

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté de Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

TAIF Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie de Matériaux

Sujet :

**Effet du taux de dopage du Bismuth (Bi) sur les propriétés
physiques du SnO₂ déposé en couches minces par spray
pyrolyse ultrasonique**

Soutenue le 31 Mai 2016

Devant le jury:

| | | |
|--------------------|------------|-------------------------|
| Mr S. Hadj-Ziane | Professeur | Président |
| Mr L. Hallis | M.A.A | Examineur |
| Mr R. Baghdad | Professeur | Directeur de Mémoire |
| Mr M.A. Bezzerrouk | M.A.A | Co-directeur de mémoire |

Année universitaire : 2015-2016



Remerciements

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer ce mémoire au Laboratoire de Génie Physique à l'université d'Ibn-khaldoun -Tiaret.

Je tiens à remercier vivement, le Professeur R. Baghdad pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, sa patience, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement, M.A. Bezzerrouk pour la préparation des échantillons et les différentes caractérisations et surtout sa disponibilité.

Je remercie très sincèrement le professeur S. Hadj Ziane, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur E. Halis, Maître-assistant, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toute



Sommaire

| | |
|----------------------------|----|
| Remerciements..... | I |
| Liste des figures | II |
| Liste des tableaux | V |
| Introduction générale..... | 01 |

Chapitre I propriétés générales de l'oxyde d'étain

| | |
|---|----|
| I-Introduction | 04 |
| II-Caractéristiques de l'oxyde d'étain | 05 |
| II-1-Propriétés générales du SnO ₂ | 05 |
| II-2-Microstructure et propriétés électriques de SnO ₂ | 06 |
| II-3-Structure cristallographique | 06 |
| II-4-Structure électronique de bandes | 07 |
| II-5-Propriétés optiques..... | 08 |
| II-6- Structure électrique | 09 |
| III- Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain | 10 |
| IV- Application de l'oxyde d'étain | 10 |
| IV-1- Vitrage à isolation thermique | 10 |
| IV-2- Electrodes | 11 |
| IV-3-Piles au lithium..... | 11 |
| IV-4- Les capteurs chimiques..... | 12 |
| IV-5- Les applications photovoltaïques | 13 |
| IV-6- Conducteurs transparents | 14 |
| Références | 15 |

Chapitre II Techniques de dépôt des couches minces de SnO₂

| | |
|---|----|
| Introduction | 17 |
| I-Couches minces | 17 |
| I.1- Définition de couche mince..... | 17 |
| I-2 Les étapes de formation d'une couche mince | 17 |
| I-3 Classification des modes de croissance | 19 |
| II- Techniques de dépôt des matériaux en couches minces | 21 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| II-1 Procédés physiques | 21 |
| II-1-1 dépôt physique en phase vapeur (PVD) | 22 |
| II-1-2 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) | 22 |
| II-1-3 Epitaxie par jet moléculaire (MBE) | 23 |
| II-1-4 Pulvérisation cathodique (sputtering) | 24 |
| II-1-5 L'oxydation thermique..... | 25 |
| II-2 Procédés chimiques | 25 |
| II-2-1 Techniques de dépôts en solution | 26 |
| II-2-2 Techniques de dépôts en Phase gazeuse | 28 |
| II-3- spray pyrolyse | 32 |
| II-3-1- Principe général du procédé spray | 32 |
| II-3-2- Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces | 34 |
| II-4 Choix de la technique de dépôt | 39 |
| II-4-1- Montage expérimental utilisé | 39 |
| II-4-2- Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition | 40 |
| III-Préparation de nos échantillons..... | 41 |
| III-1- Préparation des substrats | 41 |
| III-1-1-Choix du substrat de dépôt | 41 |
| III-1-2-Nettoyage des substrats | 41 |
| III-2- Préparation des solutions | 42 |
| III-3- Paramètres modulables de déposition..... | 42 |
| Références | 45 |

Chapitre III Techniques de caractérisation

| | |
|---|----|
| Introduction | 49 |
| I-Mesure de l'épaisseur par profilométrie | 49 |
| II- La spectroscopie UV –Vis-NIR | 50 |
| III- Mesures électriques | 52 |
| IV-Spectroscopie Raman..... | 53 |
| Références | 57 |

Sommaire

Chapitre IV Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| 1^{ère} partie : Optimisation de la concentration de la solution de SnO₂ pure | 58 |
| IV-1- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR | 59 |
| IV-2- Mesures optique | 61 |
| IV-3- Mesures électriques | 64 |
| 2^{ème} partie : Dopage au Bismuth | 66 |
| IV-1- Mesures par spectroscopie de diffusion Raman | 68 |
| IV-2- Mesures optiques | 72 |
| IV-3- Mesures électriques | 74 |
| Références | 77 |
| Conclusion générale | 78 |

Liste des figures

Chapitre I : propriétés générales de l'oxyde d'étain

| | |
|---|----|
| Figure I.1: Etain pur | 03 |
| Figure I.2: Maille élémentaire d'oxyde de d'étain (structure type Rutile) | 05 |
| Figure I.3: Structure de bandes de SnO ₂ pur..... | 06 |
| Figure I.4 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain | 07 |
| Figure I.5 : Diagramme énergétique du SnO ₂ | 08 |
| Figure I.6 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO ₂ , Sn ou SnO ₂ | 11 |
| Figure I.7: Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gazes..... | 12 |
| Figure I.8: Schéma de principe d'une électrode Si-TCO | 13 |

Chapitre II : Techniques de dépôt des couches minces de SnO₂

| | |
|---|----|
| Figure II.1: Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber | 19 |
| Figure II.2: Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van der Merwe | 20 |
| Figure II.3 : Mode de croissance Stranski-Krastanov..... | 20 |
| Figure II.4: Techniques de dépôt des matériaux en couches minces..... | 21 |
| Figure II.5 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser | 22 |
| Figure II.6: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire | 23 |
| Figure II.7 : Technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" | 24 |
| Figure II.8: Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et SnO ₂ mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO | 25 |
| Figure II.9: Schéma illustratif du dépôt par spin- Coating. | 26 |
| Figure II.10: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating) | 27 |
| Figure II.11: Dépôt des couches minces par Aérosol-gel..... | 28 |
| Figure II.12: Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD..... | 28 |
| Figure II.13: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes | 29 |
| Figure II.14 : Schéma d'une installation de PACVD | 30 |
| Figure II.15: Principe de technique spray pyrolyse | 32 |
| Figure II.16: Schéma du mode de jet conique et de multi-jets | 36 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure II.17 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux (b) | 37 |
| Figure II.18 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt | 38 |
| Figure II.19 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique..... | 40 |

Chapitre III : Techniques de caractérisation

| | |
|---|----|
| Figure III.01 : Mesure de l'épaisseur par le profilométrie | 50 |
| Figure III.02 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible-NIR | 51 |
| Figure III.03 : Spectre de transmission de couche mince de SnO₂ (0.5M) | 52 |
| Figure III.04 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO₂ | 53 |
| Figure III.05 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman | 55 |
| Figure III.06 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman..... | 56 |

Chapitre IV : Résultats et Discussions

| | |
|--|----|
| Figure IV.1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes Molarités..... | 61 |
| Figure IV-2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O..... | 61 |
| Figure IV-3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO ₂ à différentes molarités..... | 64 |
| Figure IV-4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique | 64 |
| Figure IV-5 : Variation du gap optique en fonction de la molarité | 65 |
| Figure IV-6 : Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films | 66 |
| Figure IV-7 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn. | 67 |
| Figure IV-8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO ₂ : Bi..... | 69 |
| Figure IV-9 : Spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin..... | 71 |
| Figure IV-10 : Spectre Raman du Bismuth pur | 72 |
| Figure IV-11 : Spectre Raman de l'oxyde de Bismuth Bi₂O₃ pur..... | 72 |
| Figure IV-12 : Spectres Raman des films déposés à des taux en bismuth de 3, 5 et 9 at% | 73 |
| Figure IV-13 : Spectres de transmission des films de SnO ₂ : Bi | 74 |

Liste des figures

Figure IV-14 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au bismuth..... 76

Figure IV-15 : Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée... 77

Figure IV-16 : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au bismuth 78

Liste des tableaux

Chapitre I : Propriétés Générale de l'oxyde d'étain

Tableau I-1: Propriétés physico-chimique du SnO_2 05

Chapitre II : Techniques de dépôt des couches minces de SnO_2

Tableau II.1 – Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD 31

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV-1: Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 purs 58

Tableau IV-2 : Fréquences de vibration d'oxyde d'étain 60

Tableau IV-3: Valeurs du gap optique 63

Tableau IV-4: Valeurs de la résistivité 64

Tableau IV-5 : Résumé des conditions de dépôt de nos films minces 66

Tableau IV-6: Quantités du chlorure d'étain et Bismuth pour différents dopages 67

Tableau IV-7: Valeurs calculées du gap optique 73

Tableau IV-8: Valeurs de la résistivité de nos couches minces 75

Introduction général

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux intéressants dans de nombreux domaines de technologie. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalytique. Le dioxyde d'étain (**SnO₂**) est un matériaux faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composés font de lui un candidat idéal pour son utilisation dans divers dispositifs optoélectronique.

Le gap optique de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre **3.6** et **4.2 eV**. Ces variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap optique de l'oxyde d'étain est de type direct.

Le **SnO₂** est un matériaux promoteur, facile à déposer en couches minces. A l'aide d'une technique dite : Spray pyrolyse ultrasonique qui est une méthode simple et économique. Cette technique présente plusieurs avantages : la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, à des basse températures et avec un faible cout. Cependant, les méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain influent sur leurs propriétés structurales ; optiques et électriques de ce matériau. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs en particulière le **SnO₂** des travaux de recherche ont été durant ces deux dernières décennies consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt et en utilisant différents éléments de dopage.

Le dopage du **SnO₂** par les métaux (cations) a pris plus d'attention cette dernière décennie pour ses différentes utilisations en magnéto-optoélectronique ; surtout en spintronic. Actuellement, peu d'études ont été portés sur la préparation du **SnO₂** dopé **Bismuth (Bi)** par spray pyrolyse ultrasonique.

Dans ce contexte s'inscrit ce travail. Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- ❖ Dans le **premier chapitre**, traite les propriétés générales de l'oxyde d'étain.
- ❖ Nous présentons dans le **deuxième chapitre** les différentes méthodes de dépôt des matériaux en couches minces.
- ❖ Le **troisième chapitre** sera consacré aux techniques de caractérisation.
- ❖ Nous résumons dans le **quatrième chapitre** les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin nous avons terminé par une conclusion.

Objectifs :

Ce travail de recherche souligne la relation profonde existant entre l'élaboration, les caractéristiques structurales et les propriétés optiques et électrique des films. Des films d'oxyde d'étain dopé bismuth seront élaborés par spray pyrolyse ultrasonique. L'objectif de ce travail est :

- ❖ Synthétiser la solution de **SnO₂** à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L) et réaliser des dépôts des couches minces de **SnO₂** dopé bismuth avec différents de dopages (0, 1, 3, 5, 7 et 9 at%).
- ❖ Caractériser les échantillons par différentes techniques permettant d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de **SnO₂** non dopées et dopées **bismuth**.

Chapitre I

Propriétés Générales de l'oxyde d'étain

«Il y a trois choses à ne pas chercher en vain : Un savant dont les actes correspondent à son savoir, un homme d'action dont le cœur s'accorde avec ses actes et un frère humain sans défauts »

Fozeil ayâz

I. *Introduction :*

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 kassite ros, «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.

Le dioxyde d'étain SnO_2 est un oxyde métallique de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C.

L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

I-1- *L'étain :*

L'élément étain est assez rare : sa part dans la croûte terrestre est estimée à 0,0035%. Dans la nature, l'étain n'existe pas à l'état de métal libre, mais intervient seulement dans des composés comme l'oxyde d'étain.



Figure I.1: *Etain pur.*

Chapitre I: propriétés Générales de l'oxyde d'étain

Il possède une température de fusion relativement basse (231,9 ° C) et il est hautement résistant à la corrosion, ce qui en fait un élément idéal pour le revêtement de protection des métaux. L'étain naturel est formé des isotopes de masse atomiques de 112 à 124 [01].

L'étain trouve son utilisation dans de nombreux procédés industriels [02]:

- La soudure à l'aide d'étain fondu au contact d'un fer à souder.
- Le bronze, alliage d'étain et de cuivre, est utilisé pour couler des statues et des cloches.
- Production de fer.
- L'étain sert à protéger la base en acier contre la corrosion.

II- Caractéristiques de l'oxyde d'étain :

II-1- Propriétés physico-chimiques du SnO_2 :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite, le **tableau I-1** résume quelques propriétés physico-chimiques de ce matériau :

| Propriétés | Valeurs |
|-----------------------|--|
| Synonymes | Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique |
| Formule | SnO_2 |
| Structure | Tétragonal |
| 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-chimiques du SnO_2 .

II-2- Microstructure et propriétés électriques de SnO_2 :

La microstructure des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité,...) joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse [03].

Les études sur des couches minces, ainsi que sur du dioxyde d'étain fritté ont met en évidence une augmentation de la résistance des films lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm [04].

Enfin, les propriétés électriques des couches de SnO_2 semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres [05, 06].

II-3-Structure cristallographique :

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale 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 [07].

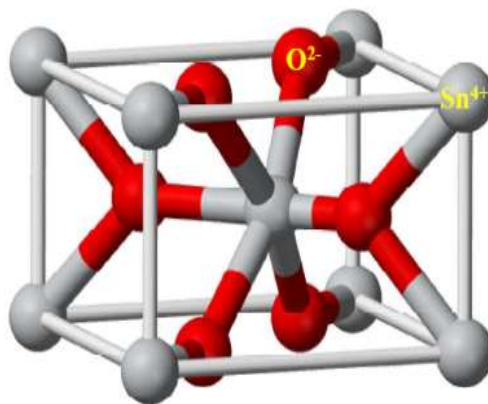


Figure I.2: Maille élémentaire d'oxyde de d'étain (structure type Rutile).

La maille élémentaire est quadratique dont les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : ($a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

- L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/mnm$) donné $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ et $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$ avec $u = 0,31$.
- L'étain occupe la position 2a : $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Les rayons ioniques du cation ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$) et de l'anion ($R_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$). L'orientation préférentielle est souvent $[101]$ ou $[110]$ qui dépend de la température d'élaboration [08].

II-4-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 [09]. 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 SnO_2 pur représenté sur la **figure. I.3**.

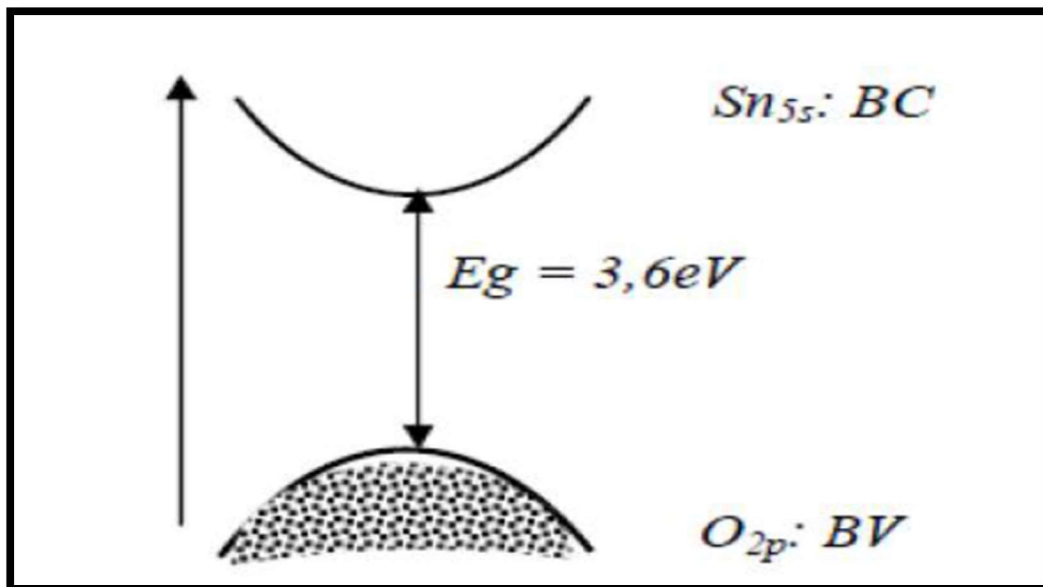
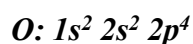


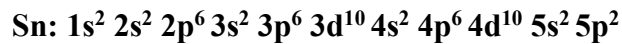
Figure I.3: Structure de bandes de SnO_2 pur

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}).



- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn_{5s} , Sn_{5p}), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas



- 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]

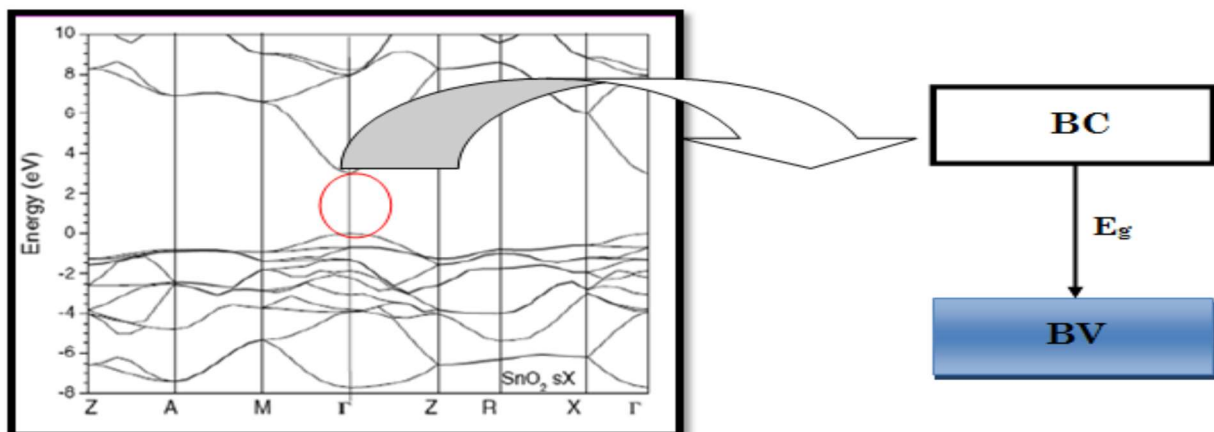


Figure I.4 – Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [14,15].

Le minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin se trouve au point Γ ($k = 0$) et le haut de la bande de valence est au niveau P de l'ion O^{2-} puisque la couche $2P^6$ est pleine. Ainsi, c'est un semi-conducteur de gap direct [11]. La densité de lacunes (SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans l'oxyde d'étain SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes [12].

II-5-Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap).

Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [13].

II-6 Structure électrique :

Les propriétés électriques du SnO_2 caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité.

Sous sa forme stœchiométrique, le SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec un gap de 3,6 eV [16, 17] (pour la méthode Spray $E_g = 3,9$ eV). Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type-n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons -elle est alors dite neutre- qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons (Fig I-5).

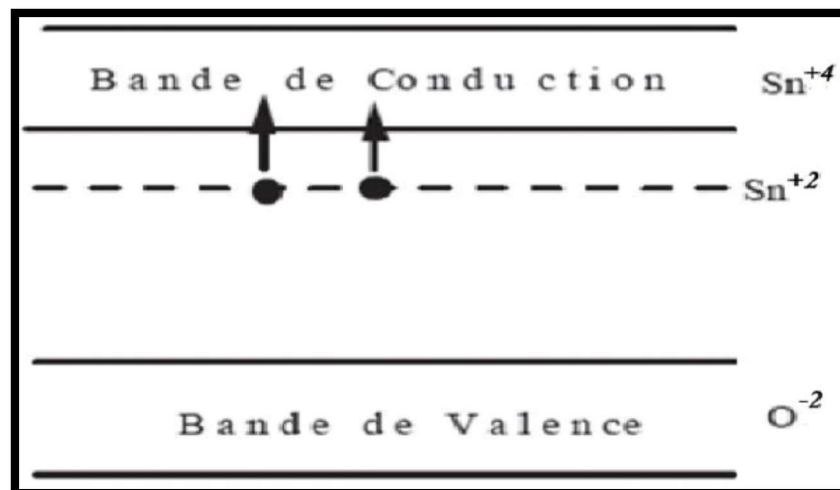


Figure I-5 : Diagramme énergétique du SnO_2 .

III-Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain :

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

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

Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) soit par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple) [18]

Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :

(i) Substitution de l'étain :



(ii) Substitution de l'oxygène :



Dans les deux cas, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges. Nous verrons ultérieurement comment le dopage va modifier les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain [19]

IV- Application de l'oxyde d'étain :

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n, conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques.

IV-1- Vitrage à isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de

réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [20].

IV-2- Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [21]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 , 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

IV-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 [21,22]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [23] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [24]. Dans ce dernier cas, la **figure I-6** nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

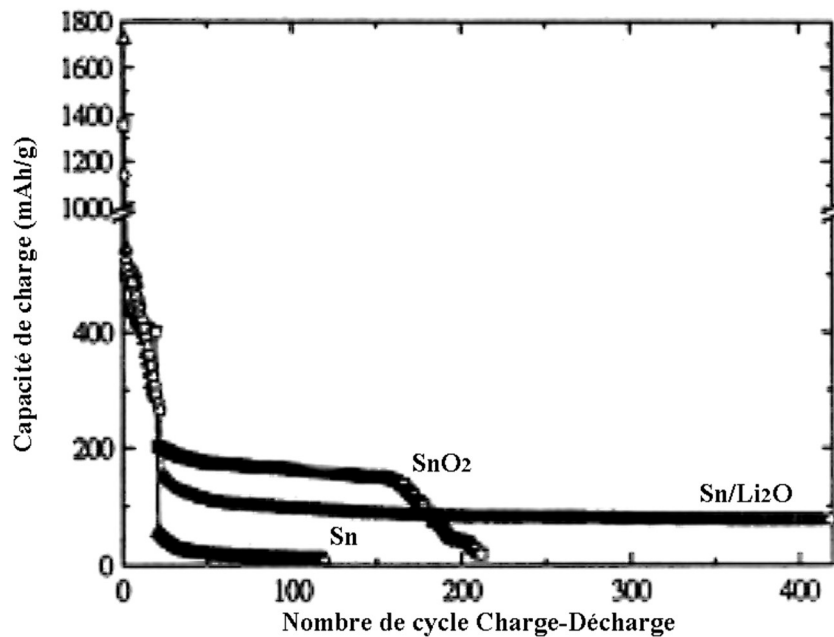


Figure I-6 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/Li₂O, Sn ou SnO₂.

IV-4 Les capteurs chimiques :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [25].

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

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

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de

phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

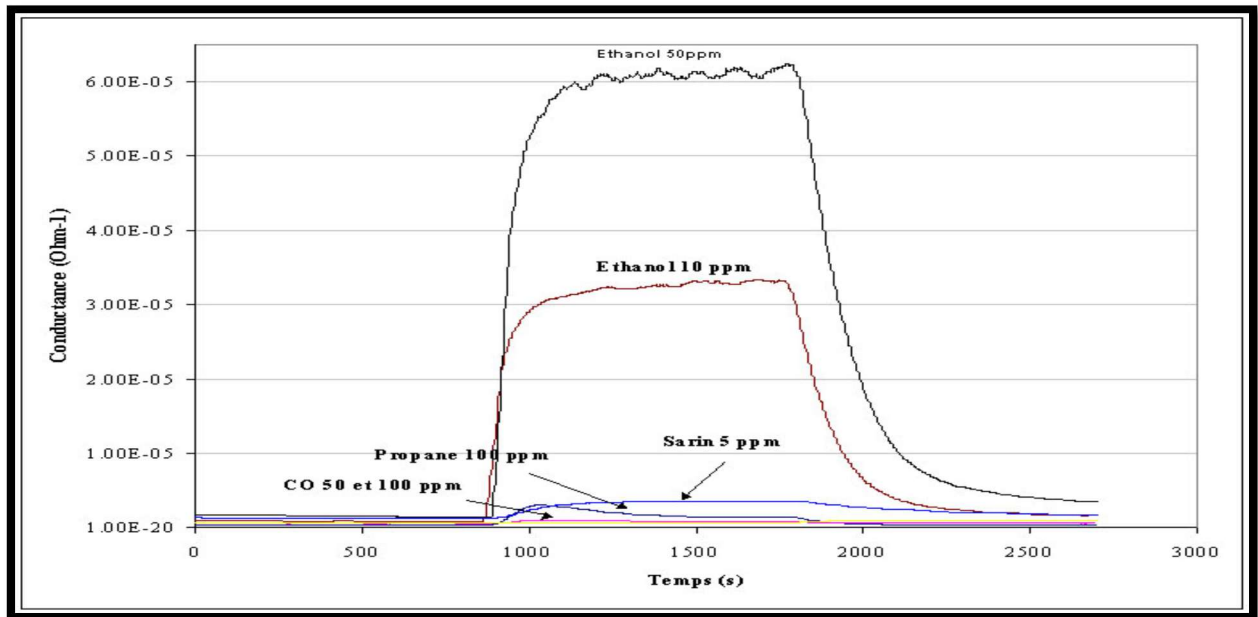


Figure I.7: Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gazes [26].

IV-5- Les applications photovoltaïques:

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO [27].

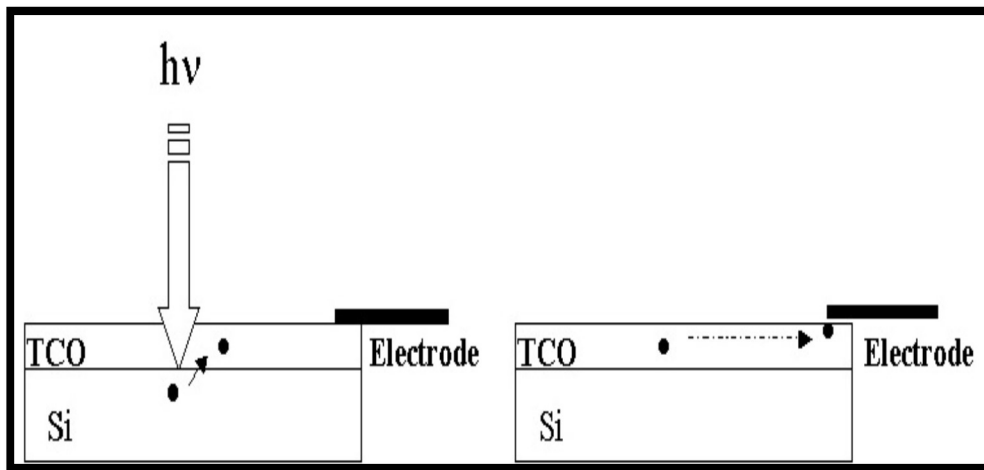


Figure I.8: Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

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

- **Couche conductrice:** forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO_2 dopé fluor ou antimoine.
- **Couche barrière de protection chimique:** En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- **couche antireflet/anti couleur.**

IV-6- Conducteurs transparents :

L'oxyde d'étain appartient à la famille de matériaux d'oxyde qui combinent une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans la plage visible du spectre électromagnétique. Ces propriétés sont recherchées dans un certain nombre d'applications : matériaux d'électrode, notamment dans les cellules solaires, diodes électroluminescentes, écrans plats et transistors à effet de champ transparente [28].

Références

- [01] International union of pure and applied chemistry (1955).
- [02] Jeff Speltz et Nicole Fantini, « Annexe - Lexique des métaux », 2010.
- [03] H. Pink, L. Treitingerand L. Vite, Jap. Journal Of App. Phys, 513,19(3) (1980).
- [04] N. Yamazoe, Sensors and Actuators,7, B5 (1991).
- [05] L. Bruno, Thèse, Grenoble (1994).
- [06] B. Gautheron, Thèse, Grenoble (1992).
- [07] www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals.
- [08] Mounir Gaidi, « Films minces de SnO₂ dopés au Platine ou au Palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », (1999).
- [09] O.G. Fonstad and R.H. Rediker, J. Appl. Phys, 2911, 42 (1971).
- [10] C.Pijolat, Thèse Grenoble(1986).
- [11] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. Electronic-structure of Antimony doped Tin oxide. Phys. Rev. 13972, B51 (1995).
- [12] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of poly-crystalline Tin (IV) oxide. J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- [13] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO), mémoire de magistère, université de Constantine, (2010).
- [14] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [15] E. Elangovan, M. P. Singha, M. S. Dharmaprakashb, K. Ramamurthi, some physical proprietes of Spray deposited SnO₂, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials , p.197-203 ,(2004).
- [16] W. Hamd, Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂, Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009).
- [17] M. Batzill, U. Diebold, Progress in Surface Science, 47-154 ,79(2005).
- [18] A. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan « Electronic and optical properties of Fluorine-doped Tin oxide films » Journal of Applied Physics, 83(2), P.1049, 1998.
- [19] M. Fantini and I. Torriani. The Compositional and structural properties of sprayed SnO₂: F thin films. Thin Solid Films, 138(2), Page 255 (1986).
- [20] www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/

[21] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1 : physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes , Journal of Electrochemistry, 21,p.14, (1991) .

[22] G. Goward, L. Nazar, W. Power, Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ⁺ ion batteries, Journal of Material Chemistry, 10, p.1241, (2000).

[23] Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes, Journal of the Electrochemical Society, p.1, (1998).

[24] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan, Li -SnO₂ anodes for Lithium rechargeable batteries , Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).

[25] 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).

[26] F. Hellegouarc'h, Procédé plasma CVD de dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques, Thèse Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, (1998).

[27] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, Preparation of SnO₂=CuInSe₂ Heterojunction, Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, p.77, (1993).

[28]A. Shah. Matériaux Electroniques Amorphes, Epfl, Université de Neuchâtel. Suisse ; Ed. 1992.

Chapitre II

Techniques de dépôt des matériaux en couches minces de SnO₂.

«Savoir que l'on sait ce que l'on sait, et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas : voilà la véritable intelligence»

Confucius

Introduction

Les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines et divers application tels que : l'électronique (TCO), l'optique (cellules photovoltaïques, photopiles ...etc.) et le magnétisme (les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique).

Ce chapitre est un aperçu général sur quelque technique de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces du SnO₂.

I. Couches minces :

I.1 Définition des matériaux en couches minces :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en quelques dizaines d'Angstrom Å et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [01].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera faible et plus cet effet de bidimensionnel lité sera important. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [02].

Quelques soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants :

- ✓ le milieu environnant (gaz, liquide...).
- ✓ les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- ✓ le substrat (nature, température).
- ✓ recuits éventuels des couches.

I-2 Les étapes de formation d'une couche mince :

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.

2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.

3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

a- La condensation :

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique $E_i = E_{ac}$ ou inélastique ($E_{ac} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

b- La nucléation :

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

c- La coalescence :

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly-cristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [03].

d- La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être

bidimensionnelle ou tridimensionnel suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

I-3 Classification des modes de croissance :

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [04]

I-3-a La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes. Cependant, la mobilité des atomes implique donc une migration non suffisante pour qu'ils rejoignent le bord de marche d'un îlot. Le fait que les atomes arrivant ne s'écartent pas trop du point d'incidence implique qu'ils restent sur la même couche où ils ont frappé la surface. Ceci cause la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit pas complète. Ainsi, plusieurs couches croîtront en même temps. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (3D ou multicouches) (fig. II.1). Dans ce mode de croissance le front devient rugueux au bout d'un temps de dépôt très court:

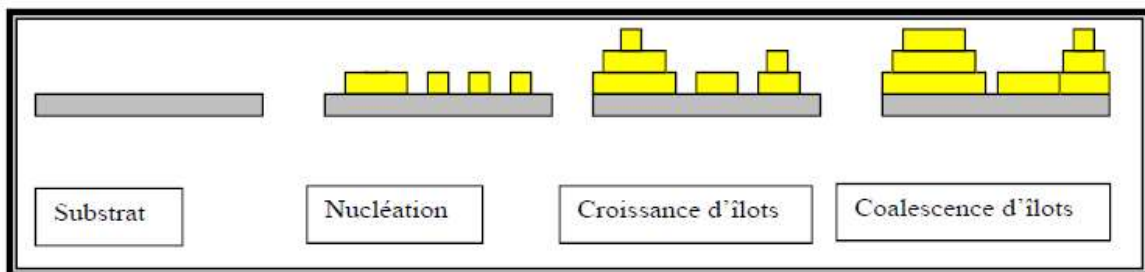


Figure II.1: Mode de croissance multicouches, ou Volmer-Weber [05].

I-3-b La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Contrairement au mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles). Cependant, une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion et par conséquent ils peuvent aller plus loin pour s'incorporer au bord de marches d'un îlot ou d'une terrasse. Il est alors possible dans ce cas d'avoir une croissance complète d'une couche avant qu'une nouvelle commence être formé. Ce processus est répété le long de

la croissance et on a donc une croissance dite Franck-Van den Merwe (2D ou couche par couche) (**figure II.02**).

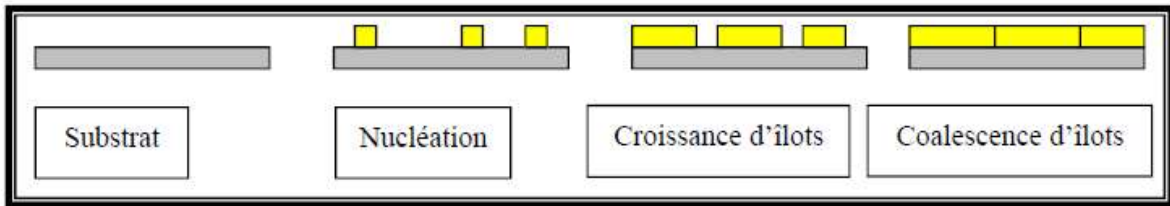


Figure II.02: Mode de croissance couche par couche, ou Franck-Van der Merwe [05].

I-3-c La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

L'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Merwe) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (surface continue type Volmer Weber). Ce mode est illustré dans la **figure II.03** :

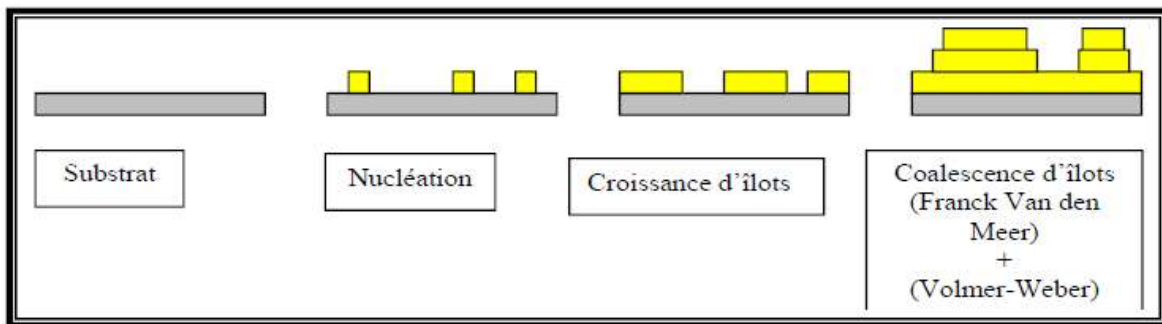


Figure II.03 : Mode de croissance Stranski-Krastanov [06].

II- Techniques de dépôt des matériaux en couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**Figure II-4**). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [07] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [08], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [09,10], sol-gel [11,12], spin-coating [13] et dip-coating [14] emploient des solutions comme précurseurs.

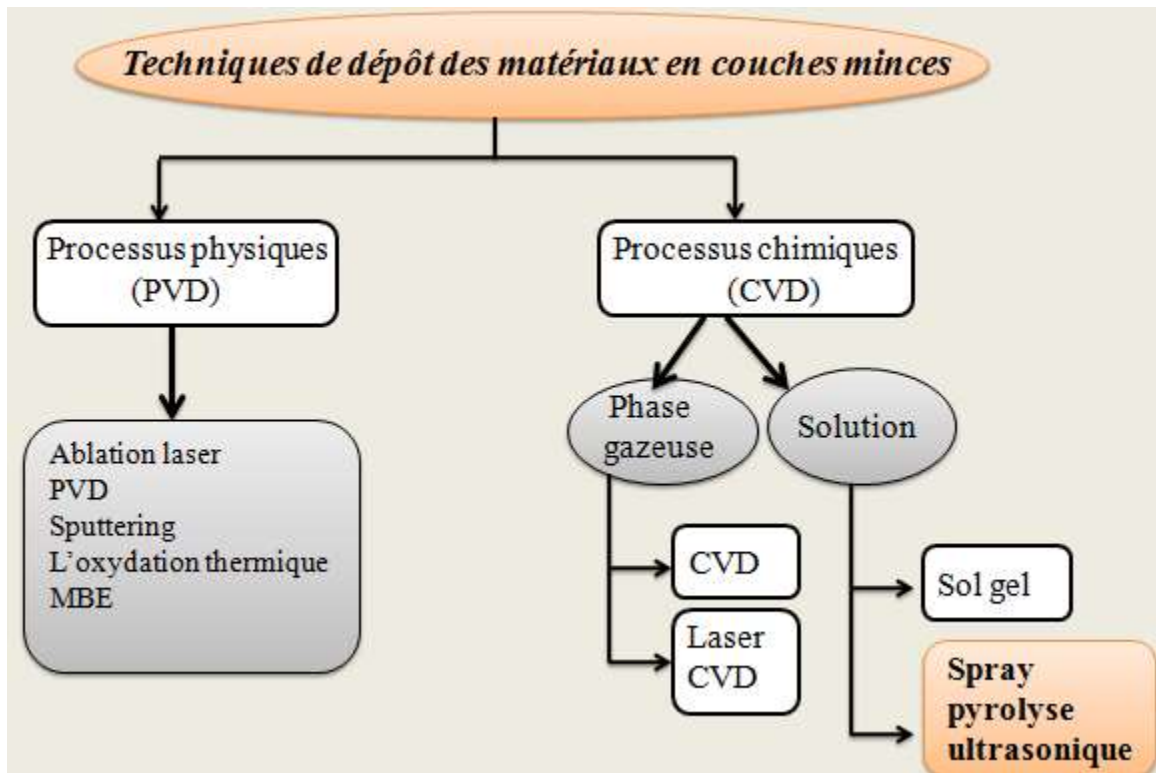


Figure II-4: Techniques de dépôt des matériaux en couches minces

II-1 Procédés physiques :

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sur saturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Les méthodes physiques incluent le dépôt par l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [15,16].

II-1-1 dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporée le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [17].

II-1-2 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) :

L'ablation laser PLD consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt des couches minces de SnO₂ par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [18].

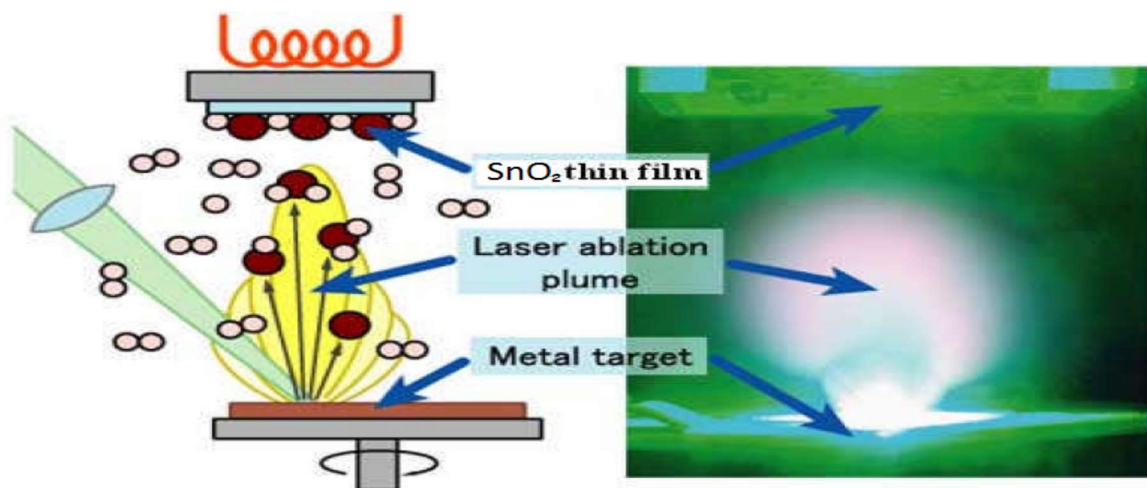


Figure II.05– Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [16]

La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de SnO₂ sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de

pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [19]. Matsubara et al. [20] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de SnO₂. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [21].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

II-1-3 Épitaxie par jet moléculaire (MBE) :

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage (Figure II-06). Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules [22].

Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron. D'où l'obtention d'une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes. Mais cette opération est très lente et ne permet d'utiliser qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est très coûteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches.

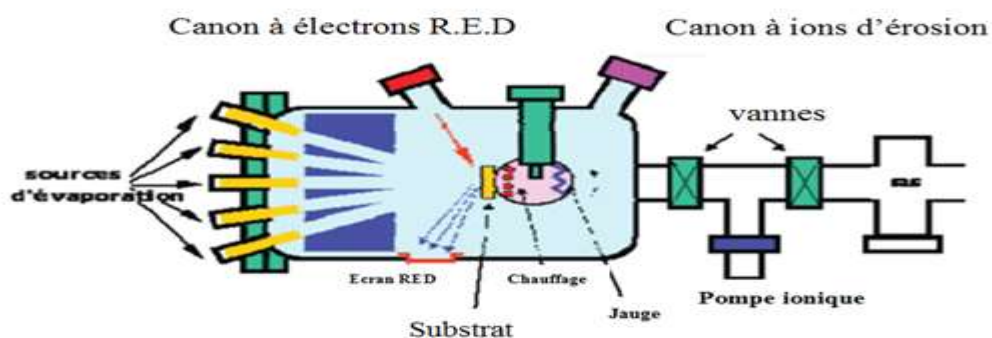


Figure II-06: Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [23].

II-1-4 Pulvérisation cathodique (sputtering):

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [24,25]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [26].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques et réduites.

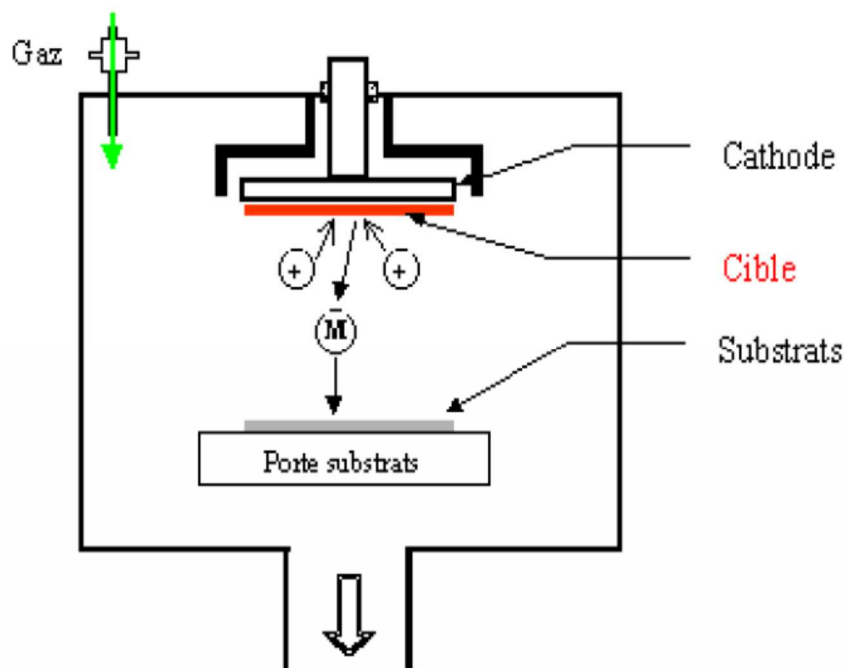


Figure II.07– Technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" [25].

II-1-5 L'oxydation thermique :

La plus précisément, la technique dite **RGTO** (Rheotaxial Growth Thermal oxidation). Cette technique est constituée de deux étapes :

i) dans un premier temps, un film mince (200 nm) d'étain métallique est déposé par évaporation thermique sur une surface plane maintenue à haute température (supérieure à 300°C) à un vide poussé (10⁻⁵ torr) à une vitesse comprise entre 1 et 7 nm.s⁻¹ [27].

ii) Ensuite, le film métallique est lentement oxydé par un cycle de recuit à des températures de l'ordre de 500°C assurant ainsi une totale transformation de l'étain métallique en SnO₂ [28].

Les deux paramètres clés dans cette technique sont le temps et la température de l'oxydation. Le temps minimal d'oxydation doit être respecté afin de permettre la conversion totale de l'étain métallique en SnO₂ : environ 10 heures pour des températures de l'ordre de 500 à 600°C (**Figure II-08**) [29].

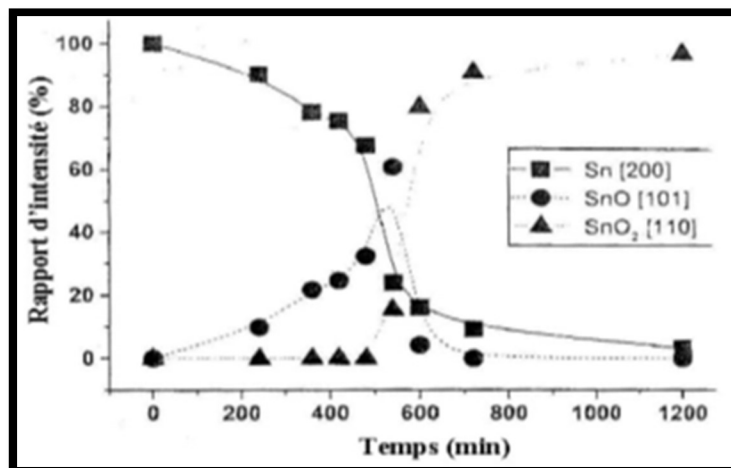


Figure II-8: Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et SnO₂ mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO [29].

II-2 Procédés chimiques :

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée [30-32]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique CVD et l'épitaxie à couche atomique ALE, Les dépôts préparés en phase liquide sont : les spray-pyrolyses, sol-gel.

II-2-1 Techniques de dépôts en solution :

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution :

II-2-1-1 Dépôt par la synthèse Sol-gel :

L'une des techniques de dépôts des films minces de SnO₂ est la technique Sol Gel [33], La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [33, 34], l'électronique [35], les biomatériaux [36]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [37]. Le principe de base du procédé sol-gel 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.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur des substrats donnés. Ayant chacune leur caractéristique propre, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Dans cette partie nous décrivons les méthodes les plus utilisées :

a-Centrifugation ou Spin-Coating :

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se répendent de façon uniforme sur la surface du substrat grâce à l'application d'une rotation. Lorsque la vitesse de rotation devient constante l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (**figure II-9**) [38].

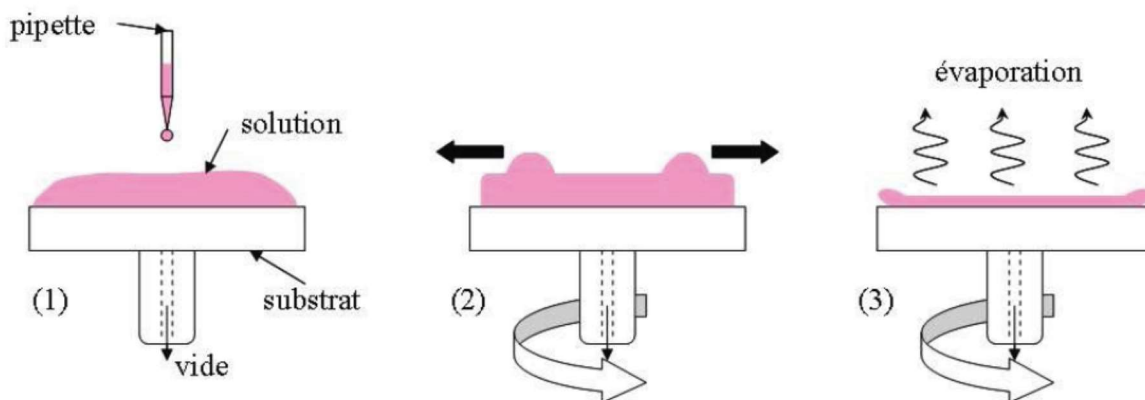


Figure II-9: Schéma illustratif du dépôt par spin- Coating.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, néanmoins les couches obtenues ont des épaisseurs faibles ce qui constitue une gêne lors de certaines méthodes de caractérisations comme la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible, qui demande une épaisseur supérieure à 200nm afin de pouvoir observer les franges d'interférences.

b- L'enduction laminaire ou Roll-Coating :

Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution [39].

c- Le trempage-tirage ou Dip-Coating :

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôler. La **figure II-10** représente les trois étapes de dépôt par Dip-Coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante [40].

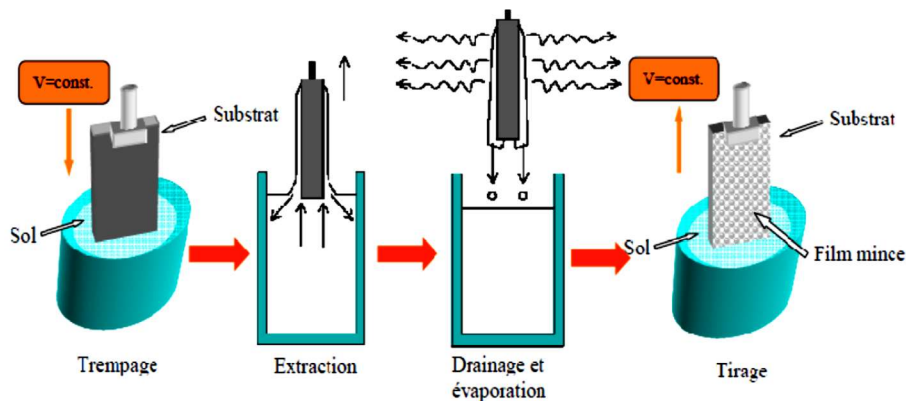


Figure II-10: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating) [41].

e-L'aérosol-gel ou le Spray-Coating :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose sur un substrat (**Figure II-11**).

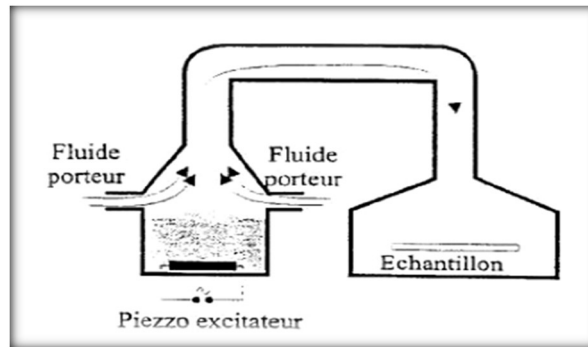


Figure II-11: Dépôt des couches minces par Aérosol-gel.

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces [42].

II-2-2 Techniques de dépôts en Phase gazeuse:

II-2-2-1 Le dépôt chimique en phase vapeur(CVD):

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « *Chemical Vapor Deposition* » est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. La **figure II-12** montre que la cinétique du procédé dépend de plusieurs étapes.

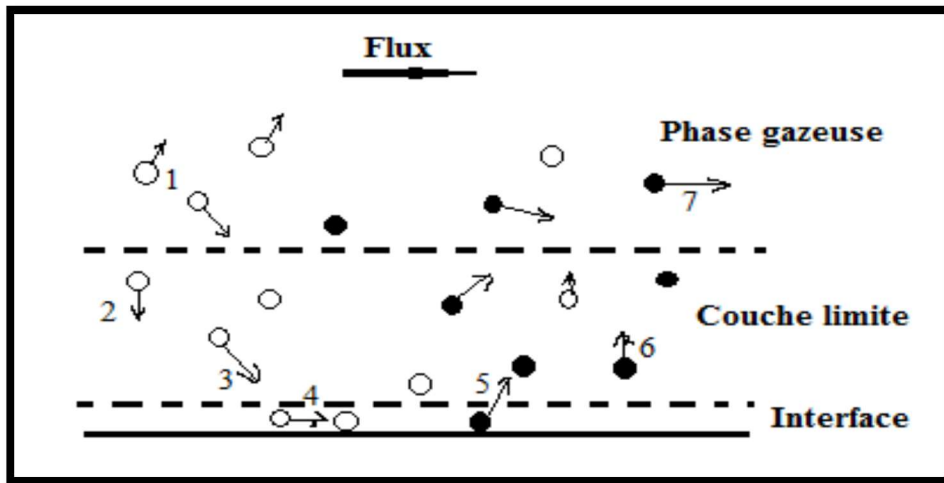


Figure II-12: Schéma représentatif de la cinétique du procédé CVD.

- (1) Convection du réactif gazeux (flux dynamique).
- (2) Diffusion du réactif vers le substrat.
- (3) Adsorption du réactif sur le substrat.
- (4) Réaction chimique de l'espèce adsorbée.
- (5) Désorption des produits gazeux de la réaction.
- (6) Diffusion de ses produits à travers la couche limite.
- (7) Evacuation des gaz du système.

Tout système de CVD, quelque soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- ❖ Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- ❖ Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- ❖ Un système de traitement des effluents gazeux.

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression, à peu près $7.5 \cdot 10^{-2}$ torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD: *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la **figure II-13**, dans le cas de la paroi chaude.



Figure II-13: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

II-2-2-2 Le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD).

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

L'intérêt de cette technique est multiple :

- ✓ Tout d'abord, les gammes de température utilisées en PACVD sont toujours inférieures à 150 °C permettant le dépôt sur une large gamme de substrats.
- ✓ De plus, les dépôts sont obtenus en voie "sèche", c'est-à-dire par des procédés en phase gazeuse. Ceci permet d'éliminer toutes les étapes de séchage (comme dans le cas d'un dépôt par électrolyse).
- ✓ Enfin, cette technique est industriellement envisageable puisque les vitesses de dépôt sont relativement élevées (entre 20 et 150 nm.min⁻¹) [43-44].

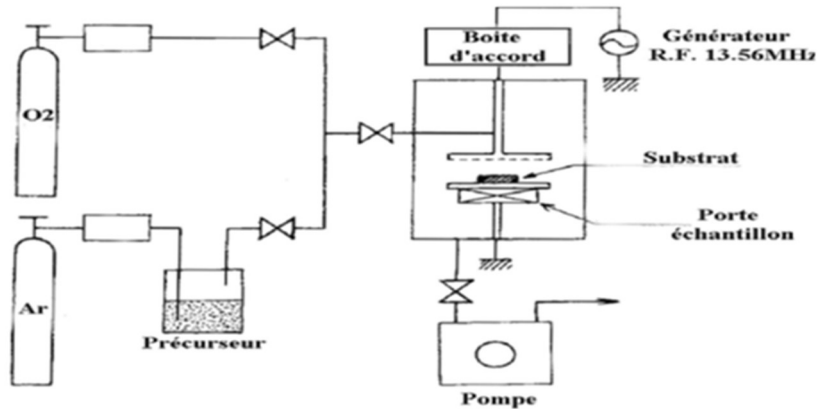


Figure II-14 : Schéma d'une installation de PACVD [43].

Composition Ar/O₂ (50-50%), température du substrat: 400°C. Le dépôt de couches d'oxydes métalliques par LECVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition) peut être rattaché au technique plasma. En effet, la production des espèces réactives se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser [45].

Chaque type de procédé possède des spécificités qui diffèrent de l'autre. Dans le tableau suivant on donne les principales différences entre les deux procédés [46] :

Tableau II.1 – Avantages et inconvénients des deux procédés PVD/CVD.

| Procède | Avantages | Inconvénients |
|---------|--|---|
| PVD | <ul style="list-style-type: none"> — nombre élevé de matériaux à déposer, y compris les matériaux diélectriques; — densité des films élevée; — moins de contamination; — contrôle facile du processus. | <ul style="list-style-type: none"> — faible vitesse de dépôt; — difficulté du traitement simultané des couches. |
| CVD | <ul style="list-style-type: none"> — réalisation des dépôts sélectifs; — bonne qualité des couches. | <ul style="list-style-type: none"> — faible densité; — contamination; — difficulté de contrôle du processus. |

II-3- spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [47].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (**figure II-15**). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [47].

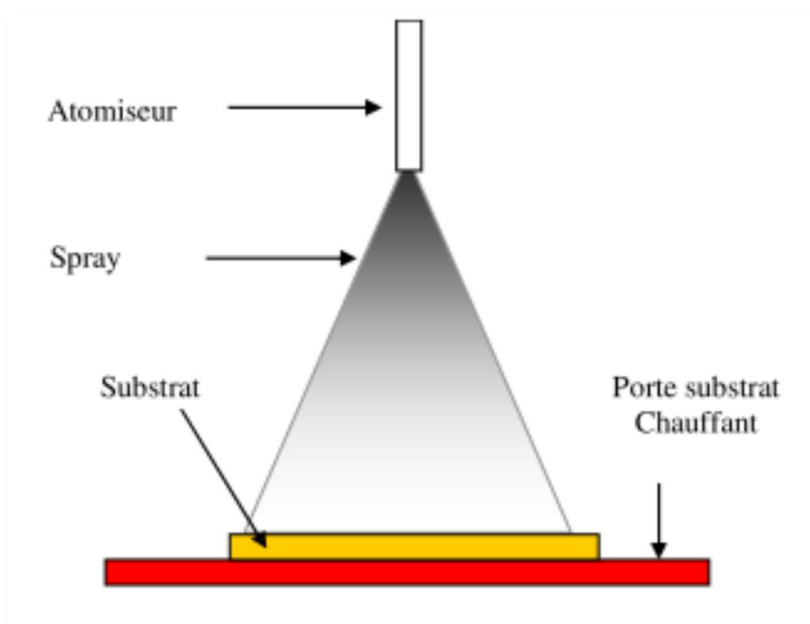


Figure II-15: Principe de technique spray pyrolyse.

II-3-1- Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [48]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [49], et peut être préparée dans une enceinte

sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [50]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyses » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

a. Solutions de départ (source) :

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [51].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [52-53]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [51].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [50].

b. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [48, 51]. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [54-55], ultrasonique [53], par gravitation [50]... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du

matériau à déposer. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [55].

c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [56]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

II-3-2- Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

a- Influence de la température du substrat:

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont :

- la génération et le transport d'aérosol,
- évaporation du solvant,
- impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat
- la décomposition du précurseur.

La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracker structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat.

b- Influence de la solution du précurseur:

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [57], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse:

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, de transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de ce précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

1-atomisation de la solution du précurseur:

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

- La technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [58].
- L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [59]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [60]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes.

Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre (**voir la figure II-16.a**). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (**voir la figure II-16.b**).

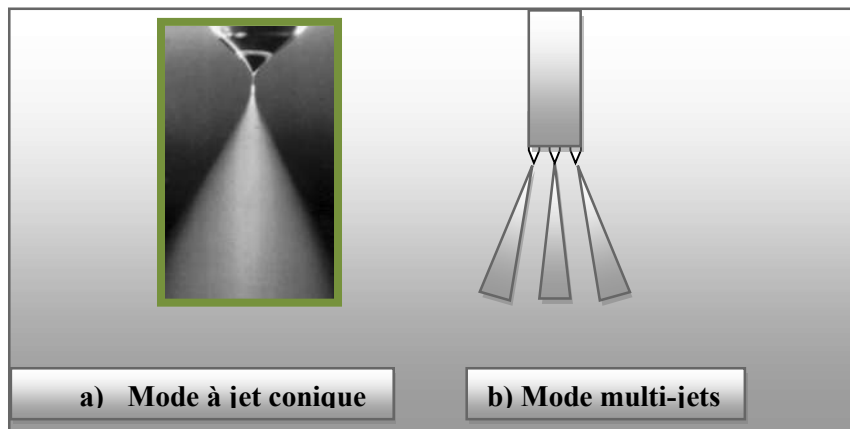


Figure II-16: Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.

2-Transport d'aérosol:

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂ [61]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce

que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques.

En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. **La figure II-17**, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

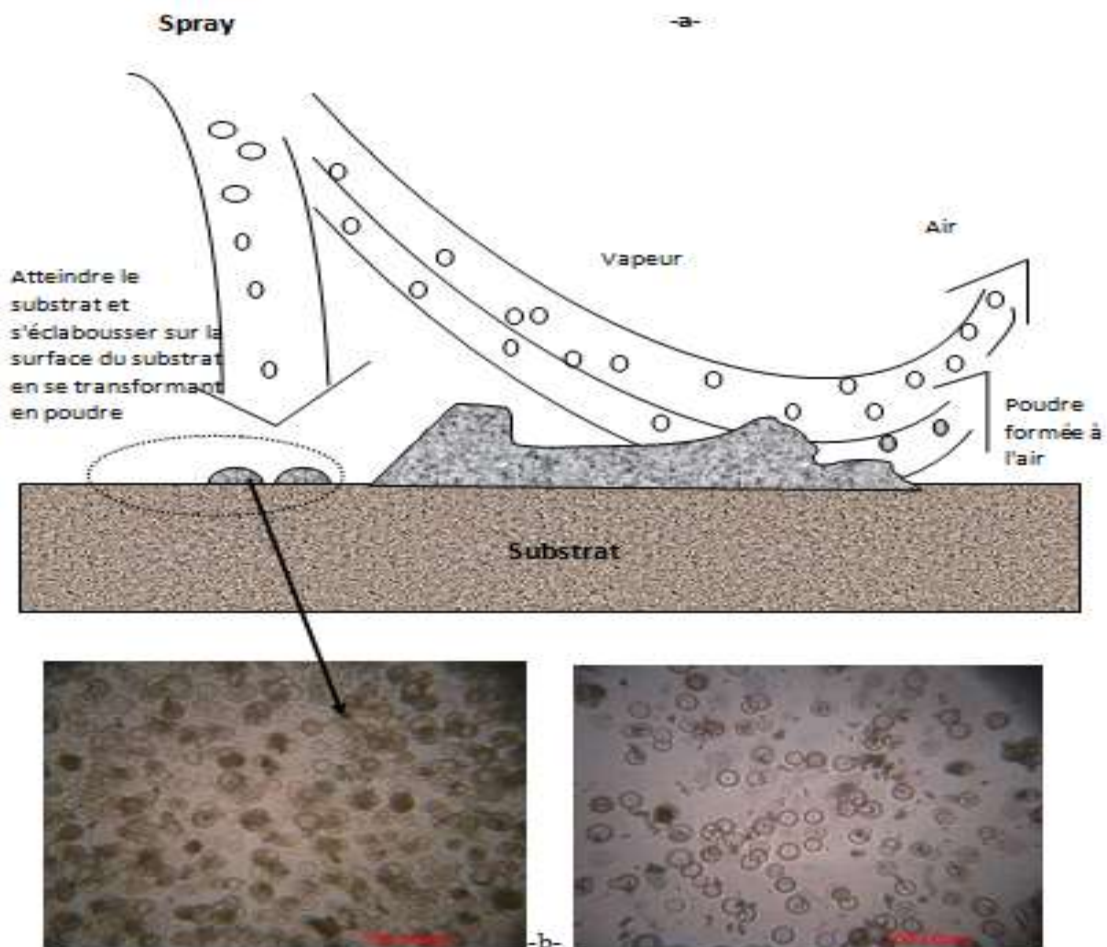


Figure II-17 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux (b).

3- Décomposition du précurseur:

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [62].

- Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (**figure II-18**).
- à température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit.
- à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD.
- à température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

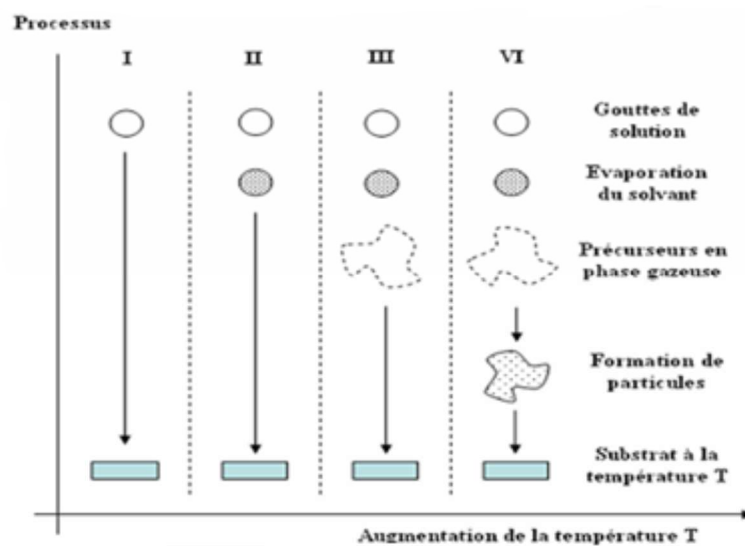


Figure II.18– Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [25].

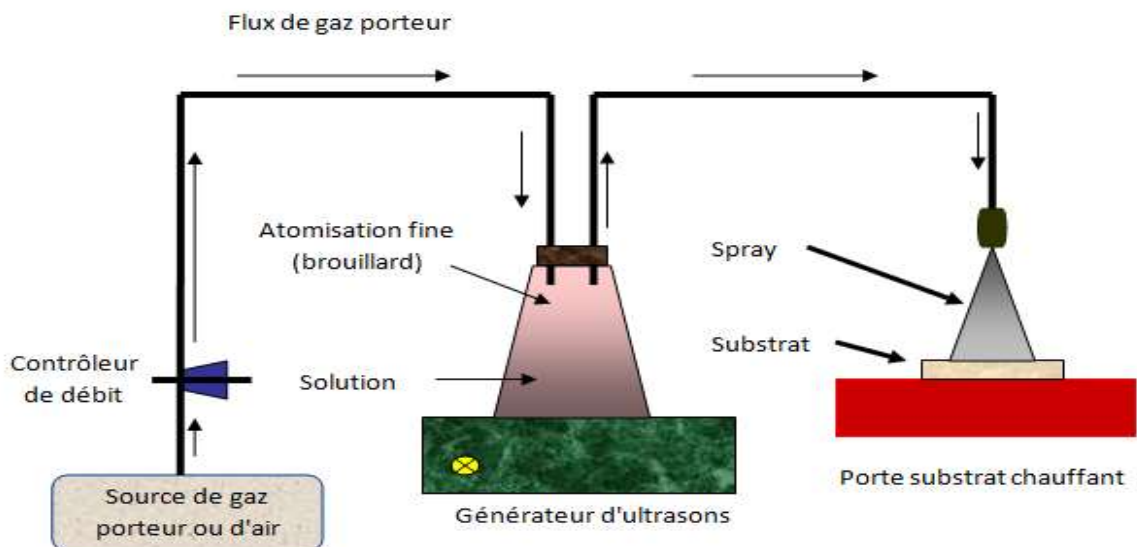
Les auteurs proposent que les processus I et VI mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus III). Cependant, les processus I ou II permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus III peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

II-4- Choix de la technique de dépôt :

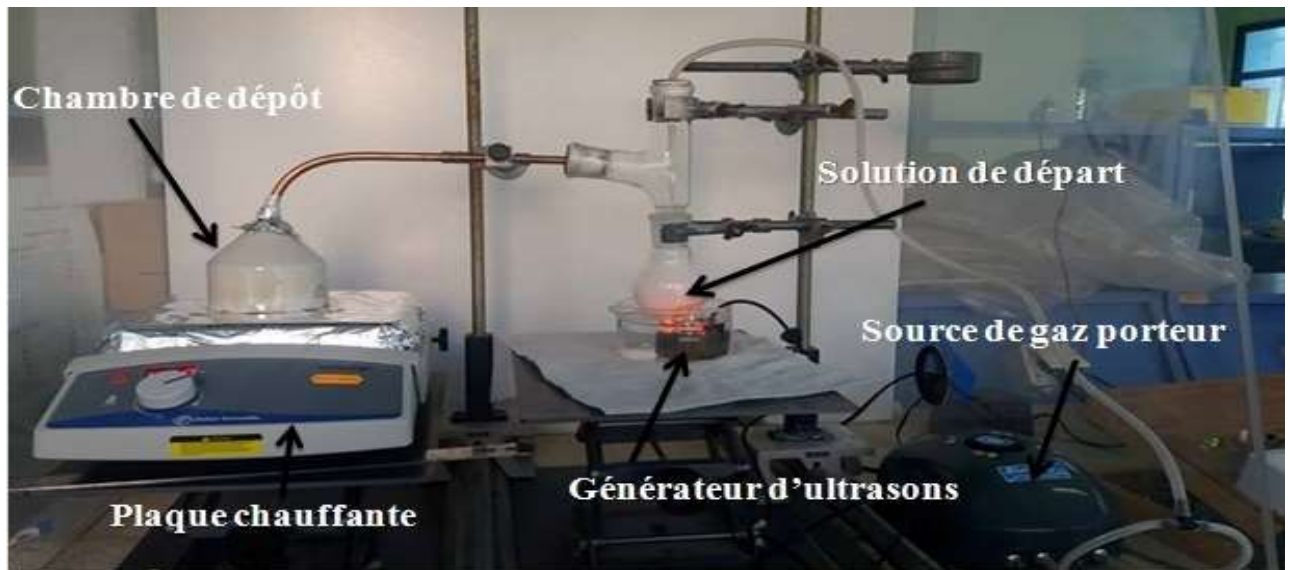
La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) [63].

II-4-1- Montage expérimental utilisé :

Le bâti du spray pyrolyse ultrasonique a été réalisé par l'équipe Conception et Modélisation des matériaux pour l'optoélectronique du laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn khaldoun, Tiaret. Le schéma simplifié du dispositif de la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique est représenté sur la **figure II-19**.



a -Schéma de principe de la technique utilisée.



b : Dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.

Figure II-19: Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif se compose d'un bain ultrason, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 350°C.

II-4-2- Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

-**Un porte substrat** : c'est un plateau en métallique de diamètre 15,5 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de surface.

-**Un générateur à ultrason d'une fréquence de 45 KHz** : il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé le Chlorure d'étain (SnCl₂.2H₂O). La solution utilisée est une grande pureté chimique.

III-Préparation de nos échantillons

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons d'oxyde d'étain dopé au **Bismuth**.

III-1- Préparation des substrats :

III-1-1-Choix du substrat de dépôt :

La diverse couche de SnO₂ étudiée est déposée sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celles en silicium pour l'étude des propriétés électriques et optiques.

i). Substrats en verre :

Les substrats sont des lames de verre (L=2.6 cm, 1.5cm), découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

1- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = - 45 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

2- Après le dépôt, l'échantillon (substrat +couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (400°C) jusqu'à la température ambiante (~25°C).

ii). Substrats en silicium :

Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et spectroscopie Raman et la microscopie.

III-1-2-Nettoyage des substrats :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne

Chapitre II: Techniques de dépôt des matériaux en couches minces de SnO₂

comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bain d'ultrason, par les étapes suivantes :

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène.
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone.
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol.
- Séchage avec du papier Josephson.

III-2- Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique **SnCl₂:2H₂O** dans d'éthanol de formule chimique **C₂H₆O**, avec une concentration de **(0.3M)** et ajoute quelque gouttelettes de **HCl** pour augmente la solubilité de la solution. En plus de la couche mince **SnO₂** non dopée, nous avons préparé une séries de couches dont l'une est dopées en **Bismuth**. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.



SnCl₂ :2H₂O

- **Chlorure d'étain (II) hydraté**

La masse molaire **SnCl₂:2H₂O** → M=225.63g/mol.

- **Dopant** : nous avons utilisé le chlorure de Bismuth.

La masse molaire **BiCl₃** →M= 315.34g/mol.

III-3- Paramètres modulables de déposition :

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [64]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [65], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

↳ Les avantages de technique de Spray pyrolytique par ultrasons :

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ◆ 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.

↳ Les inconvénients de technique de Spray pyrolytique par ultrason :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [66]. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu.

Chapitre II: Techniques de dépôt des matériaux en couches minces de SnO₂

Le but de ce travail est l'étude des propriétés vibrationnelles, optiques et électriques de film SnO₂ déposé sur de substrat en verre, par spray pyrolyse ultrasonique. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées dans ce travail sont :

- ✓ La profilométrie pour les mesures de l'épaisseur.
- ✓ La spectroscopie Raman pour l'étude des transitions vibrationnelles.
- ✓ La spectrophotométrie UV Visible pour l'étude de la transmittance.
- ✓ Les mesures électriques.

Références :

- [01] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [02] T. Ait Ahcene, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [03] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [04] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials, William Andrew publishing, (2004).
- [05] http://docinsa.insa-lyon.fr/theses/2002/martinez_guerrero/chapitre1.pdf.
- [06] <http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0056/these.html>
- [07] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485(1995).
- [08] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [09] J. Aronovich, A. Ortiz, R.H. Bube et J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [10] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [11] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [12] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [13] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [14] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [15] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, Ann. Phys., C1, 153, (1997)
- [16] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [17] L. Tomasini, (Sollac Group Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT, (2001).
- [18] W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Q. Q. Xu and D. Feng, Z. M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58(1997)953.
- [19] S. S. Kim, B. T. Lee, Thin Solid Films, 446(2004)307.
- [20] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 369(2003)431-432.

- [21] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, J. H. Kim and S. Y. Lee. App. Surf. Sci., 196(2002)474.
- [22] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [23] O. Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [24] C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Editions Septima, Paris (1992).
- [25] J. Garnier, Élaboration des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD assistée par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [26] M. Khachane, Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couches minces à base de nimbâtes alcalino-terreux et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse doctorat. Université du Sud Toulon- Var, (2007).
- [27] W. Man, H. Yan, S. Wong, I. Wilson, T. Wong " Grain size and hillock growth of vacuum evaporated SnO₂ thin films " Journal of Vacuum Science and Technology, A14(3), p.1593, 1996
- [28] G. Sberveglieri, G Faglia, S Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi " A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique)" Semiconductor science and technology, 5, p.1231, 1990
- [29] Dieguez, Romano-rodriguez, Morante, Nellie, Sangatelli, Sberveglieri " Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implication on gas sensors stability " Journal of the Electrochemical Society, 146(9), p 3527, 1999
- [30] F. Javier, M. L.Yusta, Hitchman and S. H. Shamlan, J.Mater. Chem, 7, PP. 1421-1427, 1997.
- [31] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, PP. 204-213, 1997.
- [32] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. Chemical Materials, 10, Page 2389 (1988).
- [33] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup, Des hybrides organominéraux pour l'optique, Images de la Physique, (1998), p.44-51.
- [34] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, Novel photorefractive sol-gel materials, Optical Materials, p.265-270. (1998).
- [35] D. Wolfe, J. Love, K. Paul, M. Chabiny, G. Whitesides, Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing, Appl. Phys. Lettres, p.2222- 2224, (2002).

- [36] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Functionalized inorganic:organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor, *Analytica Chimica Acta*, , p.71-78. (1999).
- [37] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-gel science, Academic Press, New York (1990).
- [38] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker, *Physical Review B* 55(8) (1997) 5062-5064.
- [39] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, R.Rella and P. Siciliano, *Solar energy materials and solar cells*, 31, Pp.235, 1993.
- [40] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [41] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press. (1990).
- [42] J.I. Pankove, *Optical processes in semi-conductor*, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [43] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura , *Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metallo rganic chemical vapor deposition* , *Japanese Journal of Applied Phys ics*, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996
- [44] C. Oehr, H. Suhr, *Thin films prepared from tetramethyltin* , *Thin Solid Films*, 155, p. 65, 1987.
- [45] C. Wan, R. McGrath, W. Keenan, S. Frank , *LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen*, *Journal of Electrochemical Society*, vol 136, N ° 5, 1989
- [46] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, *Materials Letters*, 17, Pp. 346, 1993.
- [47] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », *Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine*, 2007.
- [48] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [49] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », *Thèse de doctorat, Université de Constantine* (2004).
- [50] G. K. Wehner, *Phys.Rev*, pp.690, (1971).
- [51] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », *Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse*, (1999).

- [52] A. Zozime, C. Vermeulin, *Revue phys. Appl.* 23, 1825-1835, (1988).
- [53] De la Torre Y Ramos J, « Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [54] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [55] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, 573-579, (2002).
- [56] F-Josef Haug, «High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [57] C.H Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1439(1998).
- [58] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag.*,14, 184 (1882).
- [59] J. Zeleny, *Phys. Rev.*, 3(2), 69 (1914).
- [60] J. M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1005(1994).
- [61] W. M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), 265(1988).
- [62] J. C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, 122(4), 585(1975).
- [63] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002)
- [64] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [65] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H», thèse de doctorat d'état, université Constantine, (2003).
- [66] J. Garnier , Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques , Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

Chapitre III

Techniques de caractérisation

«L'homme n'est content de rien sauf de son intelligence ; moins il en a, plus il est content»

August Von Kotzebue

Introduction

Dans ce chapitre nous exposons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les matériaux en couches minces de SnO_2 .

I- Mesure de l'épaisseur par profilométrie :

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche [01].

La figure III-01, représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

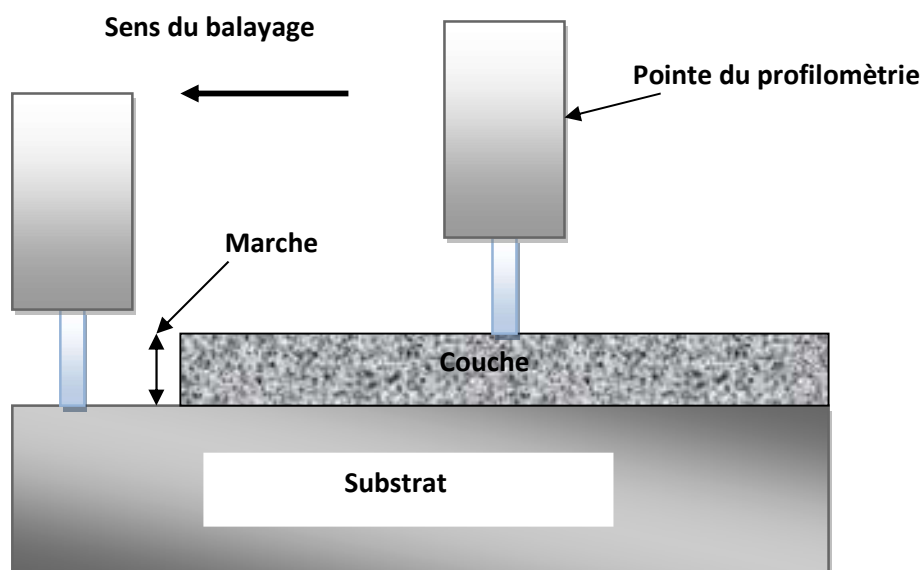


Figure III-01 : Mesure de l'épaisseur par le profilométrie.

II- La spectroscopie UV –Vis-NIR :

La spectroscopie UV -Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [02].

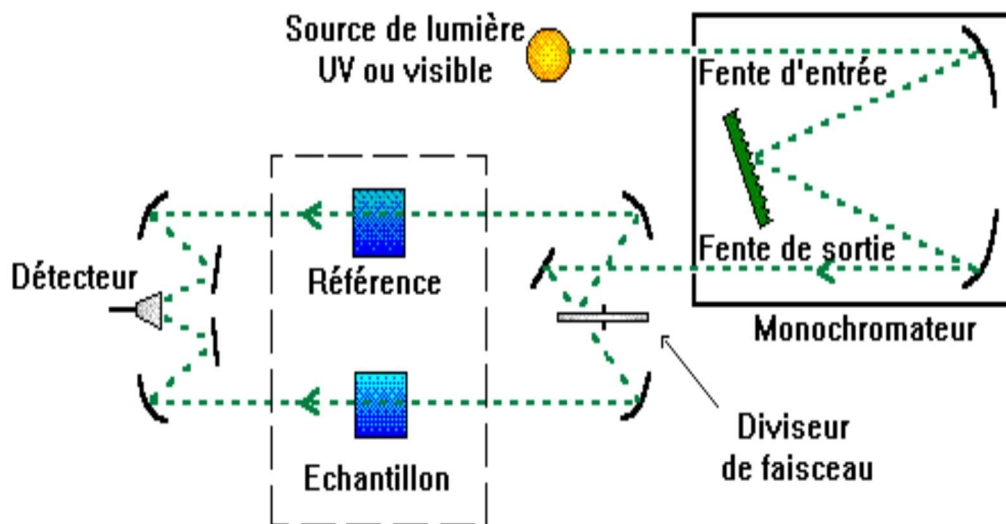


Figure III-02: Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible-NIR.

La figure III-03 représente le spectre obtenu par spectrophotomètre UV- Visible d'une couche mince de SnO_2 (0.5 M/L).

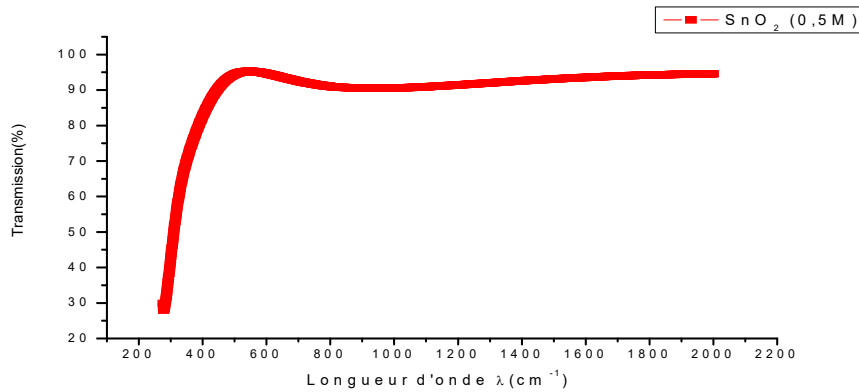


Figure III-03 : Spectre de transmission de couche mince de SnO_2 (0.5M).

a) Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [03] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d}$$

Avec : α : coefficient d'absorption (cm^{-1}), d : désigne l'épaisseur de film.

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné

par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d(\text{cm})} \left(\frac{100}{T(\%)} \right)$$

b) Détermination de la largeur de la bande interdite:

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [04-05] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2}$$

A : est une constante,

E_g : est le gap optique [eV],

$h\nu$: est l'énergie d'un photon. [eV].

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du Photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et en prolongant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g (**figure III-04**) :

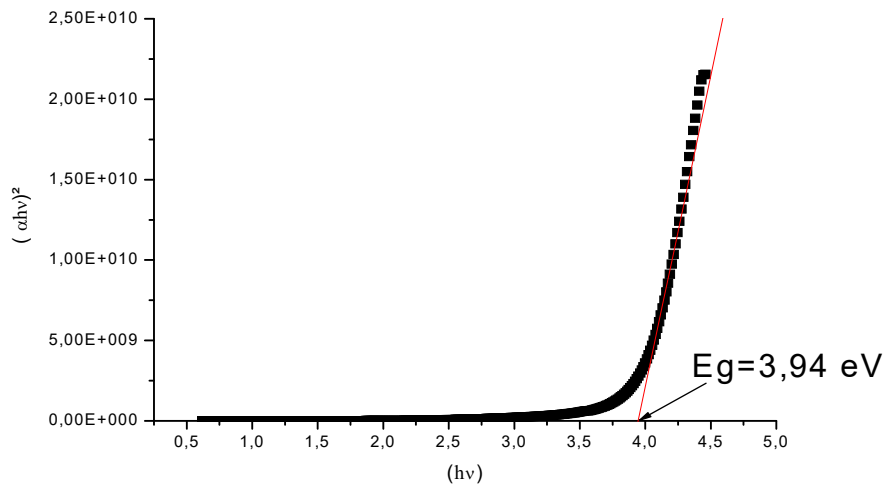


Figure III-04: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

III- Mesures électriques :

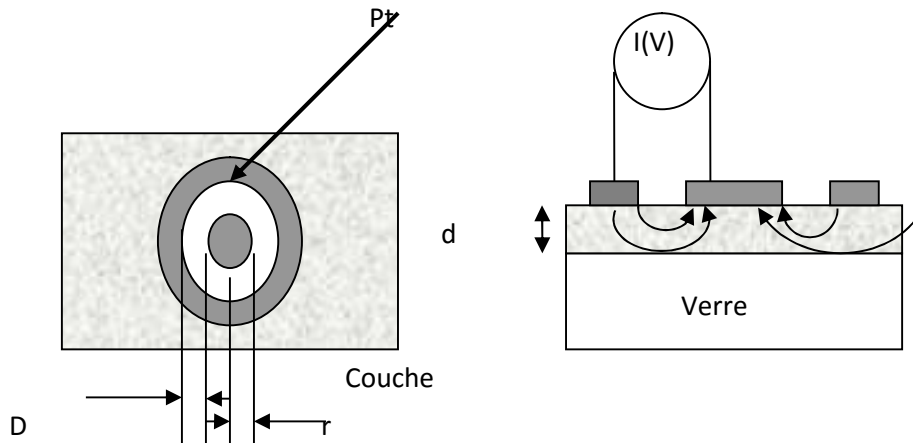
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons I vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques) : $\Delta V = R \times I$ (loi d'Ohm). La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

$$R = \frac{\rho L}{S} \text{ avec } \rho = \frac{1}{\sigma} \text{ (en } \Omega \cdot \text{cm) et } L, S \text{ (en cm et cm}^2\text{) déterminés par la configuration de la mesure.}$$

Dans le cas des matériaux en couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant conditionne fortement la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler : le bruit associé à la détection du courant (qui doit rester négligeable devant la valeur du courant mesuré), la contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuites) et la qualité des contacts électriques (afin de ne

pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

Les contacts électriques ont été réalisés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulation (figure ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D}.R$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

IV-Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

La spectroscopie Raman sera plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) des squelettes homo ou hétéronucléaires facilitant ainsi la détection des changements de conformation par exemple dans le cas des polymères avec un squelette C-C carboné (alors que la spectroscopie infrarouge qui demande une variation de moment dipolaire au cours de la vibration sera plus utile lorsqu'on étudie les substituant polaires).

IV-1– Domaines d'applications de la spectroscopie Raman :

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir **Figure III-5**) :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

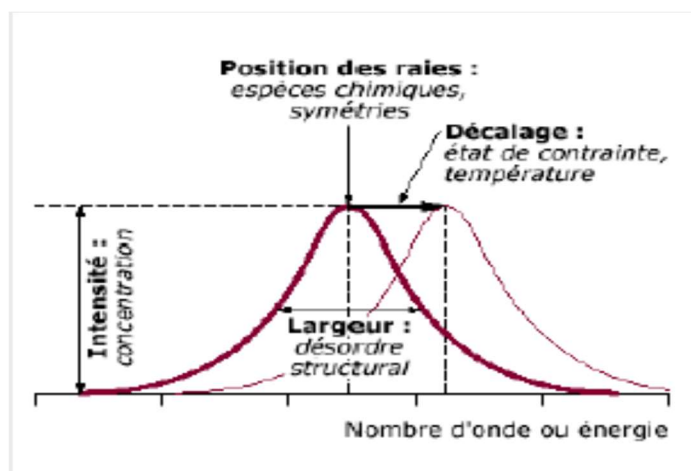


Figure III-5 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des pics. [06]

Exemples d'application :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface),
- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D),
- étude de la diffusion d'un produit (profil),

- détermination du degré de cristallinité,
- analyse de contraintes...etc.

IV-2 Principe de l'effet Raman :

La technique Raman étudie des transitions vibrationnelles (déplacement en nombre d'ondes = 0 à 4000 cm^{-1}) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière.

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie) ; on appelle cette diffusion : la diffusion Rayleigh.

Occasionnellement un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires.

Pour que la diffusion Raman se produise il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

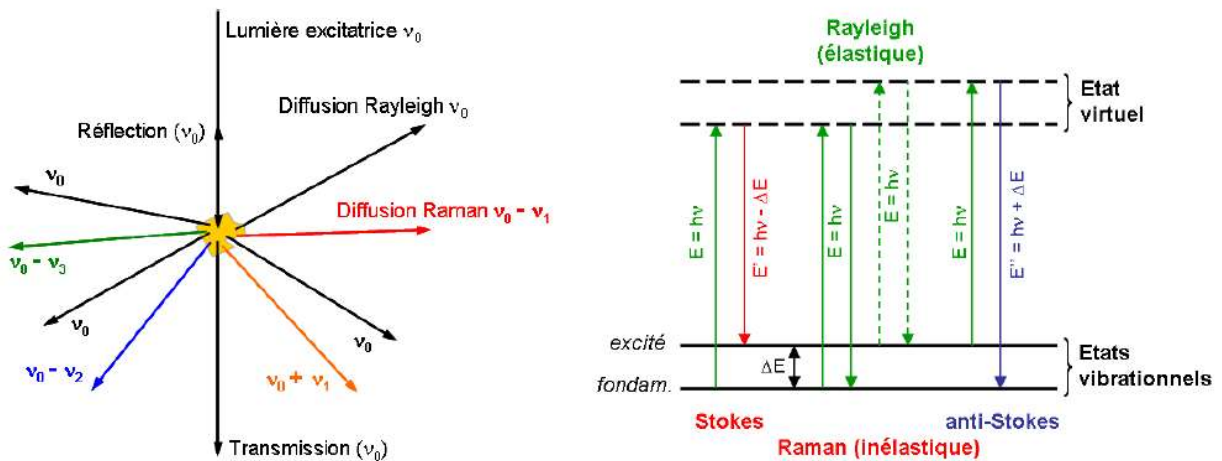


Figure III-6 : illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [07].

IV-3 Principaux avantages de la spectroscopie Raman :

- Pas de préparation de l'échantillon avant analyse.
- Analyse non destructive.
- Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman), cellule liquide en verre utilisable.
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la λ du laser utilisée).

IV-4 Principaux inconvénients :

- ↪ Echantillon fluorescent (même si excitation dans le proche infrarouge) effet Raman masqué.
- ↪ Echantillon au moins épais de 100 μm .
- ↪ Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- ↪ Analyse quantitative : avec précaution.
- ↪ Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

Références :

[01] <http://pagesperso-orange.fr/smart2000/tressailage.htm>.

[02] F.MEDJALDI, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), p120, 2012.

[03] [Http://WWW.Profilometrie.Fr/Dektak/Dektak 3/Mesure/Couches.html](Http://WWW.Profilometrie.Fr/Dektak/Dektak3/Mesure/Couches.html).

[04] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202, (2001).

[05] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275, (2002).

[06] Um5a-FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie / Parcours «Sciences»

[07] B. Gilbert, *Spectrométrie Raman*, Notes de cours, Université de Liège, 2005.

Chapitre IV

Résultats et discussions

«Même une branche coupée repousse,
même la lune disparue croît à nouveau : le
sage qui considère ceci ne se rouge pas dans
l'adversité»

Bhartrihari

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

1^{ère} partie : Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), Spectroscopie de diffusion Raman, optique (UV-Vis-NIR) et électriques; des dépôts des films minces de l'oxyde d'étain (SnO_2) pures avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

2^{ème} partie : Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de SnO_2 et nous avons procédé au dopage par le **Bismuth** à différents taux de dopage variant de 0 à 11 at%.

1^{ère} partie : Optimisation de la concentration de la solution de SnO_2 pure

Avant de procéder au dopage par le Bismuth de nos films de SnO_2 ; nous avons préparé une série d'échantillons de SnO_2 avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d'optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à 450°C. Cette température a été choisie d'après d'autres études [1].

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude.

| Molarité (Mole/l) | Ts (°C) | Temps de dépôt (minutes) | Distance bec- substrat (cm) | Fréquence (KHz) | Epaisseurs (Å) | |
|----------------------|------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|
| | | | | | Substrat de verre | Substrat de silicium |
| | 450 | 60 Temps continu | 1 | 45 | | |
| 0.1 | | | | | 7042 | 5261 |
| 0.3 | | | | | 7723 | 5989 |
| 0.5 | | | | | 5919 | 3169 |
| 0.7 | | | | | 8456 | 7414 |

Tableau IV-1: Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 purs.

1- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

Nous présentons sur la **figure IV-1**, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO_2 à différentes molarités.

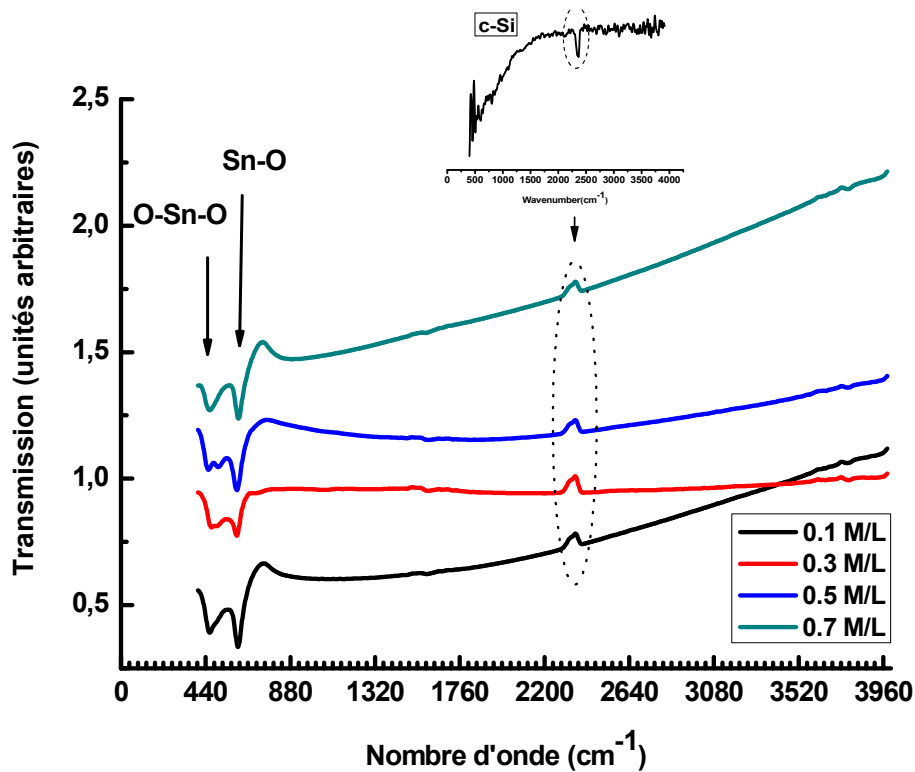


Figure IV-1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

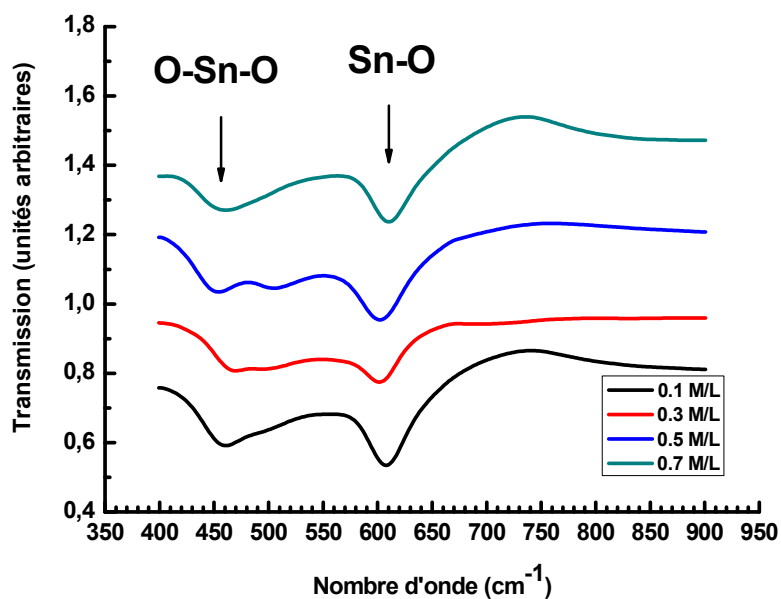


Figure IV-2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous remarquons aucune contribution des liaisons O-H autour de 2325 cm^{-1} et de 1990 cm^{-1} , suggérant ainsi le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, aucune contamination n'est remarquable après dépôt de nos films. Le **tableau IV-2**, résume quelques modes de vibrations lié à notre dépôt de films de **SnO₂**.

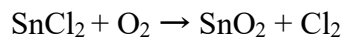
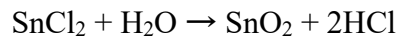
| Fréquences (cm^{-1}) | Modes de vibration | Référence |
|---------------------------------|--------------------|-----------|
| 445-550, 565-722, 737 | SnO ₂ | [2] |
| 512 | Si monocristallin | [3] |
| 470-550 | Si-Cl | [4] |
| 460-540, 535-600 | Si-Cl ₂ | |
| 535-450, 620-570 | Si-Cl ₃ | |
| 619, 665 | Si-H | |
| 625 | Si-Si | [5] |
| 737, 3200-3700 | Sn-OH | [2] |
| 1345-1450 | Sn-O-Sn | |
| 2350 | Sn-C | |

Tableau IV-2 : Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.

La bande autour de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Méthanol). Par ailleurs, la bande entre 2300 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} indique l'existence de molécules CO₂ de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à 1000 cm^{-1} .

Le pic d'absorption autour de 610 cm^{-1} est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux modes de vibrations de Sn=O, qui sont aussi les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [6,7]. Cela nous suggère que les atomes de Sn et les atomes d'oxygène s'intègrent bien en formant la matrice cristalline SnO₂.

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre part [8], indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur SnCl_2 et du dioxygène est lente. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux réactions possibles dans notre réacteur sont donc :



Ces réactions ne sont donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé SnCl_2 comme unique réactif.

Cependant, cette double possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs. Mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stœchiométrique ainsi formé sera un isolant. Les films déposés sont des films conducteurs grâce aux vacances d'oxygène qui sont créées selon la réaction décrite suivante :



où : Vo^- : Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Les bandes autour de 500 et 620 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et Sn-O. En effet la **figure IV-2**, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune autre formation.

2- Mesures optique :

La **figure IV-3**, représente les spectres de transmissions de nos films de SnO_2 déposés à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M/L). Nous remarquons que la transmission moyenne dans le visible dépasse 85%, indiquant bien le caractère transparent de nos couches.

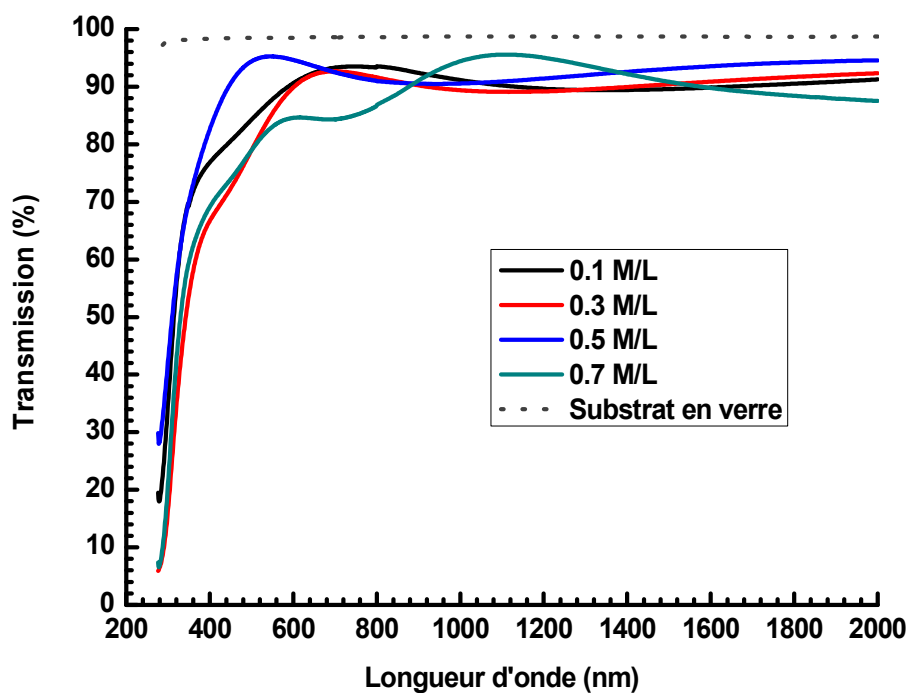


Figure IV-3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO₂ à différentes molarités.

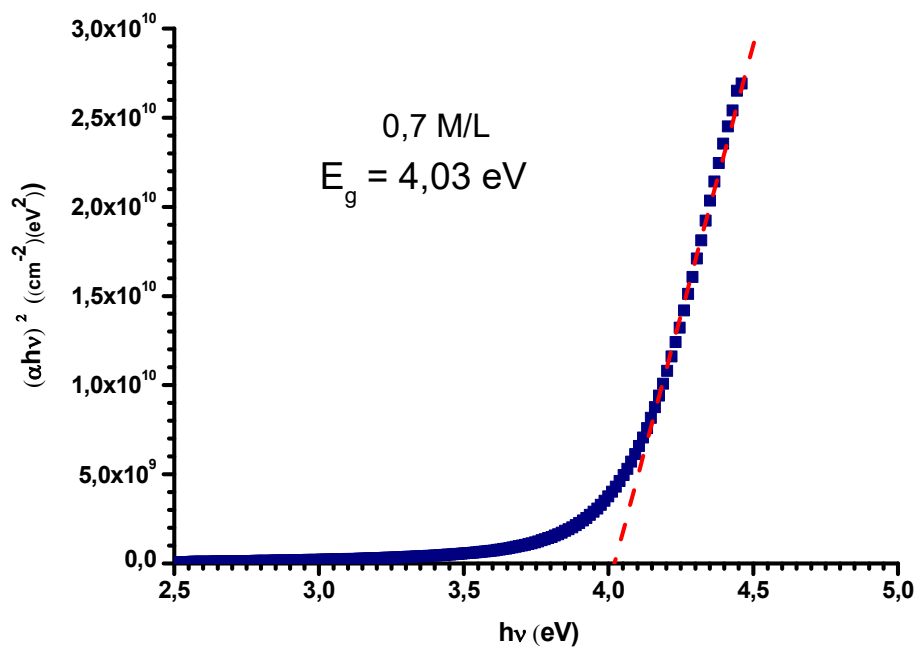


Figure IV-4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

| C (Mol/L) | d (Å) Substrat Verre | Eg (eV) |
|--------------|----------------------------|---------|
| 0.1 | 5261 | 3.94 |
| 0.3 | 5989 | 3.91 |
| 0.5 | 3169 | 3.93 |
| 0.7 | 7414 | 4.03 |

Tableau IV-3: Valeurs du gap optique.

La méthode pour déduire la valeur du gap est représentée sur la **figure IV-4**. Le graphique représente l'extrapolation linéaire $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le **tableau IV-3**. Les valeurs du gap optique passe par un minimum de 3.91 eV pour une molarité de 0.3 M/L et puis augmente avec la concentration en Sn dans nos films. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein. La confirmation de cet effet nous suggère qu'en augmentant le taux de Sn, cela nous ramène un la formation d'un isolant transparent.

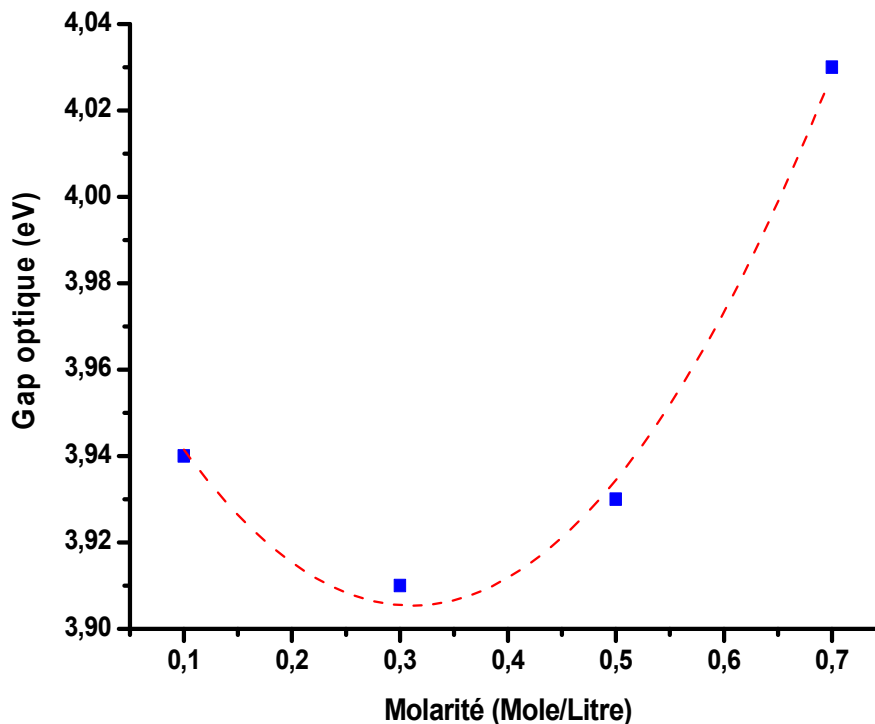


Figure IV-5: Variation du gap optique en fonction de la molarité.

3- Mesures électriques:

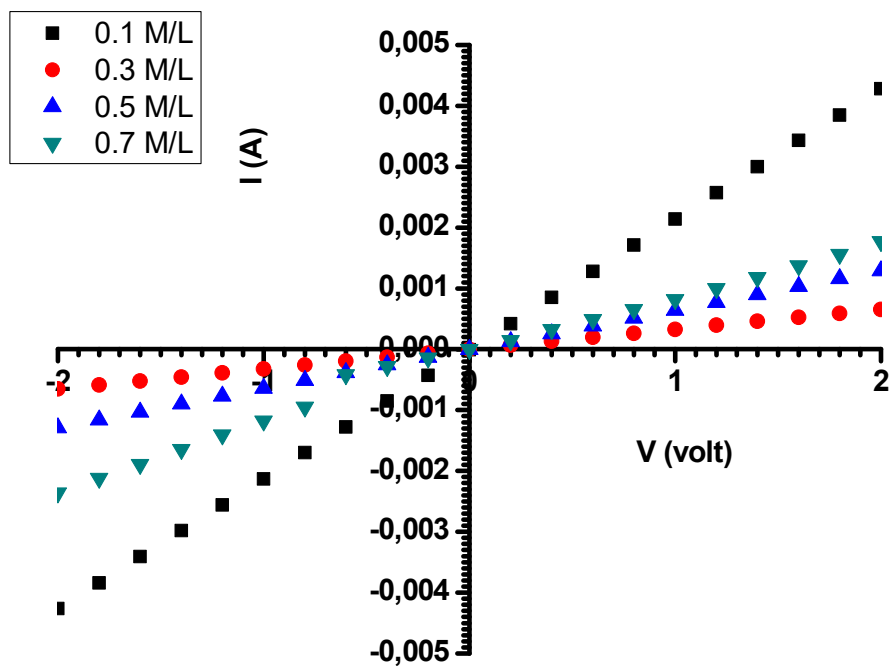


Figure IV-6: Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

| C (Mol/L) | d (Å) Substrat Verre | Résistivité (Ω.cm) |
|--------------|-------------------------|-----------------------|
| 0.1 | 5261 | 0,00729 |
| 0.3 | 5989 | 0,00313 |
| 0.5 | 3169 | 0,01446 |
| 0.7 | 7414 | 0,0252 |

Tableau IV-4: Valeurs de la résistivité.

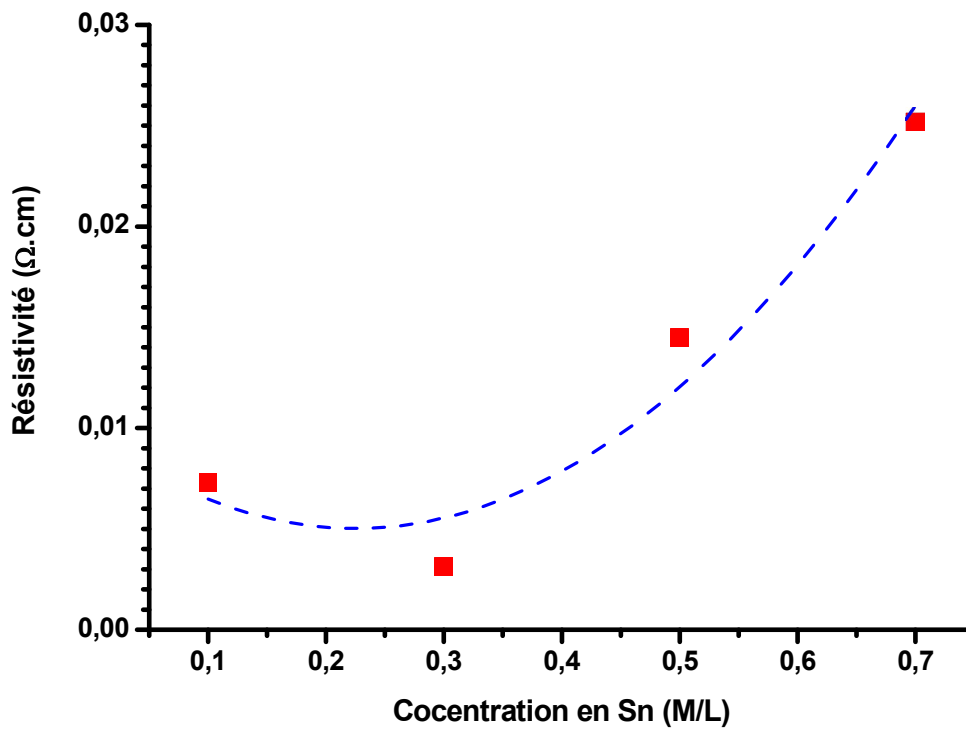


Figure IV-7: Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

Nous remarquons clairement que la résistivité est minimale autour de la concentration en Sn autour de 0.3 M/L dans nos films, ce qui confirme les mesures optiques et nous indique avec la molarité de notre solution de SnO_2 autour de 0.3 M/L est la concentration optimum à partir de laquelle nous pourrions procéder à d'éventuelles dopages.

A partir de la solution de SnO_2 de molarité de 0.3 M/L, nous avons procédé au dopage par le Bismuth.

2^{ème} partie : Dopage au Bismuth

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés **bismuth**, préparés pour cette étude.

| C _{Bi} (at%) | T _s (°C) | Fréquence (MHz) | Temps de dépôt | Distance bec- substrat (cm) | Epaisseurs (nm) | |
|--------------------------|------------------------|--------------------|---|--------------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | | | | Substrat de verre | Substrat de silicium |
| 0 | 450 | 2 | 5 min Flash de 10 s Arrêt 2 min | 5.5 | 240 | 1006 |
| 1 | | | | | 880 | 1355 |
| 3 | | | | | 570 | 2089 |
| 5 | | | | | 1047 | 2790 |
| 7 | | | | | 1232 | 1866 |
| 9 | | | | | 2400 | 1683 |

Tableau IV-5 : Résumé des conditions de dépôt de nos films minces.

Préparation des solutions de SnO₂ dopées :

Les solutions de SnO₂ dopées **Bismuth** sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de Bismuth (BiCl₃), par la procédure suivantes (**figure IV-8**):



$$m_1 = 225.63 \text{ g/mol}; m_2 = 315.34 \text{ g/mol}; V = 25 \text{ ml.}$$

Mélange + chauffage (1 heure à 55-60°C) avec agitation après ça, on arrête l'agitation et on laisse sous la température de 60°C pendant deux heures.

Solution finale

Figure IV-8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Bi.

Détermination des quantités de SnCl₂:2H₂O et BiCl₃ :

Masse molaire des quantités (M) :

M_{SnCl₂:2H₂O} = 225.63 g/mol Et M_{BiCl₃} = 315.33 g/mol.

Concentration de solution : C = 0.3 mol/l.

Volume de éthanol (C₂H₆O): V = 25ml.

Masse des quantités : m_{SnCl₂:2H₂O} = m₁ et m_{BiCl₃} = m₂.

Le dopage (D) :

$$D = \frac{n_d}{n_s} \text{ avec : } n_d = \frac{m_d}{M_d} \text{ et } n_s = \frac{m_s}{M_s}$$

Equation01:
$$D = \frac{m_d/M_d}{m_s/M_s} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1}$$

Détermine m₁ et m₂ :

On a : n = C.V }
$$m = C.V.M$$

 n = m/M

Donc : m₁ = 0.3 × 0.025 × 225.63 = 1.69225 g → m₁ = 1.69225g

On choisit D = Bi : 1 at% par exemple, pour déterminé m₂ :

$$0.01 = \frac{m_2}{315.33} \times \frac{225.63}{1.69225} \rightarrow m_2 = 0.02365 \text{ g}$$

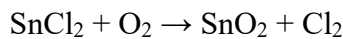
| C _{Bi} (at%) | Non dopé | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
|---|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| SnCl ₂ :2H ₂ O (g) | 1.69225 | | | | | |
| BiCl ₃ (g) | 0 | 0.02365 | 0.07095 | 0.11825 | 0.16555 | 0.21285 |

Tableau IV-6: Quantités du chlorure d'étain et Bismuth pour différents dopages.

Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique » :**Mise au point du protocole :**

La solution est préparée et placée dans un récipient spécial en verre émergé dans un Bain ultrason. Un flux de gaz vecteur est ensuite injecté pour conduire la vapeur d'aérosol vers la plaque chauffante. Les gouttelettes d'aérosol subissent la décomposition thermique en phase gazeuse, sur la surface du substrat, ce qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer cette décomposition et par la suite la croissance de la couche fortement adhérente.

Dans la réaction produisant le dépôt d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant d'autre part: l'eau (H₂O), ou l'éthanol (C₂H₅OH) selon la réaction :

**1- Mesures par spectroscopie de diffusion Raman :**

La maille élémentaire du **SnO₂** contient deux atomes d'étains et quatre atomes d'oxygène donnant un total de 18 branches de modes de vibrations dans la première zone de Brillouin. Le mode de vibration normale au centre de la zone de Brillouin est donné par :

$$C = 1A_{1g} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

Les trois modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et un doublé dégénéré E_g sont active en Raman. Les quatre modes Raman apparaissent dans le système tétragonale du **SnO₂** sont dues à la vibration de l'atome d'oxygène autour des atomes de Sn, avec les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} apparaissant du fait de la vibration de l'atome d'oxygène avec le plan perpendiculaire à l'axe c, par ailleurs E_g est due à la vibration dans la direction de l'axe c [08]. Le A_{2u} et le triplement dégénéré E_u sont active uniquement en infrarouge parce que ces modes développent un changement dans le moment dipolaire, et les deux modes de A_{2g} et B_{1u} sont des modes silencieux. Un mode A_{2u} et deux modes E_u sont des modes acoustiques [09]. Nous avons représenté sur la **figure IV-9**, le spectre typique de diffusion Raman du **SnO₂** purement cristallin.

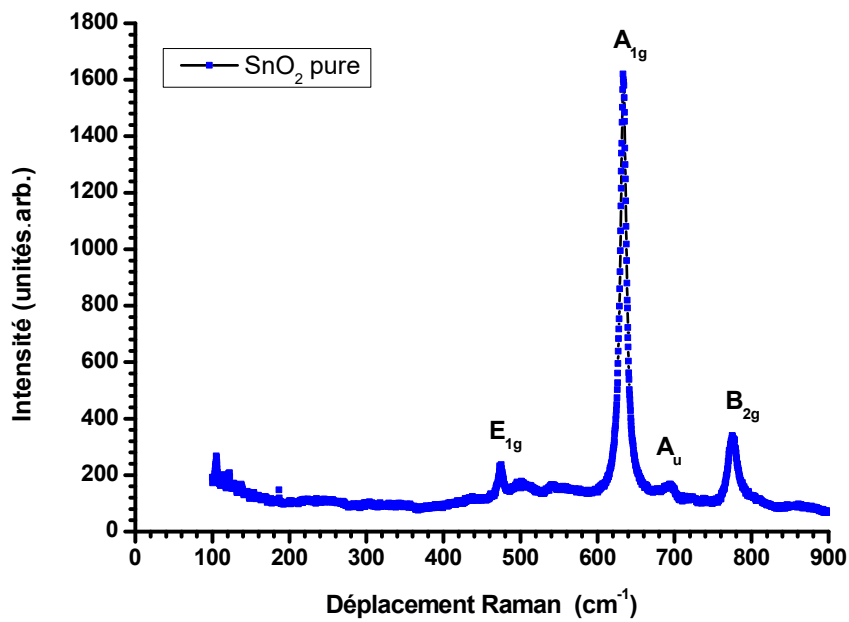


Figure IV-9 : Spectre typique de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin.

Afin de discerner entre les différentes contributions dues au bismuth, l'oxyde d'étain et d'autres phases présentes dans nos échantillons, nous avons mesuré par spectroscopie de diffusion Raman le bismuth pure cristallin et l'oxyde de bismuth. Nous avons représenté sur la figure IV-10 et la figure IV-11, les spectres Raman du bismuth et l'oxyde de bismuth.

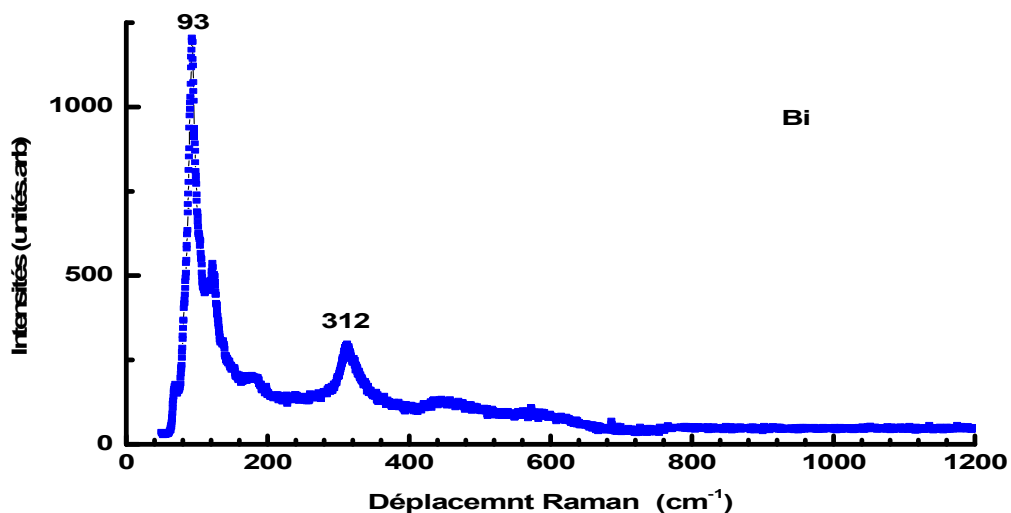


Figure IV-10 : Spectre Raman du Bismuth pur.

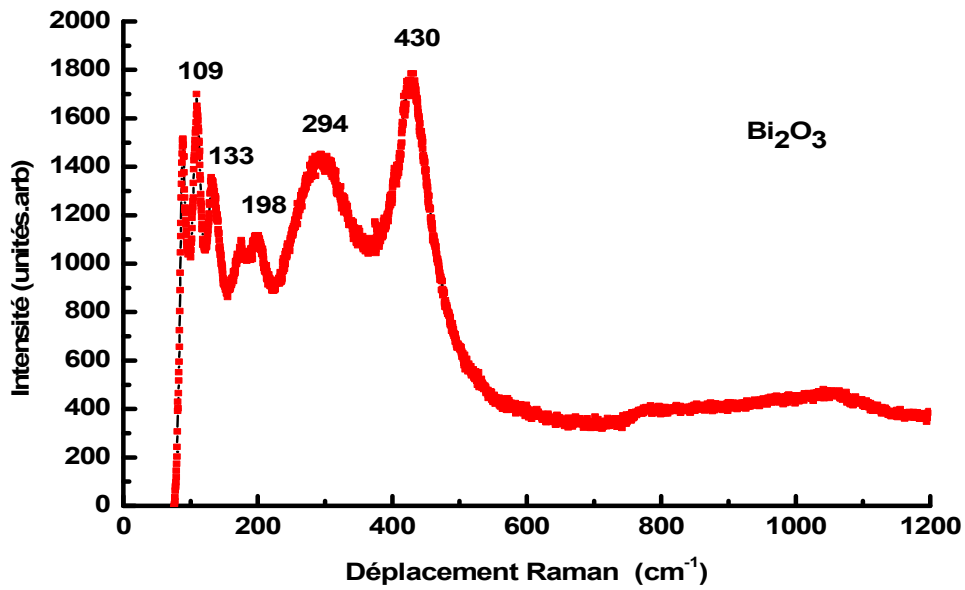


Figure IV-11 : Spectre Raman de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 pur.

Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructures présentent à la première vue le pic typique A_{1g} attribué au SnO_2 de structure rutile que se soit dans le cas de couches minces ou en massif [10, 11]. Nous avons représenté sur la **figure IV-12**, trois spectres de nos films déposés avec des taux de dopage au bismuth : 3, 5 et 9 at%.

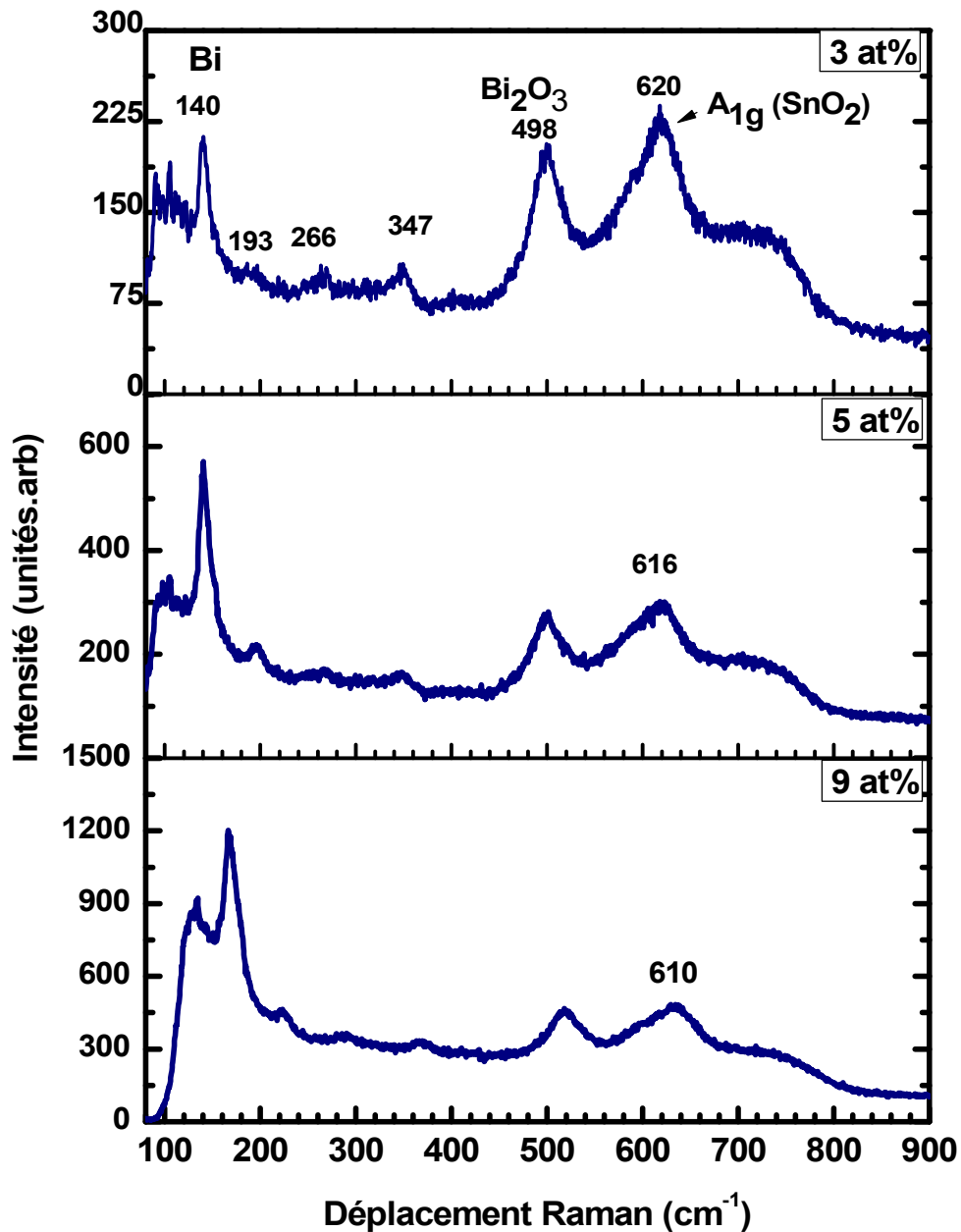


Figure IV-12: Spectres Raman des films déposés à des taux en bismuth de 3, 5 et 9 at%.

Nous observons une bande centrée autour de $320\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée généralement à des nanocristallites de SnO_2 de dimensions de l'ordre de $3\text{-}6\text{ nm}$ [12].

L'effet du bismuth est apparent par le pic intense autour de 140 cm^{-1} représentant la contribution du bismuth pur. Par ailleurs, la bande de diffusion autour de $495\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'une forme d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 . En introduisant les atomes de

bismuth dans la matrice du SnO_2 ; la structure hôte subie de profonds changements dans sa structure. Ces contributions apparaissant sur les spectres Raman de nos films de SnO_2 : Bi, celles-ci sont constituées apparemment de la somme de plusieurs contributions dues à l'intégration du bismuth dans la matrice hôte du SnO_2 et la formation de phases homogènes avec celle-ci. La translation du pic A_{1g} associé à la structure cristalline rutile du SnO_2 , vers les faibles fréquences ; cet effet est nommé le bleu-shift (déplacement vers le bleu) ; confirme les changements dans la structure dans nos films, tout en gardant l'identité de la structure primaire du SnO_2 . Aussi, l'introduction du bismuth de rayon ionique $R_{\text{Bi}^{+5}} = (0.74\text{\AA})$ comme dopant influence la taille des cristallites de notre matériau ce qui influence énormément ses propriétés optiques et électriques [13].

2- Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO_2 : Bi sur la figure IV-13. La transmission moyenne décroît avec l'augmentation du taux de dopage au bismuth.

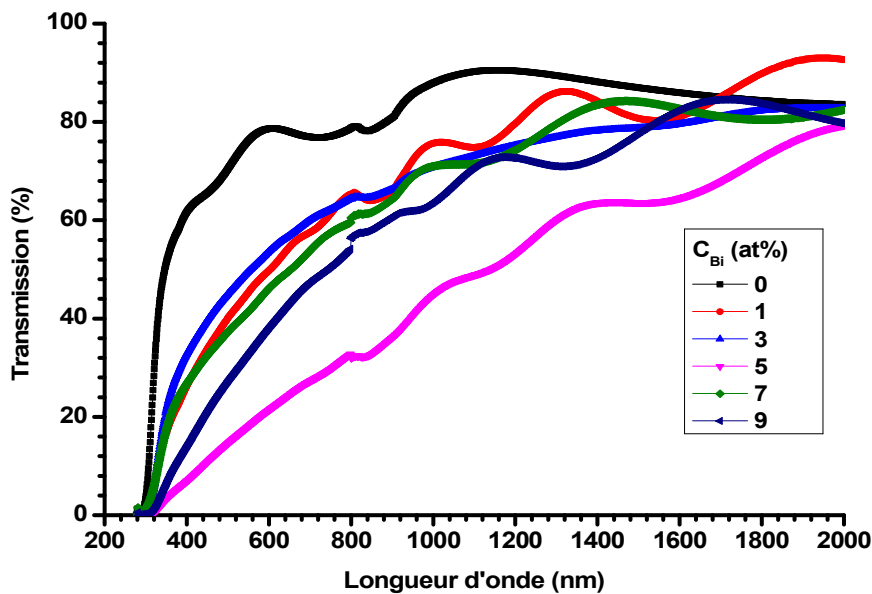


Figure IV-13 : Spectres de transmission des films de SnO_2 :Bi

| Bi (at%) | E _g (eV) |
|----------|---------------------|
| 0 | 4.09 |
| 1 | 3.97 |
| 3 | 3.98 |
| 5 | 3.63 |
| 7 | 3.78 |
| 9 | 3.68 |

Tableau IV-7: Valeurs calculées du gap optique.

Après calcul du gap optique E_g ; nous remarquons que E_g diminue avec le taux de dopage et passe par un minimum avant d'augmenter comme l'illustre la **figure IV-14**. L'incorporation de dopants est donc responsable de cette diminution du gap optique. Les atomes de Bi se comportent en tant que donneurs d'électrons.

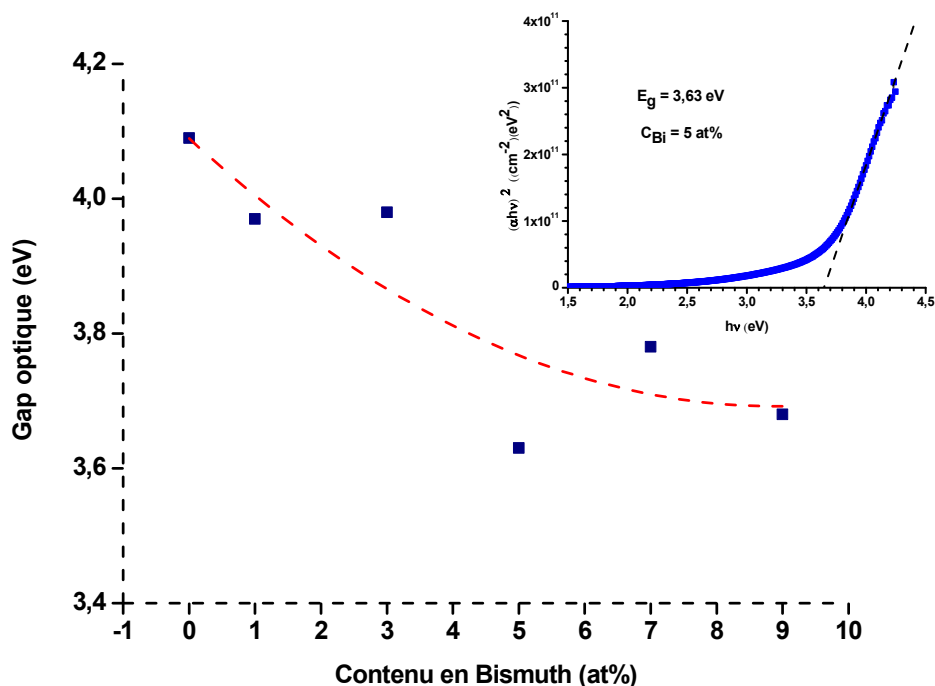


Figure IV-14 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au bismuth. Insert : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de **SnO₂: Bi** avec le taux de dopage de 5 at%.

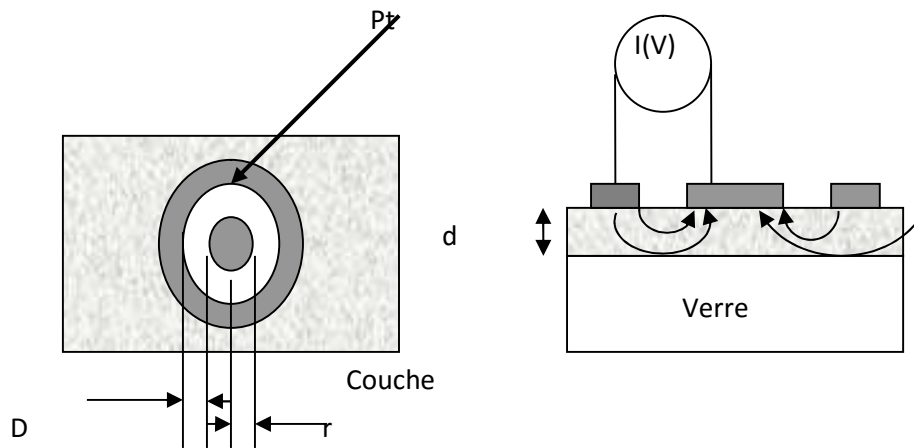
Cet effet de diminution de gap optique est le comportement métallique de notre matériau dopé au bismuth ; par ailleurs le matériau présente toujours l'aspect diélectrique, vu les valeurs du gap optique qui reste de l'ordre du 3.70 eV.

3- Mesures électriques :

Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité continue. Les mesures de conductivité en courant continu nécessitent une source de tension continue V (ou potentiel) et un ampèremètre afin de mesurer le courant I résultant.

La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

$R = \frac{\rho L}{S}$ avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) et L, S (en cm et cm^2) déterminés par la configuration de la mesure.



$$\rho_v = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$

Dans notre cas, nous avons : $\rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D} .R$

Et nous avons $U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I}$ d'où : $\rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D} .R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I}$ (d en cm).

Nous avons représenté sur la **figure IV-15**, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

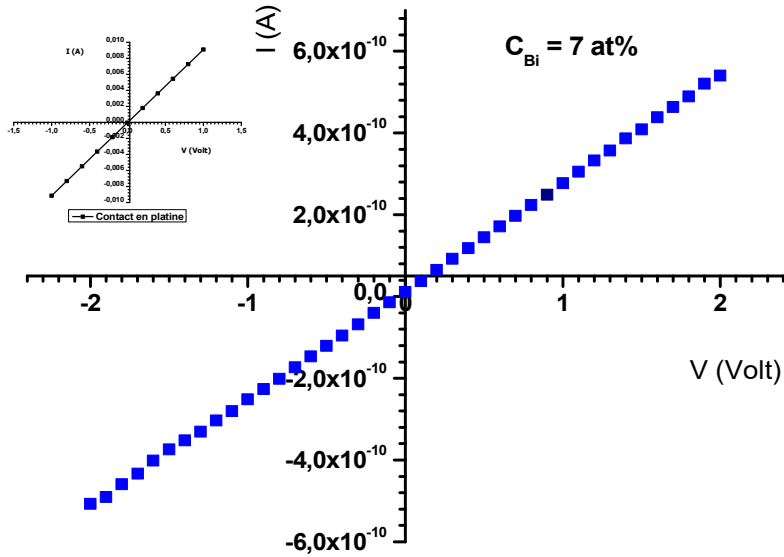


Figure IV-15 : Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

| C_{Bi} (at%) | Epaisseur (nm) | Résistivité (Ω.cm) |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 240 | 667 |
| 1 | 880 | 1076 |
| 3 | 570 | 544777 |
| 5 | 1047 | 712448 |
| 7 | 1232 | 2.01x10⁶ |
| 9 | 2400 | 6.95804x10⁶ |

Tableau IV-8: Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

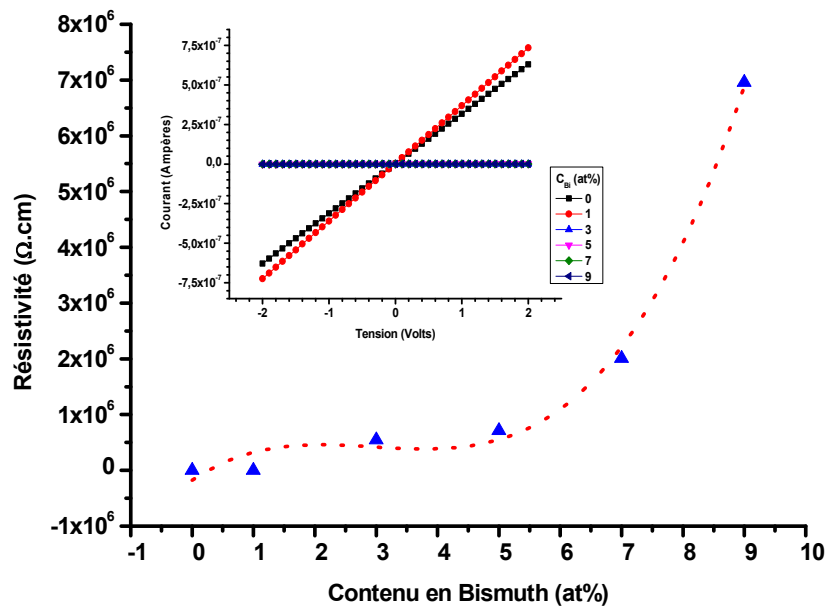


Figure IV-16 : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au bismuth.

La **figure IV- 16**, représente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux dopage au bismuth. Nous remarquons une augmentation de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au bismuth autour de 5 at% et s'accroît brutalement avec le taux de dopage au bismuth.

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches ainsi que la diminution des cristallites assurant la conductivité dans nos couches ainsi que l'apparition d'un certain désordre créé par les défauts et le dopant. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO_2 augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains, environ 60 nm. Par conséquent, le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées. Les impuretés en présence possibles sont le chlore, l'azote et le carbone qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté. Cela confirme les résultats optiques et électriques.

Références :

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) paris, France. Doctorat (2009).
- [2] Bibliothèque Omnic.
- [3] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 95-101,510 (2006).
- [4] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 491-495, 27(2004).
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [7] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [08] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, W.L. Zhou, L.M. Wang, J. Alloys Comp. 261,454 (2008).
- [09] L. S. Chuah, M. Y. Yaacob, M. S. Fan, S. S. Tneh, Z. Hassan, Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun. 4(10), 1542 , (2010) .
- [10] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, Catal. Today 70, 139 ,(2001).
- [11] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum. : 16, 1214 (1983).
- [12] M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J. R. Morante, Chem.Mater. (2005), 17, 893.
- [13]L.P.Chikhale, J.Y.Patil, F.I.Shaikh, A.V.Rajgure, R.C.Pawar, I.S.Mulla, S.S. Suryavanshi ; Materials Science in Semiconductor Processing 27 (2014) 121–129

Conclusion générale

L'oxyde d'étain constitue ainsi un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires et dans tant d'autres applications en magnéto-optoélectroniques.

Des couches minces de **SnO₂** dopé **Bi** ont été préparées avec succès par la méthode très simple : la spray pyrolyse ultrasonique qui a été développée et montée au sein même de l'équipe de Conception et modélisation de matériau pour l'Optoélectronique C2MO du laboratoire de Génie Physique.

La spectroscopie de diffusion Raman nous a confirmé que notre matériaux est bien du **SnO₂** de structure rutile est que l'effet du bismuth est remarquable par la présence de la bandes de diffusion sur les spectres Raman de nos films autour de 140 cm⁻¹ et 498 cm⁻¹.

Les spectres de transmission de nos films indiquent bien une forte transparence dans le visible et diminuent avec l'augmentation du taux de dopage au bismuth. Le gap optique et diminue, mais il reste de l'ordre de 3.70 eV indiquant le caractère métallique de notre matériau.

La résistivité est de l'ordre 667 Ω.cm pour C_{Bi} = 0 at% et augmente avec le taux de dopage. Nous remarquons une augmentation de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au bismuth autour de 5 at% et s'accroît brutalement avec le taux de dopage au bismuth.

Enfin, par la méthode simple : **spray pyrolyse ultrasonique** ; nous pouvons synthétiser des couches minces nanostructurées de **SnO₂** dopé bismuth, présentant de bonnes propriétés optoélectroniques. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches ainsi que la diminution des cristallites assurant la conductivité dans nos couches ainsi que l'apparition d'un certain désordre créé par les défauts et le dopant.

Perspectives :

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de FTIR, DRX, du MEB et le MET seront envisagées dans un prochain travail de recherche dans le cadre d'un doctorat 3^{ème} cycle.