



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique

Mémoire

Présenté par

GUELILIA Khalil Eddine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano-structurées

Sujet :

Contribution à l'étude de l'effet du taux de dopage du nickel sur les propriétés physiques du SnO₂ déposé en couches minces par spray pyrolyse ultrasonique

Soutenu le 29 Mai 2016

Devant le jury :

Mr N. Hadj Zoubir	Professeur	Président	U. Tiaret
Mr D. Senouci	M.A.A	Examineur	U. Tiaret
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de mémoire	U. Tiaret
Mr M.A. Bezzerrouk	M.A.A	Co-Directeur de mémoire	U. Tiaret

Année universitaire : 2015/2016

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie Physique, du département de physique, de la faculté des sciences de la matière, de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

Mes remerciements vont en premier lieu à ALLAH le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Le grand merci à mon professeur **Baghdad Rachid** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.

Je tiens aussi à remercier Mr **Bezzerrouk Mohamed Amine**, Maître-assistant à l'Université Ibn-Khaldoun, le co-directeur de mon travail, pour son aide et assistance.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Hadj-Zoubir Nasreddine**, Professeur à l'Université Ibn-Khaldoun, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Mr **Senouci Djamel**, Maître-assistant à l'Université Ibn-Khaldoun, pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.

Je remercie tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé chacun à sa manière pour la finalisation de ce travail.

Ainsi, je remercie également mes enseignants du département de physique qui ont fait grands efforts afin de parfaire ma formation.

Sommaire

*« L'histoire est une galerie de tableaux où il y a
peu d'originaux et beaucoup de copies »*

Alexis de Tocqueville

Sommaire

Introduction générale.....	1
Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain	
I.1. Introduction	4
I.2. L'étain	4
I.3. L'oxyde d'étain SnO_2	4
I.3.1. Structure cristallographique	5
I.3.2. Le gap du SnO_2	6
I.3.3. Structure électronique	6
I.3.4. Propriétés optiques	7
I.4. Les procédés de dopage.....	7
I.4.1. Le dopage par voie direct.....	8
I.4.2. Autres voies de dopage	8
I.5. Applications de l'oxyde d'étain SnO_2	8
I.5.1. Vitrage à isolation thermique.....	9
I.5.2. Piles au lithium.....	9
I.5.3. Capteurs chimiques	10
I.5.4. Applications photovoltaïques.....	11
I.6. Conclusion.....	11
I.7. Références	12
Elaboration des couches minces de l'oxyde d'étain	
II.1. Introduction.....	13
II.2. Définition d'une couche mince	13
II.3. Formation et croissance d'une couche mince	13
II.4. Classification des modes de croissance	14
I.4.a. La croissance en îlots (<i>mode Volmer-Weber</i>).....	15
I.4.b. La croissance en couches (<i>mode Franck Van der Merwe</i>)	15
I.4.c. La croissance mixte (<i>mode stranski-Krastanov</i>).....	15
II.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	15
II.5.1. Méthodes physiques.....	16
II.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (<i>PVD</i>).....	16

Sommaire

II.5.1.2. Pulvérisation cathodique (<i>Sputtering</i>)	17
II.5.1.3. Ablation laser (<i>PLS : Pulse Laser Deposition</i>)	18
II.5.1.4. L'évaporation	19
II.5.2. Méthodes chimiques	20
II.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (<i>CVD</i>)	20
II.5.2.2. Sol-gel	20
II.5.2.3. Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique	21
II.5.2.3.1. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces	22
II.5.2.3.1.a. Influence de la température du substrat	23
II.5.2.3.1.b. Influence de la solution du précurseur	23
II.5.2.3.1.c. Modèles de dépôt par spray pyrolyse	23
II.6. Choix de la technique de dépôt	28
II.6.1. Dispositif de la technique spray pyrolyse ultrasonique	28
II.6.2. Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	29
II.7. Préparation de nos échantillons	29
II.7.1. Préparation des substrats	29
II.7.1.1. Choix du substrat de dépôt	29
II.7.1.2. Nettoyage des substrats	30
II.7.2. Préparation des solutions	30
II.7.3. Paramètres modulables de déposition	31
II.8. Conclusion	32
II.9. Références	33

Techniques de caractérisation

III.1. Introduction	35
III.2. Profilométrie	35
III.3. Spectroscopie de diffusion Raman	36
II.3.1. Généralité	36
II.3.2. Effet Raman	36
II.3.3. Spectre Raman	39
II.3.4. Cas de l'oxyde d'étain SnO_2	40
III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (<i>FTIR</i>)	41
III.5. Mesures optiques	42
III.5.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR	42

Sommaire

III.5.2. Mesures des propriétés optiques.....	44
III.6. Mesures électriques	46
III.7. Conclusion	47
III.8. Références	48
Résultats et discussions	
IV.1. Introduction	49
IV.2. Optimisation de la concentration de la solution du SnO_2 pur.....	49
IV.2.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i>	49
IV.2.2. Mesures optiques.....	52
IV.2.3. Mesures électriques	55
IV.3. Dopage au nickel.....	57
IV.3.1. Préparation des solutions de SnO_2 dopées	57
IV.3.2. Dépôt des couches minces par "Spray pyrolyse ultrasonique"	59
IV.3.2.1. Mise au point du protocole	59
IV.3.2.2. Paramètres de dépôt.....	59
IV.4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i>	60
IV.5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman.....	61
IV.6. Mesures optiques.....	63
IV.7. Mesures électriques	64
IV.8. Conclusion.....	67
IV.9. Références	68
Conclusion générale	69

Introduction générale

*« Savoir où l'on veut aller, c'est très bien; mais
il faut encore montrer qu'on y va »*

Emile Zola

Introduction

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents, notamment grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières [1,2]. Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leur champ d'application étant très vaste ; on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique [3], l'optoélectronique [2,4], la conversion photovoltaïque [5], etc...

Parmi ces composés, le SnO_2 (*pur ou dopé*) [6]. En effet ce type de matériau permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [7,8].

L'oxyde d'étain (SnO_2) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure quadratique type rutile, est un important semi-conducteur de type *n* possédant une large bande interdite ($3,6eV$) à température ambiante [9,10], est le premier semi-conducteur transparent abondamment commercialisé.

Pour obtenir des films de SnO_2 plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (*dépôt physique en phase vapeur*) et CVD (*dépôt chimique en phase vapeur*).

Notons que quelle que soit la technique adoptée, les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoires. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse ultrasonique qui est une technique simple et permet la possibilité d'obtention des couches minces de SnO_2 avec les propriétés requises pour différentes applications.

Le dopage du SnO_2 par les métaux (*cations*) a pris plus d'attention cette dernière décennie pour ses différentes utilisations en magnéto-optoélectronique. Actuellement, peu d'études ont été portées sur la préparation du SnO_2 dopé nickel par spray pyrolyse ultrasonique [11].

L'objectif de ce travail est de maîtriser l'élaboration des films d'oxyde d'étain dopé nickel par une technique simple et économique " Spray pyrolyse ultrasonique " et d'étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Le mémoire est organisé comme suit ; Le cadre théorique qui est composé de trois chapitres.

- Le premier chapitre présente une idée générale sur l'oxyde d'étain.
- Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces du SnO_2 pur et dopé par le nickel.
- Le troisième chapitre présente différentes techniques de caractérisation.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Finalement, on terminera par une conclusion générale sur le travail et les résultats trouvés.

Références

- [1] T. Karasawa, Y. Miyata, *Thin Solid Films* 223 (1993) 135-139.
- [2] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, *Appl. Surf. Sci* 2008-209 (2003) 382-387.
- [3] Yi Hu, S.-H. Hou, *Mater. Chem. Phys* 86 (2004) 21-25.
- [4] Pietro Siciliano, *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 153-164.
- [5] R. Tala- ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, *J. Solar Eng. Mater & Solar cell* (2005) 1-11.
- [6] A. Tibericio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. *J. Phys. III France* 2 (1992) 1287-1303.
- [7] Frederic Parret, Thèse de Doctorat, Université –Toulouse – (2006).
- [8] Briand Danick, Mémoire pour l’obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées, Université de Montréal (1997).
- [9] G. Cheng, K. Wu, P. Zhao, Y. Cheng, X. He, K. Huang, *Journal of Crystal Growth* 309, 53 (2007).
- [10] Y. Kobayashi, M. Okamoto, A. Tomita, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 684 (2011).
- [11] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, 57, 1604 (2003).

Chapitre I :

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

*« Faire aisément ce qui est difficile aux autres,
voilà le talent ; faire ce qui est impossible au talent,
voilà le génie »*

Henri Frédéric Amiel

I.1. Introduction

L'oxyde 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.2. 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.

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 [1].

I.3. L'oxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain est un transparent semi-conducteur de type n . Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement; il résiste aux hautes températures et il est stable vis-à-vis de l'atmosphère [2].

I.3.1. Structure cristallographique

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [3] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/mnm$. Chaque ion étain, Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle.

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

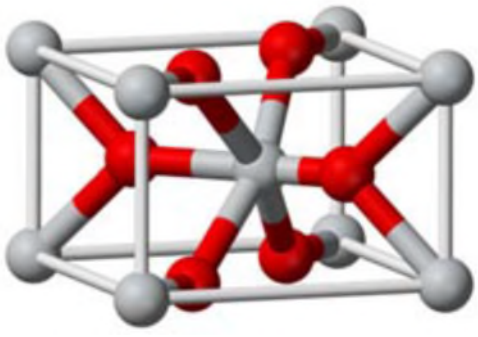
Phase	Cassitérite
Structure élémentaire du SnO_2	
Système	Quadratique
Nombre de SnO_2 par maille	2
Paramètres de maille (Å)	$a=b=4.737$ $c=3.186$
Rayons atomique (Å)	$R(Sn^{4+}) = 0,71$ $R(O^{2-}) = 1,14$
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	6,92
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	150,70
Point de fusion ($^{\circ}C$)	1630
Dureté (Mohs)	7,8
Indice de réfraction	2,01
Energie du gap /eV	3,6

Tableau I.1 : Propriétés physiques de SnO_2 ; Ions O^{2-} : sphères rouges ; ions Sn^{4+} : sphères grises.

I.3.2. Le gap du SnO_2

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3,6 et 4,2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct.

Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure 1.2) (\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin).

Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [2].

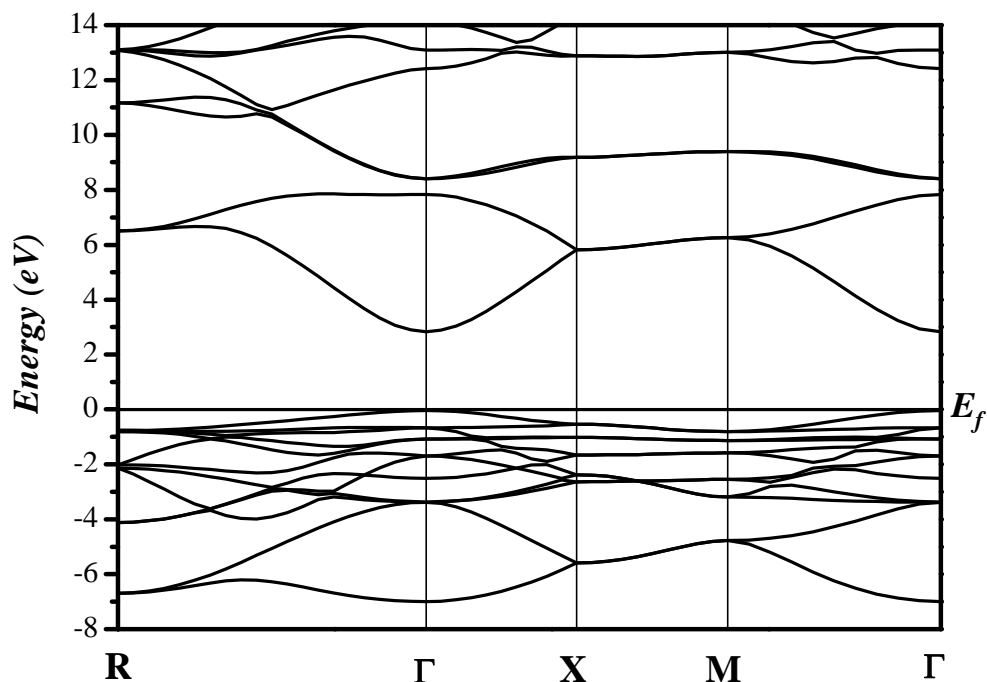


Figure 1.2 : Présentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain.

I.3.3. Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, 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 3,6eV [5] (pour méthode spray $E_g=3,9eV$ [6]).

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 . Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure 1.3).

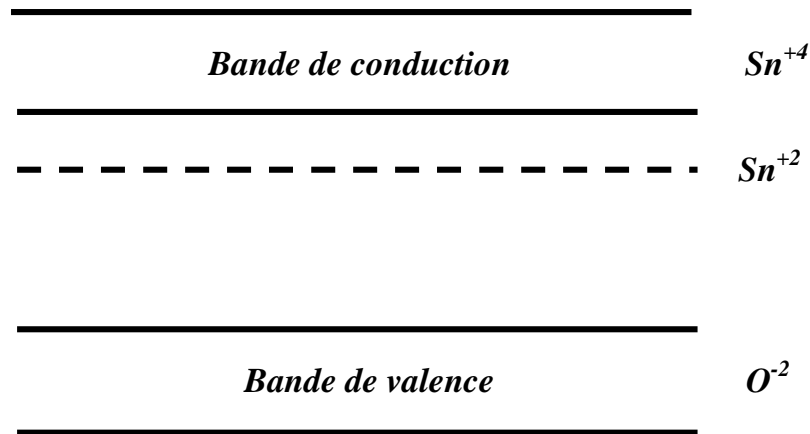


Figure I.3 : Diagramme énergétique de SnO₂.

I.3.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ 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 (400nm à 800nm). Une bonne transparence dans toute le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3,1eV.

Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un *gap* autour de 3,8eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [7].

I.4. Les procédés de dopage

Les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain sont modifiées en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage. Le dopage non-intentionnel lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures. 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 soit par substitution de l'oxygène. Dans les deux cas, les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain vont subir quelques modifications [8,9].

I.4.1. Le dopage par voie directe

Cette méthode est généralement la plus utilisée. Elle consiste à mettre en présence deux précurseurs contenant respectivement l'étain et l'élément dopant. En effet, dans tous les procédés de synthèse de couches d'oxyde d'étain faisant appel à différentes solutions : Spray pyrolyse, Dip-coating...etc [10], l'élément de dopage est introduit dans la solution avec le dépôt.

I.4.2. Autres voies de dopage

Le dopage de la couche se fera après le dépôt de l'oxyde. Certains procédés effectuent des dépôts de monocouche de l'élément dopant en surface du SnO_2 par pulvérisation par exemple et l'échantillon est ensuite soumis à un recuit pour favoriser la diffusion de l'élément dopant dans le matériau [11].

Une autre voie consiste à effectuer des immersions dans des solutions aqueuses, telles que des sels de l'élément désiré, suivies par une étape de séchage ou de recuit afin de faire migrer les espèces au sein de la matrice. Ce procédé, utilisant des solutions très peu concentrées en élément dopant (argent, ruthénium ou palladium), permet la création de couches d'oxyde d'étain dont la teneur en dopant est de 0,2 à 0,5 % (pourcentage massique de métal) [12].

I.5. Applications de l'oxyde d'étain SnO_2

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, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [13]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [14]. Nous présentons sur la figure I.4 quelques exemples de ces applications.

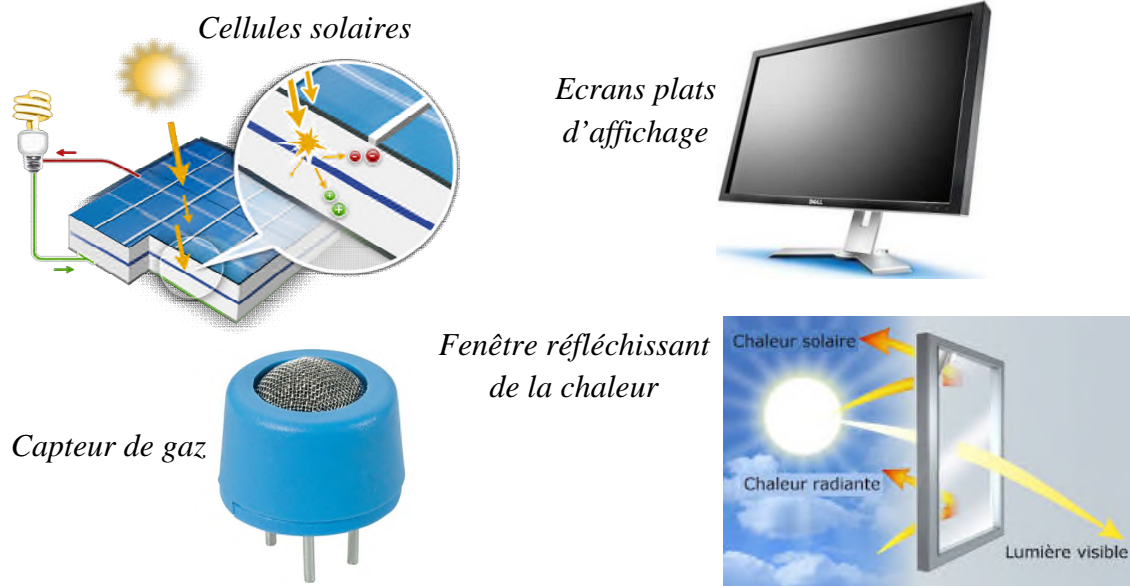


Figure I.4 : Quelques Applications de SnO_2 .

I.5.1. 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.

I.5.2. 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 [15,16].

Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, étain et magnésium : $\text{Li}_2\text{SnO}_3 = \text{LiMn}_2\text{O}_4$ [17] ou bien sous forme de multicouches $\text{Sn} = \text{LiO}_2$ [18]. Dans ce dernier cas, la figure (I.5) 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.

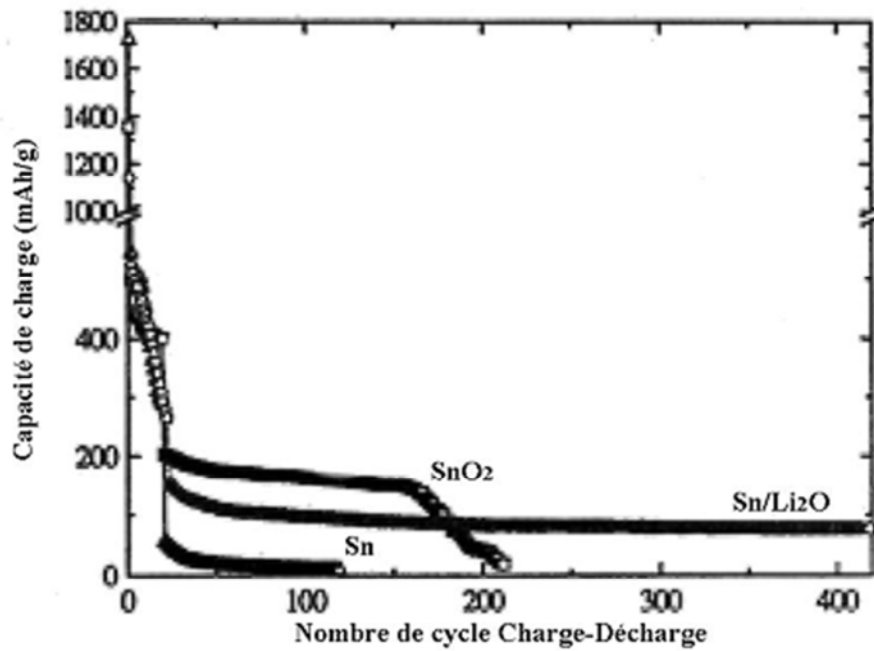


Figure I.5 : Évolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/Li₂O, Sn ou SnO₂ [18].

I.5.3. 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.

La sensibilité vis-à-vis de différentes gazes peut être modifiée par l'utilisation de dopants afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules, ou bien, jouer le rôle de catalyseur des réactions d'oxydation, (voir figure I.6).

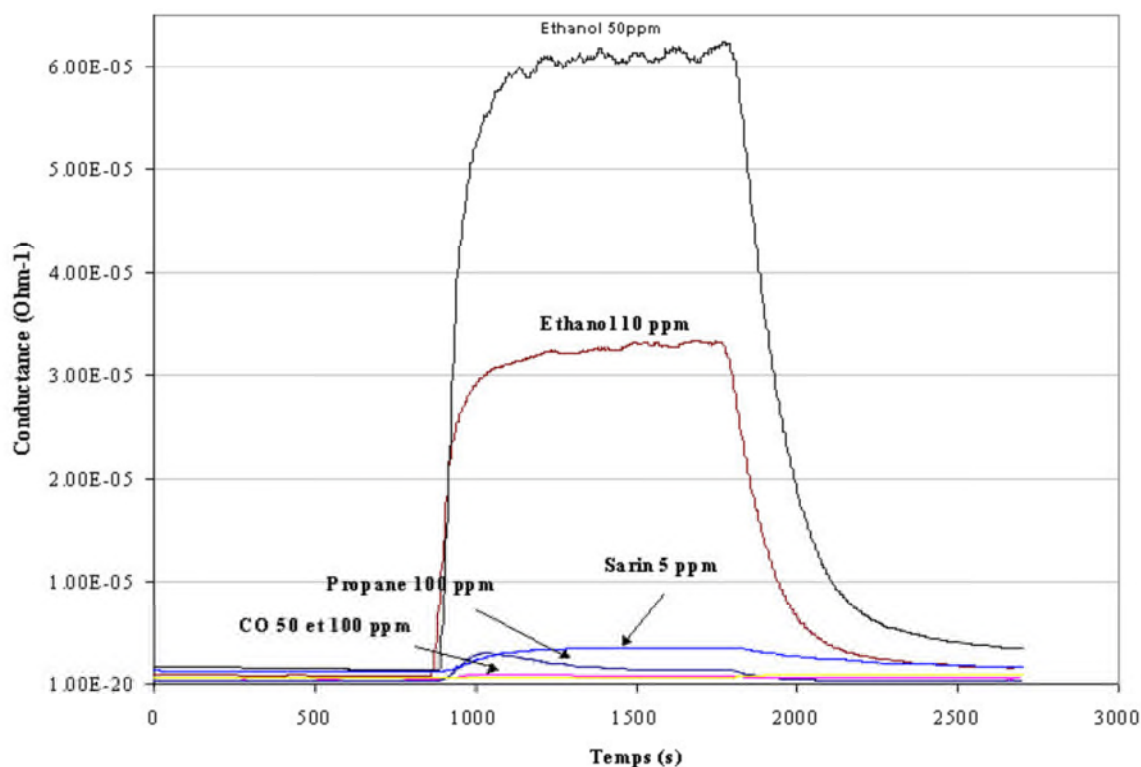


Figure I.6 : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz.

I.5.4. Applications photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formes par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe.

L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

I.6. Conclusion

L'étude bibliographique menée sur l'oxyde d'étain (SnO_2) a permis de donner une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de ces propriétés.

I.7. Références

- [1] International union of pure and applied chemistry (1955).
- [2] E. Elongevan et al/ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(2003) 45-54.
- [3] S. R. Shief, *High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa*, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006.
- [4] M. 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*, Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).
- [5] B. Lilia, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique*, Mémoire de Magister, (2006).
- [6] L. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37* (1998) pp. L 288-L 290.
- [7] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [8] 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.
- [9] M. Fantini and I. Torriani. *The Compositional and structural properties of sprayed SnO₂: F thin films. Thin Solid Films*, 138(2), Page 255 (1986).
- [10] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métier, (2009).
- [11] C. F. Wan, R. D. Mograth and al, *LPCVD of Tin oxide from Tetra-methyl-tin and oxygen*. *J. Electrochemical Society*, Vol 136, N°5, (1989).
- [12] V. Chaudhary, I. Mulla and K. Vijayamohanan, *Selective hydrogen sensing properties of surface fonctionnalyzed Tin oxide*. *Sensors and Actuators*, B 55, Page 154 (1999).
- [13] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut. *Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline Tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets*. *Vacuum* 83, 292 (2009).
- [14] K. Takahata, *In Chemical Sensors Technology*, Edited By T.Sci (Kodansha, Tokyo) 1, 39 (1988).
- [15] 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, (2000), p.1241.
- [16] *Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes*, *Journal of the Electrochemical Society*, (1998), p.1.
- [17] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasam, R. Karthikeyan, *Li-SnO₂ anodes for Lithium rechargeable batteries*, *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto*, (2000).
- [18] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun, *Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode* , *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto*, (2000).

Chapitre II :

Elaboration des couches minces de l'oxyde d'étain

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est que de l'information »*

Albert Einstein

II.1. Introduction

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces du SnO_2 , telles que l'ablation laser, sputtering, sol-gel, etc...

Dans le cadre de ce mémoire, nous présenterons d'abord quelques techniques tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode spray pyrolyse ultrasonique, technique qui a été choisie pour l'élaboration des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

II.2. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est 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 dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

Quelles que 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.

II.3. Formation et croissance 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 les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [3].

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 cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [4].

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

II.4. Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [5] schématiquement illustrées sur la figure II.1 (a, b, c) :

II.4.a. La croissance en îlots (*mode Volmer-Weber*)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (*figure II.1.a*). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

II.4.b. La croissance en couches (*mode Franck-Van der Merwe*)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (*figure II.1.b*) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

II.4.c. La croissance mixte (*mode Stranski-Krastanov*)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (*figure II.1.c*).

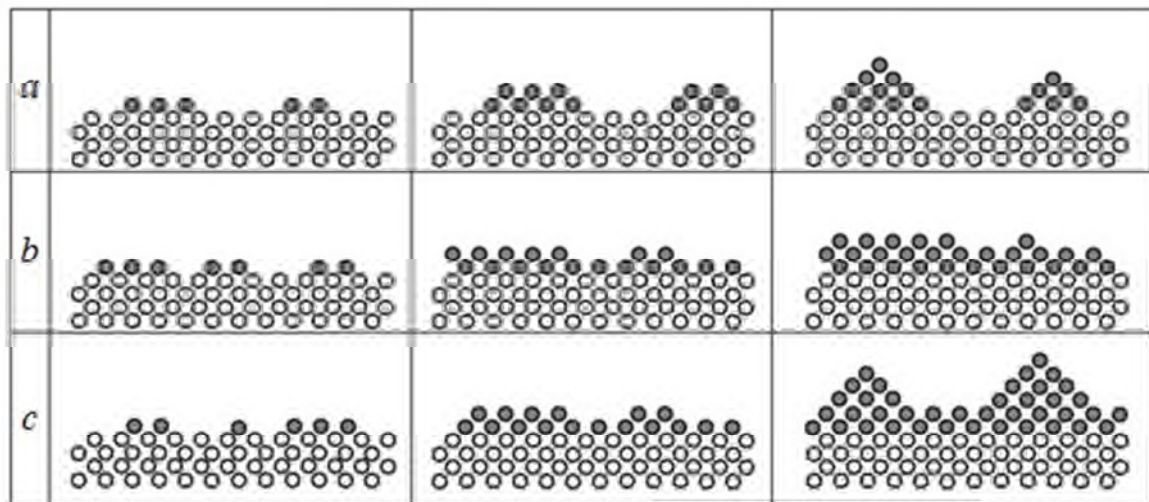


Figure II.1 : Les trois modes de croissance des couches minces [5].
(a) la croissance en îlots, (b) la croissance en couches, (c) la croissance mixte.

II.5. Techniques de dépôt des 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.2*).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur (*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 chimique en phase vapeur (*CVD : Chemical Vapor Deposition*) et l'épitaxie à couche atomique (*ALE : Atomic Layer Epitaxy*), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [6].

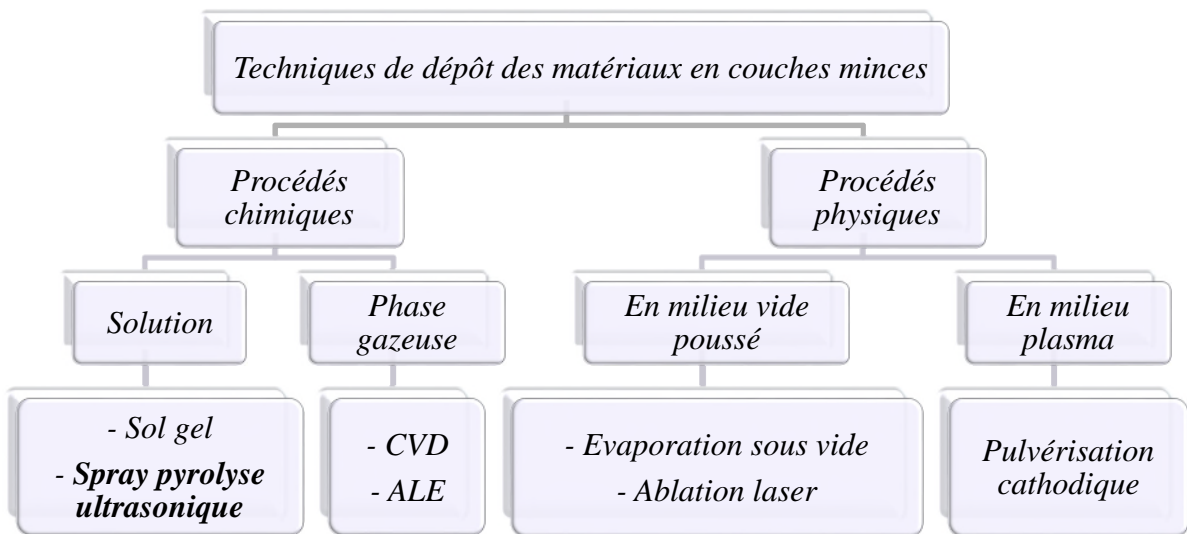


Figure II.2 : Classification des procédés de dépôt des matériaux sous forme de couches minces.

II.5.1. Méthodes 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.

II.5.1.1. 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 [7].

II.5.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (*DC*) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (*RF*) : 13,6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique.

L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat.

L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure II.3.

Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [8,9].

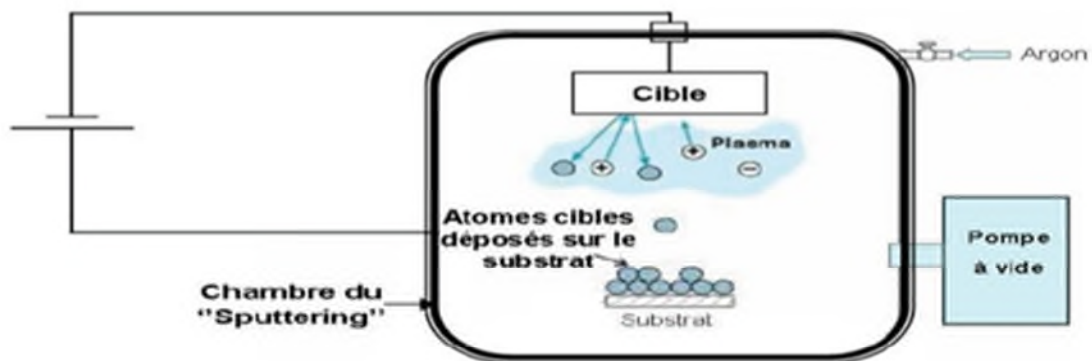


Figure II.3 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

II.5.1.3. Ablation laser (PLD : Pulse Laser Deposition)

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure (II.4). Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm^2 pour les lasers de type UV [10]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [11].

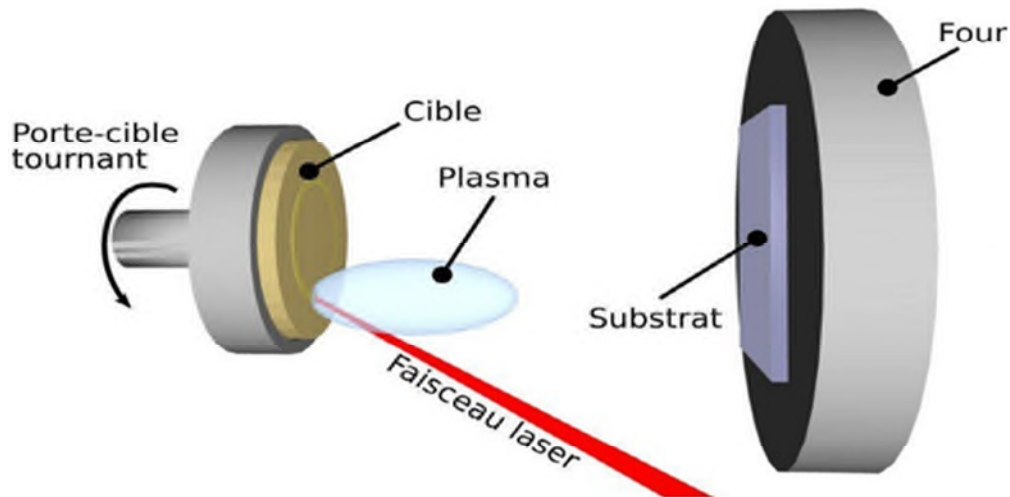


Figure II.4 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [11].

II.5.1.4. L'évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la *figure II.5*.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes *PVD* ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

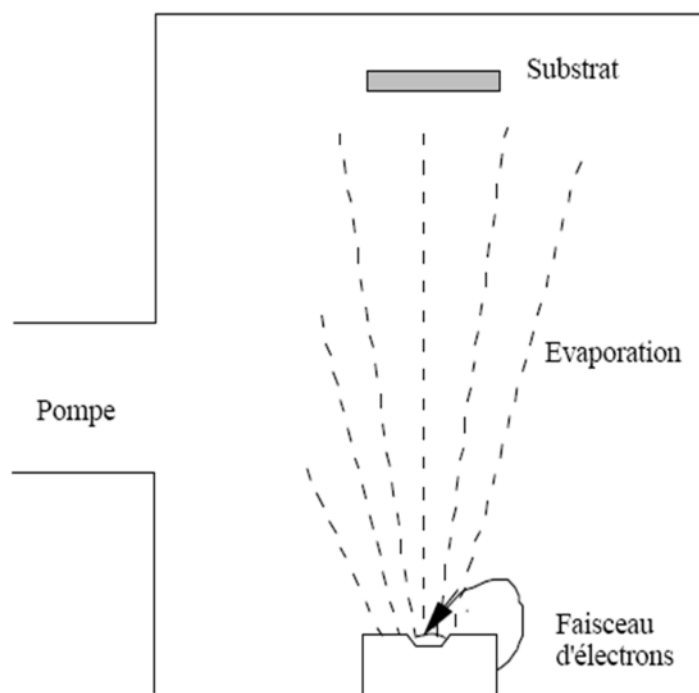


Figure II.5 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

II.5.2. Méthodes 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. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

II.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés.

Les plus connues des CVD pour élaborer du SnO_2 sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (LPCVD), (PECVD), la CVD laser (LCVD), la CVD métal-organique (MOCVD), MBE, et la (ALD), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactives...etc.

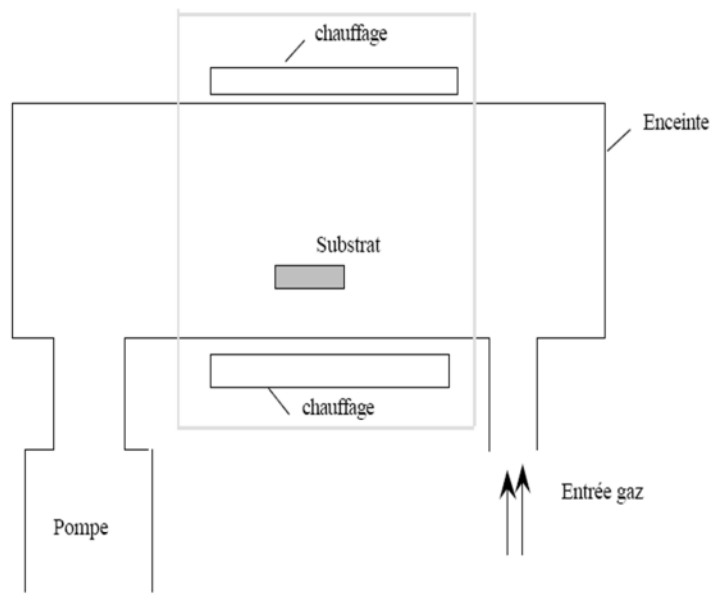


Figure II.6 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

II.5.2.2. Sol-gel

Le principe de base de ce procédé (*solution-gélification*) consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (*sol*) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (*gel*).

Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

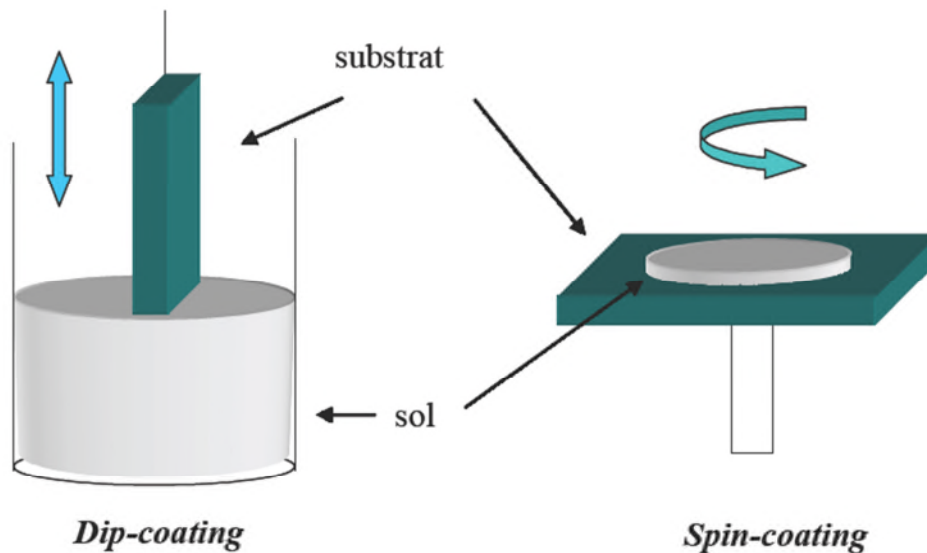


Figure II.7 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip et spin-coating.

II.5.2.3. Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique

La spray pyrolyse ultrasonique est une technique de dépôt utilisée pour préparer des films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, la spray pyrolyse ultrasonique représente une méthode très simple et relativement rentable.

C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [12] et dans la production de pile solaire [13].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

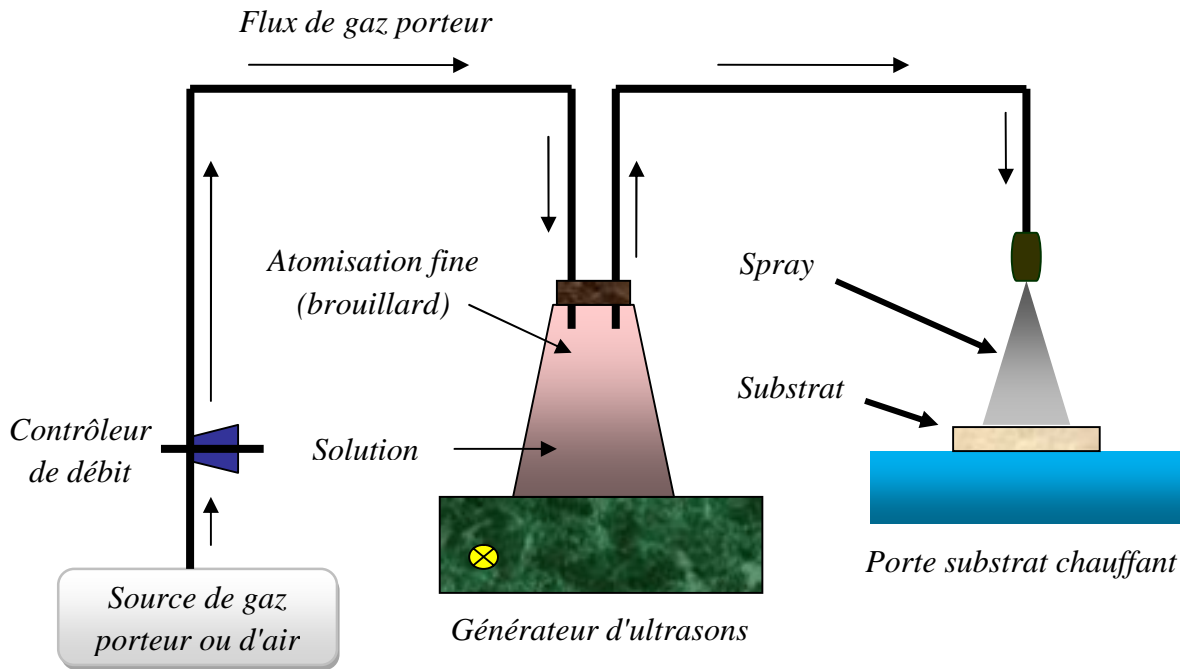


Figure II.8 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [14] ;
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [15] ;
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [16].

II.5.2.3.1. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces

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.8). 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 disque du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé.

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

II.5.2.3.1.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 gouttelette et sa propagation sur le substrat
- La décomposition du précurseur.

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat 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 à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'étude, 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.

II.5.2.3.1.b. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable 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 [17], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

II.5.2.3.1.c. Modèles de dépôt par spray pyrolyse

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

Le dépôt des 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.

❖ **Atomisation de la solution du précurseur**

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est affecté 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 couches minces par la technique de spray pyrolyse.

De nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [18], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [19], a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet dans une installation de spray pyrolyse.

Ganan- Calvo et al [20,21], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduit des lois pour la taille de la gouttelette à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

- La technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en 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 [22].
- L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny. Grace [23] et Marijnissen [24], ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à différentes distributions de la taille des gouttelettes.

Cloupeau et al [25], ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le 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 faible diamètre (*figure II.9.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-jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (*figure II.9.b*).

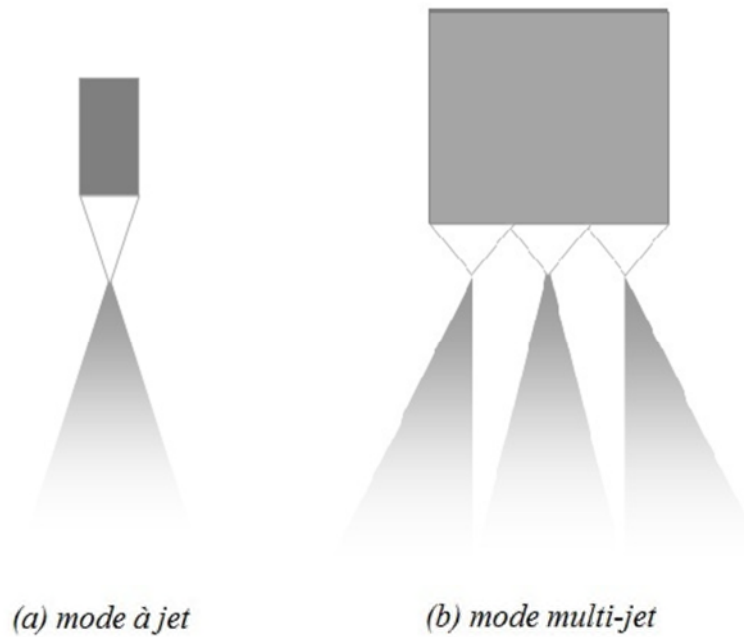


Figure II.9 : Modes à jet conique et multi-jet.

❖ 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 [26], ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO_2 par spray. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermo-phorétique et forces de Stokes. La force thermo-phorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules de gaz du côté chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais.

Par exemple, à une température de surface de $350^{\circ}C$ et à un gradient thermique de $500^{\circ}C/cm$, la force thermo-phorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de $2 \mu m$ de diamètre. Les forces thermo-phorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique.

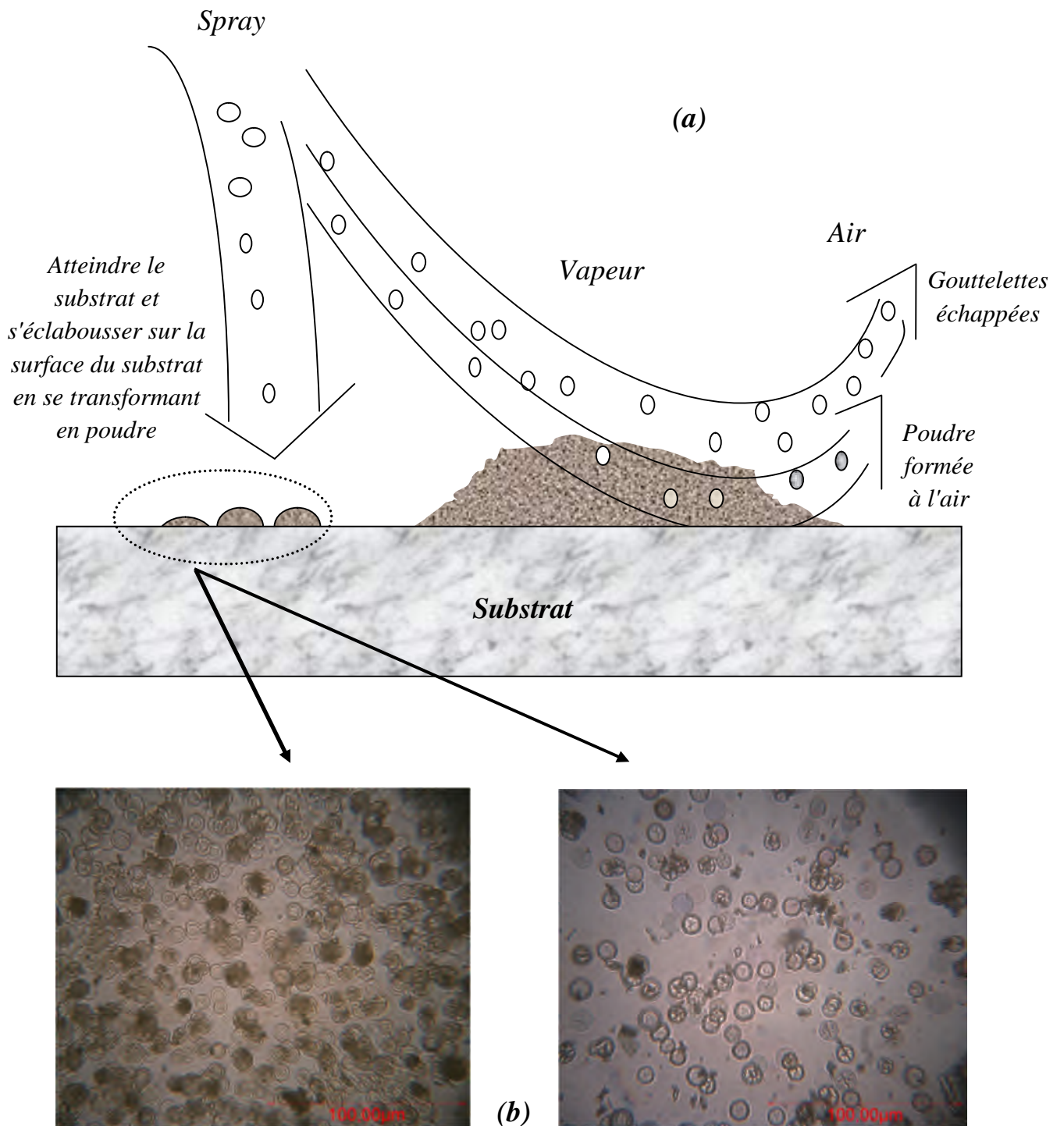


Figure II.10 : (a) Transport de l'aérosol. (b) Dépôt des gouttelettes formant des résidus poudreux.

❖ **Décomposition du précurseur**

Plusieurs processus se produisent quand une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. La décomposition d'un précurseur a été étudiée par plusieurs modèles. La plupart des auteurs propose que seulement par un procédé du genre CVD donne des films de qualité déposés par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [27].

- Dans le régime à basse température (*processus A*) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (*figure II.11*).
- 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 température élevées (*processus C*) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporiser 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.

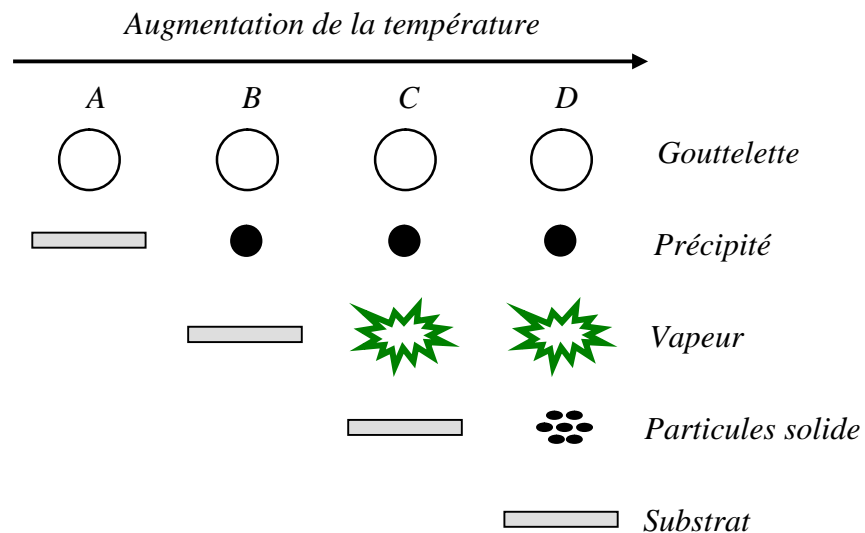


Figure II.11 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

Les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

II.6. Choix de la technique de dépôt

La technique de spray pyrolyse 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 sont destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (*quelques dizaines de KHz*) [28].

II.6.1. Dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique

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.

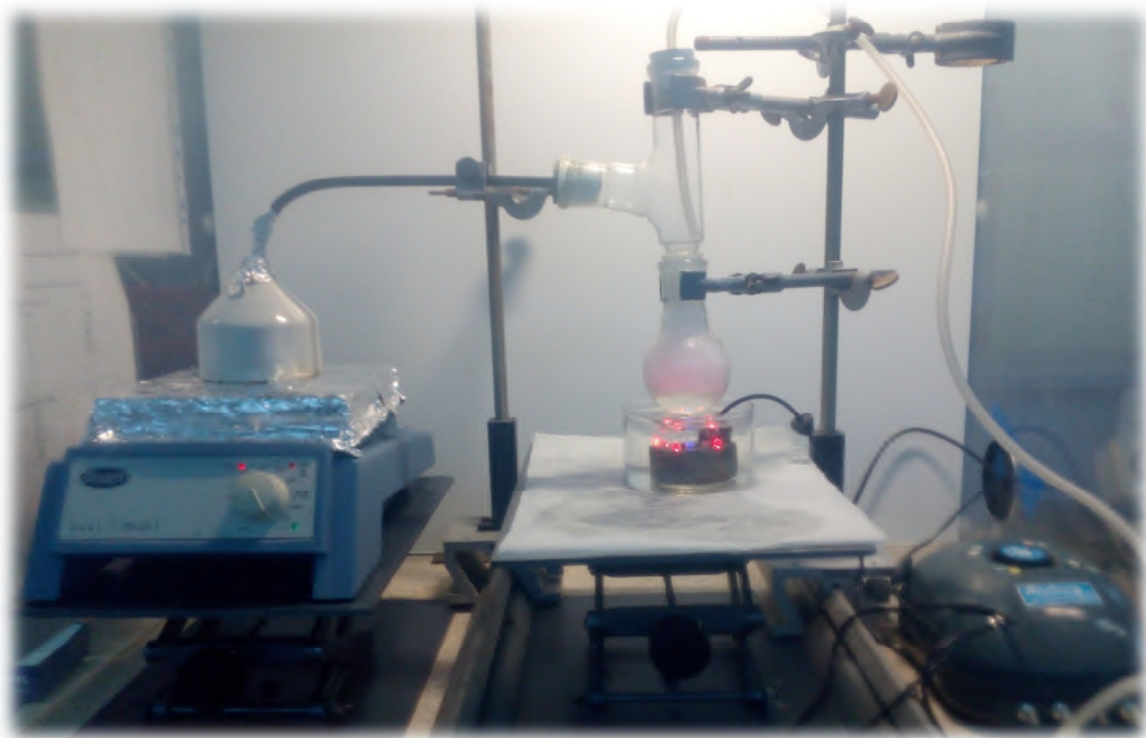


Figure II.12 : Dispositif de la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif se compose d'un générateur d'ultrasons, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. Le substrat est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 450°C.

II.6.2. 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 pyrolyse 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 métal de diamètre $15,5\text{cm}$, 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 d'ultrasons d'une fréquence de 2 MHz** : 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.

II.7. 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 nickel.

II.7.1. Préparation des substrats

II.7.1.1. Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de SnO_2 étudiées sont déposées 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 optiques et électriques, tandis que ceux en silicium pour l'étude des propriétés structurales.

❖ Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre ($L=2.6\text{ cm}$, $l=1.5\text{cm}$), 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 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 SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = -45 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 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 (450°C) jusqu'à la température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$).

❖ **Substrats en silicium**

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

II.7.1.2. 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 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, selon les étapes suivantes :

- 1) Nettoyage et rinçage à l'eau distillé dans un bain ultrason pendant 15 minutes.
- 2) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène.
- 3) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone.
- 4) Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol.
- 5) Séchage à l'aide d'un séchoir.

II.7.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans d'éthanol de formule chimique C_2H_6O , avec une concentration de (0,3M/L) et ajouté quelque gouttelettes de HCl pour augmente la solubilité de la solution. En plus de la couche mince SnO_2 non dopée, nous avons préparé une séries de couches dont l'une est dopée au nickel. 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.



$SnCl_2 \cdot 2H_2O$

- **Chlorure d'étain (II) hydraté :**
La masse molaire $SnCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow M=225.63g/mol$.
- **Dopant :** nous avons utilisé le chlorure de nickel.
La masse molaire $NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow M= 237.71g/mol$.

II.7.3. Paramètres modulables de déposition

La méthode spray pyrolyse 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 dépôt, 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 [29]. 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 [30], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

❖ Les avantages de la technique de spray pyrolyse ultrasonique

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 pyrolyse ultrasonique

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [31]. 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.

Le but de ce travail est l'étude des propriétés vibrationnelles, optiques et électriques de film SnO_2 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.
- La spectroscopie de diffusion Raman.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier *FTIR*.
- La spectrophotométrie *UV-Visible-NIR*.
- Les mesures électriques.

II.8. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces, nous avons ensuite opté pour la méthode spray pyrolyse ultrasonique à cause des multiples avantages qu'elles présentent.

La technique d'élaboration des échantillons étudiés est la spray pyrolyse ultrasonique, est facile à mettre en œuvre et peu onéreuses.

II.9. Références

- [1] B. Lilia, *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique*, Mémoire de Magister, (2006).
- [2] D. Ouarda, *Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Zinc préparé par spray ultrasonique*, Mémoire de Magister, (2007).
- [3] H. Hidalgo, « *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde* », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [4] W.A. Bryant, *J. Mater. Sci.*, 12, 1285, (1977).
- [5] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, *Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials*, William Andrew publishing, (2004).
- [6] J. Aronovich, A. Ortiz et R. and Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 994, 1979.
- [7] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université Paris XI Orsay (1992).
- [8] McClanahan E. D , Laegreid N, *Sputtering by particle bombardment III*, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, *Production of thin films by controlled deposition of sputtered material*, pp. 339.
- [9] Maissel L., Glang R, *Handbook of thin film technology*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [10] P. Schaaf *Prog. Mater. Sci.* 47 p1–161, (2002).
- [11] S. Tricot, *Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces*, Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [12] J.M. Mochel, US Patent 2,564,707 (1951).
- [13] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964).
- [14] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tjburg, and H.X. Willems, *Philips Journal of Research*, 50(3–4), 365 (1996).
- [15] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, *Thin Solid Films*, 193(1–2), 841, (1990).
- [16] H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 2(3), 152 (1991).
- [17] C.H. Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6(5), 765 (1996).
- [18] A.A. Rizkalla , A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, 97(2), 173 (1975).
- [19] C.M. Lampkin, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1(4), 405 (1979).
- [20] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 28 (2), 249 (1997).
- [21] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1065 (1994).
- [22] F.R.S. Rayleigh, *Phil. Magazine*, 14, 184 (1882).
- [23] J. Zeleny, *the Physical Review*, 3(2), 69 (1914).
- [24] J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1005 (1994).
- [25] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2), 165 (1990).
- [26] W.M. Sears, M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), 265 (1988).
- [27] W.Siefert, *Thin Solid Films*, 120(4), 267 (1984).
- [28] G. Ferblantier, A Foucaran, *CEM2-CNRS*. Université Montpellier II, France, (2002)
- [29] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films 1*, 102 (1986).

- [30] 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).
- [31] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métier, (2009).

Chapitre III :

Techniques de caractérisation

*« Si c'est possible, c'est fait ; si c'est impossible,
cela se fera »*

Charles Alexandre de Calonne

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

III.2. 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 pyramidon 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.

La figure III.1 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.

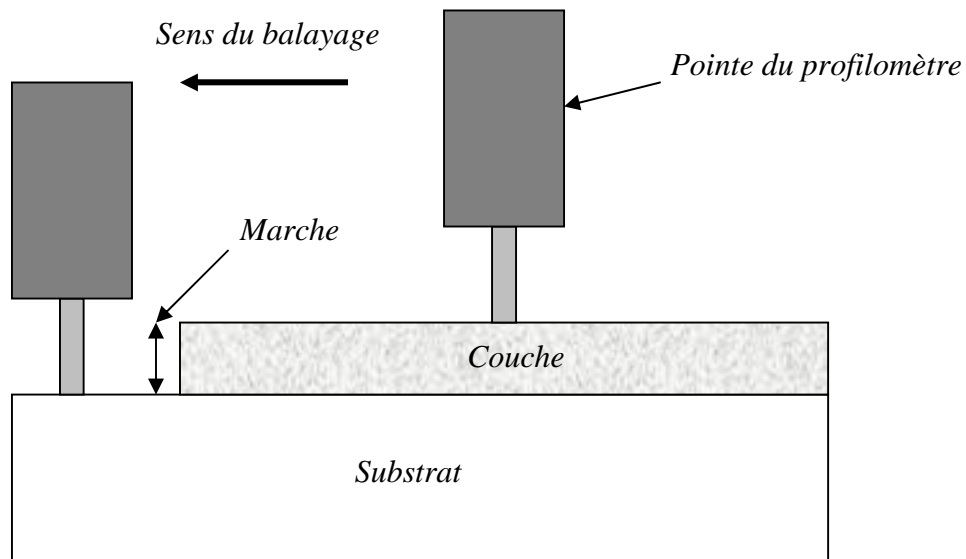


Figure III.1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III.3. Spectroscopie de diffusion Raman

III.3.1. Généralités

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [1], par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [2] et Mandelstam [3] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (*haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif*).

III.3.2. Effet Raman

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Où $\overline{\alpha}$ est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ \overline{E} oscille à la fréquence ν :

$$\overline{E} = \overline{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence ν_v et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur $\overline{\alpha}$, nous pouvons écrire au 1^{er} ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$

L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc, outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle *diffusion Rayleigh* ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t]$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_v$ et $\nu - \nu_v$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

❖ En résumé

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (raie anti-Stokes), figure III.2 :

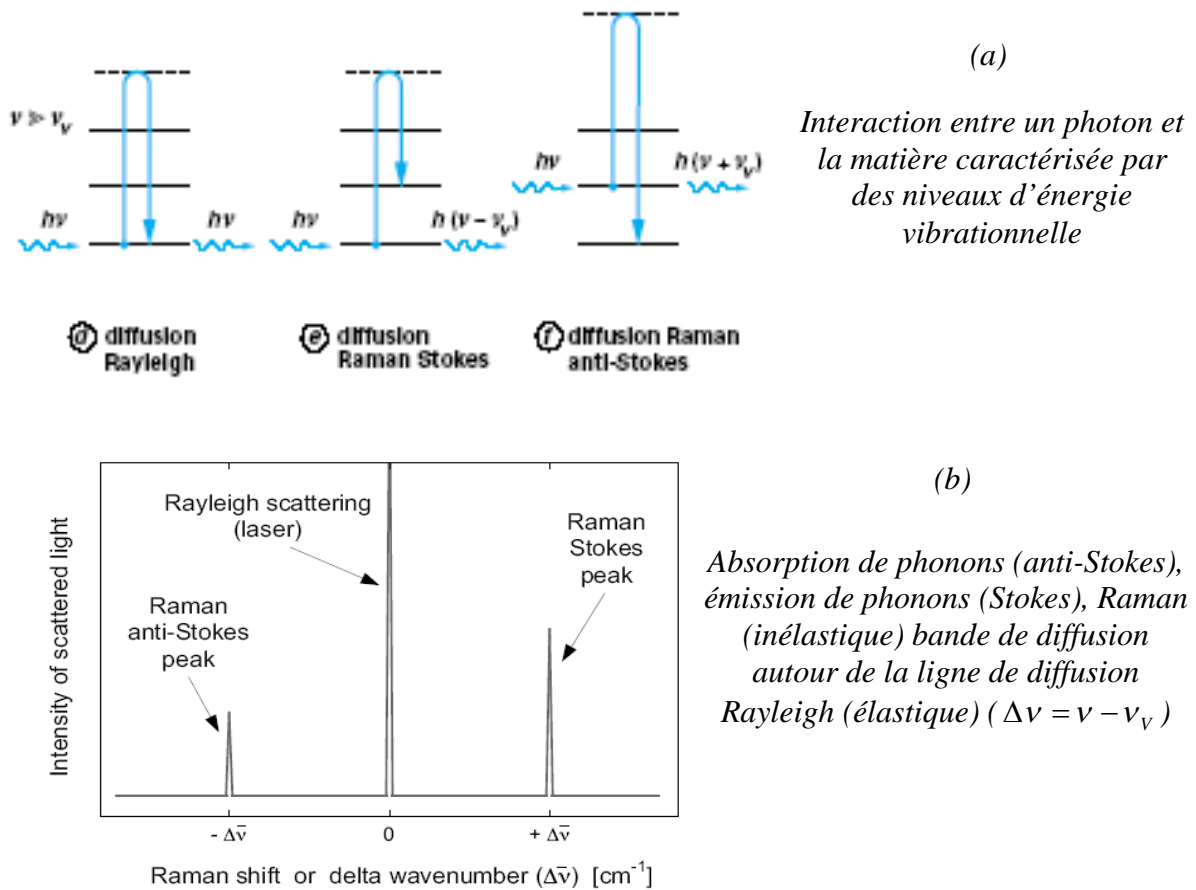


Figure III.2 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman.

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (*exception faite pour la diffusion Raman résonante*), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [4].

III.3.3. Le spectre Raman

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} s^{-1}$ [5]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en $cm.s^{-1}$.

La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(cm^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(nm)}$$

Où $\bar{\nu}_{Raman}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{laser}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{laser} \approx 19450 cm^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800 cm^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{Raman}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

III.3.4. Cas de l'oxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain SnO_2 appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} . Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible :

$$\Gamma_{opt} = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$$

Où les modes A_{2u} et E_u se décomposent en modes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge. Les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} (non dégénérées) et E_g (doublement dégénérée) sont actifs en spectroscopie Raman. Et deux sont silencieux (A_{2g} et B_{1u}).

La figure III.3 représentent un spectre typique d'un de nos échantillons de $SnO_2:Ni$.

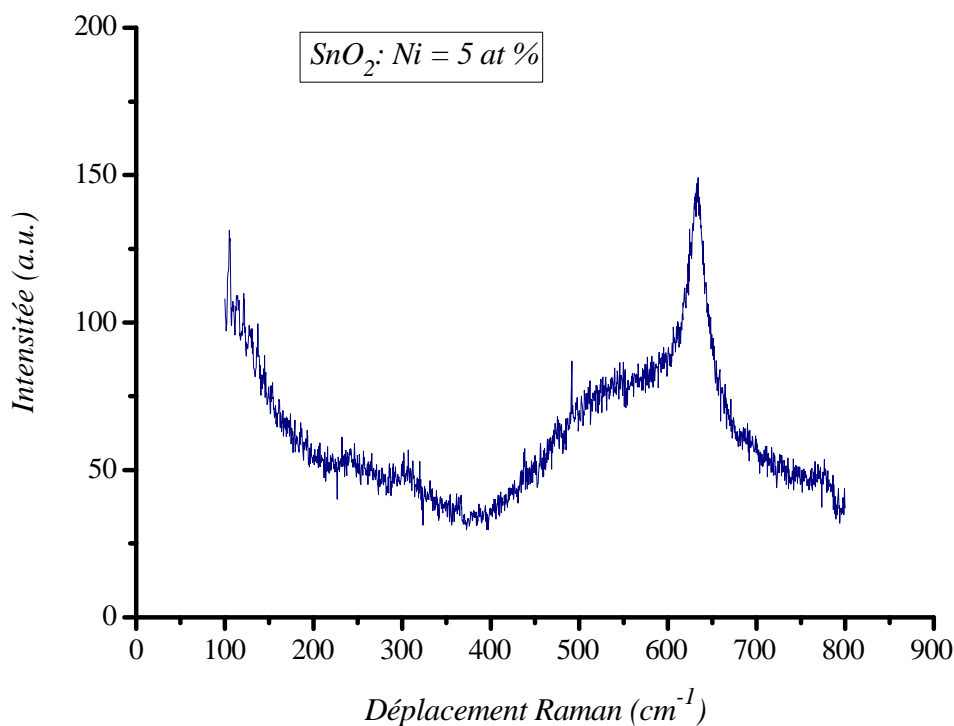


Figure III.3 : Spectre typique Raman d'un de nos échantillon $SnO_2:Ni$, déposé à 450°C, $C_{Ni}=5$ at%.

III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) est une technique d'analyse non destructive. Elle détermine les liaisons chimiques existantes dans l'échantillon à analyser par la détection des longueurs d'ondes infrarouge qu'il absorbe.

La gamme des longueurs d'ondes infrarouge envoyées sur l'échantillon est comprise entre $2,5$ et $25\mu\text{m}$, soit des nombres d'ondes qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme des nombres d'ondes correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge (*figure III.4*) qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson qui sert à moduler les longueurs d'ondes du faisceau. La séparatrice qui se trouve à l'intérieur de cet interféromètre envoie la moitié du faisceau vers le miroir mobile et le reste vers le miroir fixe. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon [6].

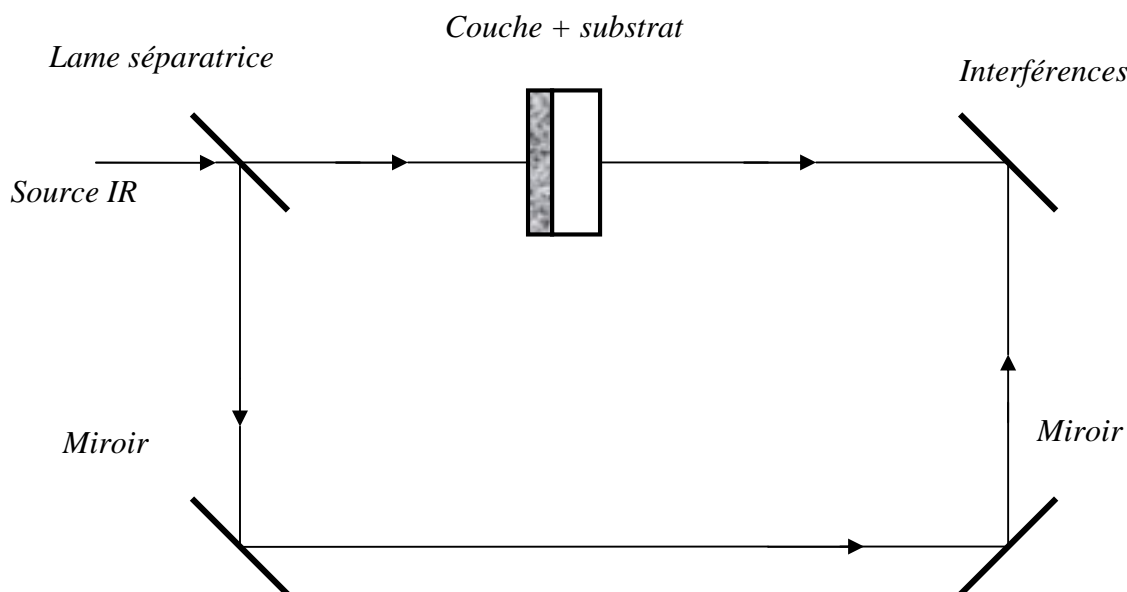


Figure III.4 : Fonctionnement d'un spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (cm^{-1}). La figure III.5 représente un de nos spectres d'une de nos films.

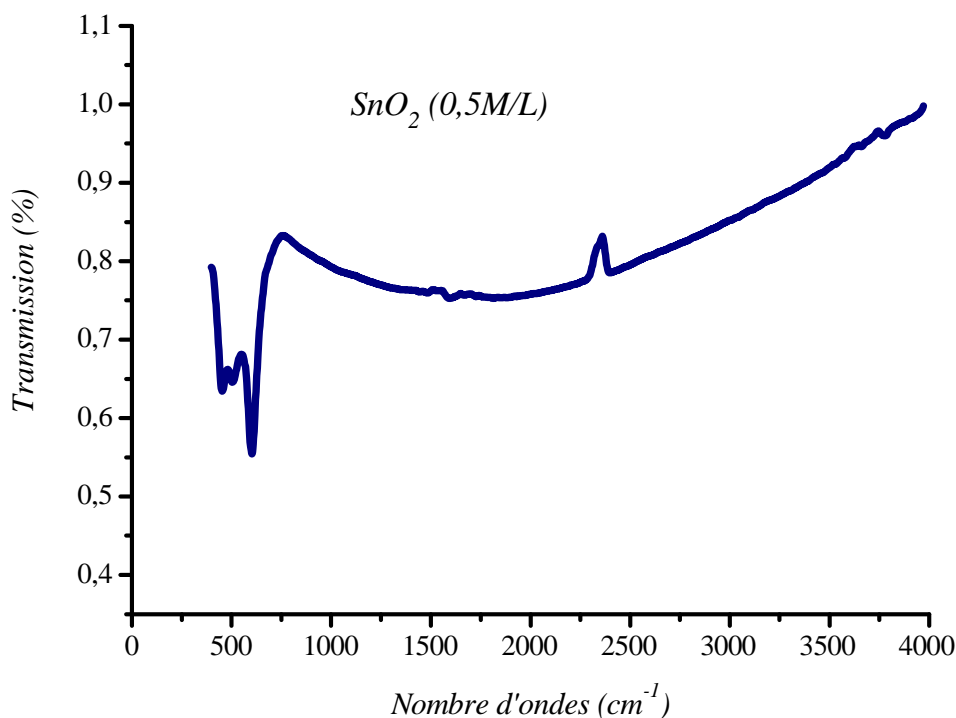


Figure III.5 : Spectre de transmission infrarouge mesuré sur un film d'oxyde d'étain SnO_2 (0,5M/L).

III.5. Mesures optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électrique, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde. Les méthodes optiques analysent les propriétés optiques du matériau telles que: les mesures de transmittance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction de la couche.

III.5.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées; telles que :



La spectroscopie UV-Visible-NIR 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-NIR il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (*le gap*) et les indices optiques.

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est représenté sur la figure suivante :

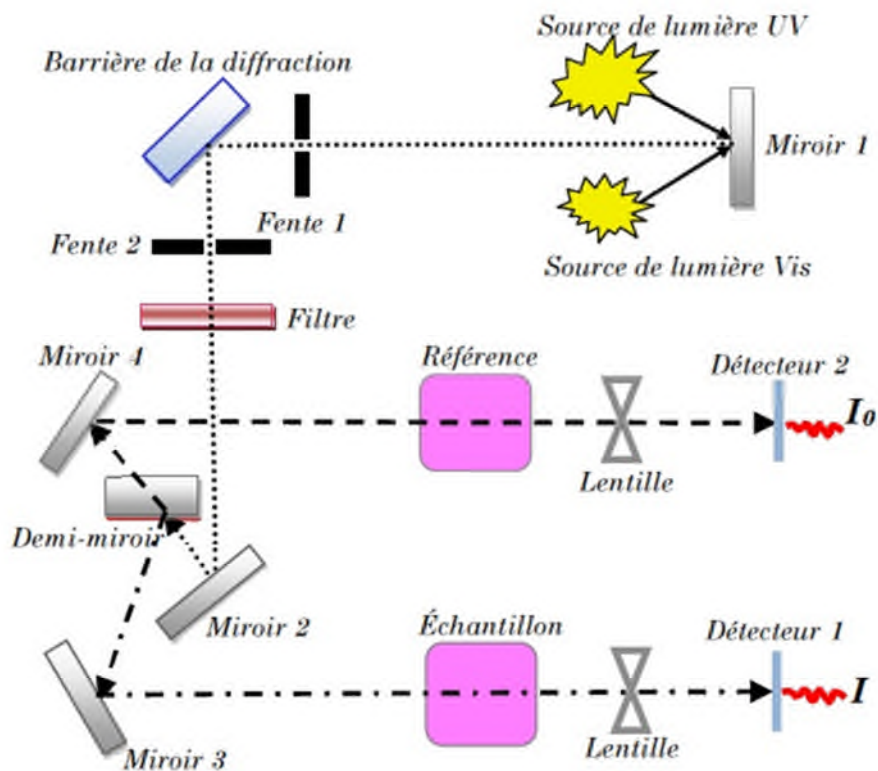


Figure III.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-NIR.

III.5.2. Mesures des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optique (la transmittance, le gap optique...).

La figure III.7 représente le spectre obtenu par spectrophotomètre UV-Visible-NIR d'une couche mince de SnO_2 (0,5M/L).

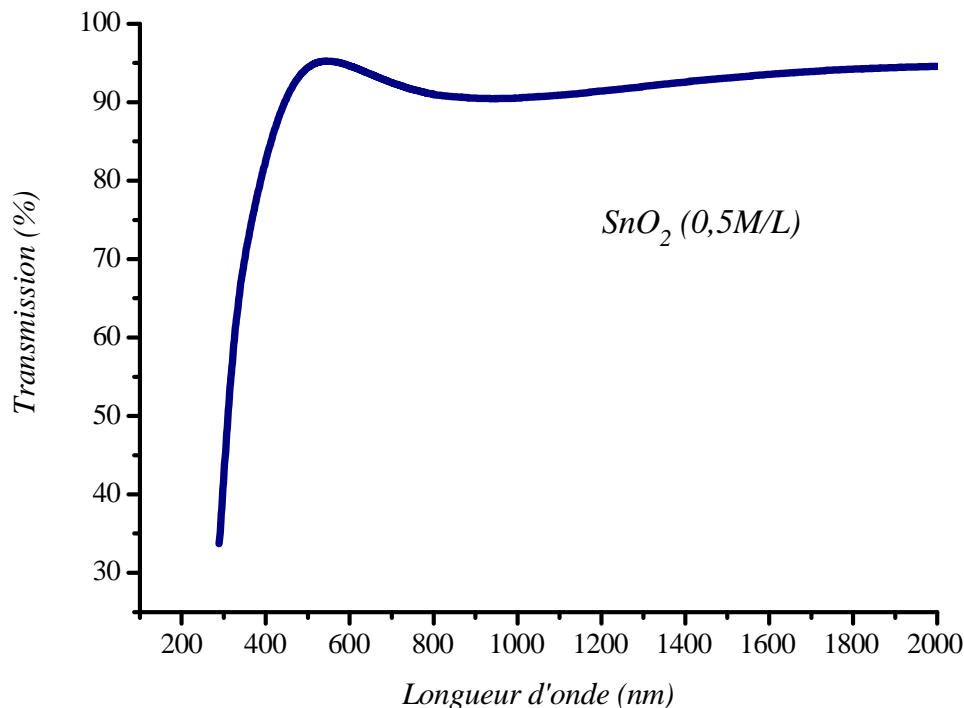


Figure III.7 : Spectre de transmission de couche mince de SnO_2 (0,5M/L).

❖ 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, telle que T est la transmission ou la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, d est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

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

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

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

d : l'épaisseur du revêtement.

T : la transmittance.

α : le coefficient d'absorption de la couche.

❖ **Détermination de la largeur de la bande interdite**

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui du SnO_2 , α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [7,8]:

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

A : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g (figure III.8) :

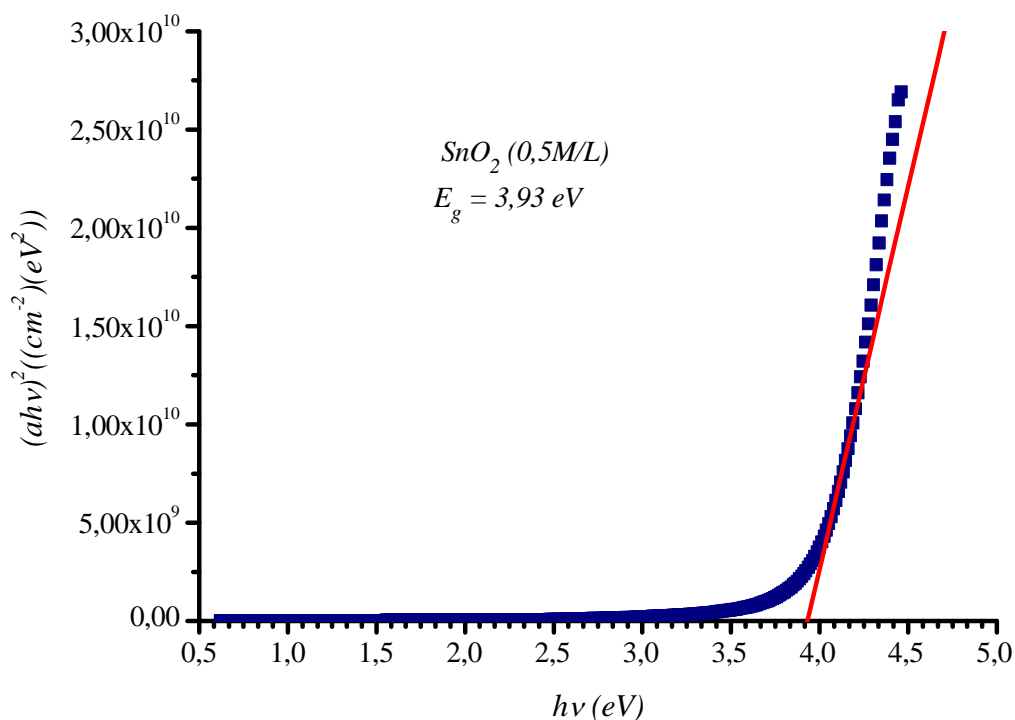


Figure III.8 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 (0,5M/L).

III.6. 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 :

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

Avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega.cm$) et L, S (en cm et cm^2) 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 III.9*) 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.

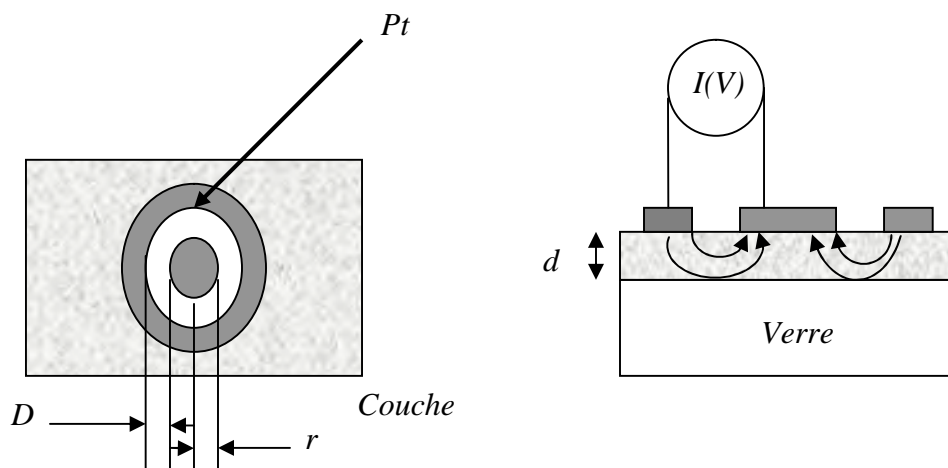


Figure III.9 : Les contacts électriques.

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

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

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

Avec $r = 1.675\text{mm}$ et $D = 1.18\text{mm}$.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des films élaborés.

III.8. Références

- [1] G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 1927: 45, 442.1927.
- [2] G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, *Naturwik*.
- [3] C.V. Raman et K.S. Krishman, *Nature* 121/3048, 501 (1928).
- [4] W.H.Weber et R. Merlin, *Raman scattering in materials science (Springer,2000)*. ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [5] S.M. Sze, *Physics of semiconductors*, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [6] K. LAGHA-MENOUER, *Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD*, thèse de Doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, p129, 2011.
- [7] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids*. 282, 197-202, (2001).
- [8] T. Gungor, H. Tolunay, *Turk J Phys*. 26, 269 – 275, (2002).

Chapitre IV :

Résultats et discussions

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier »

**Pierre Gilles-De Gennes, Prix Nobel de
Physique en 1991, (1932-2007)**

IV.1. 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) purs 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 *0.3M/L* de la solution du SnO_2 et nous avons procédé au dopage par le nickel à différents taux de dopage variant de *0* à *9 at %*.

IV.2. Optimisation de la concentration de la solution du SnO_2 pur

Avant de procéder au dopage par le nickel 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 (M/L)	T _s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
<i>0.1</i>	<i>450</i>	<i>60</i>	<i>7042</i>	<i>5261</i>
<i>0.3</i>			<i>7723</i>	<i>5989</i>
<i>0.5</i>			<i>5919</i>	<i>3169</i>
<i>0.7</i>			<i>8456</i>	<i>7414</i>

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

IV.2.1. 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.

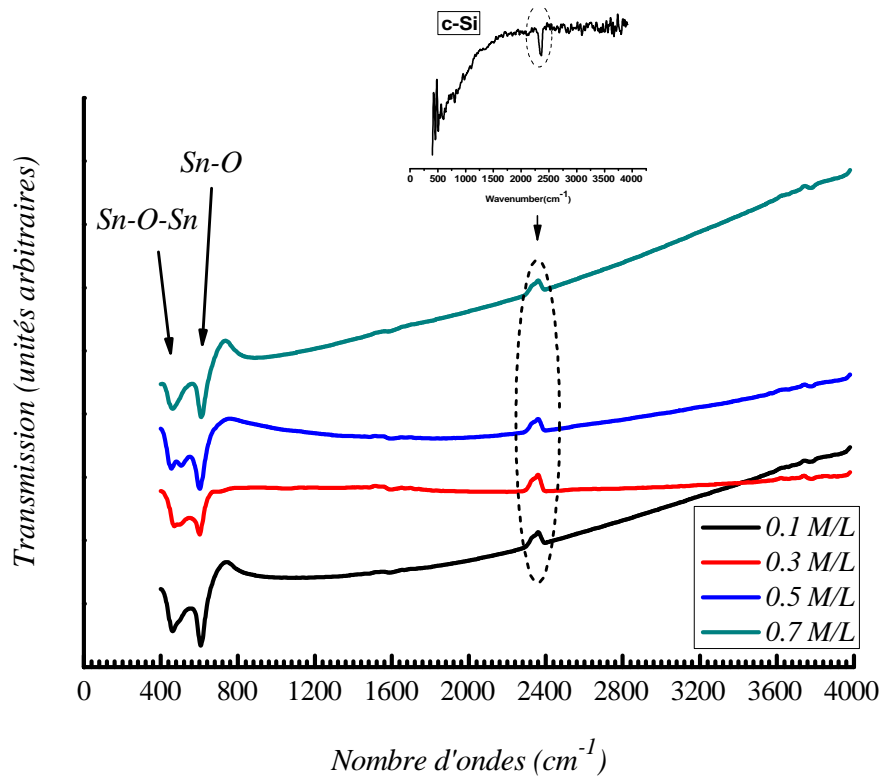


Figure IV.1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

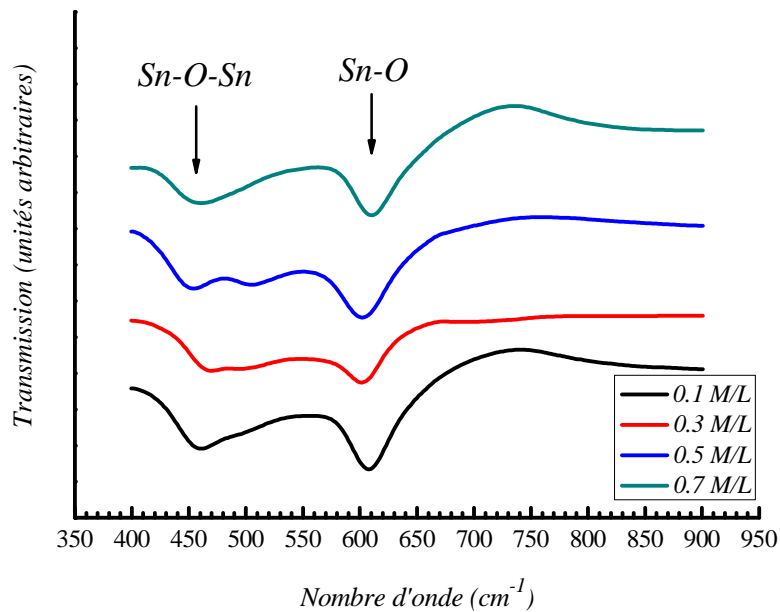


Figure IV.2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous remarquons aucune contribution des liaisons *O-H* autour de 1990cm^{-1} et de 2325cm^{-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 SnO_2 .

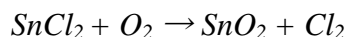
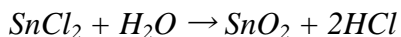
Fréquences (cm^{-1})	Modes de vibration	Référence
445-550 ; 565-722 ; 737	SnO_2	[2]
512	<i>Si monocristallin</i>	[3]
470-550	<i>Si-Cl</i>	[4]
460-540 ; 535-600	<i>Si-Cl₂</i>	
535-450 ; 620-570	<i>Si-Cl₃</i>	
619 ; 665	<i>Si-H</i>	
625	<i>Si-Si</i>	[5]
737 ; 3200-3700	<i>Sn-OH</i>	[2]
1345-1450	<i>Sn-O-Sn</i>	
2350	<i>Sn-C</i>	

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

La bande autour de 2900cm^{-1} est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons *C-H* (*Ethanol*). Par ailleurs, la bande entre 2300cm^{-1} et 2400cm^{-1} indique l'existence de molécules CO_2 de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison *C=O* peut être observé à 1000cm^{-1} .

Le pic d'absorption autour de 610cm^{-1} est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons *Sn-O* et celui autour de $450-460\text{cm}^{-1}$ 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 SnO_2 .

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^{\cdot} : Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Les bandes autour de 500 et $620cm^{-1}$ 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 rutilé sans aucune autre formation.

IV.2.2. Mesures optiques

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.

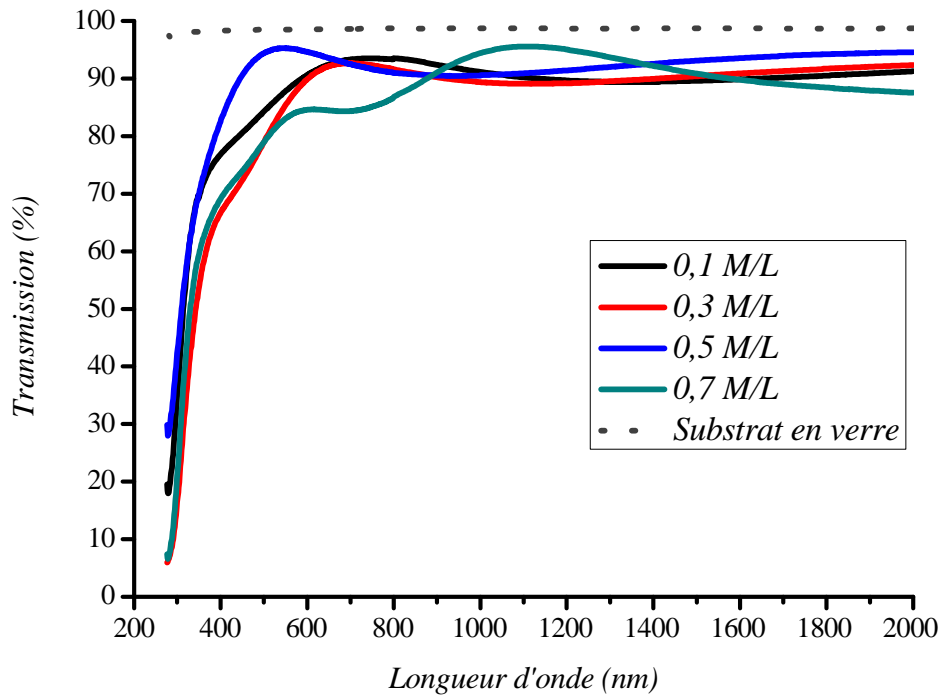


Figure IV.3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO₂ à différentes molarités.

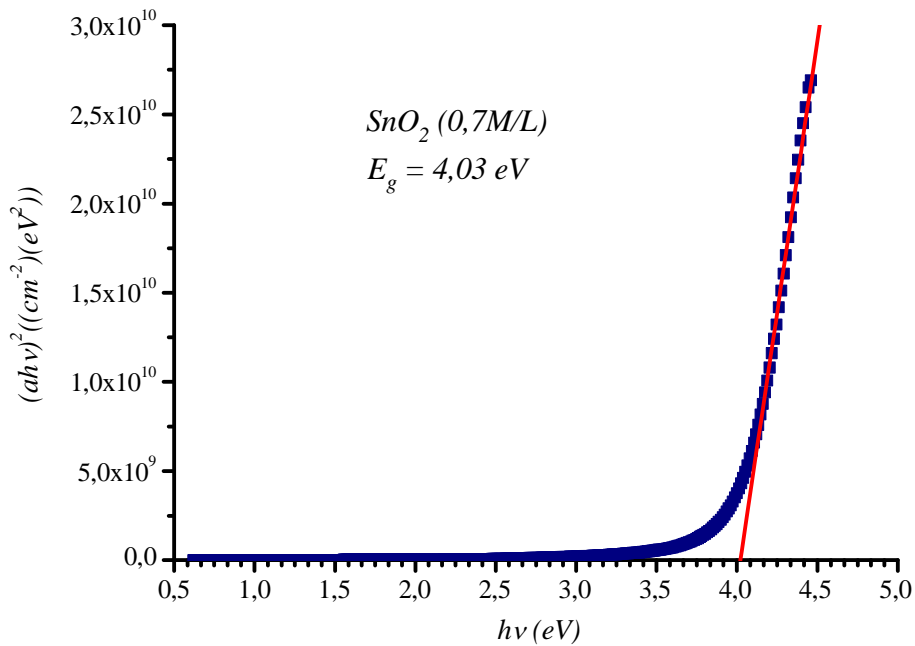


Figure IV.4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

C (M/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 de représente l'extrapolation linéaire $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 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 3.91eV 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.

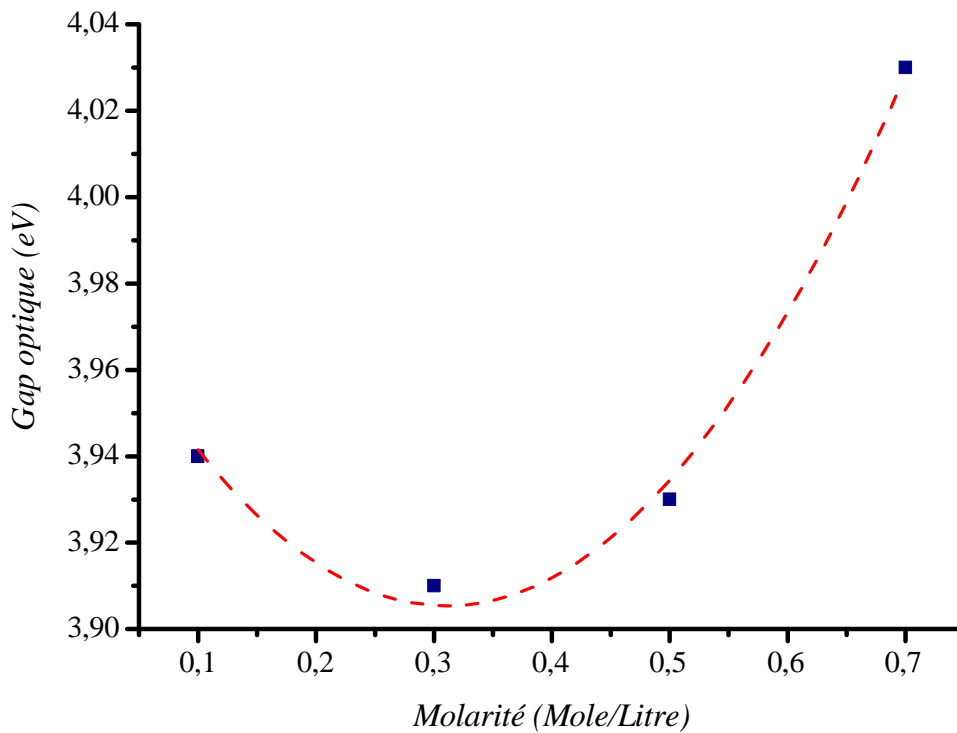


Figure IV.5 : Variation du gap optique en fonction de la molarité.

IV.2.3. Mesures électriques

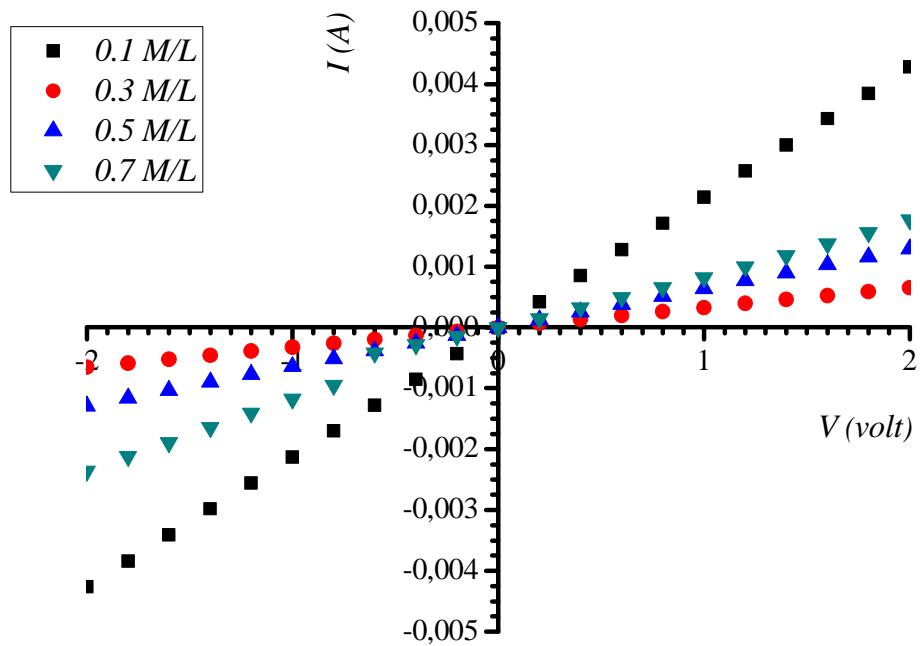


Figure IV.6 : Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

C (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	Résistivité ($\Omega.cm$)
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.

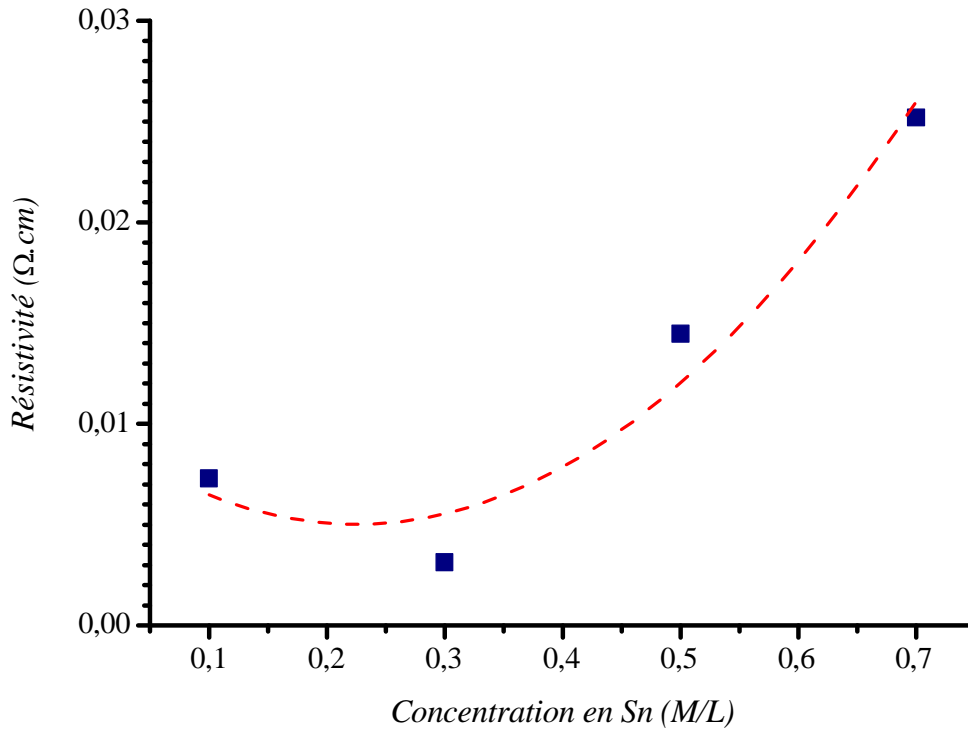


Figure IV.7 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

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 nickel.

IV.3. Dopage au nickel

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

C _{Ni} (at%)	T _S (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5 min	400	335
1			410	450
3			550	490
5			535	450
7			455	420
9			295	360

Tableau IV.5 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

IV.3.1. Préparation des solutions de SnO₂ dopées

Les solutions de SnO₂ dopées nickel sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de nickel (NiCl₂·6H₂O), par la procédure suivantes (figure IV.8) :

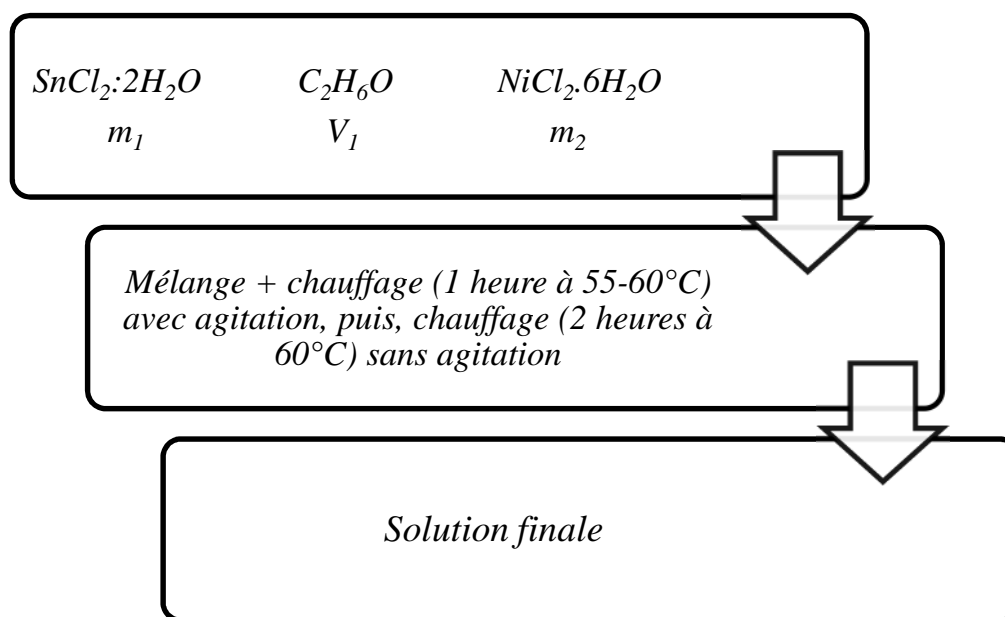


Figure IV.8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂:Ni.

❖ **Détermination des quantités de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Masse molaire des quantités (M) :

$$M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 225.63 \text{ g/mol} \quad \text{Et} \quad M_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 237.71 \text{ g/mol.}$$

Concentration de solution : $C = 0.3 \text{ mol/l}$.

Volume de éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) : $V = 25 \text{ ml}$.

Masse des quantités : $m_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = m_1$ Et $m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = m_2$.

Le dopage (D) :
$$D = \frac{n_d}{n_s} \text{ Avec : } n_d = \frac{m_d}{M_d} \text{ et } n_s = \frac{m_s}{M_s}$$

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

❖ **Détermination de m_1 et m_2**

On a :

$$\left. \begin{array}{l} n = C.V \\ n = m / M \end{array} \right\} m = C.V.M$$

Donc : $m_1 = 0,3 \times 0,025 \times 225,63 = 1,69225 \text{ g} \longrightarrow m_1 = 1,69225 \text{ g}$

On choisit $D = \text{Ni} : 1 \text{ at } \%$ par exemple, pour déterminé m_2 :

$$0,01 = \frac{m_2}{237,71} \times \frac{225,63}{1,69225} \longrightarrow m_2 = 0,0178285 \text{ g}$$

C_{Ni} (at%)	Non dopé	1	3	5	7	9
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	1.69225					
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	0	0.01782	0.05348	0.08514	0.1247	0.1604

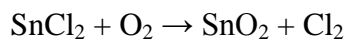
Tableau IV.6 : Quantités du chlorure d'étain et nickel pour différents dopages.

IV.3.2. Dépôt des couches minces par “ Spray pyrolyse ultrasonique ”

IV.3.2.1. 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 (H_2O), ou l'éthanol (C_2H_5OH) selon la réaction :



IV.3.2.2. Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- Solution : $C = 0,3 \text{ mol/l}$
- Débit de gaz porteur : $2,16 \text{ l/h}$ d'air
- Substrats : Verre et Silicium poli une face (100)
- Espacement substrat - buse : $E = 5,5 \text{ cm}$
- Temps de dépôt : $t = 5 \text{ min}$ (flash de 10s/2minutes)
- Température de substrat : $T = 450^\circ C$

IV.4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Nous présentons sur la figure IV.9, les spectres d'absorption infrarouge *FTIR* de nos couches minces $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

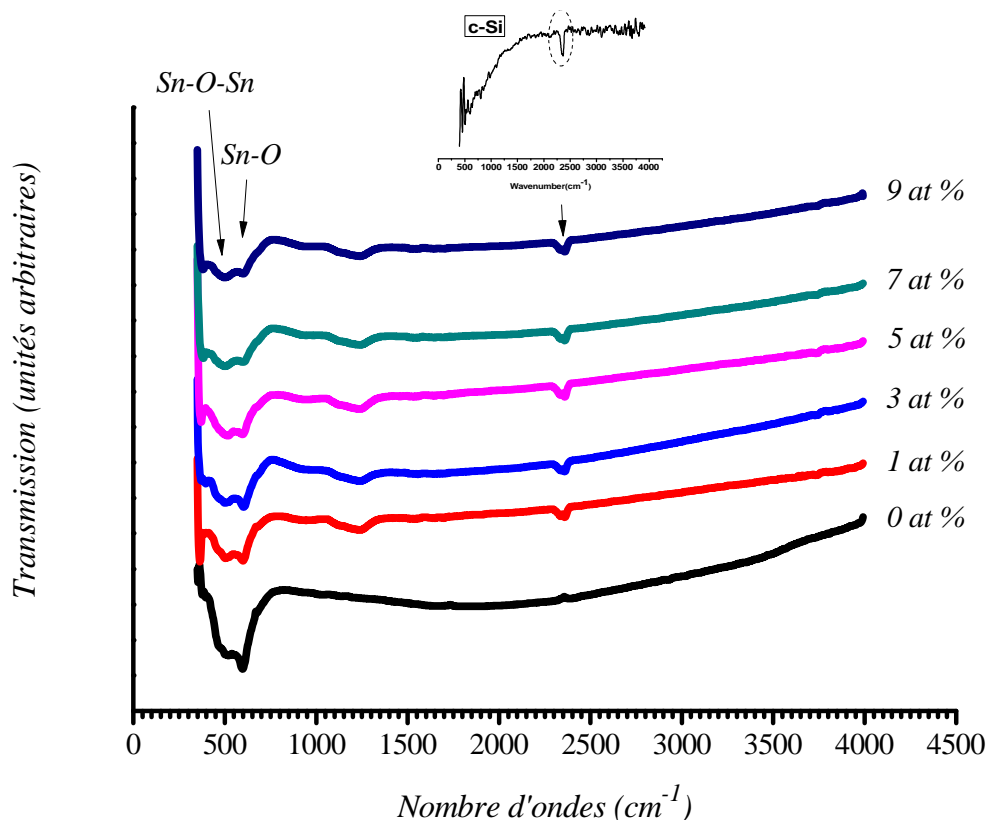


Figure IV.9 : Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Les bandes autour de 540 et 620cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO_2 . La bande d'absorption autour de 540cm^{-1} est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-O . En effet la figure IV.9, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune formation d'oxyde de nickel NiO [9]. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300cm^{-1} qui sont basiquement dues à la vibration de la liaison C-H , résultant de la réaction du CO_2 et H_2O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [10]. Nous ne remarquons sur les spectres *FTIR* d'autres signatures liées à l'addition du Ni , ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO_2 dopé Ni qui domine [11,12].

IV.5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman

La maille élémentaire du SnO_2 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 :

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

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 quadratique du SnO_2 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 [13]. Le A_{2u} et le triplement dégénéré E_u sont actifs 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 [14].

Nous avons représenté sur la figure IV.10, le spectre typique de diffusion Raman du SnO_2 purement cristallin.

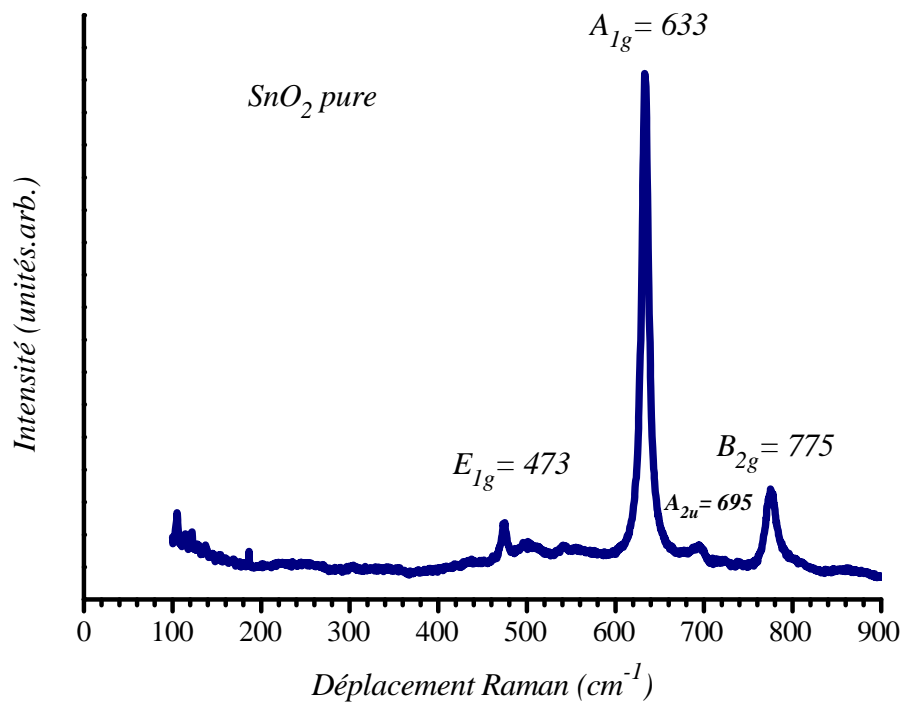


Figure IV.10 : Spectre typique de diffusion Raman du SnO_2 purement cristallin.

Nous avons représenté sur la figure IV.11, les spectres Raman de nos films minces de SnO_2 dopé Nickel.

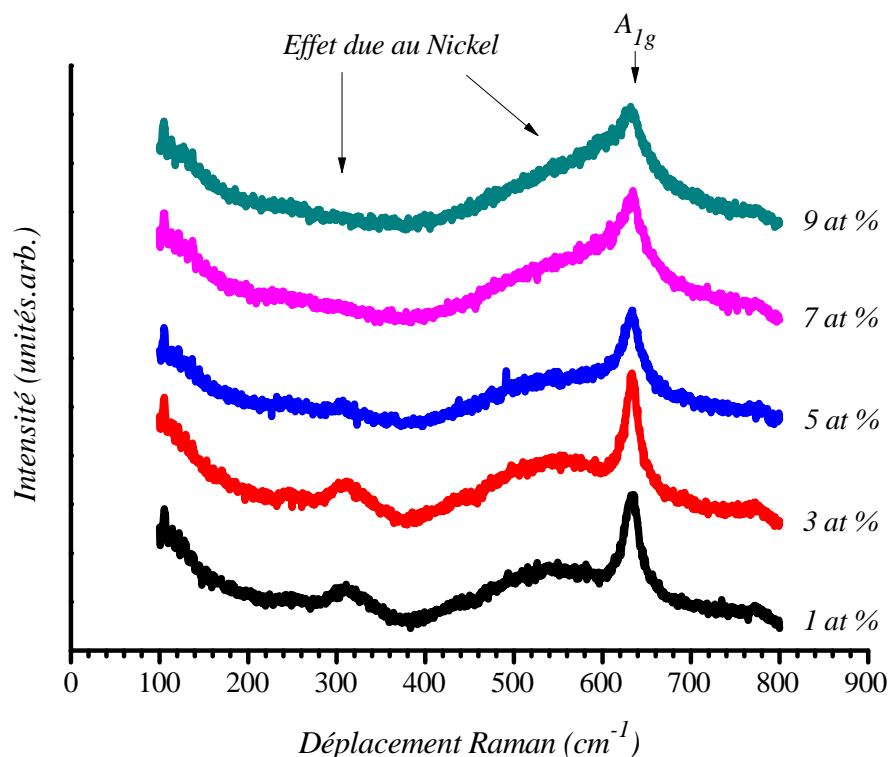


Figure IV.11 : Spectres Raman de nos échantillons.

Tous les spectres Raman de nos films minces nanostructurés présentent à la première vue le pic typique A_{1g} attribué au SnO_2 de structure rutile que ce soit dans le cas de couches minces ou en massif [15,16]. Nous observons une bande centrée autour de 320cm^{-1} qui est attribuée généralement à des nanocristallites de SnO_2 de dimensions de l'ordre de $3\text{-}6\text{nm}$ [17].

L'effet du nickel est apparent dans la gamme des nombres d'onde de 400 à 600cm^{-1} . En introduisant les atomes de nickel dans la matrice du SnO_2 ; la structure hôte subie de profonds changement dans sa structure. Cette bande constitué apparemment de plusieurs contributions dues au désordre créé par le nickel ainsi que l'apparition de fraction amorphe de l'étain (Sn), augmente avec l'augmentation du taux de dopage de Ni . Nous remarquons que le seuil de transition est autour du taux de dopage du nickel autour de $5\text{at}\%$.

IV.6. Mesures optiques

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ sur la figure IV.12. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 85%.

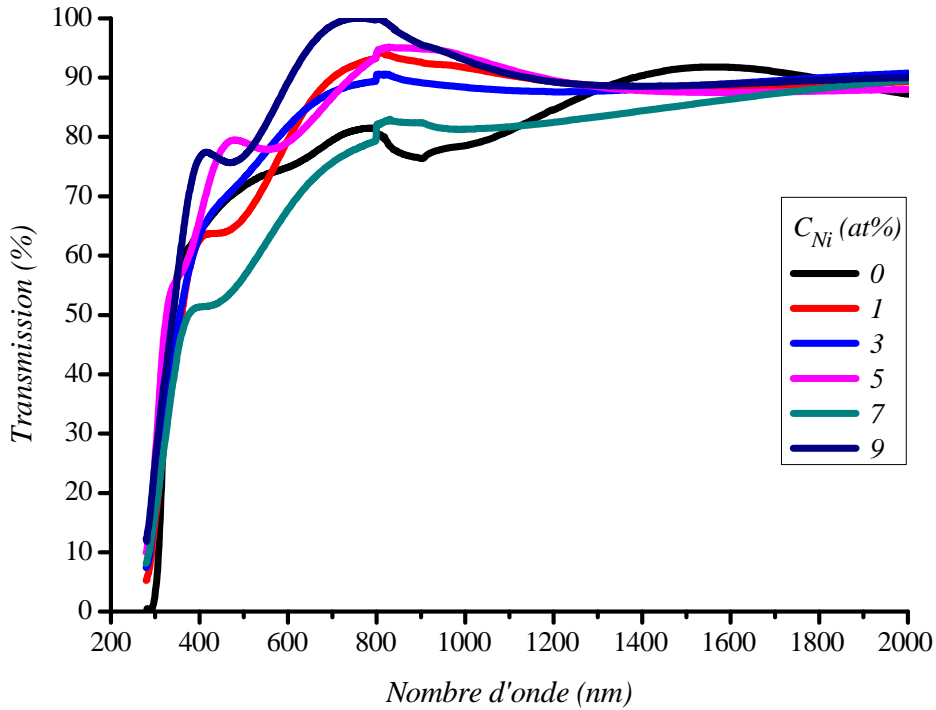


Figure IV.12 : Spectres de transmission des films de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Ni (at%)	E_g (eV)
0	4,06
1	3,95
3	3,90
5	3,89
7	3,88
9	3,91

Tableau IV.7 : Valeurs du gap optique [18].

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.13. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc responsable de cette diminution du gap optique. Par ailleurs, en augmentant le dopage au Ni, cette diminution s'achève autour de 5at% de Ni et la tendance est renversée ce qui est due à la limite de la solubilité solide du nickel dans le SnO_2 .

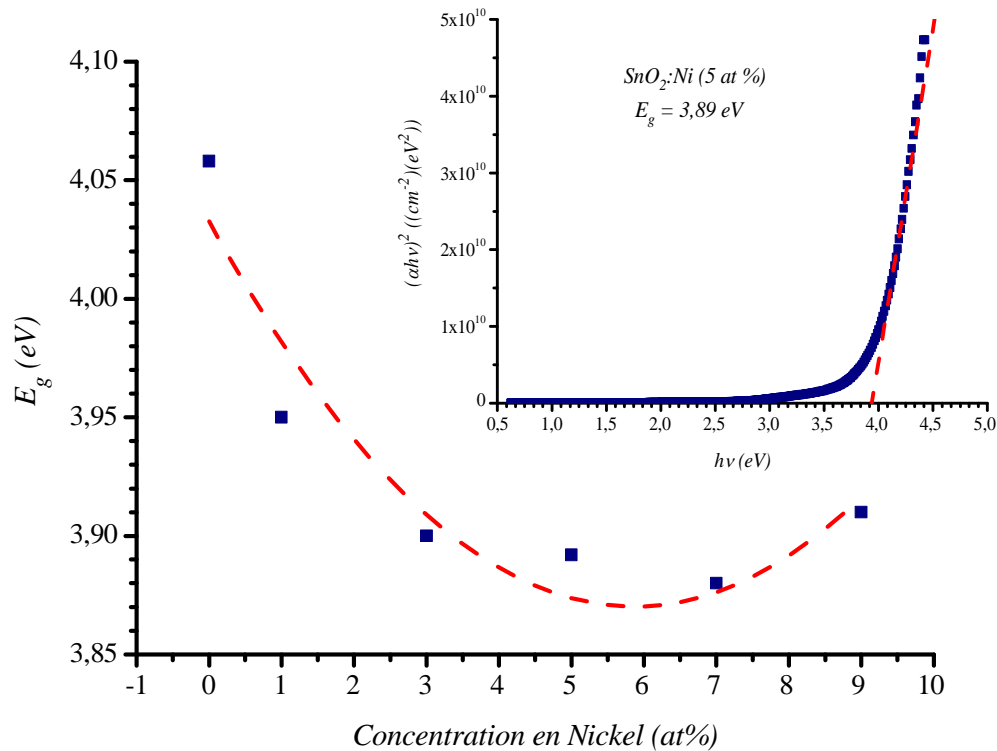


Figure IV.13 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au nickel.
Insert : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour le film de $SnO_2:Ni$ avec le taux de dopage de 5at%.

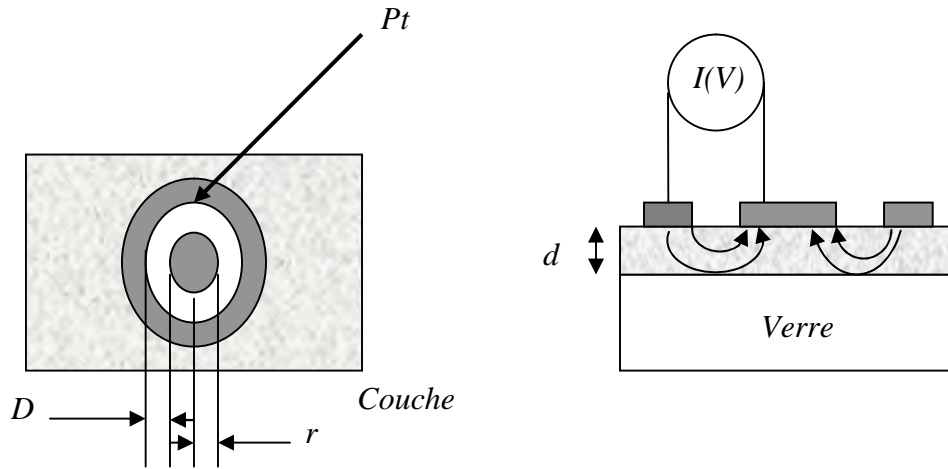
IV.7. Mesures électriques

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 $\Omega.cm$) et L,S (en cm et cm^2) déterminés par la configuration de la mesure.



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

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

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

Nous avons représenté sur la figure IV.14, 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.

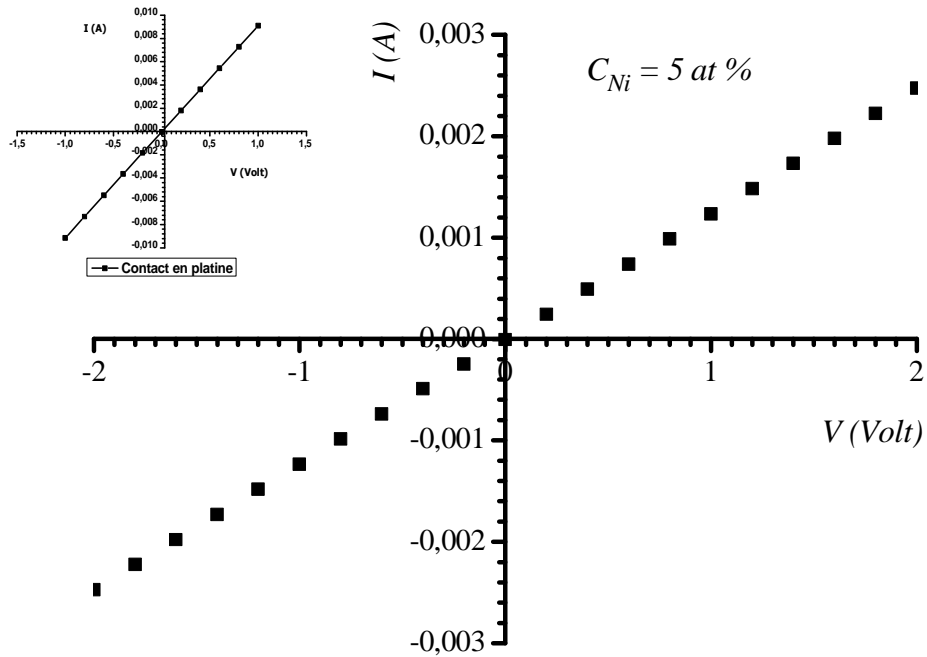


Figure IV.14 : Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Ni} (at%)	Epaisseur (nm)	Résistivité ($\Omega.cm$)
0	400	1191,72
1	410	24,09
3	550	2,42
5	535	0,33
7	455	1,85
9	295	1,94

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

La figure IV.15, présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux de dopage au nickel. Nous remarquons une diminution de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au nickel autour de 5 at% et s'accroît avec le taux de dopage.

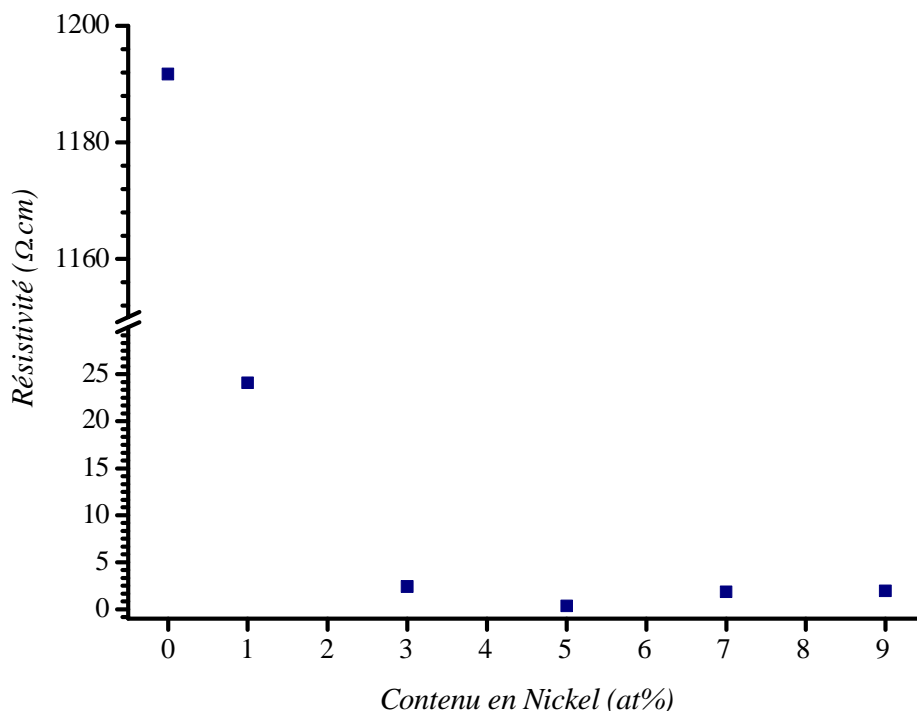


Figure IV.15 : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au nickel.

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. 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 $60nm$. 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 ou bien le fluor qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté. Cela confirme les résultats des mesures optiques.

IV.8. Conclusion

Nous avons réalisé par la technique de spray pyrolyse ultrasonique des couches minces d'oxyde d'étain. Ainsi ; nous avons montré, par spectroscopie Raman et infrarouge que ces films confirment la structure rutile. Même nous avons caractérisé ces films sur le plan optique et électrique.

IV.9. 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*, 510 (2006) 95-101.
- [4] Arankumar Lgashetty. *Bultin Of material Science*, 27(2004) 491-495.
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yचना 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).
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G.Campet, B. Jousseume, T.Toupance. *Thin Solid Films*, 388 (2001) 41-49.
- [9] Sunita Mohanty, S. Ravi. *Solid State Communications*; 150 (2010) 1570-1574.
- [10] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, W.L. Zhou, L.M. Wang, *J. Alloys Comp.* 454 (2008) 261.
- [11] L. S. Chuah, M. Y. Yaacob, M. S. Fan, S. S. Tneh, Z. Hassan, *Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun.* 4(10), (2010) 1542 .
- [12] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, *Catal. Today* 70, (2001) 139.
- [13] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Phys Rev B* 21 (1980) 1617–1626.
- [14] J.F. Scott, *Raman spectrum of SnO₂*, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 852–853.
- [15] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, G. R. Wilkinson, *J. Phys. C* 1971, 4, 2421.
- [16] S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, J. Zuo, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 376, 103.
- [17] M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J. R. Morante, *Chem.Mater.* 2005, 17, 893.
- [18] R. Swanepoel, « *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon* » *J. Phys. E : Sci. Instrum.*; 16, 1214 (1983).

Conclusion générale

*« Il ne faut conclure que quand on ne peut pas
faire autrement »*

Louis Pasteur

Conclusion

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 SnO_2 dopé Ni 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 matériaux pour l'Optoélectronique C2MO du laboratoire de Génie Physique.

Les spectres d'absorption infrarouge *FTIR* de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption stretching autour de 540 cm^{-1} attribué aux modes de vibrations $Sn-O-Sn$ et la bande d'absorption autour de 600 cm^{-1} indiquant les modes de vibrations $Sn-O$; ce qui indique la structure rutile de nos films. Par ailleurs ; nous avons remarqué l'apparition de bandes entre 1100 et 1300 cm^{-1} , qui sont dues à la présence de carbone issue des solvants utilisés lors de la préparation de la solution de départ.

La spectroscopie de diffusion Raman nous a confirmé que notre matériaux est bien du SnO_2 de structure rutile et que l'effet du nickel est remarquable par la présence de la bande large sur les spectres Raman de nos films entre 400 et 600 cm^{-1} et qu'un seuil de transition est autour de $C_{Ni} = 5\text{ at\%}$.

Les spectres de transmission de nos films indiquent bien une forte transparence dans le visible ($T > 85\%$) et nous avons un optimum du gap optique de l'ordre de $3,91\text{ eV}$ pour une molarité de la solution de $0,3\text{ M/L}$ pour les échantillons purs. Par ailleurs, le gap optique de ceux dopés nickel, diminue avant d'augmenter en faisant accroître le taux de dopage, ce qui suggère l'effet Burstein-Moss.

La résistivité est de l'ordre $1191,72\ \Omega.cm$ pour $C_{Ni} = 0\text{ at\%}$ et diminue avec le taux de dopage en passant par un minimum de l'ordre de $0,33\ \Omega.cm$ autour du taux de dopage au nickel 5 at\% ; et augmente légèrement en devenant pratiquement constante, ce qui suggère que nous avons une saturation au dopage. Ces résultats confirment ceux des mesures optiques.

Enfin, par la méthode simple : spray pyrolyse ultrasonique ; nous pouvons synthétiser des couches minces nano-structurées de SnO_2 dopé nickel, présentant de bonnes propriétés magnéto-optoélectroniques.

❖ Perspectives

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

RÉSUMÉ

Ce travail est l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) pur et dopé nickel, élaborées par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

La spectroscopie de diffusion Raman confirme que notre matériaux est bien du SnO_2 de structure rutile est que l'effet du nickel est remarquable par la présence de la bande large sur les spectres Raman de nos films entre 400 et 600 cm^{-1} et qu'un seuil de transition est autour de $C_{Ni} = 5\text{ at}\%$.

Le gap optique de l'ordre de 3.91 eV pour une molarité de la solution de 0.3 M/L pour les échantillons purs. Par ailleurs, le gap optique de ceux dopés nickel, diminue avant d'augmenter en faisant accroître le taux de dopage, ce qui suggère l'effet Burstein-Moss.

La résistivité est de l'ordre $1191,72\ \Omega.cm$ pour $C_{Ni} = 0\text{ at}\%$ et diminue avec le taux de dopage en passant par un minimum de l'ordre de $0,33\ \Omega.cm$ autour du taux de dopage au nickel $5\text{ at}\%$; et augmente légèrement en devenant pratiquement constante.

Par la méthode simple : spray pyrolyse ultrasonique ; nous pouvons synthétiser des couches minces nano-structurées de SnO_2 dopé nickel, présentant de bonnes propriétés physiques pour des applications en nanotechnologie.

Mots clés : SnO_2 , Spray pyrolyse ultrasonique, nanostructures, spectroscopie Raman.

ABSTRACT

This work is the study of the structural and optoelectronic properties of tin oxide (SnO_2) thin film layers pure and doped with nickel, synthetised by ultrasonic spray pyrolysis.

The Raman spectroscopy confirms that our material is the rutile structure of SnO_2 and that the effect of the nickel is remarkable by the presence of the wide band between 400 and 600 cm^{-1} on the Raman spectra. The transition threshold is around $C_{Ni} = 5\text{ at}\%$.

The optical gap (E_g) is in the order of $3,91\text{ eV}$ for a solution molarilty equal to $0,3\text{ M/L}$ for the pure samples. Besides, E_g of those doped nickel, decreases before increasing by making increase the rate of doping, which suggests the effect Burstein-Moss.

The resistivity is equal to $1191,72\ \Omega.cm$ for $C_{Ni} = 0\text{ at}\%$ and decrease with the rate of doping via a minimum of the order of $0,33\ \Omega.cm$ around the rate of doping in the nickel $5\text{at}\%$; and increase slightly by becoming practically constant.

By the simple method: Ultrasonic spray pyrolysis; we can synthesize nano-structured thin films of SnO_2 doped Ni, presenting intersting physical properties for nanotechnology applications.

Keywords : SnO_2 , ultrasonic spray pyrolysis, nanostructures, Raman spectroscopy.

المخلص

قمنا في إطار هذه المذكرة بدراسة الخواص الفيزيائية لشرائح رقيقة من أكسيد القصدير غير مطعمة و مطعمة بالنيكل محضرة بطريقة رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية.

نتائج تقنية التحليل الطيفي رaman تؤكد التركيبة البلورية روتيل و أن تأثير ذرات النيكل ظاهر بوضوح على أطياف قياسات رaman بين 400 و 600 سم^{-1} و أن نقطة التحويل الفيزيائي عند مقدار التطعيم بالنيكل يساوي 5% .

قيمة الفجوة البصرية E_g للشريحة المصنوعة بتركيز 3 مول/ل تساوي $3,91\text{ eV}$ و من ناحية أخرى قيم الفجوة البصرية للشرائح المطعمة بالنيكل تنخفض حتى تبلغ أدنى حد لها قبل أن ترتفع و هذا ما يعرف بظاهرة موس باغشتاين.

قيمة العازلية الكهربائية للشرائح المطعمة بالنيكل بتركيز 0% تساوي $1191,72\ \Omega.cm$ ، تتناقص مع التطعيم بالنيكل الى أدنى حد قدره $0,33\ \Omega.cm$ لتطعيم 5% و تتصاعد بعد ذلك و تؤول للثبات.

نستطيع من خلال هذه التقنية السهلة من تحضير مواد على شكل شرائح رقيقة ذات خواص فيزيائية جيدة للتطبيقات في مجال النانوتكنولوجيا.

الكلمات المفتاحية : الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير المطعم بالنيكل، التطعيم، تقنية التحليل الطيفي رaman.