

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} BENYAHIA Sabrina

M^{elle} AOUMEUR Khaldia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain
SnO₂ dopé fluor(F) par procédé Sol-Gel

Soutenu le : 03 juin 2015

Devant le jury:

- | | | | |
|---|----------------------|------------|------------------|
| • | M E. BELARBI | Pr | Président |
| • | M B. BENRABEH | MCA | Examineur |
| • | M T. MOUMENE | MAB | Encadreur |

Remerciements

On aimerait tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de synthèse et catalyse Tiaret et le laboratoire de génie physique de l'université «Ibn Khaldoun » de Tiaret.

On tient à remercier énormément notre encadreur Monsieur **MOUMENE Taqiyeddine** Docteur à la faculté des Sciences de la matière université Ibn Khaldoun –Tiaret- pour ses conseils ainsi que ses connaissances scientifiques qui nous ont aidés à mener notre travail dans des bonnes conditions.

On voudrait remercier Monsieur le professeur **Habib BELARBI** de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

On remercie Monsieur **B. Benrabe** maitre de conférences (A) à l'université Ibn Khaldoun -Tiaret- d'avoir bien voulu user de son temps pour juger ce travail.

Nos remerciements les plus chaleureux vont également : à toutes les personnes du laboratoire de génie physique en particulier : **Mr AMMARI, Mr KHAROUBI et Mr djekhdene.**

On voudrait adresser nos remerciements à nos parents, à nos familles, à nos amis et à tous ceux qui nous sont chers, pour nous avoir toujours encouragé et s'être inquiétés du bon déroulement de nos études.



DEDICACE

*Je dédie ce mémoire a mes chers
parents pour leur patience,leur
amour,leur soutien et leurs
encouragements*

*Et surtout a ma très chere maman
NACERA que Dieu ait son âme*

A mes frères.

A mes amies et mes camarades.

Sans oublier tout mes professeurs.

BENYAHIA SABRINA



Dédicace

Je dédie ce mémoire

À mes chers Parents
pour leur patience, leurs
encouragements

À mes frères, mes sœurs

À mes amis et mes
camarades

Sans oublier tout mes
professeurs.

NOUMEUR KHALDIA

Tables des Matières

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	----

Chapitre I :Etude physico-chimique de l'oxyde d'étain
--

I.1. L'oxyde d'étain	03
I.2. Propriétés Etude physico-chimique de SnO ₂	03
I.3. Structure cristallographique et électrique de l'oxyde d'étain	04
I.3.1. Structure cristallographique	04
I.3.2. Structure électronique de bandes	05
I.4. Propriétés optiques et électrique de l'oxyde d'étain	06
I.4.1. Propriétés électriques	06
I.4.1.1. Mesure de la résistivité	06
I.4.1.2. Mesure de la concentration en porteurs par effet Hall	07
I.4.2. Propriétés optiques	08
I.4.2.1. L'indice de réfraction du film	08
I.4.2.2. L'épaisseur de la couche	08
I.4.2.3. L'énergie de gap du semi-conducteur	09
I.5. Amélioration des performances des couches minces de SnO ₂ par le dopage	09
I.6. Applications d'oxyde d'étain SnO ₂	10
I.6.1. Détection de gaz	11
I.6.2. La photo catalyse	11
I.6.3. Piles au lithium	11
I.6.4. Electrodes	12
I.6.5. Photovoltaïques	12
I.7. Semi-conducteur	12
I.7.1. Définition d'un semi-conducteur	12
I.7.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur	12
I.7.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur	13
I.8. Procédé sol-gel	14
I.8.1. Définition de la technique sol-gel	14
I.8.2. Applications	17
I.8.2.1. Couches minces	17

I.8.3. Avantages et inconvénients	17
I.8.3.1. Les avantages du procédé sol-gel	17
I.8.3.2. Les limites du procédé sol-gel	18
I.9. Techniques d'élaboration des couches minces	19
I.9.1. Dépôt par évaporation	19
I.9.2. Pulvérisation cathodique	21
I.9.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires	22
I.9.4. Ablation laser	23
I.9.5. Processus Chimique	24
I.9.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur	24
I.9.5.2. Spray pyrolyse	25
I.9.5.3. Dépôt par voie Sol –gel	26
I.9.5.3.1. Le dépôt par tirage	26
Références	27

Chapitre II les techniques des caractérisations
--

Introduction	30
II.1. Élaboration des couches minces de SnO ₂	30
II.1.1. Préparation des substrats	30
II.1.2. Procédure de nettoyage des substrats	30
II.1.3. Dépôt par technique dip-coating (dépôt par tirage)	31
II.1.3.1. Condition expérimentales	32
II.1.3.2. Les solutions utilisées pour la préparation du SnO ₂ :F	32
II.1.3.2.1. Dépôt de SnO ₂	32
II.1.3.2.2. Calculs des précurseurs	33
II.1.4. Protocole de préparation des solutions	33
II.1.4.1. Le dopage	33
II.1.5. Protocole de préparation de SnO ₂ :F	35
II.2. Caractérisation des films de SnO ₂	36
II.2.1. Spectroscopie de transmission UV-Visible	36
II.2.1.1. Définition	36
II.2.1.2. Principe	37
II.2.1.3. Loi d'absorption de la lumière	37
II.2.1.3.1. Loi de BEER-LAMBERT	37

II.2.1.3.2. Validité de la loi de Beer-Lambert	38
II.2.1.4. Application de la spectroscopie UV-Visible	38
II.2.1.4.1. Analyse qualitative	38
II.2.1.4.2. Analyse quantitative	38
II.2.1.4.3. Autres applications	38
II.2.1.5. Description expérimentale	39
II.2.1.5.1. Spectres de transmission	39
II.2.1.5.2. Effet du dopage	39
II.2.1.5.3. Détermination du gap optique des films de SnO ₂	40
II.2.1.5.4. Détermination de l'indice de réfraction	46
II.2.1.5.5. Détermination de la constante diélectrique ϵ_r	47
II.2.1.5.6. Détermination de l'épaisseur de la couche SnO ₂ :F (non dopé)	48
II.2.1.5.7. La porosité du film	49
II.2.2. Spectroscopie d'impédance complexe	49
II.2.2.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance	49
II.2.2.2. Création de la polarisation	50
II.2.2.3. Susceptibilité électrique	52
II.2.2.4. Constante diélectrique	52
II.2.2.4.1. Définition	52
II.2.2.5. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences	53
II.2.2.6. Polarisation des électrodes	53
II.2.2.7. Dispersion à basse fréquence (LowFrequency Dispersion-LFD)	54
II.2.2.8. Définition du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$)	54
II.2.2.9. Relaxations du type Debye	55
II.2.2.10. Distribution des temps de relaxation	55
II.2.2.10.1. Relation de Cole-Cole	55
II.2.2.10.2. Relation de Davidson-Cole	55
II.2.2.10.3. Relation de Havriliak-Negami	55
II.2.2.11. Dépendance en température de la relaxation dipolaire	56
II.2.2.11.1. Comportement d'Arrhenius	56
II.2.2.11.2. Loi de Vogel-Tammann-Fulcher	56
II.2.2.12. Description expérimentale	57
II.2.2.12.1. Effet de dopage	58

II.2.3. Spectroscopie Infrarouge	59
II.2.3.1. Historique	59
II.2.3.2. Définition	59
II.2.3.3. Principe	60
II.2.3.4. Domaine d'application	62
II.2.3.4.1. Exemples d'application	62
II.2.3.5. Résultats et discussion	65
Références bibliographiques	66
CONCLUSION	68

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	4
Figure I.2. Structure de bandes de SnO ₂ pur.	5
Figure I.3. Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.	6
Figure I.4. Exemple de détecteur de gaz.	11
Figure I.5. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.	12
Figure I.6. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.	13
Figure I.7. Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.	16
Figure I.8. Procédé sol-gel.	16
Figure I.9. Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut.	18
Figure I.10. Techniques d'élaboration des couches minces.	19
Figure I.11. Creuset d'évaporation thermique.	20
Figure I.12. Principe du canon à électrons.	21
Figure I.13. Principe de la pulvérisation cathodique.	22
Figure I.14. Schéma de principe d'ablation laser.	24
Figure I.15. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.	24
Figure I.16. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».	25
Figure I.17. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.	26
Figure II.1. Le bain à ultrason utilisé.	31
Figure II.2. dépôt par tirage (dip-coating).	31
Figure II.3. Solutions d'oxyde d'étains obtenus à partir du SnCl ₂ ·2H ₂ O.	36
Figure II.4. Le spectre d'UV-Visible.	36
Figure II.5. Loi de Beer-Lambert.	37
Figure II.6. Spectromètre SHIMADZU 1650 PC.	39
Figure II.7. spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO ₂ non dopé et dopés (2.5% ; 5% ; 7.5% ; 10%) en fluor et recuits a 500 °C.	40
Figure II.8. Evolution typique de (OD) ² en fonction de hv du film d'oxyde d'étain SnO ₂ d'une couche non dopé.	41
Figure II.9. Evolution typique de (OD) ² en fonction de hv du film d'oxyde d'étain	42

SnO ₂ d'une couche dopé 2.5%.	
Figure II.10. Evolution typique de (OD) ² en fonction de hv du film d'oxyde d'étain	43
SnO ₂ d'une couche dopé 5%.	
Figure II.11. Evolution typique de (OD) ² en fonction de hv du film d'oxyde d'étain	44
SnO ₂ d'une couche dopé 7.5%.	
Figure II.12. Evolution typique de (OD) ² en fonction de hv du film d'oxyde d'étain	
SnO ₂ d'une couche dopé 10%.	45
Figure II.13. la variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage.	47
Figure II.14. spectre de transmission du film SnO ₂ non dopé.	48
Figure II.15. Représentation schématique de quatre types de polarisation	51
Figure II.16. Représentation du mécanisme de polarisation interfaciale et	
accumulation des charges à l'interface électrode-matériau.	54
Figure II.17. Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain non dopé.	57
Figure II.18. Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO ₂ pour différents	
dopages.	58
Figure II.19. Situation dans le spectre des radiations électromagnétiques.	60
Figure II.20. Le domaine de l'infrarouge.	61
Figure II.21. Chauffage à infrarouge lointain (IRL).	62
Figure II.22. Exemple de la thermographie infrarouge.	63
Figure II.23. Billet de 10 euros à l'infrarouge (à droite).	63
Figure II.24. Spectre infrarouge d'un échantillon dopé 5% en F déposé sur un	
substrat de silicium.	64
Figure II.25. spectres infrarouges des échantillons non dopé, dopé à 2.5% ,7.5% et	
10% en F déposés sur des substrats de silicium.	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau .I.1. Propriétés physicochimique du SnO ₂ .	04
Tableau .II.1. Quantités de chlorure d'étain et de fluor pour différents dopages.	35
Tableau .II.2. Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain SnO ₂ pour différents dopages.	45
Tableau.II.3. valeurs des indices de réfraction en fonction du dopage.	46
Tableau.II.4. Valeurs de la constante diélectrique en fonction de dopage.	47
Tableau.II.5. Les valeurs de la porosité pour différents dopages.	49
Tableau .II.6. Valeurs de f_c , R et C en fonction du dopage.	59

Liste des abréviations

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

E_g : Energie gap

a,b,c : Paramètres du réseau cristallin

R_□ : Résistance carrée

V : Tension mesurée

I : Courant imposé

e : L'épaisseur des films

n : Densité de porteurs de charges

μ : Mobilité des porteurs de charges

q : Charge de l'électron

σ : Conductivité électrique

V_H : Tension de Hall

B : Champ magnétique

ρ : Résistivité

q : Charge de l'électron

n_s : Indice de réfraction du substrat

n_c : Indice de réfraction de la couche

T_{max} : Transmission maximum.

T_{min} : Transmission minimum

n_c(λ_i) : Indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i,

α_(hv) : Coefficient d'absorption .

ν : Fréquence d'absorption

R : Le coefficient de réflexion.

C : Vitesse de la lumière(c=3.10⁸ m/s).

ε₀ : Permittivité du vide.

P : La porosité du film.

n_d : Indice de réfraction de la matrice

χ : La susceptibilité électrique du matériau

AFM : Microscopie à force atomique

Introduction générale

Introduction générale

L'engouement actuel pour l'étude des nanomatériaux est lié à l'émergence de nouvelles propriétés, à l'exacerbation ou au contraire à la disparition de certaines propriétés physiques (optiques, électroniques,...) ou chimiques (réactivité, catalyse,...) lorsque les dimensions des particules sont de l'ordre de quelques nanomètres. L'étude des nanomatériaux et de leurs propriétés fait appel à des disciplines issues de tous les domaines des sciences (physique, chimie, biologie, médecine...) et il est aujourd'hui courant de qualifier cette «nouvelle» science de nanoscience. Dans le domaine de la science des matériaux, toutes les familles sont concernées par cet intérêt : les métaux, les alliages semi conducteurs, les oxydes, carbures, nitrures, etc.

Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de nanomatériaux. Parmi ces techniques, la voie sol-gel présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés. Depuis une vingtaine d'années, le groupe «nanostructures et précurseurs céramiques» du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (CNRS UMR 6638) travaille sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux céramiques (poudres, massifs, couches minces) synthétisés par voie sol-gel.

A l'occasion de ce travail, nous avons porté notre attention sur la synthèse par voie sol-gel du dioxyde d'étain (SnO_2). Ce choix a été conduit par les propriétés chimiques (notamment en termes de détection gazeuse) mais également physiques de SnO_2 , puisqu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur à grand gap. L'utilisation effective de SnO_2 en tant que semi-conducteur impliquera toutefois la synthèse de couches minces, voire de couches épitaxiales. Nous avons entrepris un travail consistant la synthèse et caractérisation de SnO_2 dopé fluor par la méthode sol gel. Ce travail a été structuré en deux chapitres :

Chapitre I : décrit la recherche bibliographique sur L'oxyde d'étain SnO_2 : propriétés et applications ; et les techniques d'élaboration des couches minces.

Chapitre II : est la partie expérimentale qui présente les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude des propriétés de SnO_2 : Spectroscopie UV-VISIBLE ; Spectroscopie Infrarouge ; et Spectroscopie d'impédance complexe.

CHAPITRE

I

*Contexte
bibliographique*

I.1.L'oxyde d'étain SnO₂

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

I.2.Propriétés physico - chimiques de SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [1], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [2].

Selon Jarsebski et al [3] le SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est à dire avec des orbitales plus stables. Les auteurs [4-5] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale) [6-7], SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [8]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F⁻ remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène.

Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [9]. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [10].

Le tableau suivant représente quelque propriété d'oxyde d'étain :

Propriétés	Valeurs
Synonymes	cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétrapronal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau I.1. Propriétés physico-chimique du SnO_2 .

I.3. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain

I.3.1. Structure cristallographique

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétrapronale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{\AA}$ et $c= 3.19\text{\AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}}=0,71\text{\AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}^{2-}}=1,40\text{\AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [9].

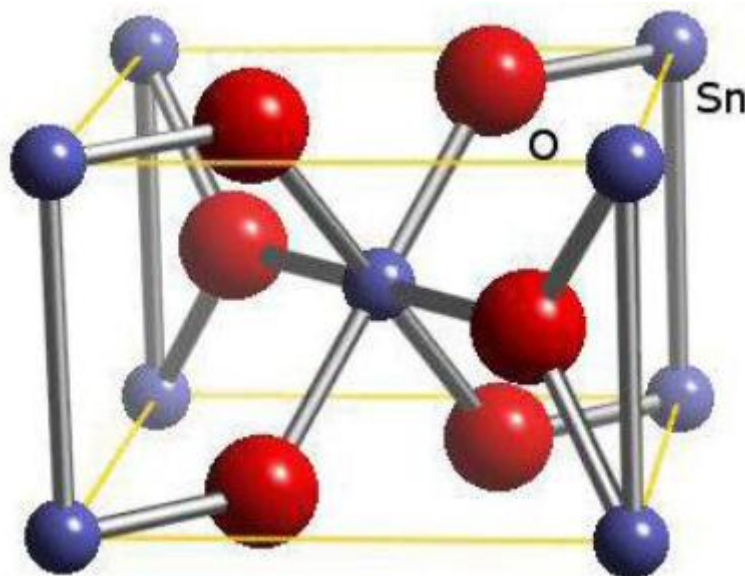


Figure I.1. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

I.3.2. Structure électronique de bandes

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson, la Structure de bandes de SnO₂ pur est représentée sur la figure I.2.

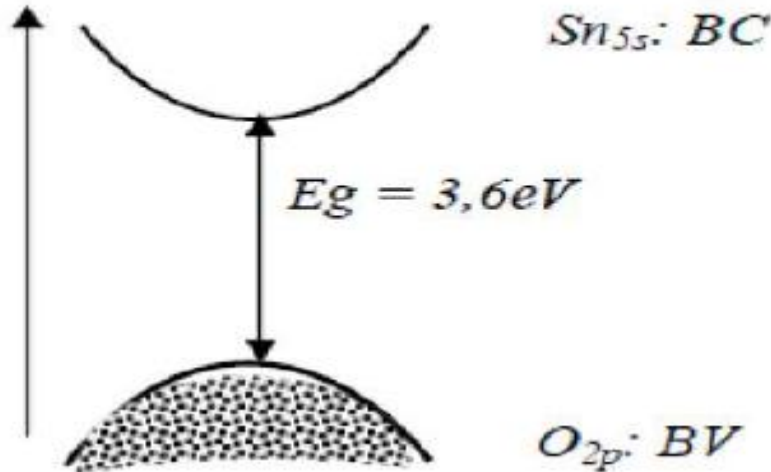


Figure I.2. Structure de bandes de SnO₂ pur

La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O_{2p}). O: 1s² 2s² 2p⁴.
- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn5s, Sn5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas Sn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p². En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.
- Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [10].

I.4. Propriétés optiques et électriques de l'oxyde d'étain :

I.4.1. Propriétés électriques :

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

I.4.1.1. Mesure de la résistivité :

Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées d'une distance S en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre quatre pointes comme nous le montre dans la figure I.3.

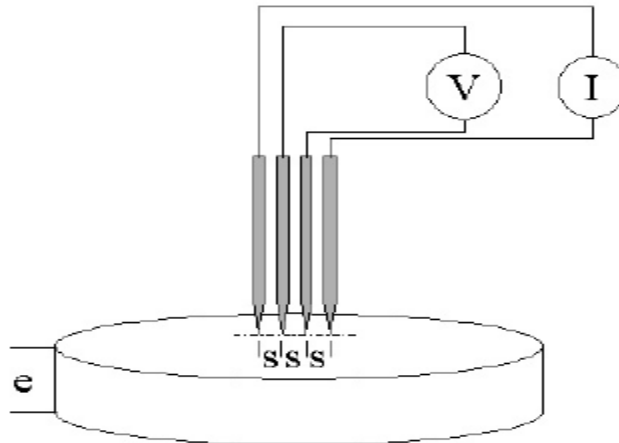


Figure I.3. Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R_{\square} et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega \cdot \text{cm}$) sont données par les relations :

$$R_{\square} = 4.53 \cdot \frac{V}{I} \text{ et } \rho = 4.53 \cdot e \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

V : la tension mesurée (V),

I : le courant imposé (A),

e : l'épaisseur des films (nm).

Cependant pour pouvoir appliquer ces formules, il faut tenir compte de 2 paramètres vis à vis de l'épaisseur (e) de la couche.

(a) : $e < 0.1$ (cm) : Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer que l'on n'a aucune perte de signal due à une diffusion en profondeur dans la couche.

(b) : Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à 20 cm, des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies et donc éviter une perturbation des lignes de champ engendrée par les limites de l'échantillon qui "réfléchissent" le champ électrique.

Nous pourrons par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée C et exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) en utilisant la formule suivante:

$$C = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{I.2})$$

Avec :

n: densité de porteurs de charges ($\text{porteurs} \cdot \text{cm}^{-3}$),

μ : Mobilité des porteurs de charges ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),

q: Charge de l'électron.

I.4.1.2 Mesure de la concentration en porteurs par effet Hall [11]

Pour déterminer ces deux grandeurs, il faut effectuer des mesures d'effet Hall sur les films. Ces mesures consistent à appliquer un champ magnétique B perpendiculairement à l'échantillon carré dont les quatre coins sont connectés aux appareils de mesures. Le champ magnétique donne naissance à une force qui tend à séparer les charges positives des charges négatives contribuant ainsi à la création d'un champ électrique réduit E (appelé champ de Hall) qui développe une tension mesurable V_H appelé tension de Hall.

- **Mesure de tension suivant le sens du courant et du champ magnétique :**

La tension de Hall sera donnée par la relation suivante :

$$V_H = \frac{1}{4} (V_2 + V_3 - V_1 - V_4) \quad (\text{I.3})$$

Connaissant la tension de Hall et la résistivité, nous pourrons établir les grandeurs relatives à la mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la densité (respectivement exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et cm^{-3}) par les formules suivantes [11] :

$$\mu_H = \frac{e \cdot V_H}{B \cdot I \cdot \rho} ; \quad n = \frac{1}{q \cdot \mu_H \cdot \rho} \quad (\text{I.4})$$

e: épaisseur (nm),

V_H : Tension de Hall (V),

B: champ magnétique (T),

I: courant imposé (A),

ρ : résistivité ($\Omega.cm$),

q: charge de l'électron (C).

I.4.2. Propriétés optiques

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.

L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants :

I.4.2.1. L'indice de réfraction du film

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant la relation suivante (valable dans le cas où l'on est à un minimum de transmission T_{min} et pour une incidence normale de la lumière) :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{(M^2 + n_s^2)}} \quad (I.5)$$

$$\text{Avec : } M = \left(\frac{1+n_s^2}{2}\right) + 2n_s \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}}$$

Où n_s et n_c sont respectivement les indices de réfraction du substrat et de la couche et T_{min} et T_{max} représentent les maximum et minimum de la courbe de transmission. L'indice du substrat étant connu, nous pouvons donc remonter à la valeur de l'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde.

I.4.2.2. L'épaisseur de la couche

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes et par la formule :

$$e = \frac{N * \lambda_1 * \lambda_2}{2 * (n_c(\lambda_1) * \lambda_1 - n_c(\lambda_2) * \lambda_2)} \quad (I.6)$$

Avec :

N : le nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés,

$n_c(\lambda_i)$: l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i ,

λ_i : la longueur d'onde (nm).

Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

I.4.2.3. L'énergie de gap du semi-conducteur

La largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à transmission directe est donnée par la relation suivante :

$$\alpha^2 = A * (h\nu - E_g) \quad (\text{I.7})$$

Où

A : est une constante,

α : est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde),

ν : la fréquence d'absorption,

E_g : le gap optique (exprimé en eV).

Le coefficient d'absorption **α** pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission par la formule suivante :

$$T = (1-R) \exp(-\alpha e) \quad (\text{I.8})$$

Avec

T : la transmission,

R : le coefficient de réflexion,

e: l'épaisseur de la couche (nm).

Dans le cas où l'on considère $R = 20\%$ (valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain), le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{e} * \ln \frac{0.8}{T} \quad (\text{I.9})$$

En traçant la courbe α^2 en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique [12]. L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.6 eV.

I.5. Amélioration des performances des couches minces de SnO₂ par le dopage

Dans le cas de films de SnO₂, les espèces utilisées pour le dopage sont principalement avec ou l'antimoine (Sb) et le fluor (F), mais également l'arsenic (As), le niobium (Nb) ou encore tantale (Ta). Les ions métalliques utilisés pour le dopage doivent

être introduit avec une valence appropriée puisqu'ils remplacent les atomes d'étain, de valence IV.

Le dopage par l'antimoine se fait en introduisant en premier lieu des ions Sb^{5+} qui agissent comme des donneurs. Dans un second temps, lorsque la concentration d'atomes dopants atteint une certaine quantité, les ions Sb^{3+} remplacent les ions Sn^{5+} . L'introduction des ions Sb^{3+} génère un niveau accepteur qui compense les donneurs et augmente la résistivité.

Néanmoins, le fluor semble être le meilleur substituant de l'oxygène pour plusieurs raisons :

- Sa taille ($r(\text{F}^-) = 0,133 \text{ nm}$), très semblable à celle de O^{2-} ($r(\text{O}^{2-}) = 0,132 \text{ nm}$).
- L'énergie de liaison Sn-F ($466,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$) comparable à celle de la liaison Sn-O ($527,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$).
- Sa forte électronégativité : la liaison Sn-F a un caractère ionique plus fort que la liaison Sn-O.

L'ajout de fluor dans la couche d'oxyde d'étain permet d'améliorer ses propriétés électriques sans en altérer la transmission optique dans le visible. En effet, S. Shanthi et al. ont enregistré les spectres de transmission et réflexion de films d'oxyde d'étain dopés ou non au fluor. La meilleure transmission obtenue dans le visible est de 88 % pour un rapport atomique F/Sn de 57% dans la solution de précurseur utilisé pour le spray. Au dessus de ces concentrations, la transmission dans le visible diminue. Elangovan et al. ont quant à eux montré que dans le cas de films déposés par spray, un dopage au fluor permettait de diviser la résistance carrée par 20, atteignant $1,75 \Omega/\text{carré}$. En effet, lorsque le fluor est incorporé dans le film d'oxyde d'étain, chaque ion F^- substitue un ion O^{2-} dans la maille et produit ainsi un niveau donneur. En revanche, un excès de fluor entraîne une augmentation de la résistance carrée : le fluor n'occupe plus seulement les positions des oxygènes dans la maille et augmente le désordre de la structure.

Le fluor s'est donc imposé comme étant le dopant le mieux adapté pour notre étude. Néanmoins, il est primordial de limiter au maximum son introduction dans le film, sous peine de voir les propriétés optiques et électriques des films diminuer drastiquement.

I.6.Applications d'oxyde d'étain SnO_2

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés, est un semi-conducteur utilisé dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

I.6.1.Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [13]. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [14]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [15]. En outre, le dopage de SnO_2 par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances.



Figure I.4. Exemple de détecteur de gaz.

I.6.2.La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combiné à l'utilisation d'énergie solaire, ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides.

I.6.3.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 oxydants dont l'oxyde d'étain [16],[17]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [18] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [19].

I.6.4. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [20].

I.6.5. Photovoltaïques

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.

I.7. Semi-conducteur

I.7.1. Définition 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, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau.

I.7.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

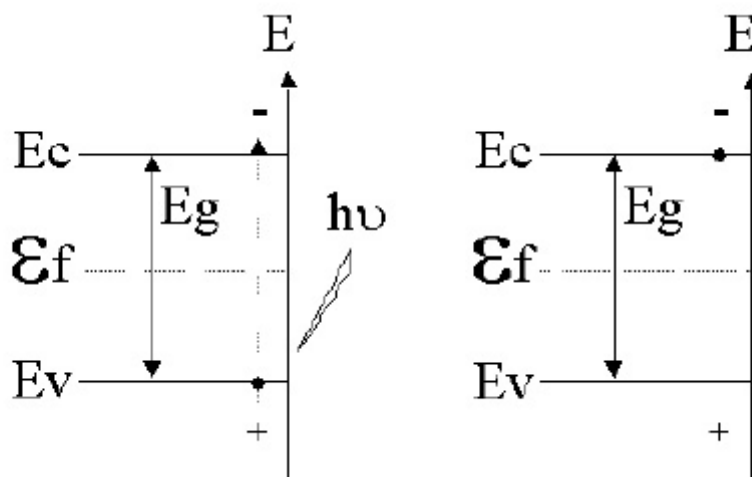


Figure I.5. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence est pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" 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 interdite E_g définit le seuil d'absorption du matériau et la relation : $E_g = h.c/\lambda_a$ précise la longueur d'onde λ_a minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron.

I.7.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

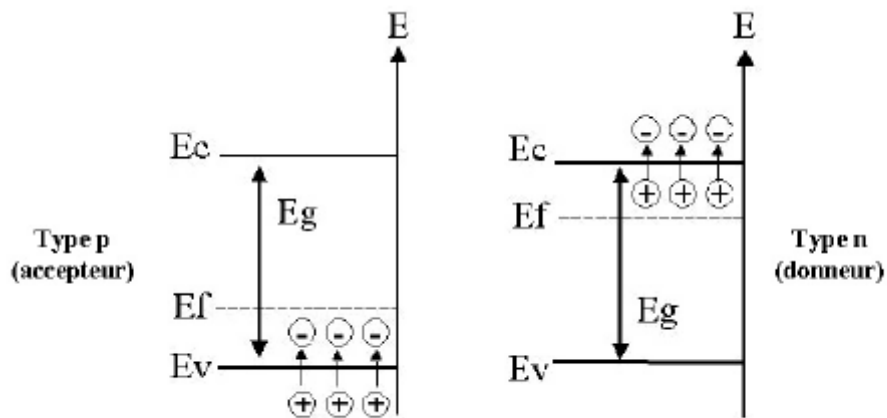


Figure I.6. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stœchiométrie modifient ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant : $D = D^+ + e^-$ (BC).

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais le rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n. 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 la bande de valence selon le mécanisme :

$A + e(BV) = A$. 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 "accepteur".

D'où : **A** : semi conducteur de type 'accepteur'.

Le contrôle de la teneur en dopants répond à la conception d'un matériau semi-conducteur à propriétés contrôlées. Cependant, des impuretés ou des éléments provenant des étapes d'élaboration de la couche peuvent contribuer à une modification des propriétés.

I.8. Procédé sol-gel

I.8.1. Définition de la technique sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [21].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen[22], qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke [22] utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-géification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

*** Voie inorganique ou colloïdale**

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

*** Voie métallo-organique ou polymérique**

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

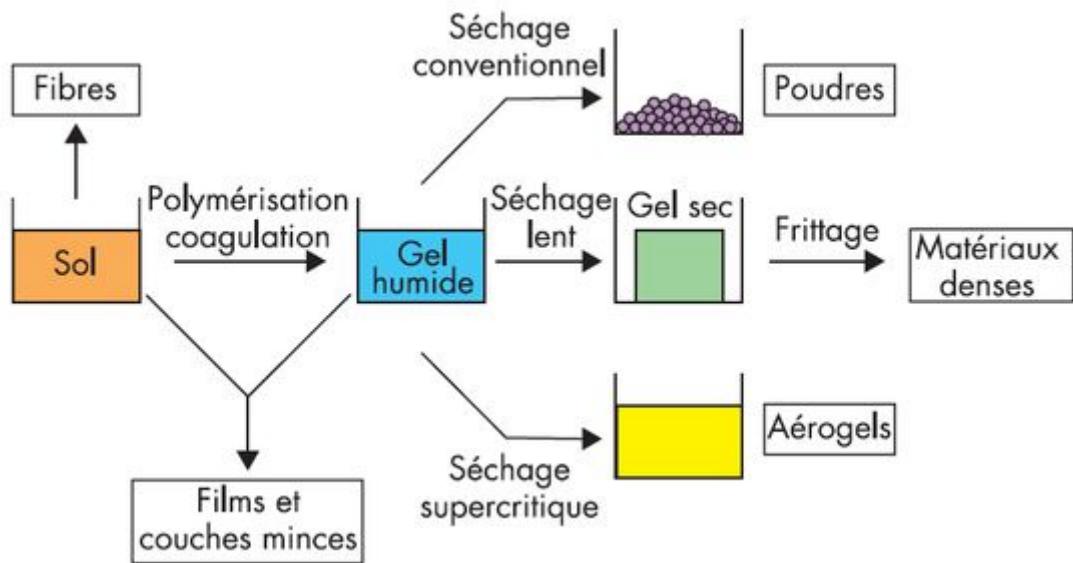


Figure I.7. Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% [22]

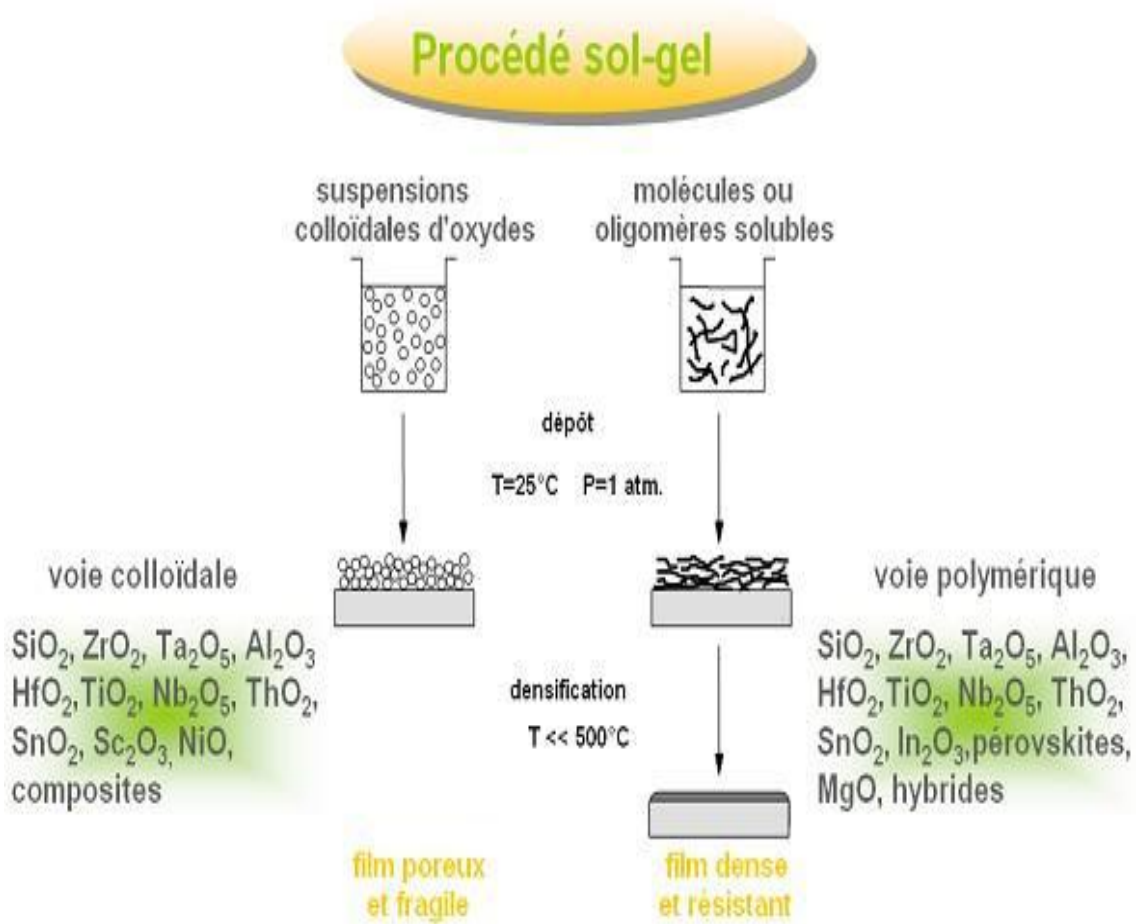


Figure I.8. Procédé sol-gel

I.8.2. Applications

Les rétroviseurs commercialisés en 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke[22] furent suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements anti-reflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs. Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses.

Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut ainsi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges d'alcoxydes de silicium et d'alcoxydes de titane ou zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or, ...) sont par exemple fabriquées de cette manière.

I.8.2.1. Couches minces

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques< La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, et de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.



Figure I.9. Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut

I.8.3. Avantages et inconvénients

I.8.3.1. Les avantages du procédé sol-gel

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

I.8.3.2. Les limites du procédé sol-gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé,
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux.

I.9. Techniques d'élaboration des couches minces

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues [23][24]:

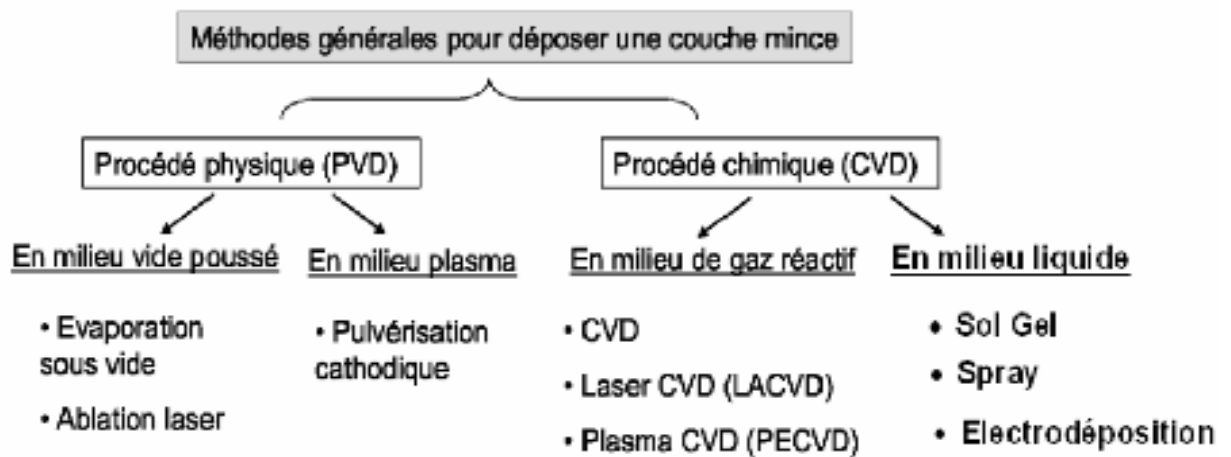


Figure I.10. Techniques d'élaboration des couches minces

Nous allons maintenant examiner les procédés de préparation les plus courants.

I.9.1. Dépôt par évaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace.

Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il ya condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant.

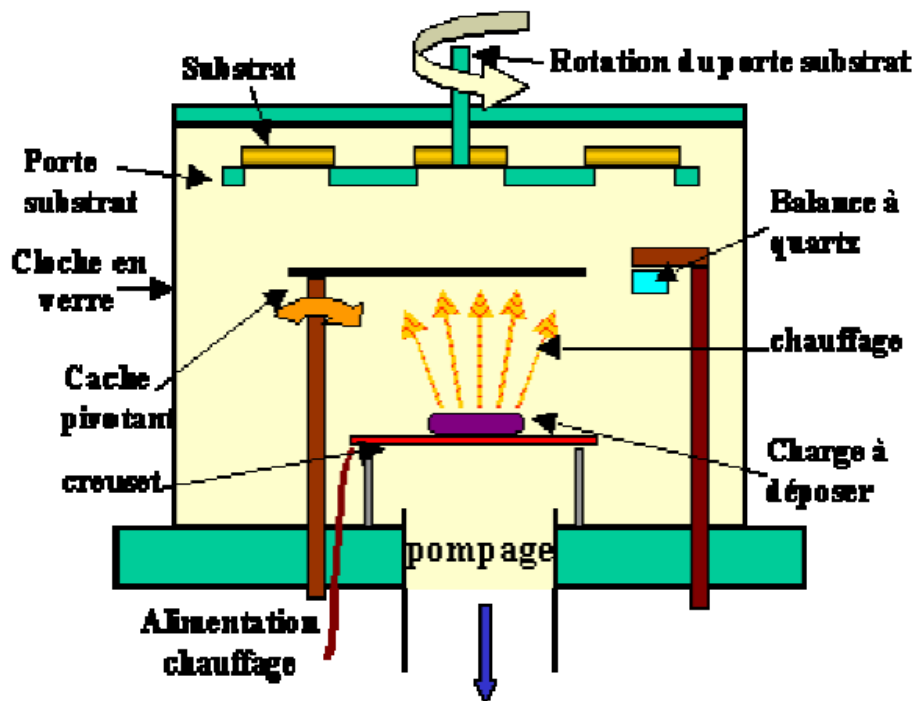


Figure I.11. Creuset d'évaporation thermique.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de beryllium).

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2kW de puissance sur un volume inférieur au 3 mm. Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau

d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

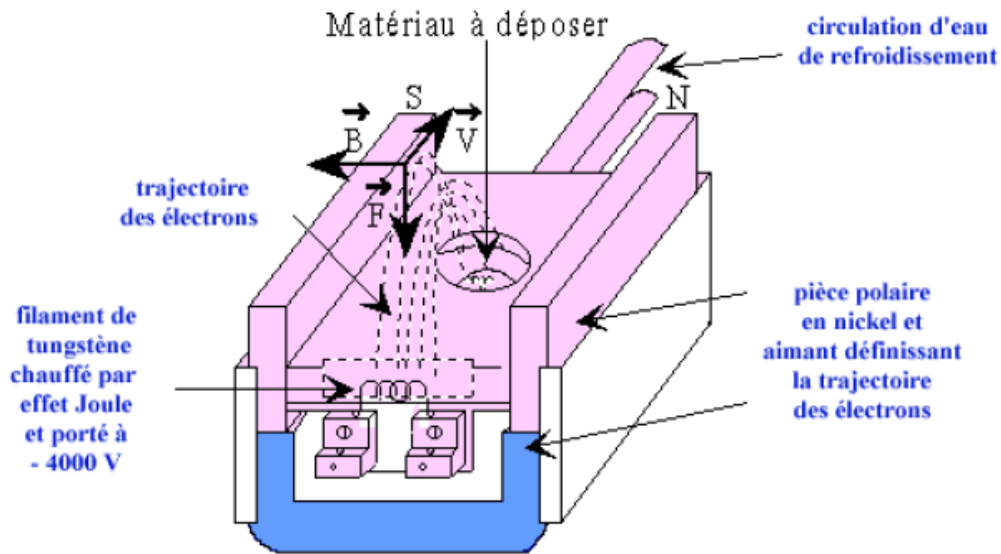


Figure I.12. Principe du canon à électrons.

Une troisième technique plus récente utilise un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte.

I.9.2. Pulvérisation cathodique

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. En effet pour des raisons strictement géométriques il est évident qu'une source d'évaporation quasi ponctuelle peut être considérée comme un centre de symétrie vis à vis des atomes évaporés. En d'autres termes, le nombre d'atomes reçus à une distance donnée de la source sera sensiblement inversement proportionnel au carré de la distance. Il en résulte que le dépôt présentera une épaisseur homogène s'il est effectué sur une surface sphérique dont le centre est constitué par la source d'évaporation. Comme en pratique les substrats sont généralement plans, on ne pourra les assimiler qu'au plan tangent à la sphère et de toute évidence l'épaisseur du dépôt ne sera pas identique en tout point. On est donc contraint à limiter fortement la surface utile du substrat, ou à le placer très loin de la source ce qui entraîne alors d'autres difficultés (nécessité d'enceinte plus grande donc système de pompage beaucoup plus cher, temps opératoire plus long...).

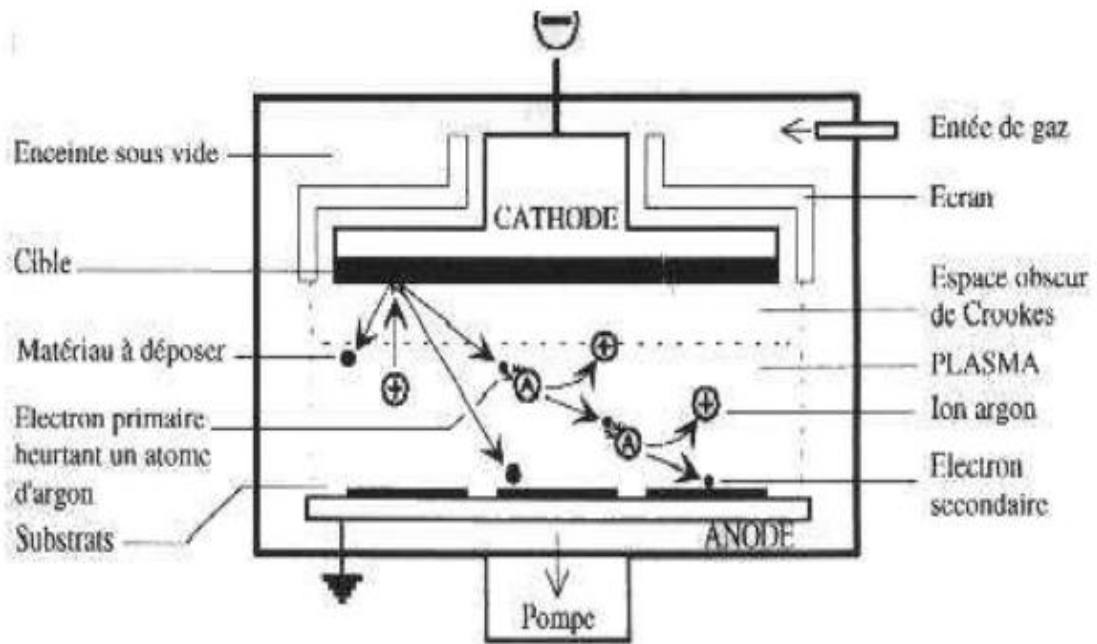


Figure I.13. Principe de la pulvérisation cathodique.

Le principe de la pulvérisation est le même que celui régissant le fonctionnement de la pompe ionique et, ce qui est un avantage pour le pompage qui présente une source de difficulté pour le dépôt. En effet on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt. On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent) accélérés sous 1kV environ, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface, on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

I.9.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est

donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra- High-Vacuum). Le principe des dépôts est très simple: il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéroépitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (XPS : spectroscopie des photoélectrons ; Auger : Spectroscopie d'électrons Auger), et structurale (technique de diffraction d'électrons lents (LEED), technique de haute énergie en incidence rasante des dépôts (RHEED)). Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [25].

I.9.4. Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes.

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [25].

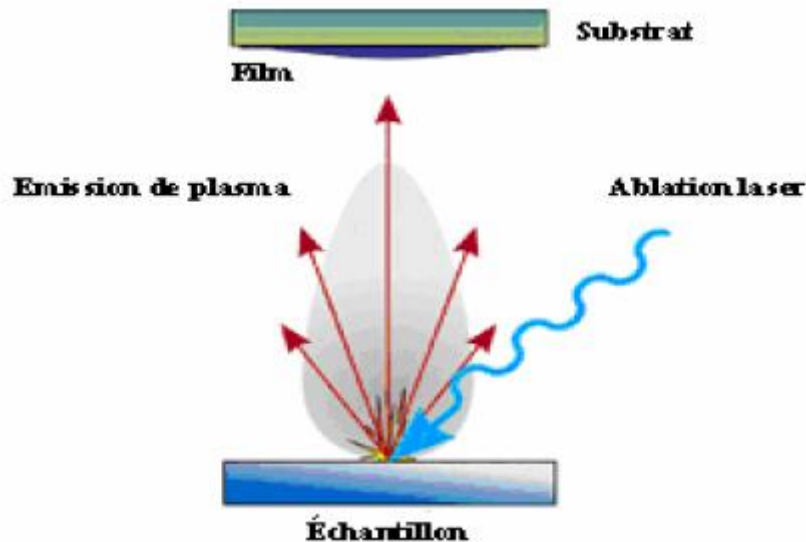


Figure I.14. Schéma de principe d'ablation laser.

I.9.5. Processus Chimique

I.9.5.1. Dépôts chimiques en phase vapeur :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Figure.15), ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [26]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés diffèrent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé.

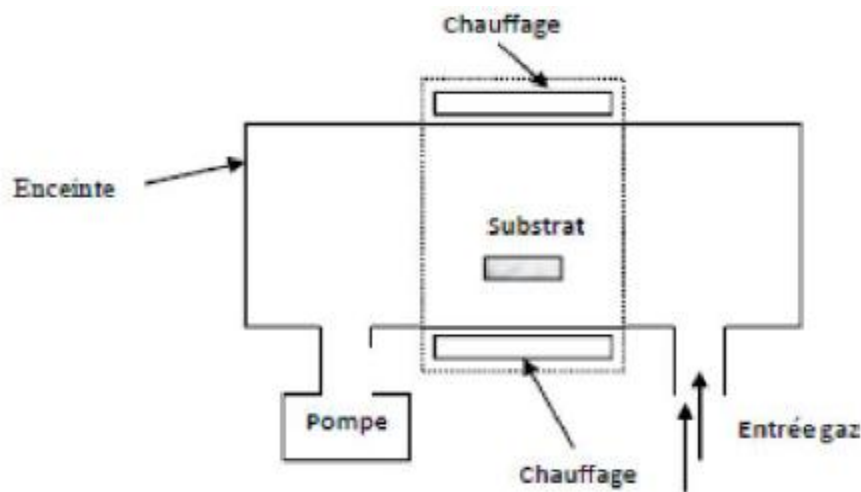


Figure I.15. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

I.9.5.2. Spray pyrolyse

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....) [27]. Ces méthodes ont les avantages suivants :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée,
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux,
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray,
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé,
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique,
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

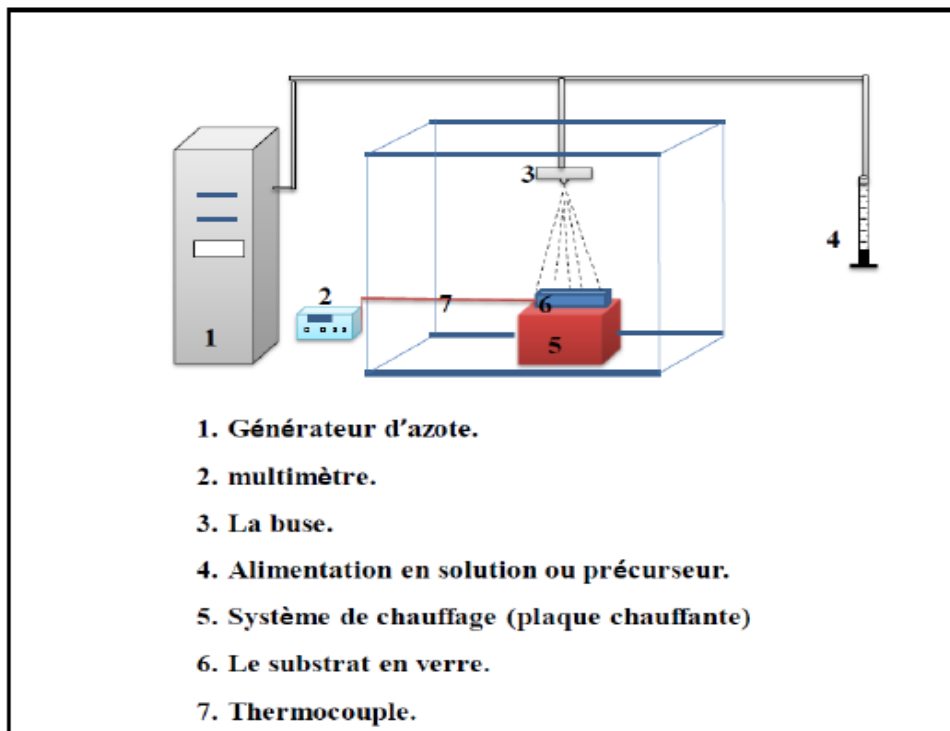


Figure I.16. Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage,
- Un système de pulvérisation,

- Une seringue ou une alimentation en solution,
- Un générateur de gaz vecteur.

I.9.5.3. dépôt par voie Sol –gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

I.9.5.3.1. Le dépôt par tirage

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple SnCl_4 en solution dans l'eau ou l'éthanol) puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation de l'étain. Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température $<100^\circ\text{C}$). L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue. Les couches d'oxyde ainsi formées subissent finalement un recuit sous air à des températures proches de 600°C . L'intérêt d'une telle technique est le contrôle très précis de l'épaisseur du dépôt.

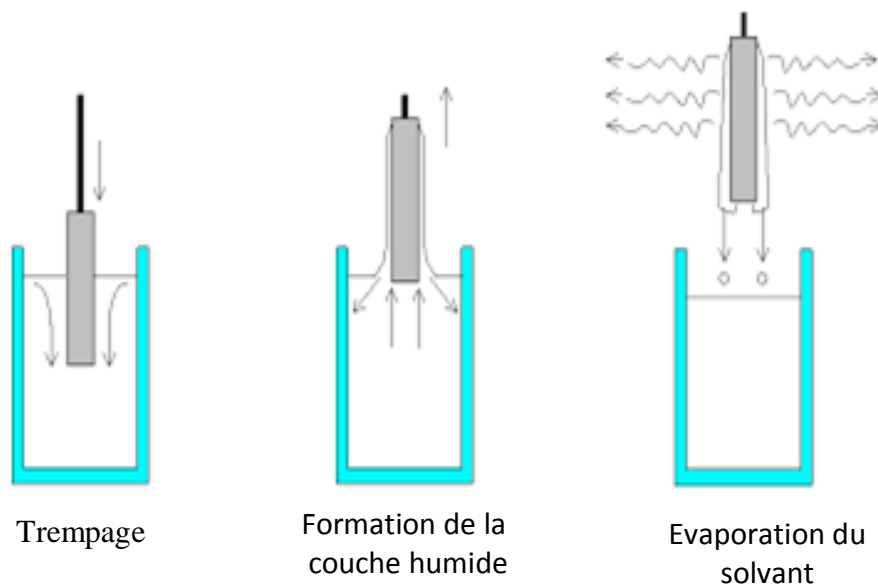


Figure I.17. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

Références

- [1] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, *Mat.chem. andPhys*, 59,247,1999.
- [2] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela, *Thin Solid Films*, 405,228,220.
- [3] Z.M.jarzabski and J.P.marton, *J.Electrochem.Soc*, 123,199C, 1976.
- [4] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem.Solids*, 23, 1557, 1962.
- [5] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32,440. 1989.
- [6] H.W.Chong, J.J.choi, H.P.Kim and G .S.chem, *Sensors Actuators b*, 9,227,1992.
- [7] W.C.Las, N.Dolet, P.Dorodor and J.P. Bonnet, *J.APPL.Phys*, 74, 6191, 1993.
- [8] M.K.Paria and H.S.Maiti, *J.Mater.Sci*.18, 2101, 1983.
- [9] T.Karlsson, A.Roos C.G Ribbing, *Sol. Energy Mat.* 11,469, 1985.
- [10] M.Mawamburi, E .Waick el gard and, A .Roos, *Thin Solid Films*, 374, 1, 2000.
- [11] A. Ricaud"Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux etprocédés"Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997
- [12] J.I. Pankove" Optical processes in semiconductors"Dover Publications, 1953
- [13] K. Takahata, in *chemical sensors technology*, edited by T. Sci .Kodansha, Tokyo.1, 39, 1988.
- [14] Tagushi .N, Gas-detecting device, US .Patent .363, 1436, 1970.
- [15] Jaffrezic-Renault .N, Pijolat. C, Pauly .A, Brunet .J, Varenne .C, Bouvet .M, and Fabry.P, *Materials for chemical sensors*, *ActualiteChimique*, 172, 2002.
- [16] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium
- [17] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasam, R. Karthikeyan «Li-SnO₂ anodes for lithiumrechargeable batteries « Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto,2000.

- [18] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000 .
- [19] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes «Journal of Electrochemistry,
- [20] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485 (1995).
- [21] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst.Solids, 121, 1-3,294(1994).
- [22] RESCOLL Centre Technologique.
- [23]Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [24] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY NoyesPublications, 1999).
- [25] M. Krunk and E. Mellikov, Thin Solid Films, 270, 1-2, 33 (1995)[42] A. Bougrine, A.ElHichou,M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane and M. Troyon, Mat. Chem. and Phys., 80, 2003.
- [26] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964)
- [27] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature, Catal. Lett.64, 125, 2000

CHAPITRE

II

*Description
expérimentale,
résultats et discussions*

Introduction

On commence par la préparation des solutions et le nettoyage des substrats, Ensuite on fait les dépôts des couches par la technique Dip-coating, puis les différentes techniques de caractérisations.

II.1. Élaboration des couches minces de SnO₂

II.1.1.Préparation des substrats

La préparation des substrats est une étape essentiel dans notre travail, cette étape nous permet l'obtention des couches minces homogènes et sans impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique. Les substrats utilisés sont en silicium pour la caractérisation par transmission IR et des substrats en verre de pyrex de dimensions (environ 75*25*1.35) présente les caractéristiques:

- Une bonne résistance à la chaleur.
- Une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.
- Un indice de réfraction de 1,41 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique.

II.1.2.Procédure de nettoyage des substrats

Cette étape est essentielle dans notre travail, il faut bien nettoyer les substrats parce que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pour cela que nous réalisons tous les démarches de nettoyage suivant avant chaque dépôt :

- Lavage à la main à l'eau savonneuse.
- Trempage pendant 20 minutes dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 20 minute dans un bain à ultrason à température ambiante afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Trempage à nouveau dans l'eau pendant 20 minutes à température ambiante et enfin le séchage à l'abri de la poussière.



Figure II.1. Le bain à ultrason utilisé.

II.1.3. Dépôt par technique dip-coating (dépôt par tirage)

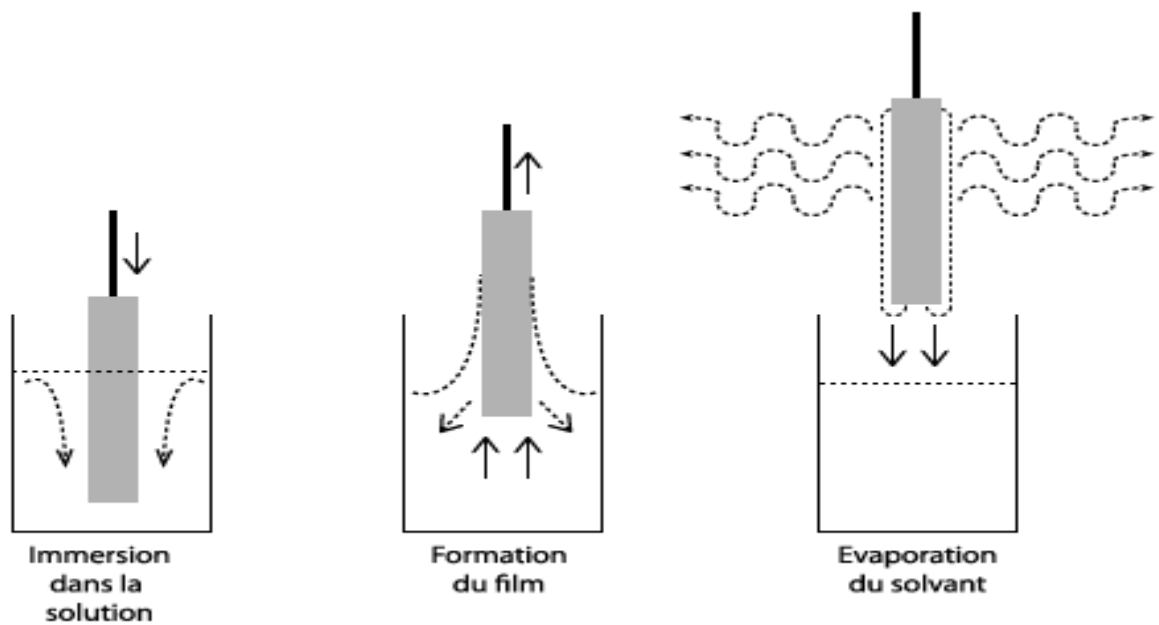


Figure II.2. Dépôt par tirage (dip-coating)

II.1.3.1. Condition expérimentales :

- Temps d'immersion : 2 minutes.
- Vitesse d'immersion : 50mm/min.
- Temps de repos : 5 minutes.

Nous avons fait le dépôt de cinq solutions :

- 1) SnO₂ non dope.
 - 2) SnO₂:Fdopé à 2.5 %.
 - 3) SnO₂:Fdopé à 5 %.
 - 4) SnO₂:Fdopé à 7.5 %.
 - 5) SnO₂:Fdopé à 10 %.
- Séchage dans l'étuve pendant 15 minutes à 100 °C.
 - Recuit à 500°C pendant une heure.

II.1.3.2. Les solutions utilisées pour la préparation du SnO₂:F

On doit utiliser plusieurs solutions pour obtenir le SnO₂:F. La première solution le chlorure d'étain (SnCl₂, 2H₂O) sous forme de sel, l'éthanol (C₂H₆O) et le fluorure d'ammonium (NH₄F).

II.1.3.2.1. Dépôt de SnO₂

Le produit utilisé comme source d'oxyde d'étain SnO₂, le chlorure d'étain. Il se trouve sous forme des cristaux blancs hydratés. Les différents dopants possibles pour l'oxyde d'étain sont l'antimoine (*Sb*) et le fluor (*F*).

Comme l'antimoine est un élément dangereux pour l'environnement et les personnes, nous avons utilisé le fluor pour les raisons suivantes :

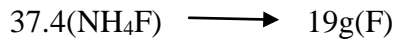
- Des énergies de liaisons de l'oxygène et du fluor sont presque équivalentes $E_{\text{Sn-O}} = 31$ kJ/mol et $E_{\text{Sn-F}} = 26$ kJ/mol,
- Les réseaux ne seront pas perturbés par ce remplacement,
- Le dopage au fluor est un remplacement de l'anion O²⁻ par F⁻,
- Des propriétés semblables des deux éléments,

Le précurseur de fluor le plus utilisé est le sel d'ammonium (soluble dans l'eau).

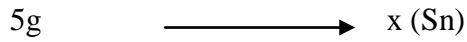
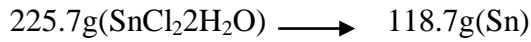
Avec tous ces critères alors on a choisi ce dopant.

II.1.3.2.2. Calculs des précurseurs

Masse molaire (NH₄F)=37.04g/mole.



Masse molaire de SnCl₂·2H₂O=225.7g/moles



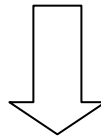
$$\boxed{x=2.63\text{g}(\text{Sn})}$$

II.1.4. Protocole de préparation des solutions

5g de (SnCl₂·2H₂O)+un volume V d'éthanol (60ml) + quelques gouttes de HCl

Agitation pendant

20 minutes à 60°C



Solution 1 : Oxyde d'étain non dopé (SnO₂)

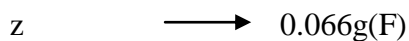
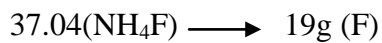
II.1.4.1. Le dopage

$D=[\text{F}]/[\text{Sn}]$ (c'est le rapport de masse)

1) Pour un dopage de 2.5% :

$$D=0.025= [\text{F}]/ [\text{Sn}] \iff [\text{F}]=0.025*2.63$$

$$[\text{F}]=0.066\text{ g}(\text{F})$$



$$\boxed{z = 0.13\text{g}(\text{NH}_4\text{F})}$$

On dissout 0,13g de NH₄F dans 10 ml d'eau distillée et on l'ajoute à la solution 1 pour obtenir le SnO₂ :F dopé 2,5% .

Dopage (%) en fluor	Non dopé	2.5	5	7.5	10
SnCl ₂ ·2H ₂ O (g)	5				
NH ₄ F (g)	0	0.13	0.26	0.39	0.52

Tableau II.1. Quantités de chlorure d'étain et de fluor pour différents dopages.

II.1.5. Protocole de préparation de SnO₂:F

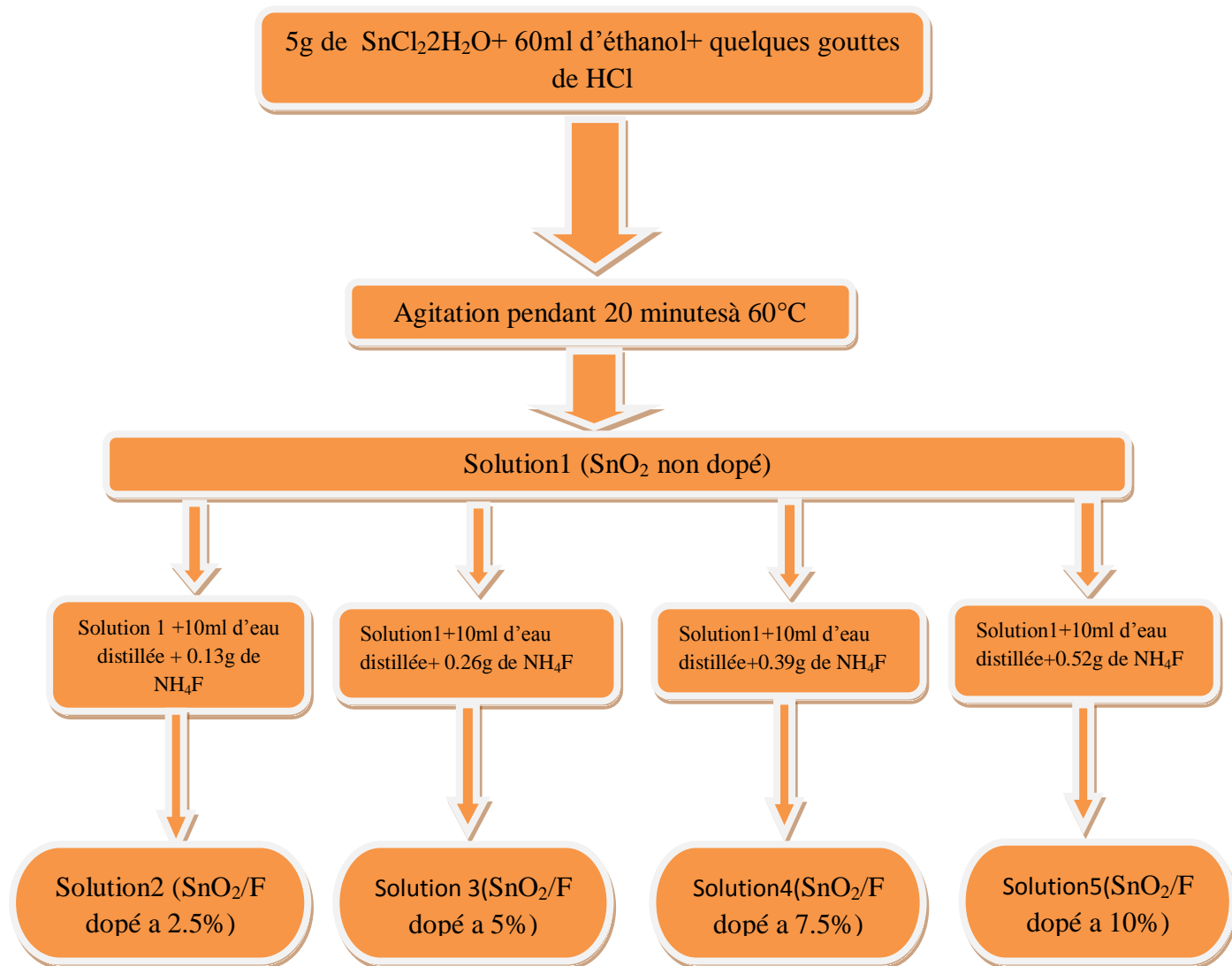




Figure II.3. Solutions d'oxyde d'étains obtenus à partir du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

II.2. Caractérisation des films de SnO_2 :

Dans ce travail ;la caractérisation des échantillons de SnO_2 dopé au fluor préparés par la méthode dip-coating est réalisée en utilisant la spectroscopie UV-VISIBLE, Infra-Rouge et l'impédance complexe.

II.2.1. Spectroscopie de transmission UV-Visible

II.2.1.1. Définition

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

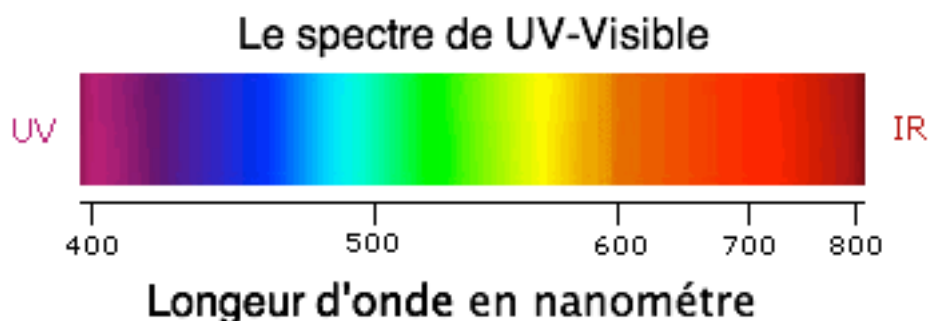


Figure II.4. Le spectre d'UV-Visible.

- Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 1000 nm.
- visible: 800 nm - 400 nm.

- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm – 1000 nm.

II.2.1.2. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

II.2.1.3. Loi d'absorption de la lumière

II.2.1.3.1. Loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

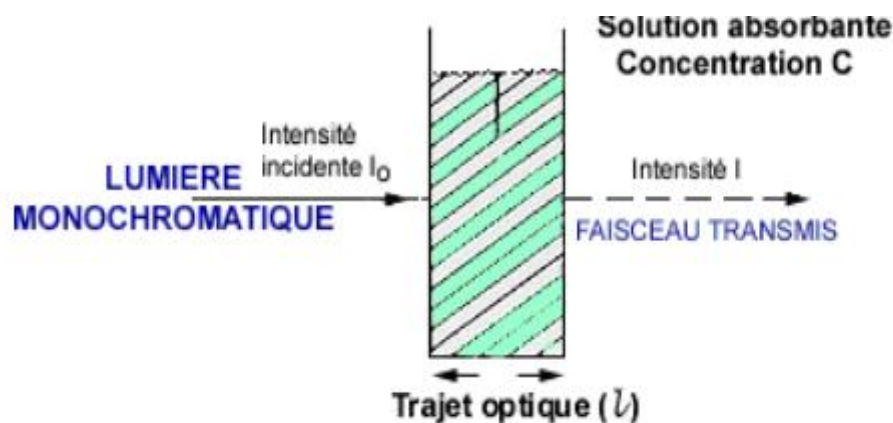


Figure II.5. Loi de Beer-Lambert.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer [1] ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-KIC} \quad (\text{II.1})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente,

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise),

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ,

C : est la concentration des espèces absorbantes,

K : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$.

Log (I₀/I) : est appelé absorbance (A),

I/I₀ = T est la transmission,

T % : est la transmittance.

ε : est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert:

$$A = - \log T = \epsilon l C \text{ (II.2)}$$

II.2.1.3.2. Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...). [1]

II.2.1.4. Application de la spectroscopie UV-Visible

II.2.1.4.1. Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

II.2.1.4.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Dosage du benzène dans le cyclohexane

II.2.1.4.3. Autres applications

D'autres applications sont connues pour le Contrôle Qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires.

II.2.1.5. Description expérimentale

Les mesures de transmission UV-Visible ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique ; Université IBN KHALDOUN-TIARET-.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre UV-Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde entre 200-900nm.



Figure II.6. Spectromètre SHIMADZU 1650 PC

II.2.1.5.1. Spectres de transmission

Les propriétés optiques des films minces de SnO_2 non dopé et dopés en fluor élaborés par la technique Dip-coating ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 200-900 nm.

II.2.1.5.2. Effet du dopage

Les spectres de transmission dans l'UV-Visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons déposés sur des plaques de pyrex par la technique Dip-coating pour différents taux de dopage (non dopé ; 2.5% ; 5% ; 7.5% ; 10% en F) et recuits à 500 °C sont présentés sur la figure II.7.

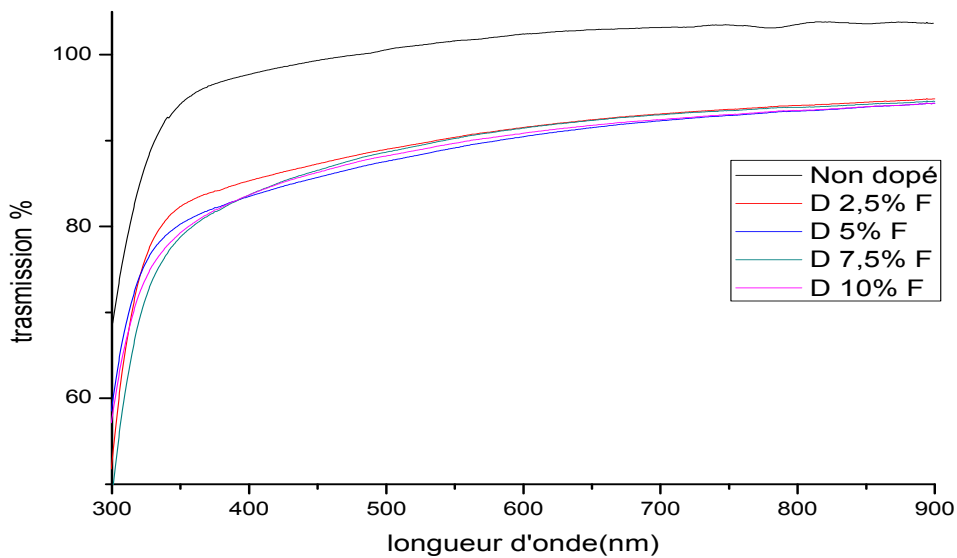


Figure II.7. Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO₂ non dopé et dopés (2.5% ;5% ; 7.5% ;10%) en fluor et recuits à 500 °C.

II.2.1.5.3. Détermination du gap optique des films de SnO₂

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon $h\nu$; dans le cas d'une transition directe s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Où A^* : est une constante dépendant du matériau considéré.

La densité optique $(OD)^2$ est définie comme étant le $\log(100/T)$ ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ on obtient une courbe dont l'intersection de sa tangente avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

a) Pour le SnO₂ non dopé :

La figure II.8 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du SnO₂ non dopé (une seule couche). L'extrapolation linéaire nous donne le gap optique $E_g=3.9$ eV.

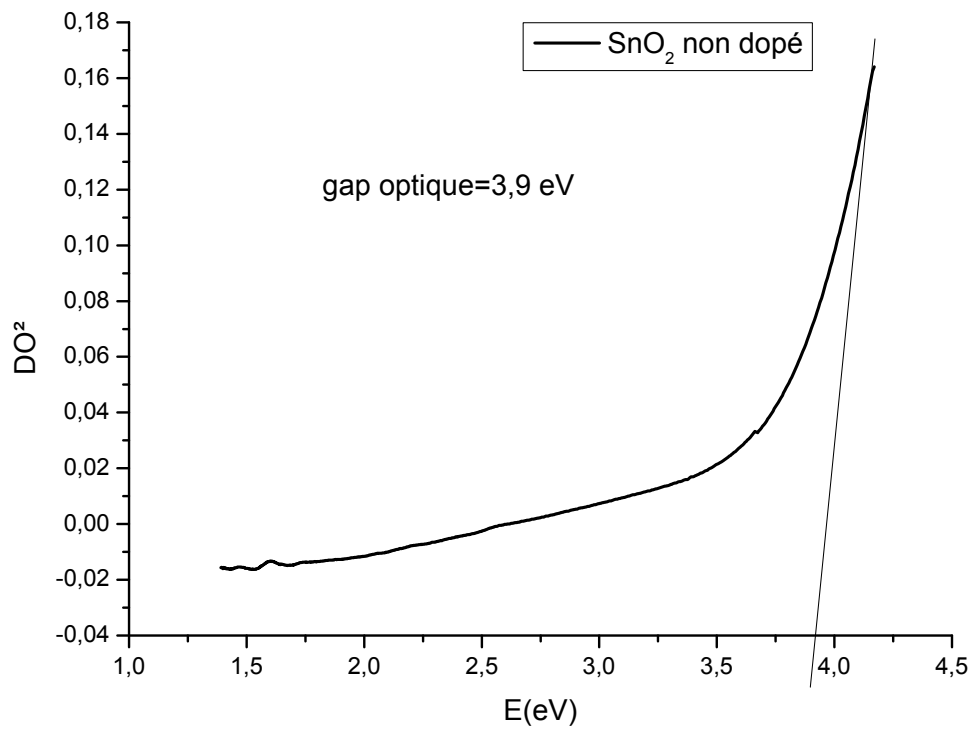


Figure II.8. Evolution typique de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO₂ non dopé

b) Pour SnO₂ : F dopé 2,5 %

La figure II.9 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du SnO₂ dopé 2.5% .L'extrapolation linéaire nous donne le gap optique $E_g=3.86\text{eV}$.

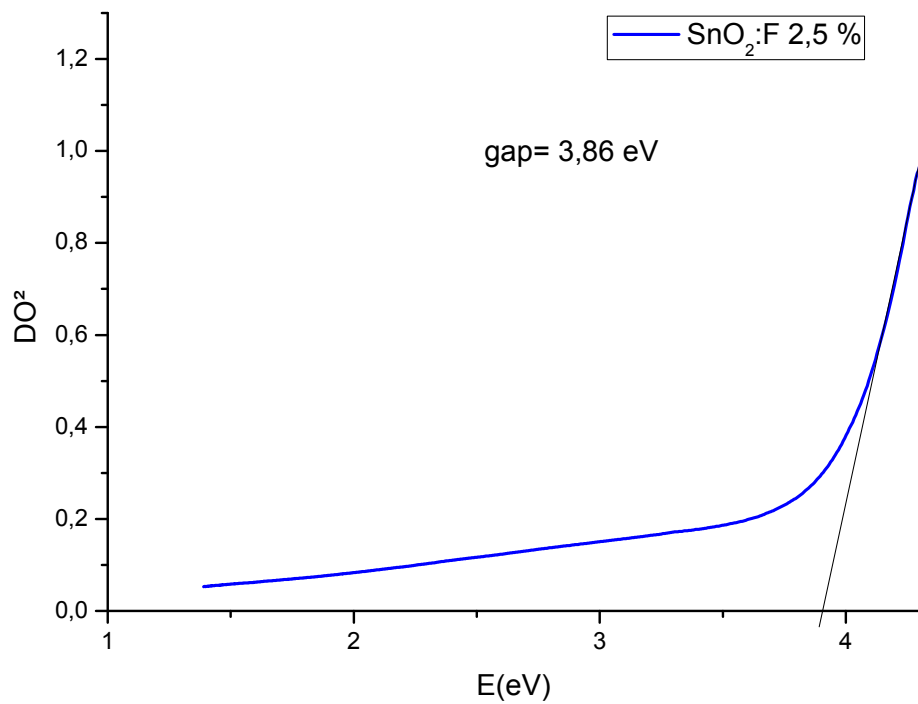


Figure II.9. Evolution typique de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO₂ dopé 2.5% en Fluor.

c) Pour SnO₂ : F dopé 5 %

La figure II.10 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du SnO₂ dopé 5%. L'extrapolation linéaire nous donne le gap optique $E_g=3.84\text{eV}$.

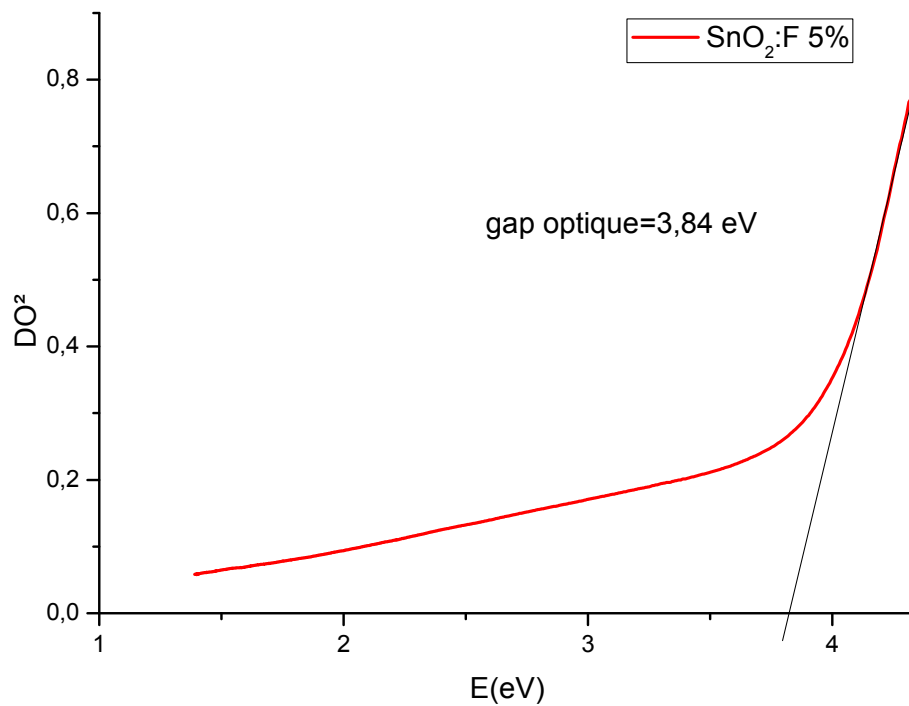


Figure II.10. Evolution typique de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO₂ dopé 5% en Fluor

d) Pour SnO₂ : F dopé 7,5 %

La figure II.11 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du SnO₂ dopé 7.5% .L'extrapolation linéaire nous donne le gap optique E_g=3.77eV.

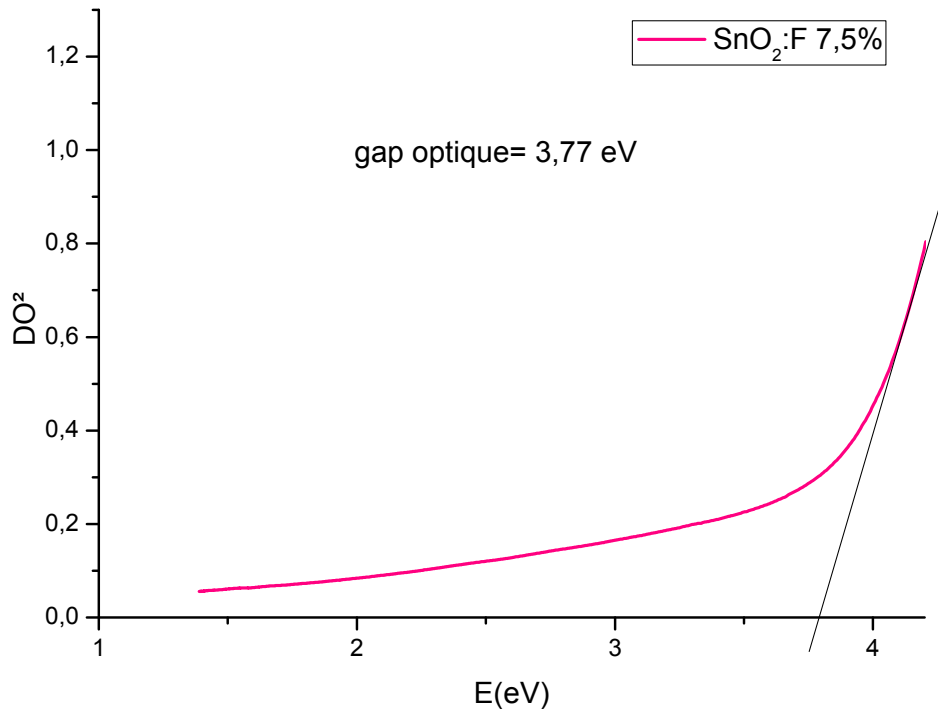


Figure II.11. Evolution typique de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO₂ dopé 7.5% en Fluor.

e) Pour SnO₂ : F dopé 10 %

La figure II.12 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du SnO₂ dopé 10%. L'extrapolation linéaire nous donne le gap optique $E_g=3.74\text{eV}$.

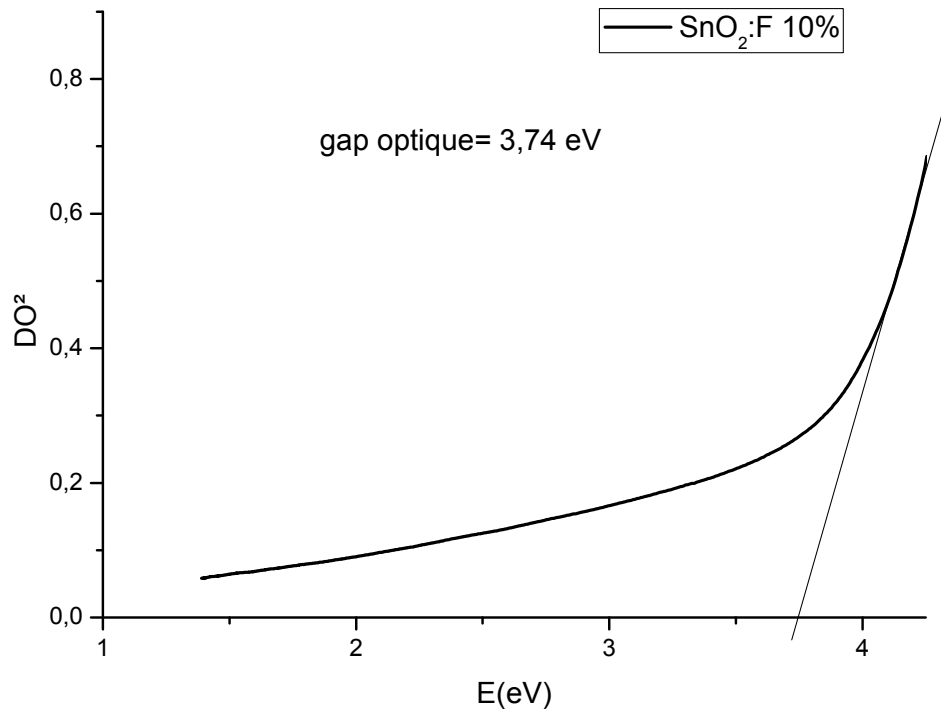


Figure II.12. Evolution typique de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO₂ dopé 10% en Fluor.

Le gap optique E_g de ces échantillons est obtenue en traçant la courbe $(OD)^2$ en fonction de l'énergie E_g , en extrapolant la portion droite à l'axe d'énergie. Les valeurs du gap optique déterminées pour nos échantillons sont comprises entre 3.74 eV et 3.99 eV.

Dopage(%)	0	2.5	5	7.5	10
Gap optique (eV)	3.99	3.86	3.84	3.77	3.74

Tableau II.2. Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain SnO₂ pour différents dopages.

II.2.1.5.4. Détermination de l'indice de réfraction

La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante [2] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = 1 - \sqrt{\frac{Eg}{20}} \quad (\text{II.4})$$

- La valeur obtenue pour la couche de SnO₂ non dopé est : n=1.8648
- La valeur obtenue pour la couche de SnO₂ dopé 2.5% est : n₁=1.8848
- La valeur obtenue pour la couche de SnO₂ dopé 5% est : n₂=1.8879
- La valeur obtenue pour la couche de SnO₂ dopé 7.5% est : n₃=1.899
- La valeur obtenue pour la couche de SnO₂ dopé 10% est : n₄=1.90

Dopage %	0	2.5	5	7.5	10
Indice de réfraction	1.8648	1.8848	1.8879	1.899	1.90

Tableau II.3. Valeurs des indices de réfraction en fonction du dopage.

Le tableau montre que l'indice de réfraction et le dopage varient proportionnellement, l'indice de réfraction de l'oxyde d'étain non dopé a pour valeur 1.8648, après il commence à augmenter avec l'ajout de fluor jusqu'à la valeur 1.90 pour 10 % et cela revient au compactage ramené par l'ajout de dopant.

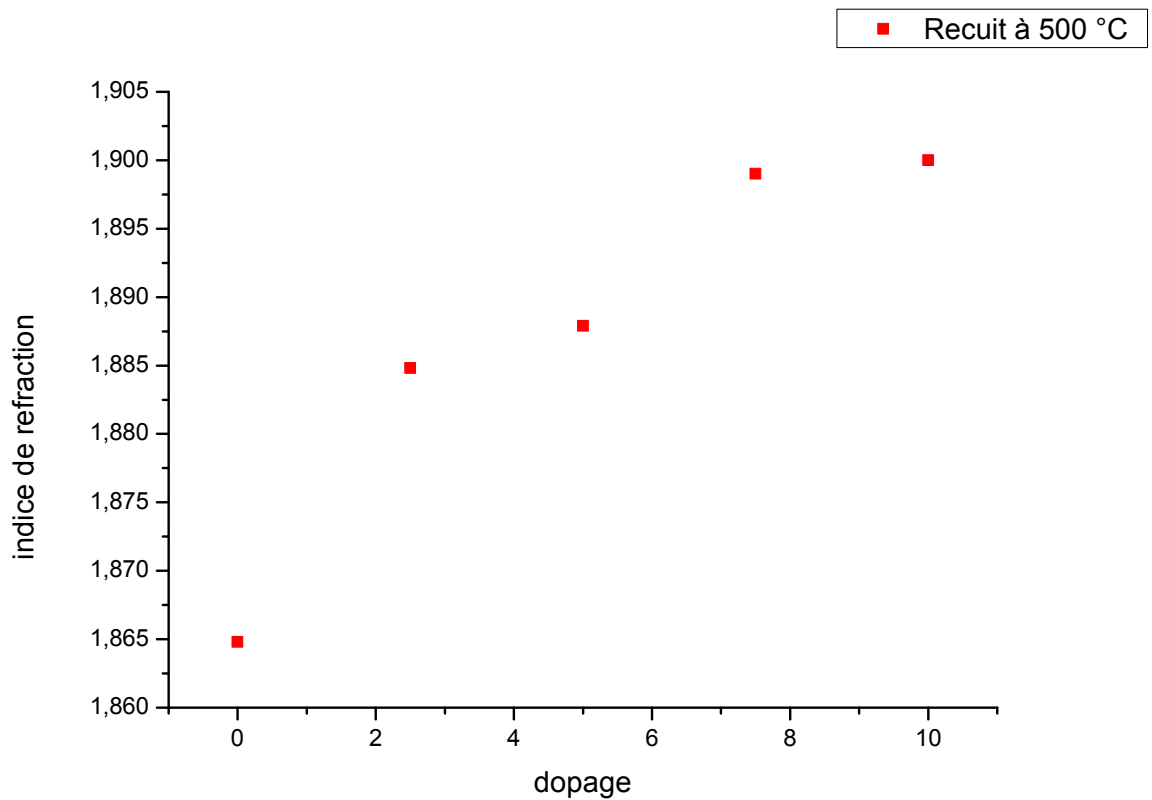


Figure II.13. La variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage.

II.2.1.5.5. Détermination de la constante diélectrique ϵ_r

A partir de l'indice de réfraction on peut calculer la constante diélectrique ϵ_r :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon_r \mu}}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} ; \mu_r \approx 1 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_r = n^2 \quad (II.5)$$

Où :

- μ_0 : est la perméabilité magnétique du vide,
- μ : est la perméabilité magnétique du matériau,
- C : est la vitesse de la lumière dans le vide,
- ϵ_0 : la permittivité du vide.

Dopage %	0 %	2.5 %	5 %	7.5 %	10 %
Indice de réfraction	1.8648	1.8848	1.8879	1.899	1.90
$\epsilon_r = n^2$	3.4774	3.5524	3.5641	3.6062	3.61

Tableau II.4. Valeurs de la constante diélectrique en fonction du dopage.

D'après le tableau on remarque que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de taux de dopage et cela revient à l'ajout de Fluor.

II.2.1.5.6. Détermination de l'épaisseur de la couche SnO₂ (non dopé)

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant la relation suivante :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{(M^2 + n_s^2)}} \quad (\text{II.6})$$

Avec : $M=2$; $n_s=1.5$, on trouve : $n_c=2$.

Où :

M : est le nombre d'interférences.

n_s : est l'indice de réfraction de substrat.

n_c : est l'indice de réfraction de la couche.

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes et par la formule suivante :

$$e = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n_c(\lambda_1)\lambda_2 - n_c(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (\text{II.7})$$

avec : $n_c = n_c(\lambda_1) = n_c(\lambda_2) = 2$

A partir du spectre de transmission présenté dans la figure II.7 ; les valeurs de λ_1 et λ_2 sont de 303nm et 357nm respectivement. En utilisant la relation précédente, on trouve que l'épaisseur de la couche du SnO₂ non dopé est de : 1002 nm.

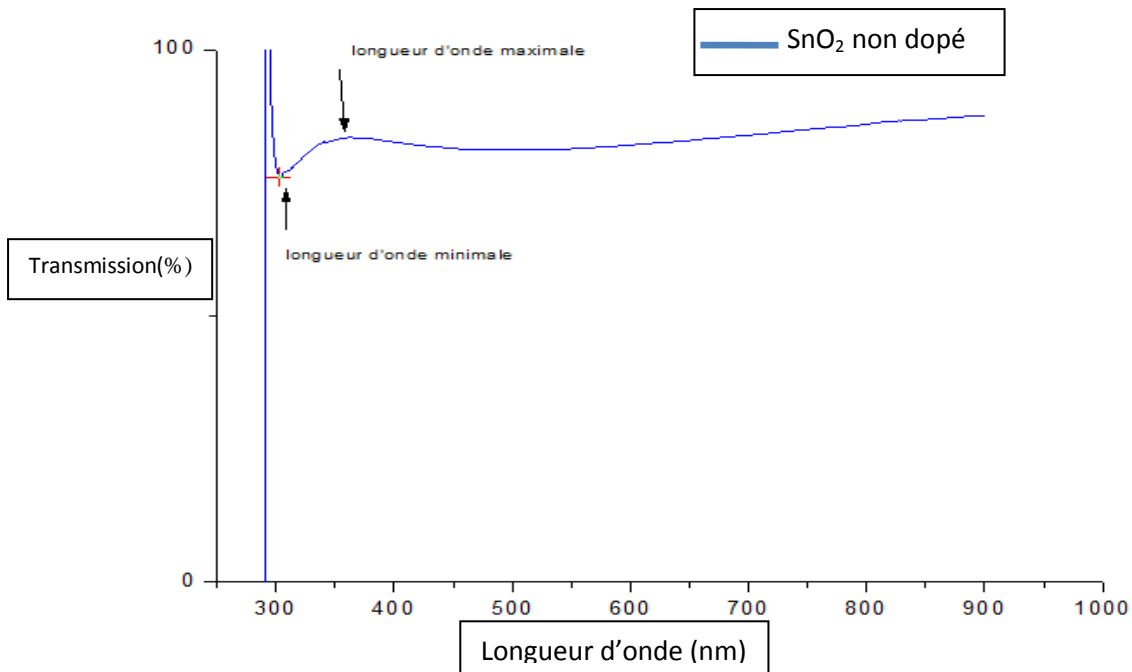


Figure II.14. Spectre de transmission du film SnO₂ non dopé .

II.2.1.5.7. La porosité du film

La porosité du film à pour relation :

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{(nd)^2 - 1}\right) \cdot 100 \quad (II.8)$$

Ou :

n :est l'indice de réfraction du film,

n_d :est l'indice de réfraction de la matrice sans pores ; **n_d = 2.52**

le tableau suivant montre les valeurs de la porosité des films d'oxyde d'étain SnO₂ pour différents dopages.

Dopage(%)	0	2.5	5	7.5	10
Porosité(%)	53.7	52.3	52.1	51.3	51.2

Tableau II.5. Les valeurs de la porosité pour différents dopages.

D'après le tableau on constate que la porosité diminue avec l'augmentation du dopage. la porosité des films d'oxyde d'étain non dopé est 53.7 % .après chaque dopage elle diminue

jusqu'à la valeur de 51.2%. parce que lorsqu'on ajoute le dopant (fluor) le matériau devient compacte.

II.2.2. Spectroscopie d'impédance complexe

II.2.2.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, corrosion et caractérisation des diélectriques, et elle peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques et électroniques.

La méthode implique l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et puis la mesure de la réponse permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et des inductances traduisant le caractère résistant, capacitif ou selfique du matériau.

L'application de la spectroscopie d'impédance sur les diélectriques, a pour but de caractériser ces matériaux et de tirer leurs propriétés diélectriques tel que la constante diélectrique, la relaxation, la conductivité électrique et sa variation en fonction de la fréquence, le facteur de perte, et l'influence de la microstructure sur ces paramètres physiques, sa peut être aussi un outil de control de qualité comme par exemple la mesure du taux d'humidité dans les diélectriques tel que le bois, et les matériaux d'isolation dans les installations électriques [3].

II.2.2.2. Création de la polarisation

En soumettant le matériau à un champ électrique de tels dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. D'un point de vue microscopique, on peut relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. Il est cependant impossible de mesurer de telles grandeurs microscopiques. On préfère utiliser une grandeur macroscopique, la polarisation, qui vaut la somme de tous les dipôles du matériau. Cette polarisation vient donc de différents effets physiques :

- **la polarisation électronique**, toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,

- **la polarisation atomique** est due aux déplacements des atomes,
- **la polarisation d'orientation** existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux.
- **La polarisation macroscopique** due à des déplacements de charges dans l'ensemble du matériau.

La polarisation \vec{P} est souvent proportionnelle au champ électrique \vec{E} qui l'a créée (ce cas est dit linéaire) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{II.9})$$

Avec ϵ_0 la constante diélectrique et χ la susceptibilité électrique du matériau, qui est un nombre complexe. Dans le cas d'un diélectrique anisotrope, χ est un tenseur de rang 2.

Représentation schématique de quatre types de polarisation

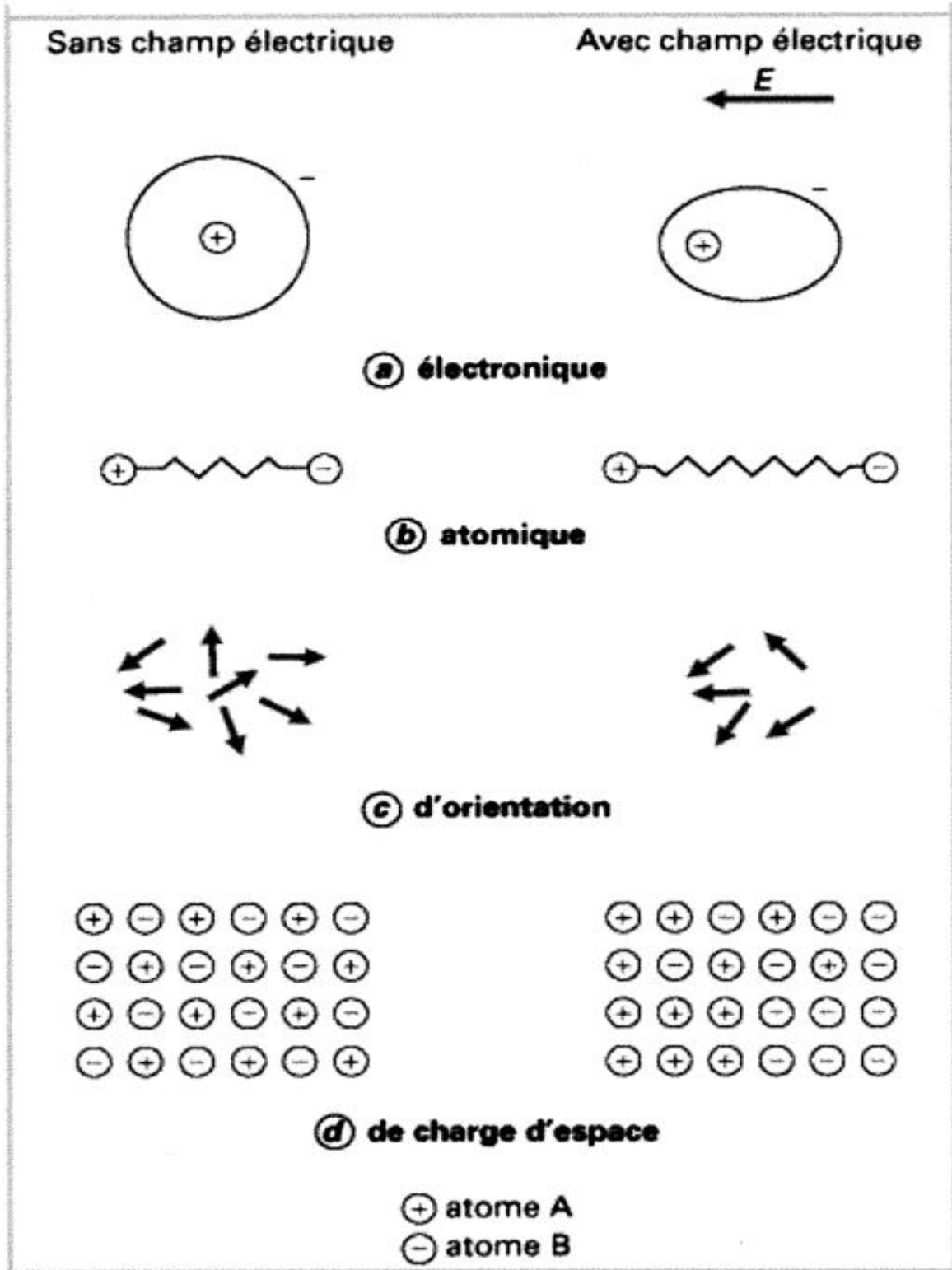


Figure II.15. Représentation schématique de quatre types de polarisation

II.2.2.3. Susceptibilité électrique

En électromagnétisme, la susceptibilité électrique χ est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique. Ce phénomène se produit uniquement par l'intermédiaire d'un milieu matériel (souvent un matériau diélectrique), et dans de nombreux cas, l'intensité du champ électrique utilisé est suffisamment faible pour que la polarisation vérifie la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{II.10})$$

Où :

ϵ_0 : est la constante diélectrique, et où la susceptibilité électrique χ est un nombre complexe sans dimension. Ce cas est dit linéaire car il s'agit d'une relation de proportionnalité. Il permet d'interpréter le phénomène de réfraction : en effet, la susceptibilité est liée, d'après les équations de Maxwell, à l'indice de réfraction n par la relation :

$$n = \sqrt{1 + R_e(\chi)} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$R_e(\chi)$: désigne la partie réelle de la susceptibilité électrique.

II.2.2.4. Constante diélectrique

La constante diélectrique ou constante électrique, également nommée permittivité du vide ou encore permittivité diélectrique du vide, est une constante physique. Elle est notée par ϵ_0 .

II.2.2.4.1. Définition

Le constant diélectrique se définit comme, le rapport entre la permittivité (ϵ) du matériau considéré et la permittivité du vide.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2} \quad (\text{II.12})$$

Où :

- μ_0 : est la constante magnétique ,
- c : est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le système d'unité SI ϵ_0 a pour valeur:

$$\epsilon_0 = 8,854187817 \dots 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$$

Il ne s'agit pas à proprement parler d'une valeur approchée : les valeurs de μ_0 et c étant parfaitement déterminées, il est possible de connaître celle de ϵ_0 avec autant de chiffres significatifs que désiré.

La constante diélectrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle intervient dans de nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction. Les lois gérant la réfraction et la réflexion de la lumière y font appel.

II.2.2.5. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Cependant, la conductivité ionique est la plus répandue dans les matériaux imprégnés. La conduction qui est l'image de ϵ'' est dominée par l'influence des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau.

Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

La conduction n'est pas le seul phénomène qui peut influencer sur le comportement du matériau aux basses fréquences, d'autres mécanismes de polarisation peuvent provoquer une variation importante de permittivité : polarisation interfaciale, polarisation de charge d'espace, polarisation des électrodes et phénomène de dispersion à basse fréquence.

II.2.2.6. Polarisation des électrodes

La polarisation des électrodes est un effet parasite indésirable car elle peut masquer la réponse diélectrique de l'échantillon. Ce phénomène est caractérisé par une augmentation forte des parties réelles (ϵ') et imaginaires (ϵ'') de la permittivité complexe lorsqu'on diminue la fréquence. Le mécanisme est dû à un mauvais transfert des charges à l'interface électrode-matériau en présence d'une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode (figure 8). Aux basses fréquences, les charges ont le temps de circuler à travers le volume du matériau et sont bloquées à l'interface. Il en résulte des accumulations de charges (dipôles) aux électrodes qui contribuent à une augmentation de ϵ' et ϵ'' . Le phénomène de polarisation de l'électrode est également observé dans des liquides [4], dans des couches solide-liquide [5] et dans des diélectriques polymères [6] ; [7].

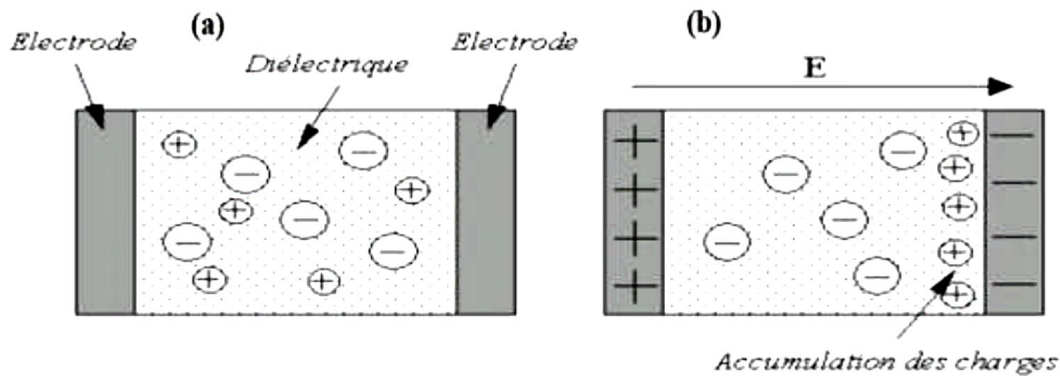


Figure II.16. Représentation du mécanisme de polarisation interfaciale et accumulation des charges à l'interface électrode-matériau.

II.2.2.7. Dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion – LFD)

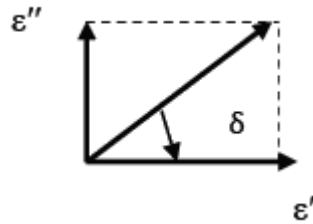
Le phénomène de dispersion à basse fréquence a été étudié initialement par Jonscher dans divers matériaux diélectriques [8] ; [9]. A partir d'un seuil de fréquence (ωc), les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité $\chi \sim (\omega)$ augmentent parallèlement dans les basses fréquences, pour atteindre des valeurs très élevées sans aucun signe de saturation jusqu'à la plus basse fréquence disponible [10].

Ce type de comportement apparaît quand les porteurs lents de charge (ioniques) dominent la conduction dans le volume [11], où à l'interface matériau-électrodes [12] ; [13]. Il est important de distinguer le phénomène LFD du phénomène de conduction. Pour ce dernier, les porteurs de charges sont libres et il n'y a pas de stockage de charge dans le matériau. Avec le phénomène LFD, il y a un stockage réversible de charges qui apparaît lorsque les électrodes bloquent le passage des charges où lorsque le système est constitué de domaines structuraux (clusters) dans lesquels les charges peuvent migrer sur des distances limitées à la taille du cluster [14]. Dans le cas de notre travail, on a utilisé des électrodes bloquantes.

II.2.2.8. Définition du facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$)

Le facteur de pertes diélectriques définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans le matériau indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il correspond au rapport entre les parties imaginaires et réelles de la permittivité diélectrique complexe. Il s'exprime donc par :

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (\text{II.13})$$



II.2.2.9. Relaxations du type Debye

La permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter.

En s'inspirant de diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux [15], la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1+(i\omega\tau)} \quad (\text{II.14})$$

II.2.2.10. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

II.2.2.10.1. Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{II.15})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye.

II.2.2.10.2. Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1+i\omega\tau]^{\beta}} \quad \text{avec } 0 < \beta \leq 1 \quad (\text{II.16})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

II.2.2.10.3. Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1+(i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1 \text{ et } \alpha\beta \leq 1 \quad (\text{II.17})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettent de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye.

II.2.2.11. Dépendance en température de la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation, τ , correspondant aux moments dipolaires est fonction de la température. On observe généralement que τ varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : un comportement d'Arrhenius pour tous les diélectriques [16] ; [17] et un comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) pour la relaxation. Nous décrivons succinctement ces deux comportements ci-après.

II.2.2.11.1. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [18]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [15]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel.

Le temps de relaxation est finalement déterminé par :

$$\tau(t) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (\text{II.18})$$

Avec τ_0 une constante en secondes, E_a l'énergie d'activation et K la constante de Boltzmann. Le tracé de $\lg \tau$ en fonction de $1/T$ est linéaire et le calcul de la pente permet d'obtenir E_a .

II.2.2.11.2. Loi de Vogel-Tammann-Fulcher

Ce type de comportement est souvent observé quand la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g du fait de la variation de volume libre dans le matériau. L'évolution du temps de relaxation moyen en fonction de la température, obéissant à la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), est alors donnée par:

$$\tau(t) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_b (T-T_0)}\right) \quad (\text{II.19})$$

Où T_0 est la température de Vogel au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle.

II.2.2.12. Description expérimentale

Les mesures d'impédance complexes ont été faites au sein de laboratoire de synthèse et catalyse ; Université ibn khaldoun Tiaret, en utilisant un RLC mètre de précision (HP AGILENT.4285A) 75kHz-30MHz. Nos mesures ont été faites dans la gamme de fréquence de 75kHz à 30 MHz.

La spectroscopie d'impédance complexe est une méthode de caractérisation des propriétés électriques des matériaux et de leurs interfaces aux électrodes électriquement conducteurs. Dans le but de faire des mesures satisfaisantes ; nous avons déposé des barrettes métalliques en aluminium comme contacts ohmiques.

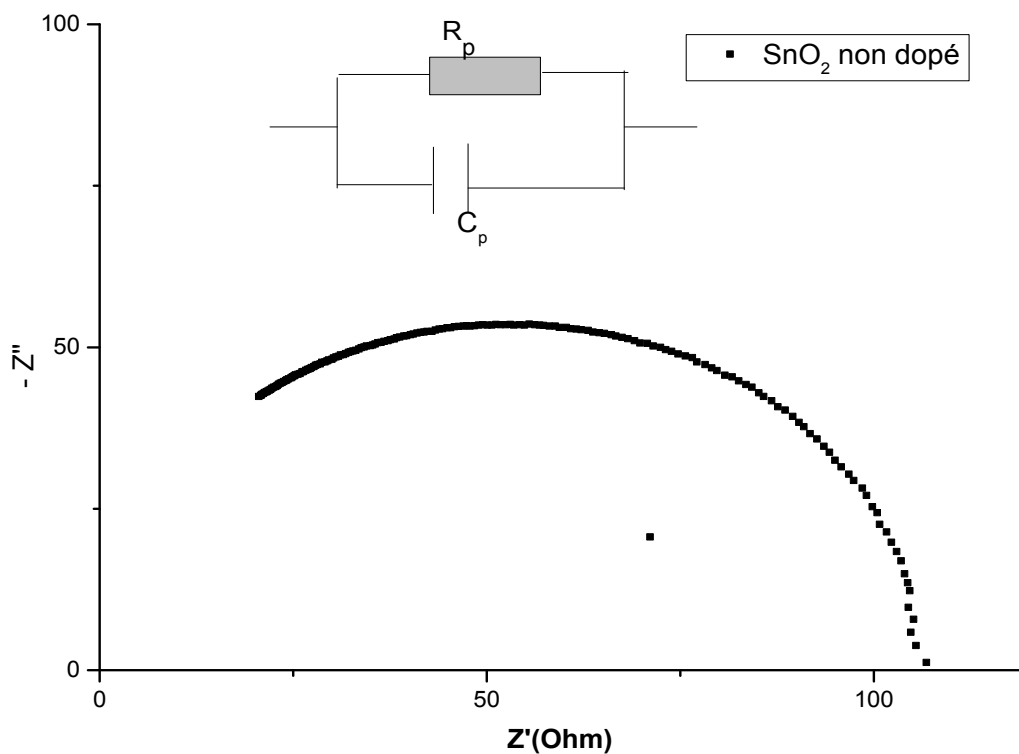


Figure II.17. Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain non dopé

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

La figure II.17 est caractéristique d'un circuit RC parallèle. Où C est la capacité de la couche et R sa résistance. L'équation (II.20) nous permet de déterminer la capacité de la couche d'oxyde d'étain SnO_2 non dopé avec f_c (fréquence de coupure) = 485 KHz et $R = 106.984 \Omega$:

$$C = \frac{1}{2\pi.R.f_c} \quad (\text{II.20})$$

La valeur de la capacité : $C=3.068$ nf

La valeur de C représente la quantité de charge accumulée au niveau des surfaces des joints de grains et à l'interface avec le contact ohmique. la résistance R est due à la microstructure de la couche ou les porteurs de charges sont soumis à la barrière de potentiel entre les grains.

II.2.2.12.1. Effet de dopage

La figure II.18 représente les spectres d'impédance complexe des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 pour différents taux de dopage en fluor.

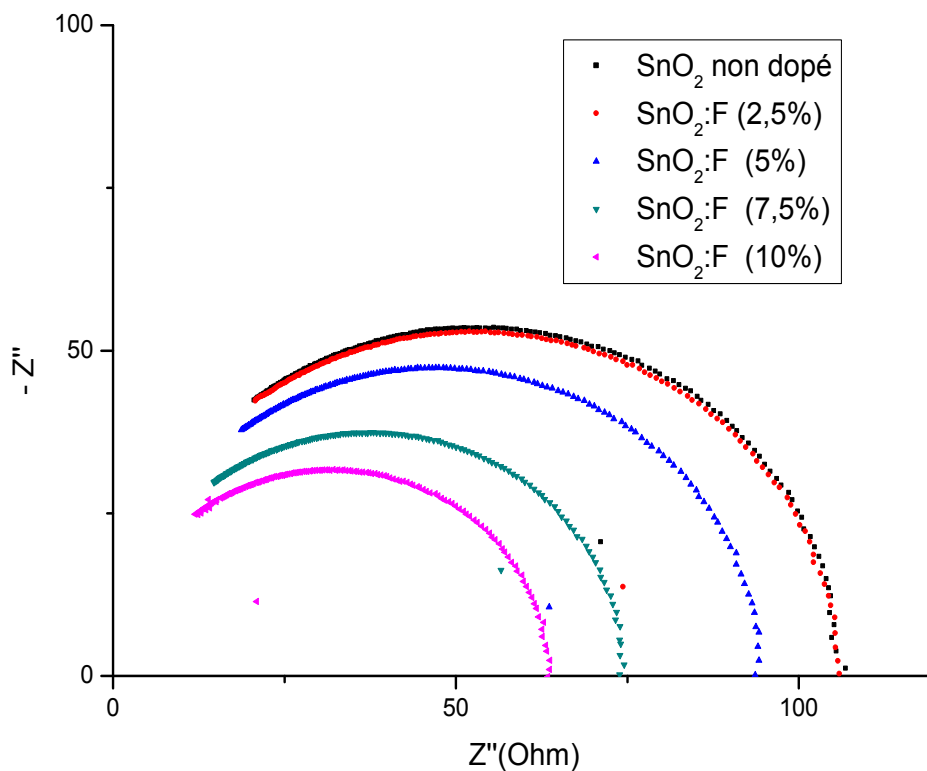


Figure II.18. Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO_2 pour différents dopages.

Cette figure montre que la valeur de la résistance diminue lorsque le taux de dopage augmente.

Les valeurs de la capacité des films pour différents taux de dopage ont été calculées à partir de l'équation 1.

Dopage(%)	f_c (KHz)	R (Ω)	C (nf)
non dopé	485	106.984	3.068
2.5	490	105.680	3.075
5	535	93.617	3.17
7.5	505	74.507	4.23
10	585	63.297	4.30

Tableau II.6. Valeurs de f_c , R et C en fonction du dopage.

On remarque que la résistance diminue avec l'augmentation de la teneur du dopant et atteint une valeur de 63.297 Ω pour un taux de dopage de 10% en F. Alors que la capacité augmente jusqu'à une valeur de 4.30nf pour le même dopage (10%) en fluor.

La variation de la capacité est relié avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de Sn^{4+} par les ions de fluor à la surface des grains.[19]

II.2.3. Spectroscopie Infra-rouge

II.2.3.1. Historique

Le rayonnement infrarouge est intuitivement perceptible par la simple exposition de la peau à la chaleur émise par une source chaude dans le noir, mais il ne fut prouvé qu'en 1800 par William Herschel, un anglais d'origine allemande, au moyen d'une expérience très simple : Herschel a eu l'idée de placer un thermomètre à mercure dans le spectre obtenu par un prisme de verre afin de mesurer la chaleur propre à chaque couleur. Le thermomètre indique que la chaleur reçue est la plus forte du côté rouge du spectre, y compris au-delà de la zone de lumière visible, là où il n'y avait plus de lumière. C'était la première expérience montrant que la chaleur pouvait se transmettre indépendamment d'une lumière visible (ce phénomène était parfois appelé à l'époque la chaleur obscure ou rayonnement sombre). [20]

II.2.3.2. Définition

Le nom signifie « en dessous du rouge » (du latin *infra* : « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière visible: le rouge. La longueur d'onde des infrarouges est comprise entre le domaine visible ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) et le domaine des micro-ondes($\approx 1 \text{ mm}$).

L'infrarouge est associé à la chaleur car, à température ambiante ordinaire, les objets émettent spontanément des radiations dans le domaine infrarouge ; la relation est modélisée par la loi du rayonnement du corps noir dite aussi loi de Planck. La longueur d'onde du maximum d'émission d'un corps noir porté à une température absolue T (en kelvin) est donnée

par la relation $0,002898/T$ connue sous le nom de loi du déplacement de Wien. Cela signifie qu'à température ambiante ordinaire (T aux environs de 300 K), le maximum d'émission se situe aux alentours de $10\ \mu\text{m}$, la plage concernée étant $8\text{-}13\ \mu\text{m}$. Placé à la surface terrestre, un télescope observant dans cette gamme de longueur d'onde serait donc aveuglé par le fond thermique émis par les objets environnants, c'est pourquoi on envoie les télescopes infrarouges dans l'espace [20].

II.2.3.3. Principe

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.

La spectroscopie **IR** est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

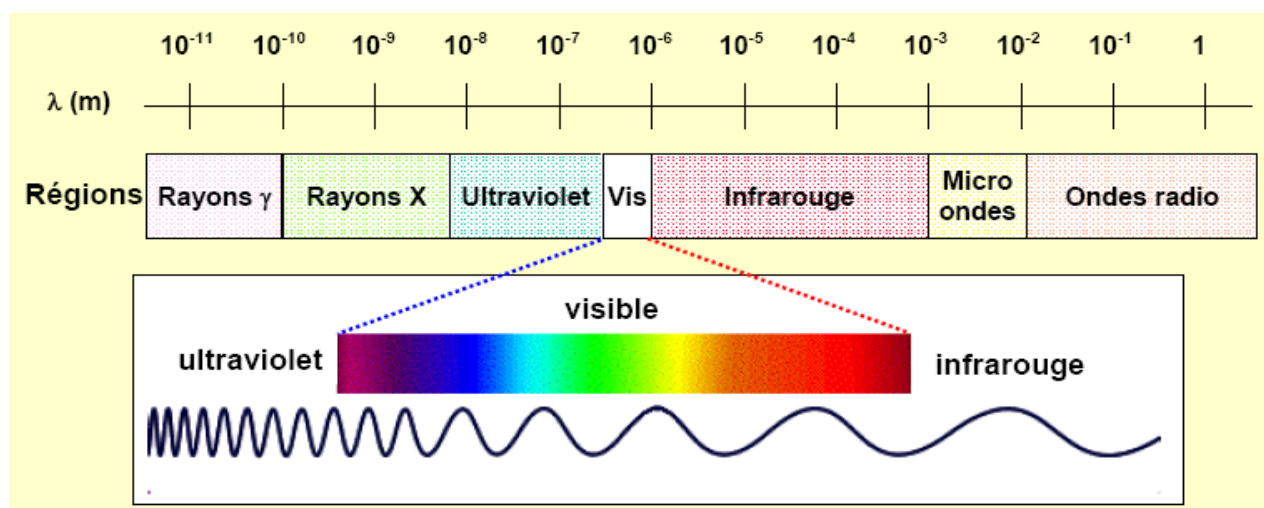


Figure II.19. Situation dans le spectre des radiations électromagnétiques.

Le domaine de l'infrarouge correspond à des longueurs d'onde comprises entre $0,78 \cdot 10^{-7}\text{m}$ et 10^{-3}m , que l'on peut diviser en trois régions.

Région		Longueur d'onde λ (m)
IR proche	Near IR (NIR)	$0.78 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
IR moyen	Mid IR (MIR)	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
IR lointain	Far IR (FIR)	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$

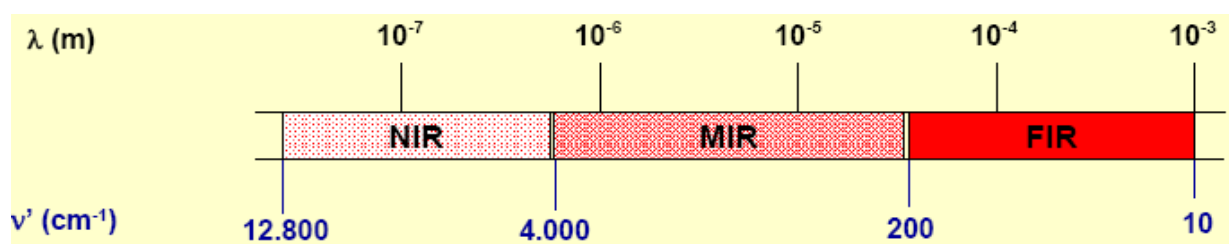


Figure II.20. Le domaine de l'infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.

La spectroscopie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). La majorité des applications se situe entre $2,5$ et $15 \mu\text{m}$ soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen).

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions. Ceci implique une multiplication des raies qui peut devenir une bande si la résolution devient insuffisante.

Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule.

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche. [21]

II.2.3.4. Domaine d'application

La spectroscopie infrarouge est particulièrement répandue dans la recherche académique et l'industrie comme technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est probablement la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée.

La spectroscopie infrarouge est une technique probante à la fois en chimie organique et en chimie inorganique. Ainsi on peut l'utiliser en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le séléniure de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium, *etc.*[21]

II.2.3.4.1. Exemples d'application

1-Chauffage



Figure II.21. Chauffage à infrarouge lointain (IRL).

Les lampes à émission infrarouge sont utilisées dans des domaines de la production quotidienne. Les secteurs de l'automobile, l'agroalimentaire, les textiles, la plasturgie, le formatage des matières, les soins du corps, *etc.* sont concernés par des applications de chauffage de matières. Ces techniques de chaleur particulières et innovatrices permettent un gain de productivité et une économie du coût de production qui se caractérise en temps gagné et en énergie dépensée.

2-Thermographie infrarouge

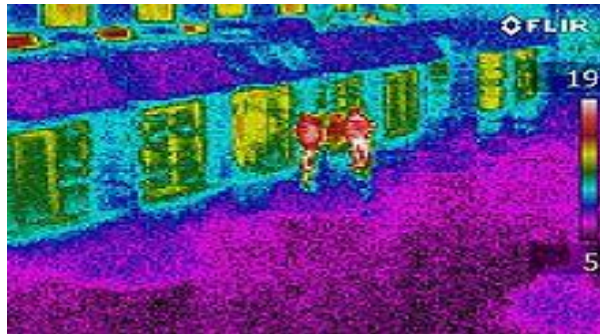


Figure II.22. Exemple de la thermographie infrarouge.

Il faut également ajouter comme utilisation, en plus de la vision de nuit, tout le domaine de la thermographie infrarouge permettant de voir et de mesurer à distance et sans contact la température d'objets ciblés.

3-Banque



Figure II.23. Billet de 10 euros à l'infrarouge (à droite).

Aujourd'hui, les rayons infrarouges sont aussi utilisés pour le contrôle d'authenticité de billets de banque. En effet, ils se prêtent particulièrement à la détection de faux billets.[21]

II.2.3.5. Résultats et discussions

La figure II.24 montre le spectre de transmission infrarouge d'un échantillon dopé 5% en Fluor déposé sur un substrat de silicium à température ambiante. Le pic à 565 cm^{-1} correspond aux vibrations de Sn-F et les pics à 611 et 734 cm^{-1} correspondent aux vibrations de Sn-O₂ et Sn-O respectivement. On observe la présence du Chlorure (SnCl₂) représenté par le pic à 1083 cm^{-1} d'intensité très faible. [22][23]

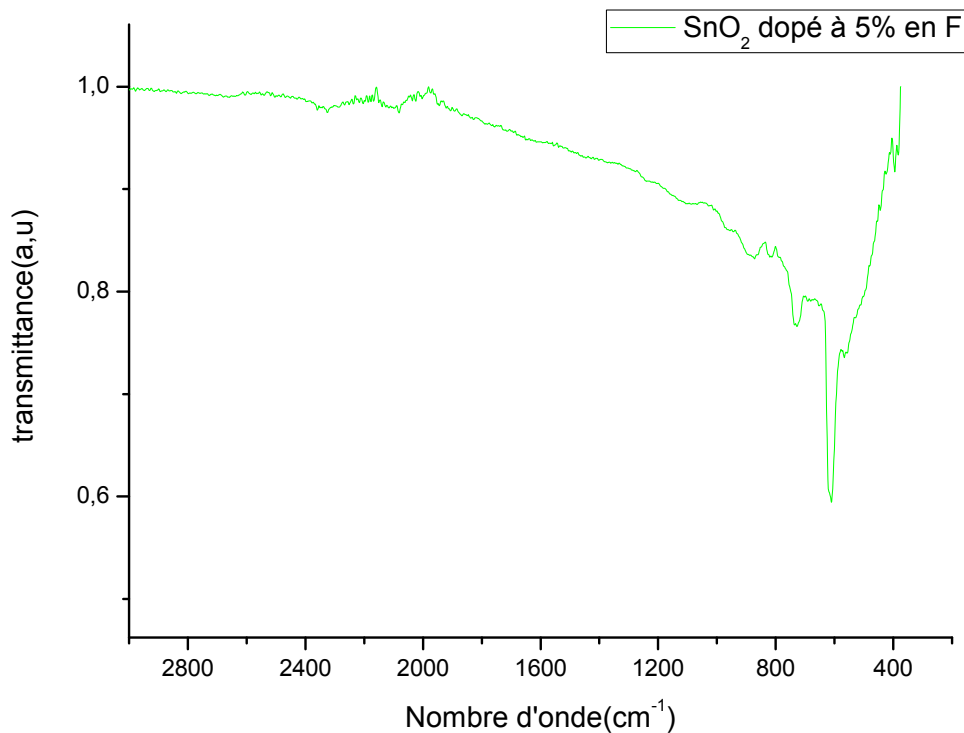


Figure II.24. Spectre infrarouge d'un échantillon dopé 5% en F déposé sur un substrat de silicium.

Les figures II.25(a,b,c et d) représentent les spectres de transmission réalisés sur des films de SnO₂ non dopé et dopé 2.5%, 7.5% et 10% en fluor respectivement.

L'interprétation de ces spectres ressemble beaucoup avec celle du spectre à 5% de dopage en fluor, à l'exception du spectre du film non dopé.

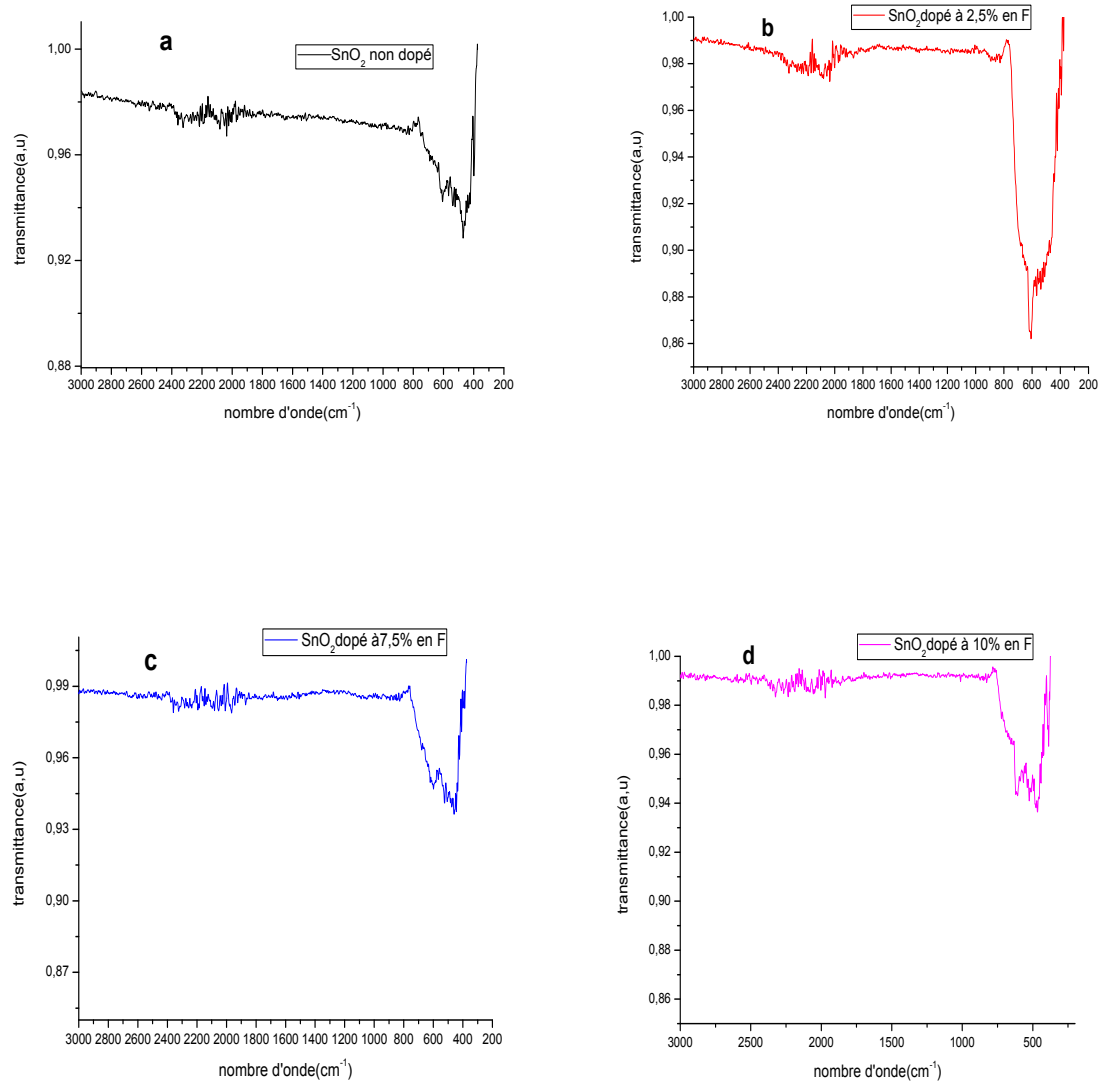


Figure II.25. Spectres infrarouges des échantillons non dopé, dopé à 2.5% ,7.5% et 10% en Fluor déposés sur des substrats de silicium.

Références

- [1] Cours/chimie/GUEDIRA/SMC4cours de Spectroscopie Chapitre III Spectroscopie d'absorption dans UV-visible.pdf
- [2] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, N° 9, September 1976. (mémoire de magister de Ammari A.E.K).
- [3] Y.-Z. Wei et S. Sridhar, « A new graphical representation for dielectric data », *The Journal of Physics*, vol. 99, n° 4, p. 3119–3124, 1993.
- [4] C. G. Garton, « The characteristics and errors of capacitors used for measurement purposes », *Journal of the Institution of Electrical Engineers-Part II: Power Engineering*, vol. 93, no 35, p. 398–408, 1946.
- [5] R. Bartnikas, « Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge », *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 4, n° 5, p. 544–557, 1997.
- [6] V. Adamec et J. H. Calderwood, « Electrode polarization in polymeric dielectrics », *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 24, n° 2, p. 205–214, 1989.
- [7] MC Wintersgill and JJ Fontanella, in: *Polymer electrolyte reviews*, eds. JR MacCallum and CA Vincent, Vol. 2 (Elsevier, London and New York, 1989) p. 43.
- [8] A. K. Jonscher, « Dielectric relaxation in solids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, n° 14, p. R57, 1999.
- [9] A. K. Jonscher, « Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations », *J Mater Sci*, vol. 26, n° 6, p. 1618–1626, janv. 1991.
- [10] A. K. Jonscher, « The universal dielectric response and its physical significance », *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 27, n° 3, p. 407–423, 1992.
- [11] G. A. Niklasson, « Fractal aspects of the dielectric response of charge carriers in disordered materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 62, n° 7, p. R1–R14, 1987.
- [12] E. F. Owede et A. K. Jonscher, « Time- and Frequency-Dependent Surface Transport on Humid Insulators », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, n° 7, p. 1757–1765, 1988.
- [13] N. Bano et A. K. Jonscher, « Dielectric properties of humid mica surfaces », *Journal of Materials Science*, vol. 27, n° 6, p. 1672–1682, 1992.

- [14] L. A. Dissado et R. M. Hill, « Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 80, no 3, p. 291–319, 1984.
- [15] P. Debye, « Polar molecules », Dover, 1929.
- [16] S. Diahm, « Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteurs grand cap », Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [17] NG Mc Crum, BE Read, G. Williams; *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. John Wiley and Sons, New York (1967), p. 357.
- [18] N. Zouzou, « Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure », Toulouse 3, 2002.
- [19] R.Muccillo and al. *Materials letters* 30(1997)125-130(mémoire de magister Ammari A.E.K).
- [20] F. Rouessac, A. Rouessac « *Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus* » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).
- [21] Technique spectromètre infrarouge [PHR101-IRTF-15-12-08 ; Djilali Karim, Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister -2013-2014.
- [22] *Infrared and Raman characteristic group frequencies Tables and charts; third Edition* « George Socrates ».
- [23] T.Serin et al., *J. Non Crystalline solids*, pages 209-215,352(2006).

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'oxyde d'étain dopé fluor est un semi-conducteur à large gap, peut être utilisé comme oxyde conducteur transparent, il est également utilisé pour servir d'électrode transparente pour divers dispositifs. Un intérêt croissant lui est accordé pour être utilisé comme guide de lumière sur des substrats comme le silicium.

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces de l'oxyde d'étain SnO_2 non dopé et dopé au fluor par la voie Sol-Gel(dip-coating) sur des substrats en verre (pyrex) à partir des sels métalliques, le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans une solution de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). nous avons ensuite effectué des analyses structurales, optiques et électriques par différents techniques de caractérisation : spectroscopie UV-Visible spectroscopie Infrarouge et spectroscopie d'impédance complexe.

La technique sol-gel de [dip-coating] que nous avons utilisée a été développée durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés. Cette méthode présente par rapport aux autres méthodes les avantages suivants : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, facilité de dépôts sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible coût de fabrication.

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres par voie sol-gel d'oxyde d'étain dopé afin d'obtenir des couches de $\text{SnO}_2:\text{F}$ homogènes. Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage et de tirage des substrats est apparu comme un paramètre très important pour l'état final des films. Il a été fixé dans notre expérience à moins de 40%.

Le SnO_2 réalisé par la méthode sol-gel se comporte lorsqu'il est non dopé comme un isolant, alors que pour d'autres techniques il présente déjà une conduction initiale due aux lacunes d'oxygène et l'écart par rapport à la stœchiométrie.

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde montre que le $\text{SnO}_2:\text{F}$ est un matériau semi-conducteur à bande interdite dont la largeur est 3.9 eV pour le SnO_2 non dopé, 3.86eV, 3.84eV, 3.77eV, 3.74eV pour les films dopés à 2.5% ; 5%, 7.5% et 10% respectivement.

D'après les résultats d'impédance complexe on a remarqué que notre matériau se comporte comme un circuit électrique RC parallèle, dont la résistance diminue avec l'augmentation de la teneur du dopant et atteint une valeur de 63.297Ω pour un taux de dopage de 10% en F. Alors que la capacité augmente jusqu'à une valeur de 4.30 nf pour le même dopage (10%) en fluor. La variation de la capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de Sn^{4+} par les ions de fluor à la surface des grains.

Après l'étude par spectroscopie d'impédance complexe on remarque que le comportement diélectrique du matériau change avec le taux de dopage.

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en fluor présentent le pic à 565 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de Sn-F et les pics à 611 et 734 cm^{-1} correspondent aux vibrations de Sn-O₂ et Sn-O respectivement. On observe la présence du Chlorure (SnCl_2) représenté par le pic à 1083 cm^{-1} d'intensité très faible.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de DRX, du MBE, du MET, de l'AFM, et de la DSC pour différents dopages sont envisagés dans un prochain travail de recherche.

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces de l'oxyde d'étain SnO_2 non dopé et dopé au fluor par la voie Sol-Gel (dip coating) sur des substrats en verre (pyrex) à partir des sels métalliques, le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans une solution de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). nous avons ensuite effectué des analyses structurales, optiques et électriques par différents techniques de caractérisation : spectroscopie UV-Visible, spectroscopie Infrarouge et spectroscopie d'impédance complexe.

ملخص

في هذا العمل حضرنا طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) منشط وغير منشط بالفلور بالتقنية Sol_Gel على ركائز الزجاج (بيركس) عن طريق جزء من الأملاح المعدنية، وكلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) الذائب في محلول الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) وقمنا بعد ذلك بالتحليلات الهيكلية البصرية والكهربائية بعدة تقنيات : الأشعة فوق البنفسجية مرئية التحليل الطيفي، مطياف الأشعة تحت الحمراء ومعقدة مقاومة التحليل الطيفي.