantes :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \dots \dots \dots (III-4)$$

V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons, \vec{r} la position de l'électron.

$$V_{ne} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \dots \dots \dots (III-5)$$

V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \dots \dots (III-6)$$

T_e l'énergie cinétique des électrons, m est la de l'électron.

$$T_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \dots \dots \dots (III-7)$$

La solution de l'équation (III-1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N-corps.

I.1 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solides mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie

d'interaction potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \dots\dots\dots(\text{III-8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I.2 APPROXIMATION DES ELECTRONS LIBRES (HARTREE)

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3)\dots\Psi_n(r_n) \dots\dots\dots(\text{III-9})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus critique que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \dots\dots\dots(\text{III-10})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\Delta^2 + W(r) + U_i(r)]E_i\Psi_i(r) \dots\dots\dots(III-11)$$

Le premier terme du potentiel, $W(r)$, représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme du potentiel de l'équation (III-11), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \dots\dots\dots(III-12)$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \dots\dots\dots(III-13)$$

Il existe N équations de la forme (III-11) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II. LES METHODES DE CALCULS

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ...etc., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin- k , la relation de dispersion $E_n(k)$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions *inter-bandes* ne peuvent

se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel.

Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément l'énergie des électrons. Parmi elles, on citera la méthode du pseudopotentiel ab-initio, la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) [41], la méthode des fonctions de Green (*KKR*) [42], la méthode linéaire de la combinaison des orbitales atomiques (*LCAO*) [43], et la méthode linéaires des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [44,45]. Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes, les méthodes de premier principe tel que la méthode du pseudopotentiel, les méthodes empiriques où phénoménologiques (en utilisant les données expérimentales pour déterminer les autres paramètres), et les méthodes semi-empiriques tel que la méthode *APW* et *KKR*.

On définit la structure de bandes d'un solide comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron $E_n(\vec{k})$ en fonction du vecteur d'onde dans les diverses bandes d'énergie. Le spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \dots\dots\dots \text{(III-14)}$$

Dans ce qui suit, on donnera un bref aperçu sur ces méthodes qui sont largement utilisées dans le domaine de la matière condensée.

II-1. LA METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL

En 1939, *W. Herring* [46] remarqua que la fonction d'onde d'un électron de valence devait avoir un nœud (une valeur nulle) près du cœur où la fonction d'onde de l'électron de valence s'annule approximativement. Car la probabilité de présence d'un électron de valence s'affaiblit à mesure que l'on s'approche du cœur atomique. De même, il observa qu'une oscillation supplémentaire de la fonction d'onde de l'électron de valence se produit, ce qui implique que l'électron possède une énergie cinétique supplémentaire quand il passe à la région du cœur. *Herring* découvrit aussi que l'énergie cinétique est compensée par la forte énergie potentielle acquise par l'électron qui pénètre dans la région du cœur.

La théorie de pseudopotentiel (*Phillips*, 1958 ; *Heine et Cohen*, 1970) [47,48] permet de remplacer le fort potentiel électron-ion par un très faible potentiel –un pseudopotentiel- qui décrit toutes les caractéristiques des électrons de valence qui se déplacent dans le solide, inclus l'effet relativiste. De même, le solide original est remplacé par des pseudo-électrons de valence et pseudo-ions du cœur. Ces pseudo-électrons ont exactement le même potentiel à l'extérieur de la région du cœur et possèdent un potentiel très faible à l'intérieur de la région du cœur. Ce faible potentiel simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger, en considérant un développement des fonctions d'ondes dans une base, relativement petite d'ondes planes.

L'approche du pseudopotentiel est originaire de la méthode des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) [49] (*Herring*, 1940), dans laquelle les fonctions d'ondes de valence sont développées en utilisant une base d'ondes planes qui sont orthogonalisées aux états du cœur.

II-2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTES (APW) ET LA METHODE DES FONCTIONS DE GREEN (KKR)

II-2-a)- La méthodes APW :

En 1926, *Slater* proposa une procédure radiale par l'introduction de l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nul [$U_0=0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \dots\dots\dots\text{(III-15)}$$

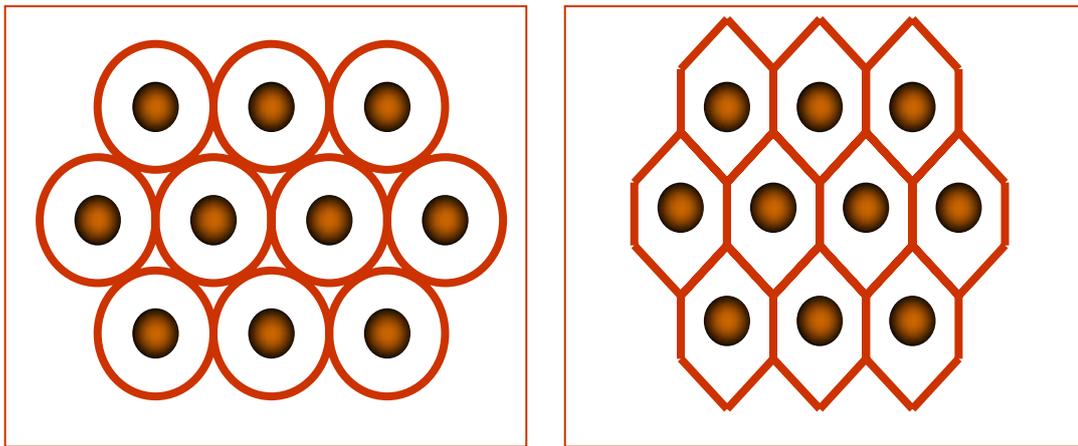


Figure 30 : La forme générale du potentiel muffin-tin.

Dans la méthode *APW* [41] et la méthode *KKR* [42], le potentiel Muffin-tin est toujours utilisé i.e ; le cristal est considéré comme un agrégat des régions atomiques sphériques séparées par un espace vide. La représentation du potentiel cristallin sous la forme de l'équation (III-15) a simplifié considérablement les calculs des spectres d'énergie, et qui a permis un large domaine d'application. En plus, l'utilisation de l'approximation *muffin-tin* [50] porte un vrai succès pour ces méthodes.

II-2-b- La méthode *KKR* :

La méthode de *Korringa, Kohn, et Rostoker* [42] est une méthode variationnelle. Elle est similaire à la méthode *APW* [41], surtout dans le traitement de la région sphérique. Car dans la région interstitielle, la différence apparaît entre elles. Dans la méthode *KKR*, on garde toujours la forme sphérique pour les fonctions de base à travers toute la cellule unité, ce qui n'est pas le cas dans la méthode *APW*, où la région interstitielle est représentée par des ondes planes. Les fonctions d'ondes choisies dans la méthode *APW* satisfont la condition de continuité à la limite de la sphère atomique, tandis que dans la méthode *KKR*, elles sont discontinues. Donc, on fait appel à la fonction de *Green* [51] :

II-3. LES METHODES LINEAIRES

Dans ces dernières années, les techniques de résolution du problème de structure de bande se sont bien développées avec la création de nouveaux calculateurs et de nouvelles

méthodes. Les méthodes empiriques telles que la méthode *APW* [41] et la méthode *KKR* [42] donnent des bons résultats en comparaison avec les données expérimentales, mais l'handicap majeur de ces dernières, c'est qu'elles demandent des efforts considérables. En plus, elles possèdent les caractéristiques des techniques numériques qui sont très sollicitées pour les calculs d'une certaine classe de cristaux. En conséquence, ces méthodes ont subi une amélioration qui consiste dans le passage de l'empirique au premier principe, et ceci est fait par la linéarisation. Parmi les méthodes linéaires on a : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [52,44], la méthode linéaire des fonctions de Green (*LKKR*) [53], la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [44], et la méthode linéaire de la combinaison des orbitales atomiques (*LCAO*) [53,54]. Concernant la méthode *LAPW* et *LKKR*, sont presque similaires dans la linéarisation.

II-3-a- La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (*LCAO*)

Dans l'approximation d'un seul électron, le spectre d'énergie de l'électron dans le cristal peut être déterminé à partir de l'équation de *Schrödinger* :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \dots\dots\dots (III-16)$$

Ψ : fonction d'onde électronique

Où $U(\vec{r})$ est un potentiel périodique exercé sur les électrons dans le cristal.

On peut admettre l'idée que la solution de l'équation (III-11) peut être développée en une série d'un ensemble complet de fonctions. Cette dernière sera la solution cherchée.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \varphi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (III-17)$$

C_i sont des constantes

φ_i : fonction d'onde atomique

Si on se limite à un certain nombre fini de termes dans la série, on peut avoir une solution approximative du problème. En pratique, on sélectionne un certain ensemble, pas nécessairement complet de fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, qui convient au problème et qui satisfait les conditions aux limites. On construit donc une combinaison linéaire de ces fonctions :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^l C_i \varphi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(III-18)$$

Les efforts des chercheurs dans le domaine des méthodes de calculs du spectre électronique ont été orientés pour trouver une procédure qui permettent de construire les fonctions de base φ_i , ces fonctions devraient être choisies de telle sorte que les calculs de la fonction d'onde électronique $\psi(r)$ soient très simples

La méthode linéaire de la combinaison d'orbitales atomiques (*LCAO*) [43,42] ou des liaisons fortes ou de *Bloch* qui l'a proposé pour la première fois [43], consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomique située sur différents atomes du cristal. Les coefficients correspondants représentent les valeurs de l'onde plane $\exp(i\vec{K}\vec{R})$ aux différentes positions R sur lesquelles les atomes sont localisés. La méthode *LCAO* peut être utilisée comme une méthode d'interpolation. Ceci veut dire qu'on peut facilement avoir des solutions des bandes d'énergie en un point arbitraire dans la zone de Brillouin, alors que pour la plupart des autres méthodes approximatives ceci reste difficile, excepté en certains points de symétrie de la zone de Brillouin.

La combinaison linéaire des fonctions atomiques $\varphi_a(\vec{r} - \vec{R})$ d'un électron dans un atome isolé situé au point R , avec $a = (n, l, m)$, est donnée par :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} C_{\vec{R}} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}) \dots\dots\dots(III-19)$$

L'indice R signifie les proches voisins.

Puisque le réseau est périodique, les C_R sont choisis de telle façon que la fonction ci-dessus puisse satisfaire la condition de périodicité de Bloch.

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \Psi(\vec{r}) \dots\dots\dots(III-20)$$

En posant $C_{\vec{R}} = \exp(i\vec{K}\vec{R})$, on aura :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}\vec{R})\phi_a(\vec{r} - \vec{R}) \dots\dots\dots(III-21)$$

Cette sommation est appelée la sommation de *Bloch*.

Pour un état *s* caractérisé par une symétrie physique, l'énergie E_k d'un électron résultant des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par R_0 est donnée par :

$$E(\vec{k}) = E_a - \gamma - \beta \sum_{\vec{R}_0} \text{Exp}(i\vec{k}\vec{R}_0) \dots\dots\dots(III-22)$$

Où E_a est l'énergie de l'atome isolé, γ représente l'énergie électrostatique de l'électron dans l'état ϕ_a , et β est l'énergie d'interaction entre les premiers proches voisins [38].

Le problème du potentiel périodique, est approximé (par *Slater* et *Koster*) à la résolution de l'équation séculaire suivante :

$$\det \left| H_{ij} - EI \right| = 0 \dots\dots\dots(III-23)$$

En résumé, cette méthode est bien adapté au calcul des bandes profondes, moins adapté au calcul des bandes de valence et peu aux bandes de conduction. La méthode *LCAO*, s'inspire de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement, des états atomiques, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal [55].

Chaîne monoatomique

$$H\Psi_k(x) = E\Psi_k(x) \dots\dots\dots(III-24)$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_{cr}(x) \quad \text{Avec} \quad V(x) = V(x + la) \text{ Potentiel périodique}$$

l nombre entier, *a* la distance entre les atomes

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi_k(x) = E_k \Psi_k(x) \dots\dots\dots(III-25)$$

$$\Psi_k(x) = U_k(x)e^{iKx} \dots\dots\dots(III-26)$$

Donc Ψ_k est la combinaison des fonctions d'onde atomiques :

$$U_k(x) = \sum_1 C_1 \phi_{at}(x - la) \dots\dots\dots(III-27)$$

Pour un atome :

$$H_{at} \phi_{at}(x - la) = E_{at} \phi_{at}(x - la) \dots \dots \dots (III-28)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi_{at}(x - la) + V_{at}(x - la) \phi_{at}(x - la) = E_{at} \phi_{at}(x - la)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - (E + eV_{cr}) \right] \sum_l C_l \phi_{at}(x - la) = 0$$

$$\sum_l C_l [E_{at} + eV_{at}(x - la) - (E + eV_{cr})] \phi_{at}(x - la) = 0$$

$$\langle \phi_l^{at} | \phi_l^{at} \rangle = \delta_{ll} \quad \text{égale 0 suffe pour } l = l'$$

En multiple par le complexe conjugué ϕ_r^{at*} et on intègre :

$$\int \phi_r^{at*} \sum_l C_l [E_{at} + eV_{at}(x - la) - (E + eV_{cr})] \phi_{at}(x - la) dx = 0$$

$$\sum_l C_l \int \phi^{at*}(x - ra) [(E_{at} - E) + e(V_{at} - V_{cr})] \phi_{at}(x - la) dx = 0$$

$$C_l (E_{at} - E) \int \phi^{at*}(x - ra) \phi^{at}(x - la) dx + C_{r-1} \int \phi^{at*}(x - ra) e(V_{at} - V_{cr}) \phi^{at}(x - (r-1)a) dx$$

$$+ C_r \int \phi^{at*}(x - ra) e(V_{at} - V_{cr}) \phi^{at}(x - ra)$$

$$+ C_{r+1} \int \phi^{at*}(x - ra) e(V_{at} - V_{cr}) \phi^{at}(x - (r+1)a) = 0$$

les termes en $C_{r\pm 1}$ représentent l'intégrale d'échange A.

$$(-e) \int |\phi^{at}(x - ra)|^2 (V_{cr} - V_{at}) dx = C \text{ c'est l'intégrale coulombienne.}$$

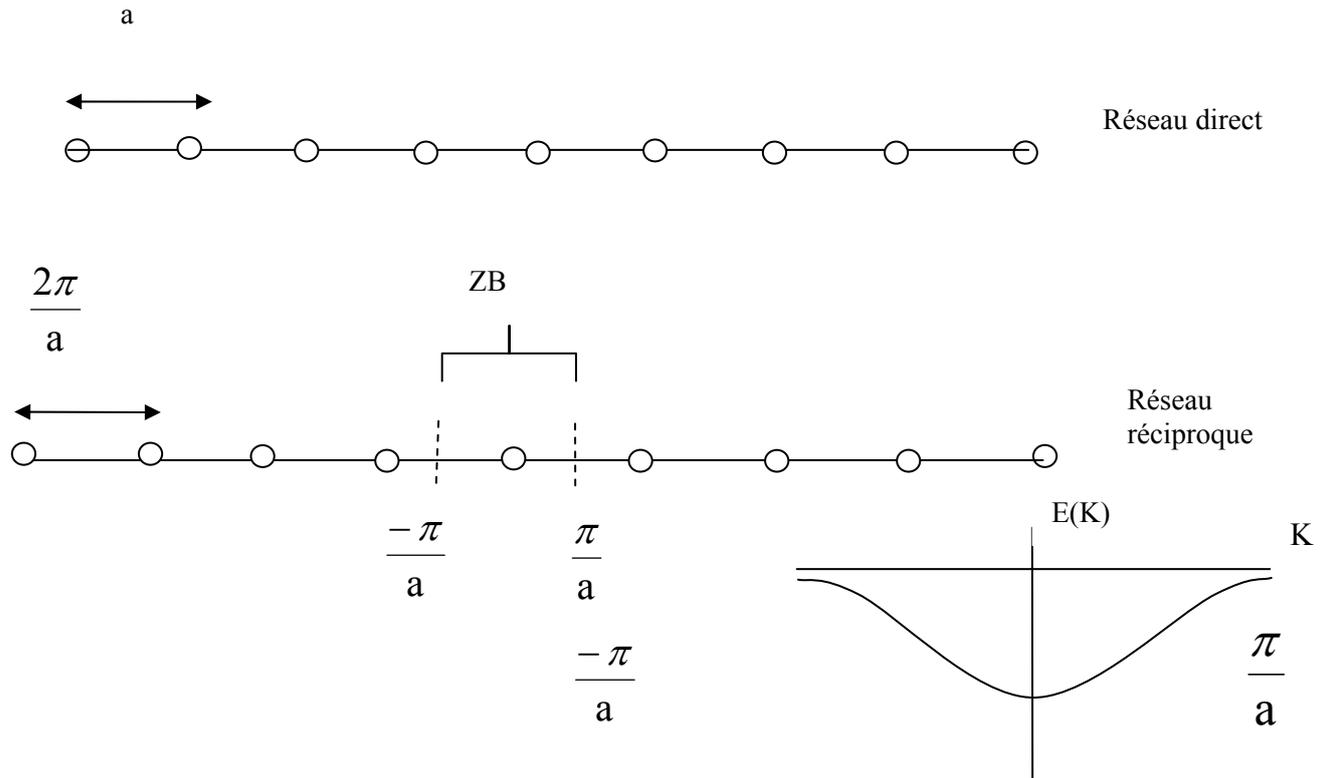
$$C_r [(E_{at} - E + c)] + (C_{r-1} + C_{r+1}) A = 0$$

$$C_l = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{iKla}$$

$$e^{iKra} (E_{at} - E + c) + \left[\frac{e^{iK(r-1)a} + e^{iK(r+1)a}}{2 \cos Ka} \right] A = 0$$

E_k sera donnée par :

$$E(k) = E_{at} + c + 2A \cos Ka \dots \dots \dots (III-29)$$



Présentation de $E(K)$ pour une chaîne monoatomique

III. ELEMENTS DE SYMETRIE DU SnO2 (RUTILE)

SnO₂ à la pression ambiante cristallise dans la structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h}^{14} (P4₂/mm). La maille contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. L'oxygène occupe la position $(u; u; 0)$, $(1-u, 1-u; 0)$, $(1/2+u; 1/2-u; 1/2)$ et $(1/2-u; 1/2+u; 1/2)$ L'étain occupe la position, $(1/2; 1/2; 1/2)$ et $(0; 0; 0)$.selon les travaux de [57] et [56].

Autour d'un atome d'étain placé au centre de la maille, on a six atomes d'oxygène, la distance entre les deux plus proches voisins (Sn-O) est $d_1 = \sqrt{2}.u.a$ et celle des quatre autres

$$\text{est } d_2 = \left[2\left(\frac{1}{2}-u\right)^2 + \left(\frac{c}{2a}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \times a .$$

Pour les atomes d'étain les plus proches (Sn-Sn), on a dix atomes, deux suivant l'axe Z à une distance $d_3=c$ et huit aux sommets de la maille à une distance $d_4 = \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{c}{2a}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \times a .$

La distance entre les oxygènes les plus proches (O-O) est $d_{o-o} = \sqrt{2}(1-2u).a$

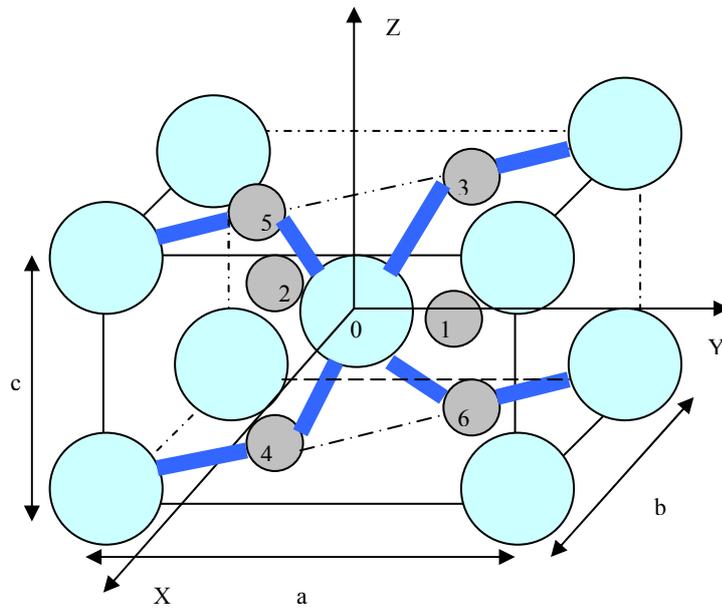


Figure 31: Structure de la phase rutile de SnO₂

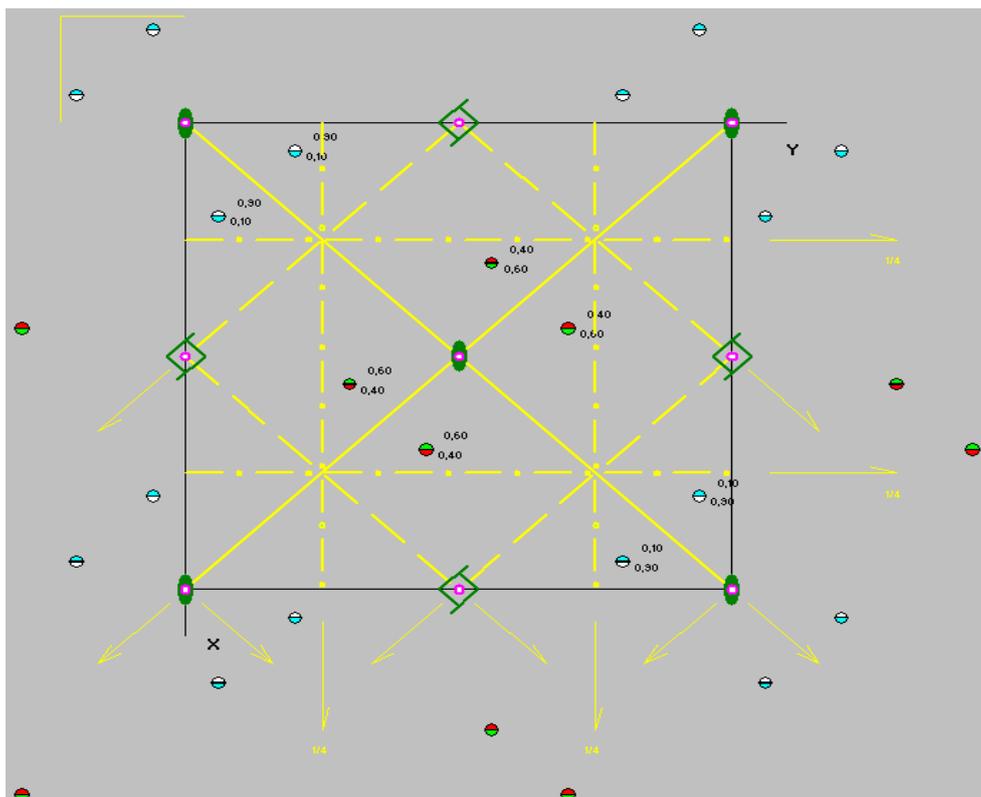


Figure 32 : Les éléments de symétrie de la phase rutile de SnO₂ [58]

Cette symétrie contient une combinaison d'une rotation de $\frac{\pi}{2}$ selon un axe et d'une translation de $1/2$ suivant l'axe z ; présenté sur la figure (32) par des petites carrés au milieu des arêtes.

Pour le calcul de la structure de bande d'un matériau il faut passer par trois étapes :

- 1) la détermination des positions des atomes
- 2) la détermination des distances entre les plus proches voisins
- 3) la détermination de la zone de Brillouin et des lignes de haute symétrie

1^{ère} étape

Atome Sn	0	0	0
Atome O 1	0.306	0.306	0
Atome O 2	-0.306	-0.306	0
Atome O 3	-0.194	0.194	0.5
Atome O 4	0.194	-0.194	-0.5
Atome O 5	0.194	-0.194	0.5
Atome O 6	-0.194	0.194	-0.5

2^{ème} étape

La distance Sn-O1 : $d_1 = \sqrt{2}.u.a = 2.0516 \text{ \AA}$ qui est égale à Sn-O2.

La distance Sn-O3 : $d_2 = \left[2\left(\frac{1}{2}-u\right)^2 + \left(\frac{c}{2a}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \times a = 2.0545 \text{ \AA}$.

Les vecteurs de base du réseau réciproque sont donnés par :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{a} (1,0,0)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{a} (0,1,0)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{c} (0,0,1)$$

La première zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque et pour le SnO₂ elle est donnée par la figure (33) avec ses principales lignes de symétrie qui sont d'une importance particulière pour la représentation de $E(k)$. On distingue les éléments suivants :

- Le point Γ est le centre de la zone de Brillouin ($k=0$).

- Z est le centre d'une face carrée
- A est le sommet joignant trois arêtes
- X le centre d'une face rectangulaire
- M le milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires
- R le milieu d'une arête joignant une face carrée et une face rectangulaire

Tous ces points sont reliés par des segments, eux-mêmes décrits par des symboles. Ces descriptions sont particulièrement utilisées lors de la caractérisation des propriétés électroniques d'un solide, comme par exemple les diagrammes de bandes électroniques :

- la ligne Δ suivant la direction $[100]\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$.
- la ligne Λ suivant la direction $[001]\Gamma \xrightarrow{\Lambda} Z$.
- la ligne Σ suivant la direction $[110]\Gamma \xrightarrow{\Sigma} M$.

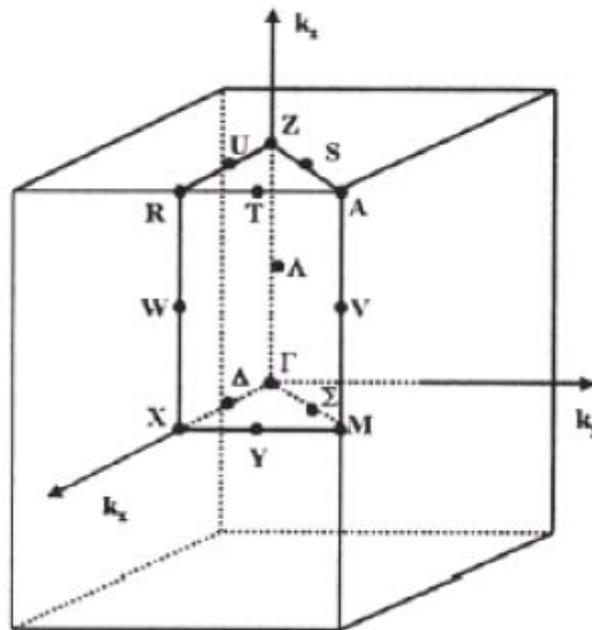


Figure33 : Première zone de Brillouin de la structure rutile et ses principaux points et lignes de symétrie .

A partir de l'équation de Schrödinger et, par un choix approprié des fonctions d'onde on obtient un déterminant séculaire, l'équation (III-23), dont les solutions propres représentent $E(K)$.

La résolution de ce déterminant équation (III-23) permet de tracer la structure de bande et de déterminer l'énergie de gap.

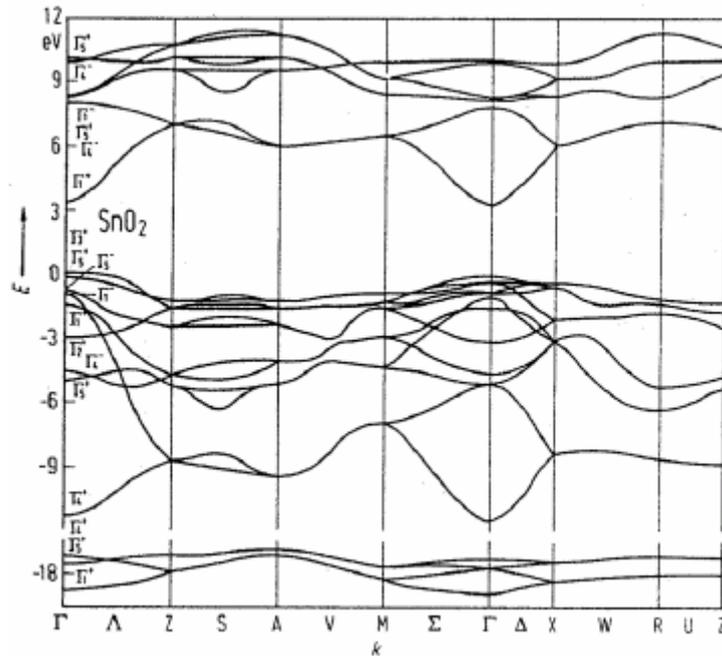


Figure 34 : Structure de bande de SnO_2 [37]

D'après Robertson [37] le minimum de la bande de valence et le maximum de la bande de conduction du SnO_2 correspondent au point Γ : c'est donc un matériau à gap direct. Mais d'autres auteurs [59] trouvent le maximum de la bande de valence au point R et le minimum de la bande de conduction au point Γ ce qui en fait un matériau de gap indirect.

Ces résultats théoriques sont en contradiction avec l'expérience : dans le SnO_2 , plusieurs auteurs ont prévu un gap indirect dont les valeurs sont dispersées sur une large gamme d'énergie : 2,53 - 3,54 eV. La dispersion de ces résultats semble provenir du manque de précision de la méthode utilisée et qui consiste à extrapoler les parties linéaires des courbes du coefficient d'absorption $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon. Ces désaccords peuvent également provenir de propriétés extrinsèques des échantillons. Le mode de préparation de monocristaux de SnO_2 par une oxydation lente de l'étain et par réaction de transport en phase gazeuse aurait conduit certains auteurs à des conclusions erronées concernant la nature du gap de ce corps [36].

Le tableau (II) regroupe les valeurs des gaps direct et indirect du SnO_2 . Nos résultats sont comparés avec ceux trouvés dans la bibliographie.

Méthode d'élaboration	E _g directe (eV)	E _g indirecte (eV)	E _g théorique (eV)	Référence
CVD	3.88-3.97	3.36-3.57		NOS calculs
CVD	4	3.54		[16]
CVD	4	-		[27]
CVD	4.03	3.35		[60]
Spray	3.7	-		[61]
CVD	4.077	3.522		[62]
CVD	3.93	2.53		[63]
Spray	4.07	-		[64]
CVD	3.62	-		[65]
	3.92-4.0	-		
Spray	3.94-3.96	-		[66]
Spray	3.906	3.48		[67]
			3.5 (DFT)	[68]
			3.596 (LCAO)	[37]
			0.77 (GGA)	[69]
			1.28 (EVGGA)	
			3.3(LDA+U ^{s/c})	[70]
			3.4(LDA+U ^{s/c})	[71]
			3.6(DFT-GGA)	[72]
			3.3(DFT)	[73]
			2.29(DFT)	[74]
			3.3(DFT)	[75]
			2.97(DFT-LDA)	[76]

Tableau (II): Tableau comparatif de E_g des couches de SnO₂ avec ceux trouvés dans la littérature.

III.1 EQUATION D'ETAT

Le paramètre pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales continues. L'effet de la pression est de réduire le volume. Cela se fait par : diminution des distances inter atomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres. Les propriétés physiques du matériau se modifient en fonction des variations de la structure cristalline. Cela nous fournit un outil puissant pour la conception et l'optimisation des matériaux.

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état (III-30). Le module de rigidité (B_0) et sa dérivée par rapport à la pression (B_0') sont évalués

expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ (l'indice 0 indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0).

Nous pouvons déterminer B_0 et B'_0 en ajustant une équation d'état. On préfère généralement utiliser les équations d'état sous la forme $E(V)$. Nous avons utilisé la forme de birch-Murnaghan [77] :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \dots\dots\dots (III-30)$$

$E(v)$ est déterminé par l'intégration de la pression:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \dots\dots\dots (III-31)$$

Où le module de rigidité B_0 est donné par :

$$B_0 = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2}$$

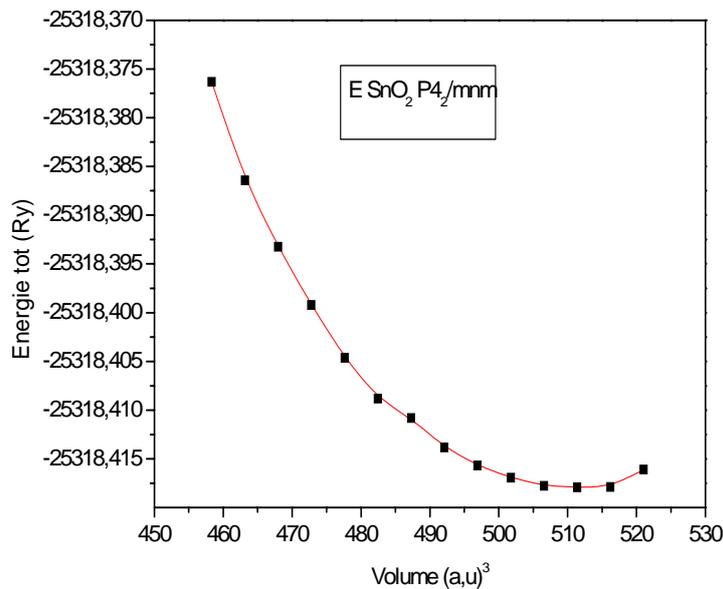


Figure 35: Variation de l'énergie totale de SnO₂ (Rutile) en fonction du volume.

La figure (35) montre la variation de l'énergie totale de SnO₂ (rutile) avec le volume. Nous avons également calculé le module de rigidité B₀ (183 GPa) ainsi que sa dérivée B₀' (5.8) en ajustant l'équation (III-31). Les travaux de L.GRACIA et al [68] indiquent une valeur de 228 GPa pour le module de rigidité. Le travail expérimental de S .R .Shieh [57] donne une valeur de 205 GPa pour B₀ de une valeur de B₀' égale à 7. Nos valeurs sont en accord avec l'expérience.

IV. PRESENTATION D'AUTRE PHASES DU DE DIOXYDE D'ETAIN

Plusieurs travaux montrent que SnO₂ change de formes cristallographiques lorsque on lui applique une pression. Le dioxyde d'étain présente 6 phases différentes (expérimentales) et une phase théorique [69, 68, 56, 57, 78, 79, 80, 81, 82]

a) PHASE DE TYPE CaCl₂

La deuxième phase de transition de SnO₂ est la structure CaCl₂ (réseau orthorhombique) de groupe spatial Pnm c'est un sous-groupe de (P42/mnm) avec les paramètres de maille suivants a=4.64781 Å , b=4.5361 Å et c=3.1443 Å cette phase est observée à P≈12 GPa [68, 56, 57].

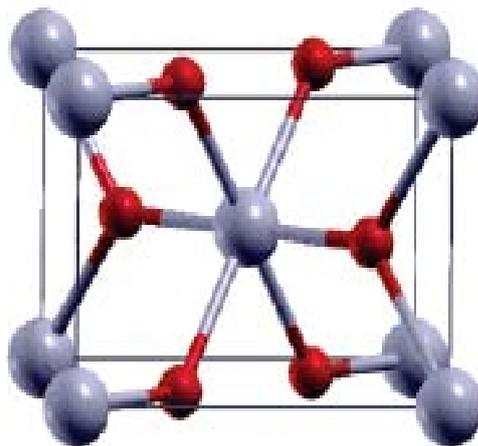


Figure 36 : Structure de la Phase de type CaCl₂ de SnO₂

C'est une structure primitive avec deux plans de glissement suivant la demi diagonale et un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de rotation (Z), La première zone de Brillouin de la

structure orthorhombique et ses principaux points et lignes de symétrie sont représentés sur la figure(37).

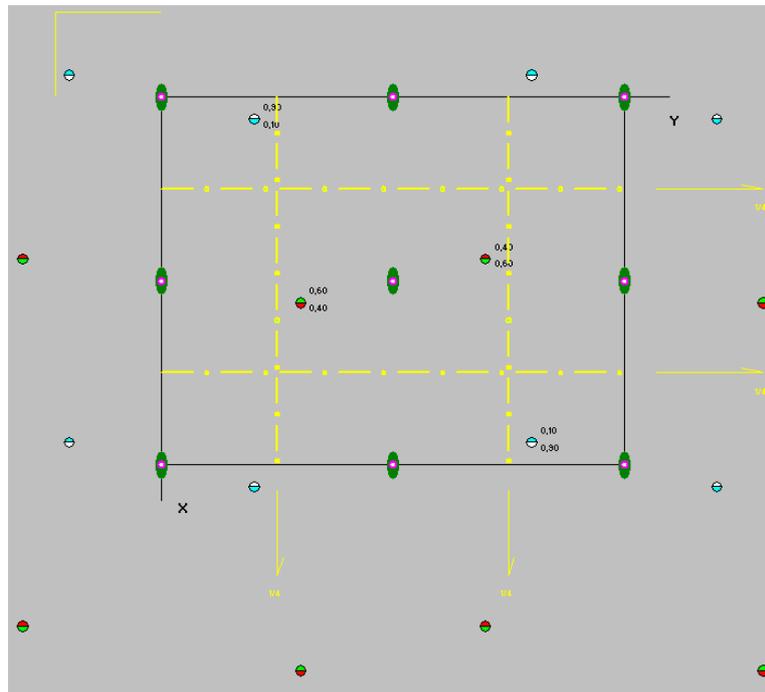


Figure 37 : Les éléments de symétrie de le phase de type CaCl_2 de SnO_2 [58]

b) PHASE DE TYPE $\alpha\text{-PbO}_2$

La troisième phase qui peut prendre l'oxyde d'étain est toujours une structure orthorhombique mais de groupe d'espace (Pbcn). La maille contient 4 unités i.e 4 atomes d'étain et 8 atomes d'oxygène. Cette phase est observée à $P \approx 17$ GPa. D'après les résultats de [68], l'étain occupe la position (0, 0.165, 0.25) et l'oxygène occupe la position (0.277, 0.388, 0.418). La structure est primitive avec trois symétries planes associées à une translation selon un vecteur du plan (plans de glissement) deux suivant l'arête b et c respectivement et l'autre suivant la demi diagonale

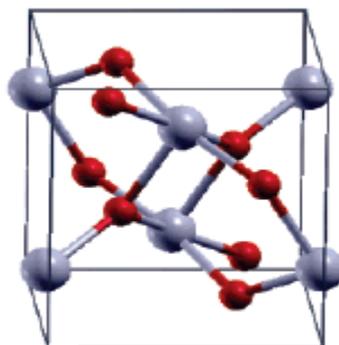


Figure 38 : Structure de la Phase de type $\alpha\text{-PbO}_2$ de SnO_2

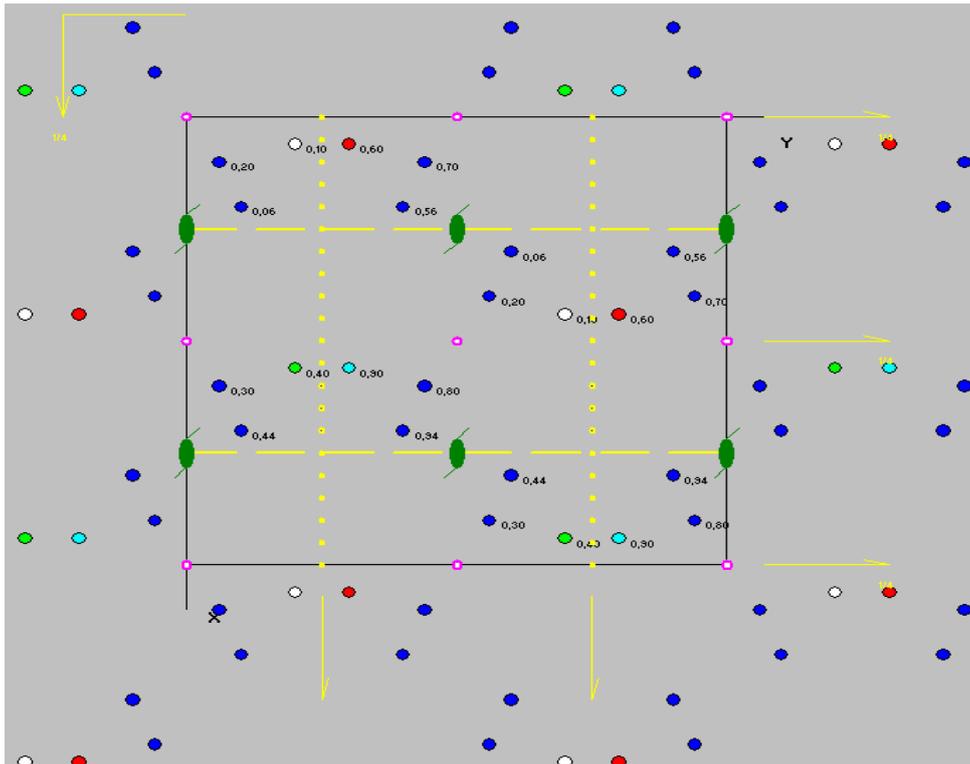


Figure 41 : Les éléments de symétrie de la Phase de type pyrite de SnO_2 [58]

d) PHASE DE TYPE ZrO_2

La structure qui contient un nombre plus grand d'atome s'est la structure orthorhombique (Pbca), la maille contient 8 unités (8 atomes d'étain et 16 atomes d'oxygène). On obtient les paramètres de maille suivants : $a=9.304 \text{ \AA}$, $b=4.8927 \text{ \AA}$ et $c=4.731 \text{ \AA}$ [57], l'étain occupe la position (0.8906, 0.0254 et 0.242) et l'oxygène les positions (0.81, 0.4, 0.143), (0.984, 0.738, 0.469) ; cette phase est observée entre 50 et 74GPa [57].

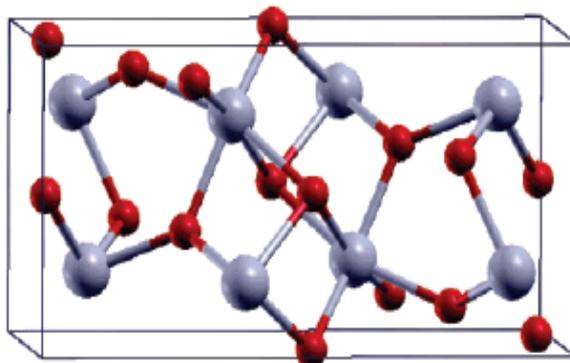


Figure 42 : Structure de la Phase de type ZrO_2 de SnO_2

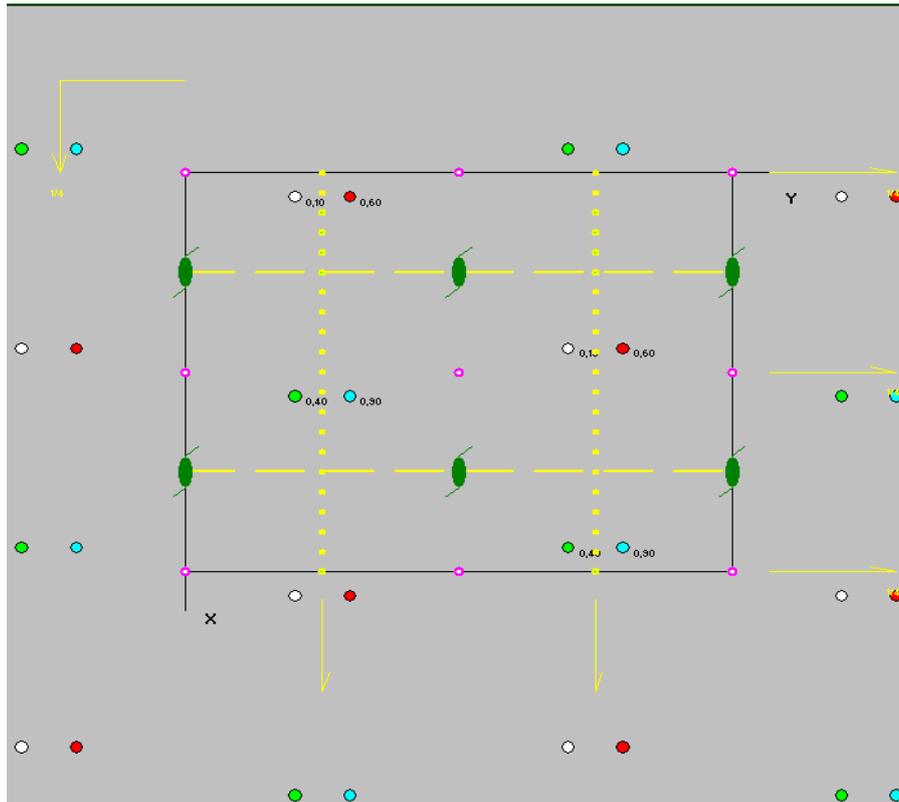


Figure 43 : Les éléments de symétrie de la Phase de type ZrO_2 de SnO_2 [58]

e) PHASE DE TYPE CONTUNNITE

La dernière phase est la structure contunnite de type $Pnam$, la maille est primitive avec deux plans de glissement l'un suivant la demi diagonale et l'autre suivant l'arête a , le plan de symétrie est perpendiculaire à l'axe de rotation (Z), $a=5.0156 \text{ \AA}$, $b=5.9044 \text{ \AA}$ et $c=3.0282 \text{ \AA}$ [57] les positions occupées par les atomes sont $(0.2547, 0.11422, 0.25)$ pour Sn, $(0.348, 0.39, 0.25)$ et $(0.043, 0.333, 0.75)$ pour l'oxygène[57].

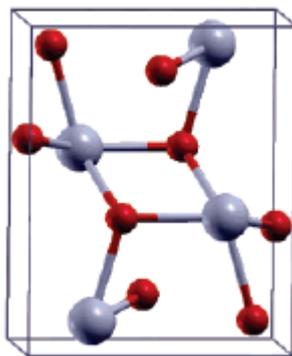


Figure 44 : Structure de la Phase de type contunnite de SnO_2

Le tableau (III) résume les paramètres du SnO₂ dans les différentes phases.

Phase Group d'espace		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	B ₀ (GPa)	B ₀ '	P _T (GPa)
Rutile P4 ₂ /mmn	EXP ^a	4.737		3.186	71.4	205	7	
	CALC ^c	4.741		3.184	75.35	183	5.8	
Type CaCl ₂ Pnnm	EXP ^a	4.653	4.631	3.155	68	204	8	12
	EXP ^b	4.678	4.536	3.144	66.8			13.6
	CALC ^c	4.708	4.720	3.195	71	228 231	4 3	12
Type α- PbO ₂ Pbcn	EXP ^a				70.6	208 204	4 8	19
	CALC ^c	4.707	5.710	5.246	70.6	228 231	4 3	17
Type pyrite Pa $\bar{3}$	EXP	4.888 ^a 4.905 ^b			64 ^a	328 ^a	4 ^a	21 ^a 28.8 ^b
	CALC ^c	5.066			65	293 281	4 3	17
Type ZrO ₂ Pbca	EXP ^b	9.304	4.892	4.731	64	259	4	50 74
	CALC ^c	9.970	5.113	5.022	63.8	273 285	4	18
type fluorite Fm $\bar{3}$ m	CALC ^c	4.993			62.2	322 288	4 6	24
Type cotunnite Pnam	EXP ^b	5.015	5.904	3.028	54.4	417	4	54 117
	CALC ^c	5.326	3.379	6.668	60.6	229 180	4 8	33

Tableau III : les paramètres du SnO₂ dans les différentes phases

^aRef [56]

^bRef [57]

^cRef [68]

D'après les travaux de F. EL HAJ Hassan et al [69] et L.Gracia et al [68], le SnO₂ dans la phase rutile possède la position d'équilibre la plus basse (l'énergie minimale) c'est pour cela que c'est la phase qu'on peut obtenir à la pression ambiante.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de dioxyde d'étain par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), sur les substrats de verre. Nous avons étudié l'effet des paramètres de dépôt (température de substrat, temps de dépôt et flux d'oxygène) sur les propriétés structurales, électriques et optiques des films obtenus, ainsi que les différentes symétries existant pour le SnO₂ et l'étude de la structure de bandes avec la méthode LCAO

Les films obtenus sont de nature polycristalline et cristallisent dans la structure tétragonale rutile de SnO₂ massif avec notamment des grains d'orientations préférentielles (110), (101) et de taille moyenne de 30 nm. Nous avons mis en évidence une corrélation entre celle-ci et l'épaisseur des films.

Des films d'épaisseur située entre 0.5 et 1 µm et de résistivité de l'ordre de $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ à 12×10^{-1} ont été obtenus.

D'autre part, nous avons attribué les variations de la résistivité des films élaborés, en fonction des paramètres de dépôt, essentiellement aux changements observés de l'épaisseur et de la taille des grains.

Les films élaborés présentent une forte transmission optique (supérieure à 70 %). L'indice de réfraction change peu avec la longueur d'onde et prend ses valeurs autour de 1.9. Les films sont caractérisés par un gap indirect de l'ordre de 3.36eV à 3.57eV et des transitions directes de l'ordre de 3.88eV à 3.97eV comparables à ceux donnés par la littérature. Les propriétés optiques des films élaborés ne présentent pas de grands changements avec les conditions de dépôt.

L'étude théorique des énergies électroniques est effectuée à l'aide des méthodes fondamentales et des paramètres empiriques déterminés expérimentalement. Les courbes obtenues permettent de relier l'énergie fondamentale des électrons aux paramètres de la maille cristalline.

On a comparé les déterminations théoriques de la structure de bande de dioxyde d'étain avec les paramètres expérimentaux, en particulier, les largeurs de bande interdite.

On a recensé l'existence de 6 autres phases cristallines du SnO₂ dont la morphologie change lorsqu'on lui applique une pression.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] **Joret, Prost**, " Vitrages à isolation thermique renforcée " *Techniques de l'ingénieur, BE 9080*, (1999)
- [2] **R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer**, «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes «*Journal of Electrochemistry*, 21, p. 14, (1991)
- [3] **Xiupai Yang, Ruyi Zou, Feng Huo, Duochang Cai, Dan Xiao**, *Journal of Hazardous Materials* 164, 367–373, (2009)
- [4] **YudeWang, Ting Chen**, *Electrochimica Acta* 54, 3510–3515, (2009)
- [5] **Yeongap Kim, Yongsu Yoon, Dongwook Shin**, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 557–560, (2009)
- [6] **F. Hellegouarc'h**, "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques" *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, (1998)
- [7] **S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura**, "Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction" *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, Suppl 32-3, p.77, (1993)
- [8] **Y.C. Wu, W. Hamd, E. Thune, A. Boule, C. Rochas, R. Guinebrière**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2009)
- [9] **L. Ottaviano, M. Kwoka, F. Bisti, P. Parisse, V. Grossi, S. Santucci, J. Szuber**, *Thin Solid Films*, (2009)
- [10] **W. Man, H. Yan, S. Wong, I. Wilson, T. Wong**, «Grain size and hillock growth of vacuum evaporated SnO₂ thin films» *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14 (3), p.1593, (1996)
- [11] **G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi**, " A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique)" *Semiconductor science and technology*, 5, p.1231, (1990)
- [12] **Dieguez, Romano-rodriguez, Morante, Nellie, Sangatelli, Sberveglieri**, " Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implication on gas sensors stability " *Journal of the Electrochemical Society*, 146(9), p 3527, (1999)
- [13] **Subhash C. Kashyap, K. Gopinadhan, D.K. Pandya, S. Chaudhary**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 957–962, (2009)

- [14] **W. Choi, H. Jung, S. Koh**, «Chemical shifts and optical properties of tin oxide films grown by a reactive ion assisted deposition» *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14 (2), p.359, (1996)
- [15] **Z. M. Jarzebski**, «Oxide semiconductors " Pergamon press, (1973)
- [16] **N. Bouras**, Magister de Physique usthb, (2005)
- [17] **R. Outemzabet**, Thèse de Doctorat d'état USTHB (2005)
- [18] **K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nisho, M. Murozono**, " Pyrosol technique to deposit highly transparent, low-resistance SnO₂:F thin films from dimethyltin dichloride " *Journal of the electrochemical society*, 146(6), p.2113, (1999)
- [19] **M. Fantini, I. Torriani**, "The compositional and structural properties of sprayed SnO₂:F thin films" *Thin solid films*, 138(2), p.255, (1986)
- [20] **T. Fryberger, S. Semancik**, " Conductance response of Pd: SnO₂ (110) model gas sensors to H₂ and O₂ " *Sensors and Actuators, B*, 2, P 305, (1990)
- [21] **V. Chaudhary, I. Mulla, K. Vijayamohanan**, «Selective hydrogen sensing properties of surface fonctionnalized tin oxide " *Sensors and Actuators, B* 55, p. 154, (1999)
- [22] **F. Hamadache**, Magister de Physique usthb, (1995)
- [23] **S. Meziani**, Magister de Physique USTHB, (2007)
- [24] **A. Boumedienne**, Magister de Physique USTHB, (1988)
- [25] **P. O. Nilsson**, Applied Optics. Vol7, N3, March (1968)
- [26] **P. Kiréev**, La Physique des Semiconducteurs, p 600, éditions (1975)
- [27] **P. Rajaram, Y.C.Goswani, S.Rajagopalan ET V.K.Gupta**, Mater. Letters 57,158, (2002)
- [28] **J. Joseph, V. Mathew, and K. E. Abraham**, "Physical properties of Dy and La doped SnO₂ thin films prepared by a cost effective vapour deposition technique" Cryst. Res. Technol. 41, No. 10, 1020 – 1026, (2006)
- [29] **D. Vaufrey, M. Ben Khalifa, M. P. Besland, C. Sandu, M. G. Blanchin, V. Teodorescu, J. A. Roger, J. Tardy**. Synthetic Metals, Volume 127, Issues 1-3, 26 March, Pages 207-211(2002)
- [30] **K. L. Chopra, S.Major, D.K.Pandya**, Thin Solid Films 102, 01, (1983)
- [31] **T.J. Stanimirova , P.A. Atanasov , M. Stankova , I.G. Dimitrov , T.R. Stoyanchoy**, Applied Surface Science 253, 8206–8209, (2007)
- [32] **J. Ziman**, "principles of the theory of solids", Cambridge University Press, London 139, (1969)

- [33]J. L. Jacquemin, C. Alibert, G. Bordue, Solid State Communication, Vol 10, p1295-1298, (1972)
- [34]J. L. Jacquemin, G. Bordure, Solid State Communication. Vol 11, 1563- 1567, (1972)
- [35]J. L. Jacquemin, JOURNAL DE PHYSIQUE, *Colloque C3*, supplément au no 4, Tome 35, page C3-255, Avril (1974)
- [36]J. L. Jacquemin, G. Bordure, J Phys Chem Solids. Vol 36. p 1081-1087, (1975)
- [37]J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys., Vol 12, (1979)
- [38]R. Enderlein, N. J.M.Horing, Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices; P158, (1997)
- [39] Peter. Y, Yu .Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors; P90, (2005)
- [40]P. Vogl, H. P. Hjalmarsons, J. D. Dow, J. Phys. Chem. Solids Vol. 44, No. 5. pp. 365-378, (1983)
- [41]J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846, (1937)
- [42]Kohn W. Rostoker, N. *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium*, Phys. Rev. **94**,1111,(1954)
- [43]O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York, 1971) ; O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. **B4**, 1064, (1971)
- [44]O.K. Andersen, Phys. Rev.**B12**, 3060, (1975)
- [45]E. Wimmer, H. Krakauer, M.Weinert, A.J. Freemann, Phys. Rev. **B24**, 864, (1982)
- [46]C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169, (1940)
- [47]J. C.Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287, (1959)
- [48]V. Heine, M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett **27**, 811, (1970)
- [49]R. W. Shaw. W. A. Harrison, Phys. Rev. **163**, (1967)
- [50]P. Pendt. A. Zunger, Phys. Rev. **B26**, 3114, (1982)
- [51]J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys Rev. **116**, 287, (1959)
- [52]D. D. Koelling. G.O. Arbman, J. Phys. **F5**. 2041, (1975)
- [53]P. J. Braspenning, R. Zeller, A. Iodder, P. H. Dederichs, Phys. Rev. **B 29**, 703 (1984)
- [54]J. C. Slater, G. F. Koster, simplified LCAO method for the periodic potentiel problem, Phys. Rev. **94**, 1498, (1954)
- [55]C. Herring. Vogt, Phys. Rev. **101**, 944, (1956)
- [56]L. haines, J. M. Léger, Phy Rev B, vol 55, 17,11144, (1997)
- [57]Sean R. Shieh, A. Kubo, T. S. Duffy, V. B. Prakapenka, G. Shen, Phys Rev **B73**, 014105, (2006)

- [58] **J. J. Rousseau**, logiciel groupes d'espaces, Faculté des Sciences du Mans
- [59] **Ph. Barbarat, S. F. Matar, G. Le Blevenec**, *J. Mater. Chem.*, 7(12), 2547–2550, (1997)
- [60] **S. R. Reddy, A. K. Mallik**, *Thin Solid Films*, 143 113-118, (1986)
- [61] **J. C. Manificier, M. DE Murcia, J. P. Fillard**, *Thin Solid Films*, 41 127-135, (1977)
- [62] **R. D. Tarey, T. A. Raju**, *Thin Solid Films*, 128 181-189, (1985)
- [63] **G. Sanon , R. Rup, A. Mansingh**, *Thin Solid Films*, 190 287-301, (1990)
- [64] **R. Riveros, E. Romer, G. Gordillo**, *Brazilian journal of physics*, Vol 36, 3B, (2006)
- [65] **R. G. Dhere, H. R. Montinho, S. Asher, D. Young, X. Li, R. Ribelin, T. Gessert**, characterization of SnO₂ films prepared using tin tetrachloride and tetra methyl tin precursors, Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver, Colorado September 8-11, (1998)
- [66] **T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, N. Tugluoglu , O. Pakma**, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 209–215, (2006)
- [67] **D. Paul Joseph, P. Renugambal, M. Saravanan, S. Philip Raja, C. Venkateswaran**, *Thin Solid Films*, In Press, Accepted Manuscript, Available online, 4 May (2009)
- [68] **L. Gracia, A. Beltràn, J. Andrés**, *J. Phys. Chem B* 111, 6479-6485, (2007)
- [69] **F. EL HAJ Hassan, A. Alaeddine, M. Zoater, I. Rachidi**, *International Journal of Modern Physics B* Vol19, No27, 4081-4092, (2005)
- [70] **C. Persson, E A. A. Silva, F Da Silva**, *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 447-450, (2006)
- [71] **L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson , R. Ahuja , E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva**, *Applied Surface Science* 252 5361–5364, (2006)
- [72] **V. Lantto, T. T. Rantala, T. S. Rantala**, *Journal of the European Ceramic Society* 21 1961–1965, (2001)
- [73] **F. R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A .Beltràn, J Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo**. *Surface Science* 511 408–420, (2002)
- [74] **J. Oviedo, M.J. Gillan** , *Surface Science* 467 35–48, (2000)
- [75] **M. Habood, N. Harrison**: *Surface Science* 602 1072–1079, (2008)
- [76] **J. Xu, S. Huang, Z. Wang**, *Solid State Communications* 149 527_531, (2009)
- [77] **F. Birch**: *Phys Rev* 71, (1947)
- [78] **S. Ono, E. Ito, T. Katsura, A. Yoneda, M. J. Walter, S. Urakawa, W. Utsumi, K. Funakoshi**, *Phys Chem Minerals* 27: 618-622, (2000)

- [79] **J. Arbiol, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, J. R. Morante**, Journal of Crystal Growth 310, 253-260, (2008)
- [80] **J. Haines, J. M. Léger, O. Schulte**, Science Vol 271, (1996)
- [81] **S. Ono, K. Funakoshi, A. Nozawa, T. Kikegawa**, J, App, Phys 97, 073523, (2005)
- [82] **Y. He, J. F. Liu, W. Chen, Y. Wang, H. Wang, Y. W. Zeng, G. Q. Zhang, L. N. Wang, J. Liu, T. D. Hu, H. Hahn, H. Gleiter, J. Z. Jiang**, Phys Rev B72, 212102, (2005)