



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

Mémoire

Présenté par

BOUDJETTOU Samira

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Physique des Matériaux

Sujet :

**Etude des propriétés physiques de l'effet du taux de
dopage du Cobalt sur la matrice SnO₂ déposés en couches
minces par spray pyrolyse ultrasonique**

Soutenu le 13 Juin 2018

Devant le jury :

Mr B. Benrabah	Professeur	Président	U. Tiaret
Mr L. Halis	M.A.A	Examineur	U. Tiaret
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de mémoire	U. Tiaret

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe C2MO : Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique au laboratoire de Génie Physique.

El Hamdou li ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant la quête de la science.

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur **Baghdad Rachid**, directeur du groupe "C2MO", pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissé prendre durant mon séjour. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées depuis que j'ai entamé avec lui ce mémoire.*

*Je remercie vivement le Professeur **B. Benrabah**, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.*

*Je remercie également le Docteur **L. Hallis**, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.*

Je remercie également tous les enseignants qui m'ont suivi durant ma formation.

*Merci à **mes chers parents**, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui m'ont permis de faire ces études et laissé le choix dans mes décisions. Merci à **toute ma famille** pour l'amour qu'ils me portent et pour leur affection que Dieu les garde et les protège.*

*Sans oublier **mes collègues** dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.*

A tous un grand merci.

Sommaire

« Si tes débuts sont lumineux, la fin le sera également »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain	
I.1. Introduction.....	3
I.2. L'étain.....	3
I.3. Propriétés du SnO_2	4
I.3.1. Structure cristallographique.....	5
I.3.2. Le gap du SnO_2	6
I.3.3. Structure électronique.....	7
I.3.4. Propriétés optiques.....	7
I.4. Les procédés de dopage.....	8
I.4.1. Le dopage par voie direct.....	9
I.4.2. Autres voies de dopage.....	9
I.5. Applications de l'oxyde d'étain SnO_2	9
I.5.1. Vitrage à isolation thermique.....	10
I.5.2. Piles au lithium.....	10
I.5.3. Capteurs chimiques.....	11
I.5.4. Les applications photovoltaïques.....	12
I.6. Références.....	14
Chapitre II : Elaboration des couches minces de l'oxyde d'étain	
II.1. Introduction.....	17
II.2. Définition d'une couche mince.....	17
II.3. Formation et croissance d'une couche mince.....	17
II.4. Classification des modes de croissance.....	19
I.4.1. La croissance en îlots (<i>mode Volmer-Weber</i>).....	20
I.4.2. La croissance en couches (<i>mode Franck Van der Merwe</i>).....	20
I.4.3. La croissance mixte (<i>mode stranski-Krastanov</i>).....	21
II.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	21
II.5.1. Méthodes physiques.....	22
II.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (<i>PVD</i>).....	22
II.5.1.2. Pulvérisation cathodique(<i>Sputtering</i>).....	23

SOMMAIRE

II.5.1.3. Ablation laser (PLS : Pulse Laser Deposition)	24
II.5.1.4. L'évaporation	24
II.5.2. Méthodes chimiques	25
II.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur(CVD).....	26
II.5.2.2. Sol-gel	26
II.5.2.3. Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.....	27
II.5.2.3.1. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces	28
II.5.2.3.1.a. Influence de la température du substrat.....	29
II.5.2.3.1.b. Influence de la solution du précurseur	29
II.5.2.3.1.c. Modèles de dépôt par spray pyrolyse	29
II.6. Choix de la technique de dépôt.....	33
II.6.1. Dispositif de la technique spray pyrolyse ultrasonique	34
II.6.2. Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	34
II.7. Préparation de nos échantillons	35
II.7.1. Préparation des substrats.....	35
II.7.1.1. Choix du substrat de dépôt.....	35
II.8.1.2. Nettoyage des substrats	35
II.7.2. Préparation des solutions	36
II.7.3. Paramètres modulables de déposition.....	37
II.9. Références.....	39

Chapitre III : Techniques de caractérisation

III.1. Introduction	41
III.2. Profilométrie.....	41
III.3. Spectroscopie de diffusion Raman	42
II.3.1. Effet Raman	42
II.3.2. Structure d'un spectromètre Raman	45
III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	45
III.4.1. Principe.....	46
III.5. Mesures optiques	48
III.5.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	48
III.5.2. Mesures des propriétés optiques.....	49
III.6. Mesures électriques	50

SOMMAIRE

III.7. Références	52
<i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>	
IV.1. Introduction	53
IV.2. Optimisation de la concentration de la solution de SnO_2 pur.....	53
IV.2.1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i>	54
IV.2.2. Mesures optiques.....	56
IV.2.3. Mesures électriques.....	59
IV.3. Dopage au Cobalt	61
IV.3.1. Préparation des solutions de SnO_2 dopées.....	61
IV.3.2. Dépôt des couches minces par "spray pyrolyse ultrasonique"	63
IV.3.2.1. Mise au point du protocole	63
IV.3.2.2. Paramètres de dépôt.....	63
IV.4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge <i>FTIR</i>	64
IV.5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman	65
IV.6. Mesures optiques.....	68
III.7. Références	75
Conclusion générale	77

Introduction générale

« Ton désir de dépouillement (tajrîd), lorsque Dieu te maintient dans l'activité, provient d'un appétit caché. Désirer t'adonner à l'activité quand Dieu te maintient dans le dépouillement, c'est t'abaisser et abandonner un haut dessein »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

کتاب حکم ابن عطاء اللہ السکندری

Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux intéressants dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalytiques.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) et préparé en couche mince jouit de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, le dioxyde d'étain polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [1-2].

Le dioxyde d'étain est un composé semi-conducteur transparent avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de SnO_2 sont sa largeur de bande (3.6 eV) à température ambiante. La non-toxicité et l'abondance de SnO_2 sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau a une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices.

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 cobalt (Co) par spray pyrolyse ultrasonique [3,4].

Le mémoire est organisé comme suit ; Le cadre théorique est rassemblé dans la première partie qui est composée de trois chapitres.

- Le premier chapitre présente une idée générale sur le dioxyde d'étain.
- Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces du SnO_2 .
- Le troisième chapitre présente différentes techniques de caractérisation.

Dans la deuxième partie citée 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.

Référence :

- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [2] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [3] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy, Mater. Lett., 57, 1604 (2003).
- [4] D. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 22, 684 (2011).

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

*« Les aspirations spirituelles antécédentes ne percent
pas les murailles du destin »*

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

I-1. Introduction :

Il existe deux types d'oxyde d'étains :

Monoxyde d'étain (II) ou oxyde stanneux (SnO) instable dans l'air, de couleur marron-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et bases forts. Le SnO se décompose sous l'effet d'un chauffage. Il est utilisé comme réducteur et comme intermédiaire chimique.

Dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO_2) est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite qui a seulement une phase stable, nommée cassitérite (forme minérale), ou rutil (structure cristallographique)[1]. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, étain) lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ $1600\text{ }^\circ\text{C}$) [2]. Il est résistant aux attaques des acides minéraux sauf l'acide sulfurique concentré. L'oxyde d'étain a été le premier TCO à être commercialisé [3]. SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [4].

I-2. L'étain :

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de masses 120, 118 et 116.

C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante.

Le nom d'origine latine « stannum » ou « stagnum » fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb [5].

Cet élément est peu toxique. Rare à l'état natif, l'étain est essentiellement extrait d'un minéral appelé cassitérite où il se trouve sous forme d'oxyde SnO_2 .



Figure I.1 : Etain pur.

Quelques caractéristiques physiques de l'étain :

Masse volumique	7.310 Kg/m ³ [6]
Masse atomique	118.710 u [6]
Conductivité électrique	9.17106 S/m
Conductivité thermique	66.6 W/(m/K)
Température de fusion	231.9 °C
Isotopes	112 à 124
Structure cristalline	Tétraogonale

Tableau I.1 : Caractéristiques de l'étain.

I-3. Propriétés du SnO₂ :

Le **tableau I.2** résume quelques propriétés physiques de ce matériau :

Propriété	Valeur
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	150.70
Densité spécifique (g.cm ⁻¹)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté (MOHS ² Scale)	7.8

Tableau I.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du SnO₂ [2].

I-3.1. Structure cristallographique :

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (**figure I.2**). Il présente une seule phase stable à pression ambiante [7]. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque sommet d'un atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés au triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/mnm$) donnée par

$(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ avec $u = 0,31$. L'étain occupe la position 2a, $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$.

Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'orientation préférentielle est souvent (101) ou (110) qui dépend de la température d'élaboration [8].

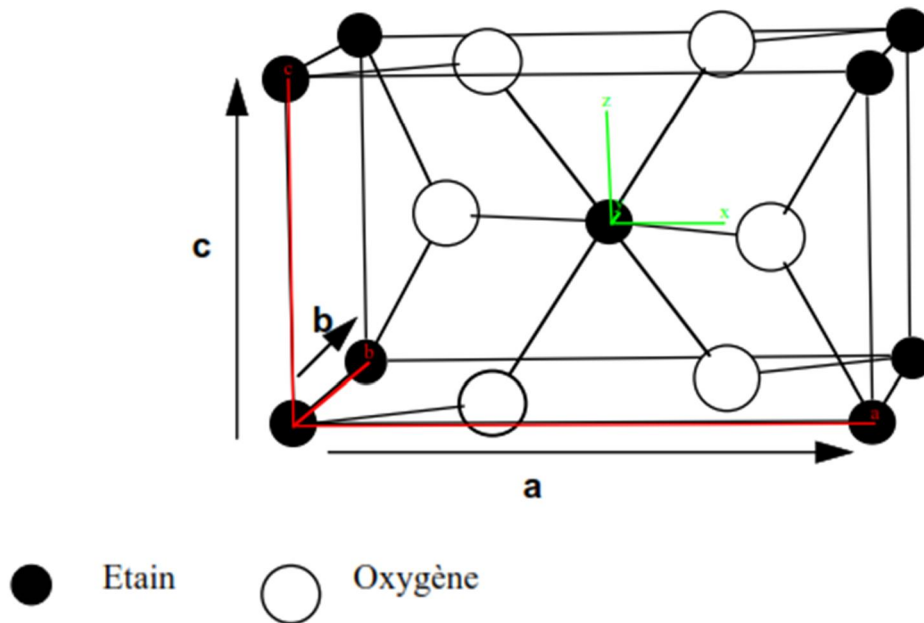


Figure I.2 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

I-3.2. Le gap du SnO₂ :

L'oxyde d'étain stœchiométriquement possède un gap théorique de 3.8 eV. Loin de sa stœchiométrie le SnO₂ a une gamme allant de 3.6 à 4.15 eV [9]. Ceci est dû aux différentes méthodes d'élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrêmes de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.3) (\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 [10]. L'indice de réfraction n est compris entre 1.8 à 2.2 [11].

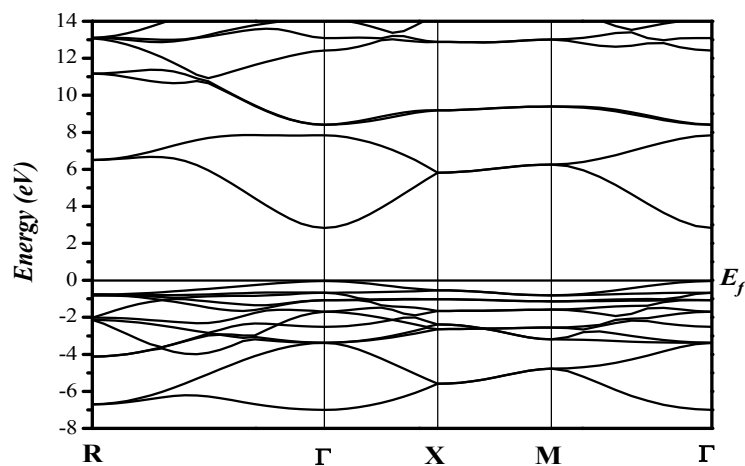


Figure I.3 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [12, 10].

I-3.3. Structure électronique (Structure électronique de bande) :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :

O: $1s^2 2s^2 2p^4$;

Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [13,14]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [15]. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I.4).

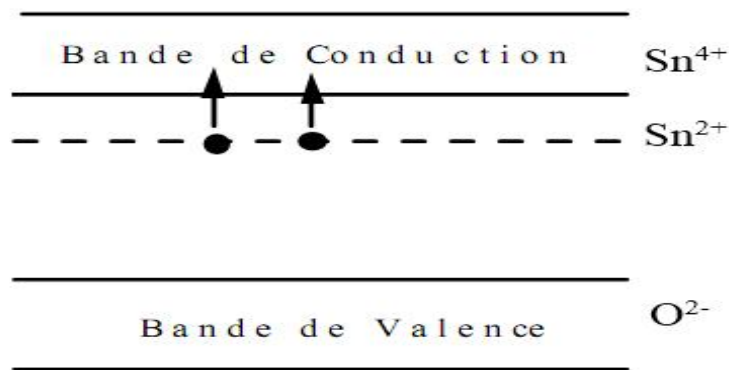


Figure I.4 : Diagramme énergétique de SnO₂. D'après [15].

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) [16].

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

L'étude de la courbe de transmission, dans le domaine de l'UV-Visible, d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants : l'indice de réfraction du film, l'épaisseur et l'énergie de gap.

L'énergie de gap peut être déduite en traçant par exemple $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (**Figure I.5**) et sa valeur s'obtient au point d'intersection de la droite avec l'axe (énergie).

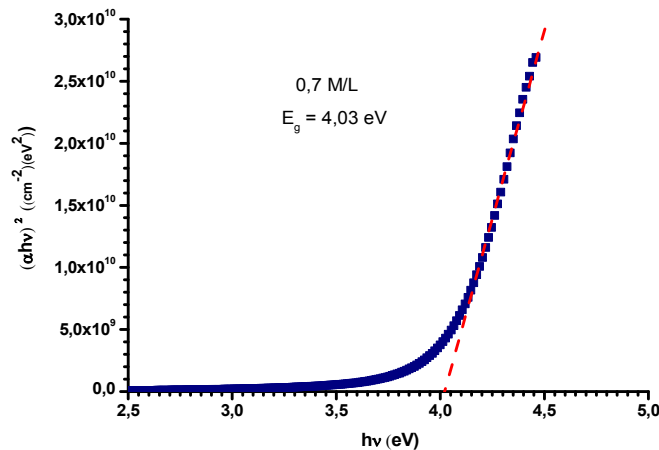


Figure I.5 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ ou l'énergie de gap des films SnO_2 obtenu par pyrolyse par spray (spray pyrolytical grown) recuit à 450°C [17].

Les épaisseurs des films peuvent être calculées en utilisant une méthode des enveloppes à partir des spectres de transmission [17, 18, 19].

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 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 [20].

I-4.1. Le dopage par voie direct :

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 (dipcoating, pyrolyse par spray...), on peut utiliser deux solutions telles que le tétrachlorure d'étain (SnCl_4) et HF ou NH_4F [21],[22],[23],[24], l'élément de dopage est introduit dans la solution avant le dopage[25].

I-4.2. Autres voies de dopage :

Dans ce cas, le dopage de la couche se fera après le dépôt de l'oxyde. Certains procédés effectuent des dépôts de monocouche de l'élément dopant en surface du 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 [26].

Une autre voie utilisée par Chaudhary [27] 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).

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

Le dioxyde d'étain est un conducteur transparent largement industrialisé, grâce à l'importance de ces propriétés physiques :

La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique et la forte réflectivité dans la région infrarouge.

Ces dernières décennies ont montré que l'oxyde d'étain est utilisé :

- Comme matériau de base dans les batteries de lithium [28].
- Comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques [29,30].
- Comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [31].

- Dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [32, 33, 34]. Il sert également comme composé de base pour les pigments (exemple : $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ jaune, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ bleu-gris, $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ rose) [34].

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 [35].

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 [36, 37].

Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, étain et magnésium : $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [38] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [39]. Dans ce dernier cas, **la figure I.6** nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

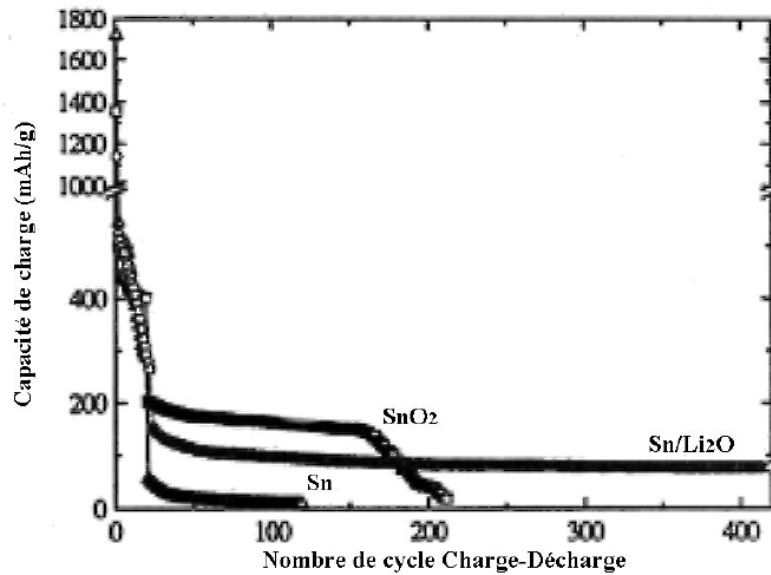


Figure I.6 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO₂, Sn ou SnO₂ [39].

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 par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce processus se fait en trois étapes [40]. Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O⁻espèce la plus stable à haute température par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

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

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation. La figure I.7 présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé

au laboratoire [41]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.

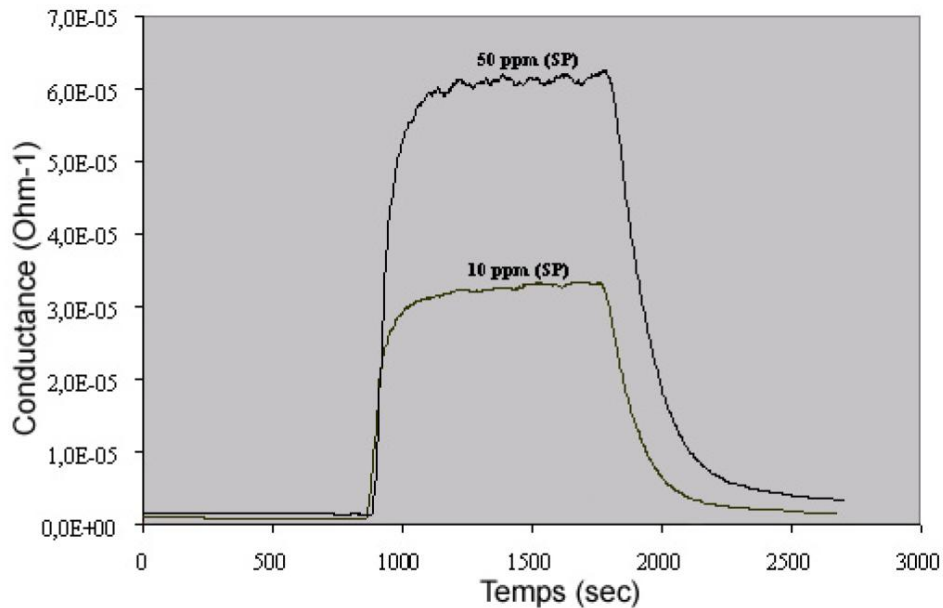


Figure I.7 : Réponse à l'éthanol d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain à 450°C.

De plus, les capteurs chimiques possèdent des sensibilités différentes [40] suivant le gaz détecté. Ainsi, comme on peut le voir sur **la figure I.8**, les capteurs développés au laboratoire montrent une meilleure sensibilité à l'éthanol qu'au monoxyde de carbone, propane ou encore au sarin. La sensibilité des capteurs vis à vis de différents gaz peut être modifiée par l'utilisation de dopants (généralement des terres rares [42] ou des métaux [43]) afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules ou bien jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation.

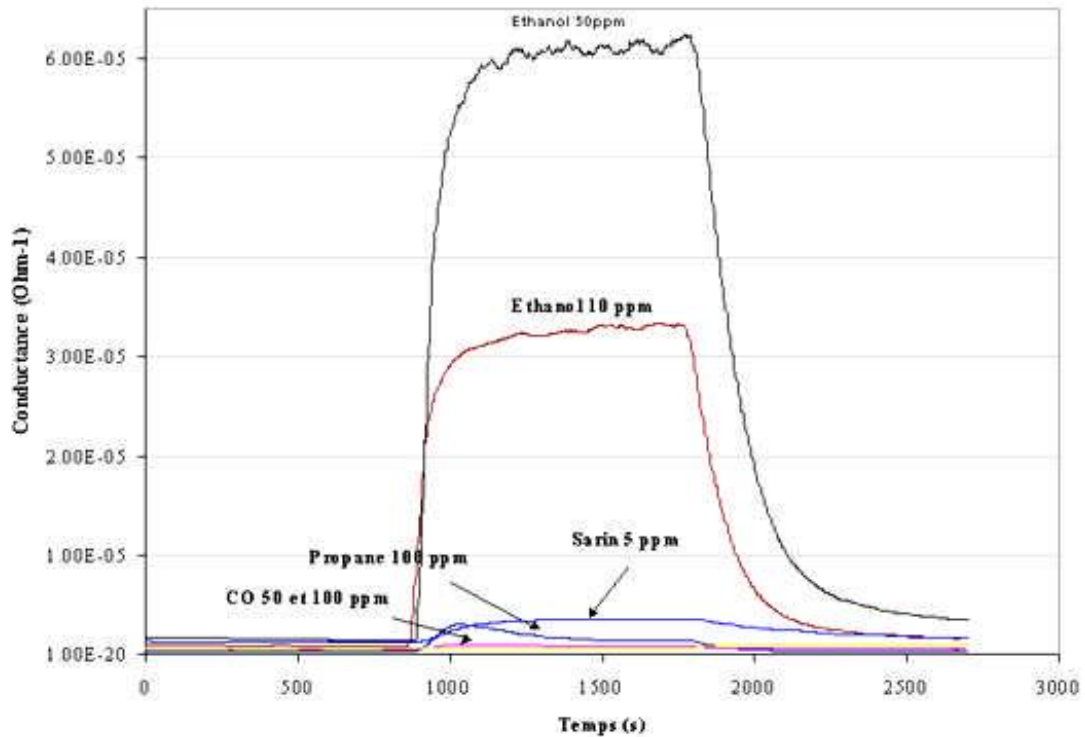


Figure I.8 : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz [40].

I-5.4. Les applications photovoltaïques :

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO [44].

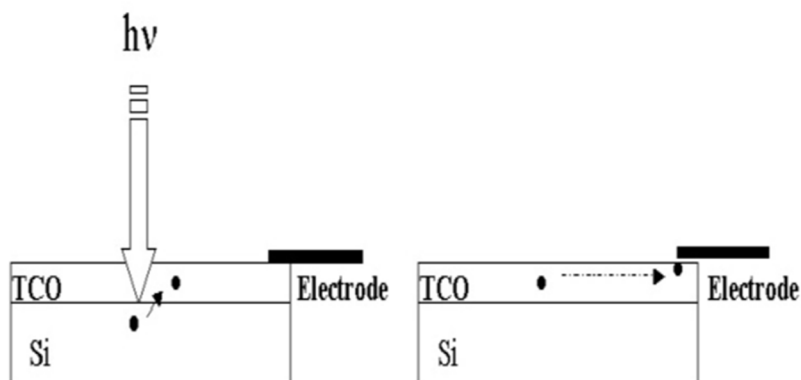


Figure I.9 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

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

- **Couche conductrice** : forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO₂ dopé fluor ou antimoine.
- **Couche barrière de protection chimique** : En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.

I.6. Références

- [1] VASILIEV R. B., RUMYANTSEVA M. N., PODGUZOVA S. E. et al. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. *Materials Science and Engineering B*, 1999, vol. 57, p. 241-246.
- [2] W. Hamd, *Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂*, Thèse Doctorat, université de Limoges, (2009).
- [3] B. Thangarajou, *Thin solid films*; 402, 71-78(2002).
- [4] E. Elongovan et al/ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; 5, 45-54(2003)
- [5] N. Mouas Toma, *SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RX DE NOUVEAUX COMPOSÉS À BASE D'ÉTAIN (II) ET DE BENZIDINE*, mémoire de magister en chimie, université Mentouri-Constantine (2008).
- [6] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [7] Y. Kim, T. Hsu, A reflection electron microscope (REM) study of α -Al₂O₃ (001) surfaces, *surf. Sci.* 258(1991)131.
- [8] Mounir Gaidi, « Films minces de SnO₂ dopés au Platine ou au Palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », 1999.
- [9] A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure and C.H. Bhosale, *Physica B* 404 (2009) 1874–1877.
- [10] Elangovan, M. P. Singha, M. S. Dharmaprasanth, K. Ramamurthi, some physical properties of Spray deposited SnO₂ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*(2004), p.197-203.
- [11] Atay F., Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E. et Kose S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 2192-2197 (2010).
- [12] Brouri, *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [13] O.G. Fonstad et R.H. Rediker, *J. Appl. Phys*, 42 (1971), 2911.
- [14] W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois, *Adv. Solid State Phys*, 23 (1984),259.
- [15] C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [16] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs(TCO)*, mémoire de magistère, université de Constantine, (2010).
- [17] C.H. Peng et S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc*, 77, pp. 929, 1994.

- [18] A. Hartridge, M. G. Krishna, et A. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(6/7), pp.859, 1998.
- [19] R. Swanepoel, *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 16, pp. 1214, 1983.
- [20] 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
- [21] M. Fantini, I. Torriani "The compositional and structural properties of sprayed SnO₂: F thin films" *Thin solid films*, 138(2), p.255, 1986
- [22] 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.
- [23] K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nisho, M. Murozono
«Pyrosol technique to deposit highly transparent, low-resistance SnO₂: F thin films from dimethyltin dichloride " *Journal of the electrochemical society*, 146(6), p.2113, 1999
- [24] J. Dutta, P. Roubeau, T. Emeraud, JM. Laurent, A. Smith, F. Leblanc, J. Perrin
"Application of pyrosol deposition process for large-area deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films" *Thin solid Films*, 239, p. 150, 1994
- [25] K. Guelilia, Contribution à l'étude de l'effet du taux de dopage du nickel sur les propriétés physiques du SnO₂ déposés en couches minces par spray pyrolyse ultrasonique, mémoire de master, université de Tiaret, (2016)
- [26] T. Fryberger, S. Semancik " Conductance response of Pd:SnO₂ (110) model gas sensors to H₂ " *Sensors and Actuators, B*, 2, P 305, 1990
- [27] V. Chaudhary, I. Mulla, K. Vijayamohanam " Selective hydrogen sensing properties of surface functionalized tin oxide " *Sensors and Actuators, B* 55, p. 154, 1999
- [28] Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong, Sun-Tao Wu, and Shi-Gang Sun, *materials letters* (2007).
- [29] P.M. Gorley, V.V. Khomyak, S.V. Bilichuk, I.G. Orletsky, P.P. Horley, V.O. Grechko, *Materials Science and Engineering B* 118 (2005) 160–163
- [30] H.H. Afify, R. S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2 (1991) 40-45JO
- [31] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 1, (2003), 45 - 54
- [32] Seung-Yup Lee and Byung-OK Park, *thin Solid Films*, vol 510, issue 1-2, (2006), 154-158.
- [33] Bong Ki Min and Soon Don Choi, *Sensors and actuators B* 108, (2005) pp 125- 129.

- [34] Nicolat Sergent, These de Doctorat, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint-Etienne, (2003)
- [35] www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/
- [36] 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.
- [37] Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, (1998), p.1.
- [38] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan, Li SnO₂ anodes for Lithium rechargeable batteries , *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society*, Toronto, (2000).
- [39] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun, Charge/discharge performances of Sn/LiO₂ layered structured tin oxides thin film for negative electrode , *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society*, Toronto, (2000).
- [40] F.Hellegouarc'h, Procédé plasma CVD de dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques, Thèse Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, (1998).
- [41] F.Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux, PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors, *Sensors and Actuators*, B 3574, (2000), p.1.
- [42] P.Wei, G. Li, S. Zhao, L. Chen, Gas-sensing properties of Th/SnO₂ thin film gas sensor to tetramethylamine , *Journal of the Electrochemical Society*, 146(1999), p.3536.
- [43] G. Williams, G. Coles, The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique , *Materials Research Society Bulletin*, (1999), p.25.
- [44] www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique.

CHAPITRE II

Elaboration des couches minces de l'oxyde d'étain

« L'effort que tu déploies pour obtenir ce qui t'es garanti, et ta négligence à t'acquitter de ce qui t'est demandé montrent l'obscurcissement de ta clairvoyance »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

II-1. Introduction :

Dans ce chapitre, premièrement nous donne une définition et le mécanisme de formation de la couche mince de SnO₂ par des techniques de dépôt comme l'ablation laser, sputtering, sol-gel, etc... ; 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 :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom Å et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera important.

Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [2].

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

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide...).
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- ✓ Le substrat (nature, température).
- ✓ Recuits éventuels des couches.

II-3. Formation et croissance d'une couche mince :

Généralement, il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- Création de l'espace à déposer, il y a trois façons de mettre un matériau en phase vapeur : l'évaporation, la pulvérisation et les gaz de vapeurs chimiques.
- Transfert de l'espace à déposer, le transport de l'espèce en phase vapeur de la source vers le substrat peut se dérouler sous collisions entre atomes et molécules.

- Croissance de la couche sur le substrat, cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance.

Ces trois étapes sont résumées dans la **figure II.1**.

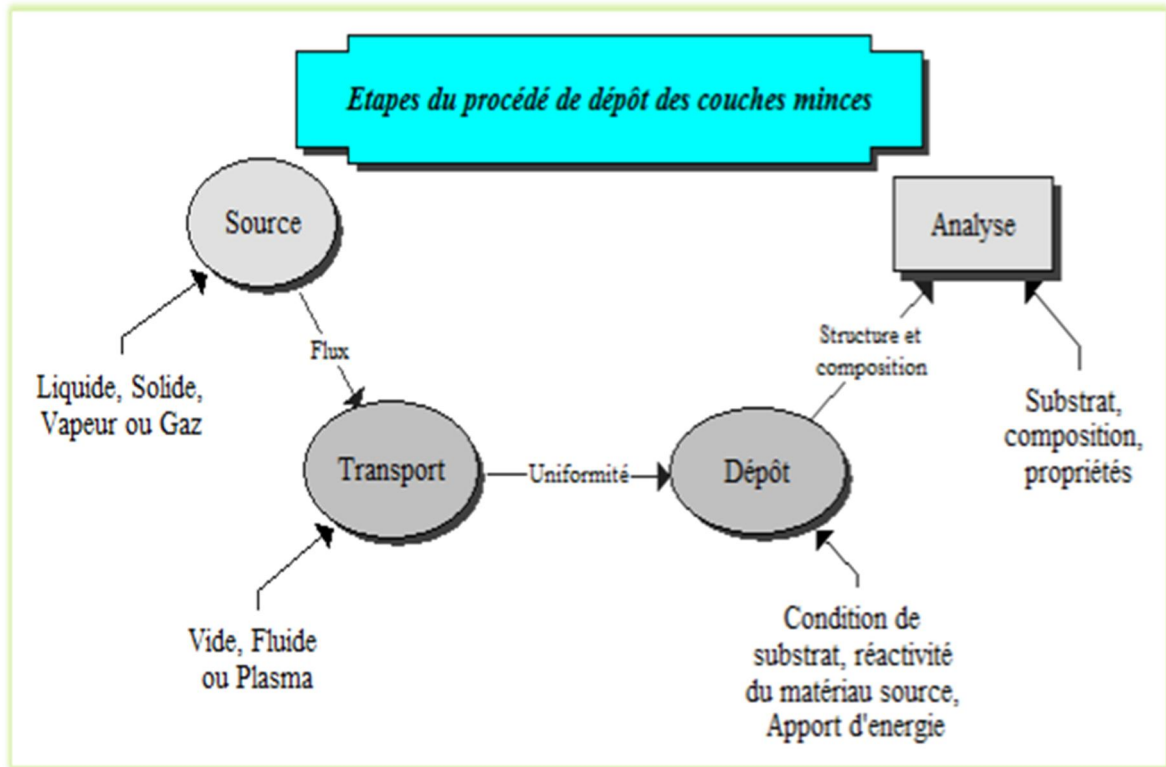


Figure II.1 : les trois étapes du processus de revêtement.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [03].

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 polycristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [04].

d) La croissance :

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnel suivant les valeurs relatifs atome-atome du film et atome du film bi-dimensionnelle ou tridimensionnel suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome du film et atome du film-atome du substrat.

II-4. Classification des modes de croissance :

La couche peut se développer en épaisseur lors de la phase de croissance qui peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle ou mixte suivant les valeurs des énergies d'interaction atome-atome du film, atome-atome du substrat.

Deux de ces modes donnent lieu à la formation d'îlots : le mode Volmer-Weber et le mode Stranski Krastanov et le troisième mode: Frank-vander Merwe[05].

II-4.1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Ou croissance tridimensionnelle (3D) (**figure II.2.1**), ce mode de croissance est obtenu lorsque les atomes qui forment la couche sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. La croissance de petits germes à la surface du substrat, forme des îlots qui coalescent pour donner une couche mince continue. Exemple la croissance des films métalliques sur des substrats isolants.

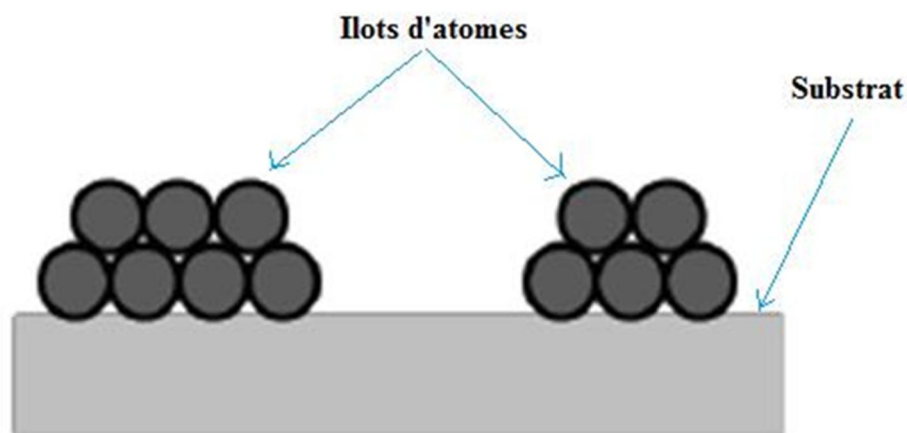


Figure II.2.1 : Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber.

II-4.2. La croissance en couches (mode Franck Van der Merwe) :

Ou croissance bidimensionnelle (couche par couche) (**figure II.2.2**), ce mode de croissance aura lieu, lorsque l'interaction adatome (atome de surface) substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface.

On a alors une croissance de grains formant une couche, puis une croissance couche par couche. On trouve ce type de croissance dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi- conducteur.

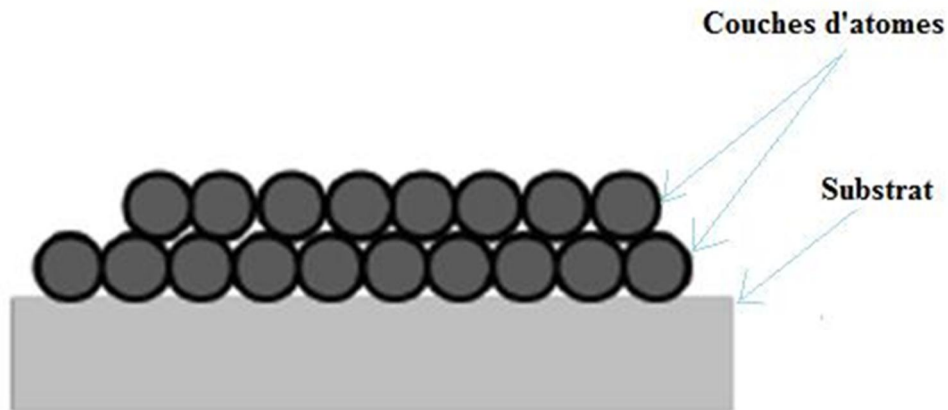


Figure II.2.2 : Couche obtenue par une croissance de type Franck-Vander Merwe.

II-4.3. La croissance mixte (mode stranski-Krastanov) :

est une combinaison des deux modes précédents (**figure II.2.3**) ; au début la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former les premières couches cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots. Ce mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

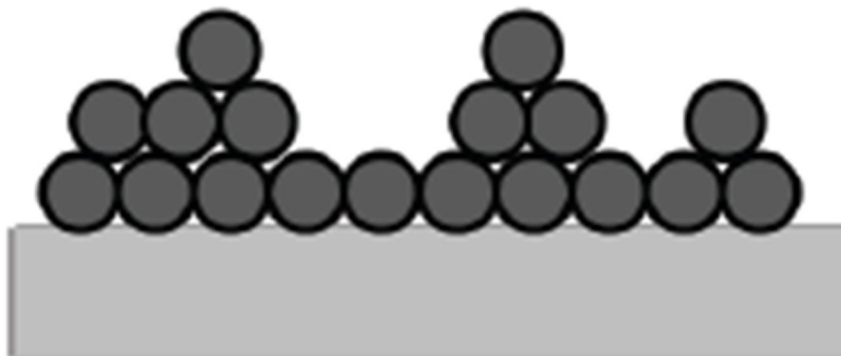


Figure II.2.3 : Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov.

II-5. Techniques de dépôt des couches minces :

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles : les méthodes chimiques et physiques

(Figure II.3). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [6].

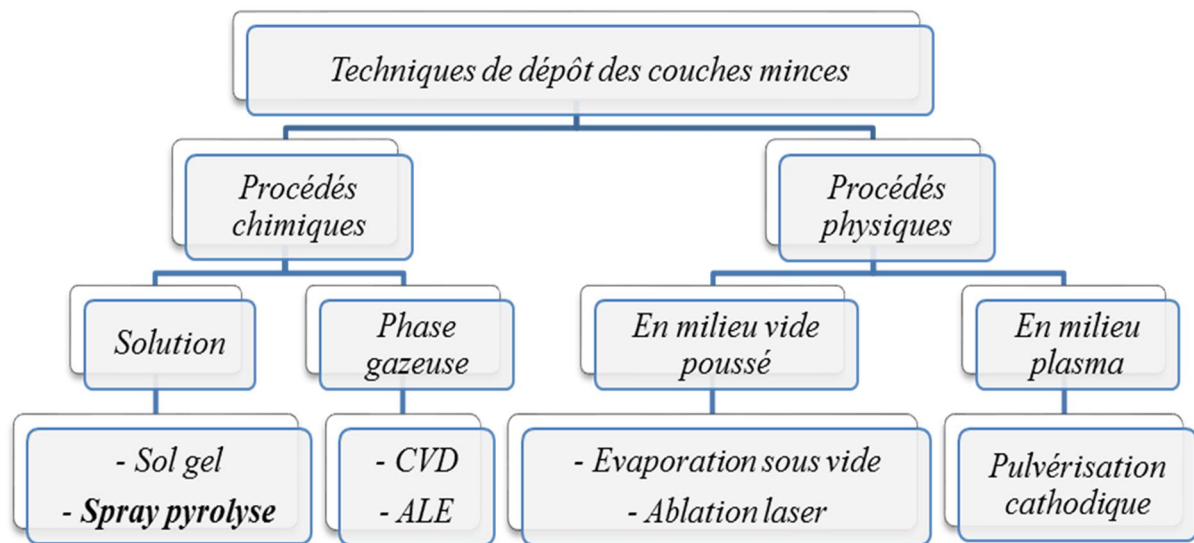


Figure II.3 : Techniques de dépôt des matériaux en couches minces.

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.

Les méthodes physiques incluent le dépôt par l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [7].

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 [8].

II-5.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering) :

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma lumineux permettant de déposer tout type de matériau : simple ou composé, réfractaire ou non, conducteurs ou diélectriques.

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'une cible solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon.

En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du matériau bombardé.

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

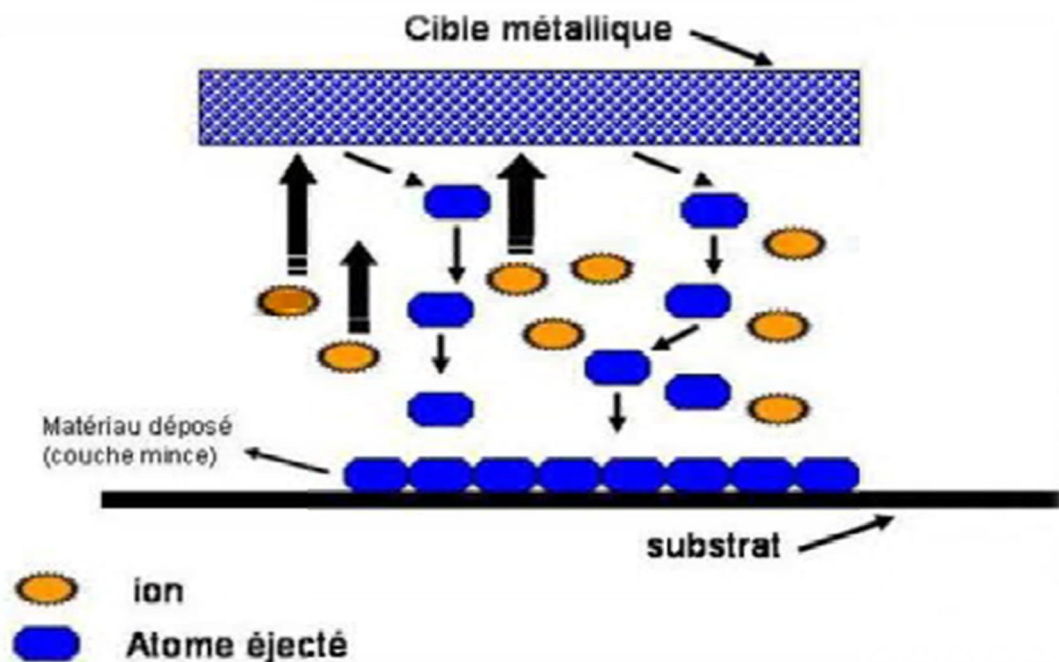


Figure II.4 : Schéma du processus de pulvérisation.

L'énergie des atomes éjectés par pulvérisation est considérablement élevée. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat. Les ions utilisés pour l'arrachage des atomes de la cible du matériau à déposer peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions [9].

II-5.1.3. Ablation laser (PLS : Pulse Laser Deposition) :

Le principe de l'ablation laser (PLD ou Pulsed Laser Deposition), consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive, dans une enceinte à vide ou le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse dont la forme d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible ou les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à la surface.

La figure II.5, propose le schéma d'un dispositif de dépôt. La croissance des films est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance un gaz réactif ou neutre peut être introduit. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour une meilleure cristallisation du film. L'évaporation par faisceau laser nécessite de mettre la source du laser à l'extérieur de la chambre à vide et de transmettre le faisceau laser à travers une fenêtre (hublot) transparente, la longueur d'onde du laser utilisé doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer.

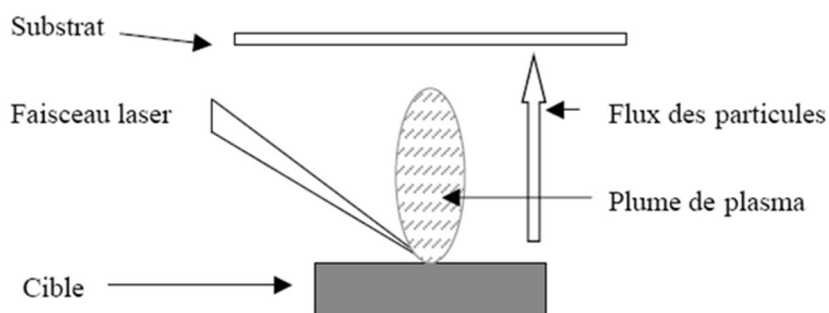


Figure II.5 : Schéma de principe de l'ablation laser [10].

II-5.1.4. L'évaporation :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.6). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [11]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve:

le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu 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. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

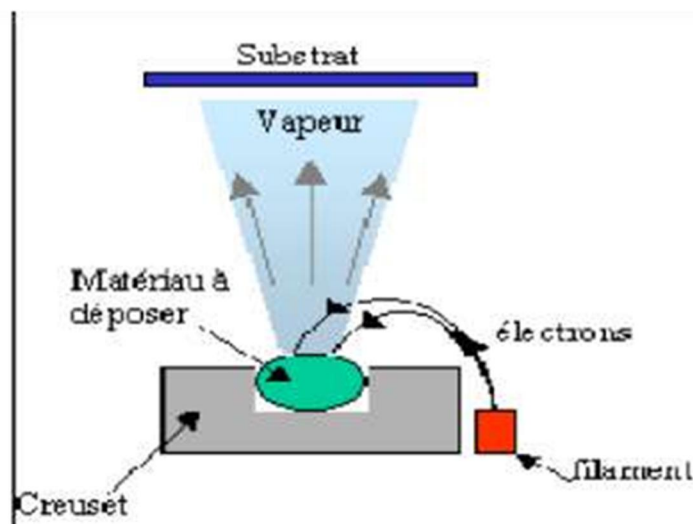


Figure II.6 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [12].

II-5.2. Méthodes chimique :

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 [13].

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

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

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (**figure II.7**). Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [14,15].
- le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD) [16,17].
- le CVD à basse pression (LP-CVD) [18].

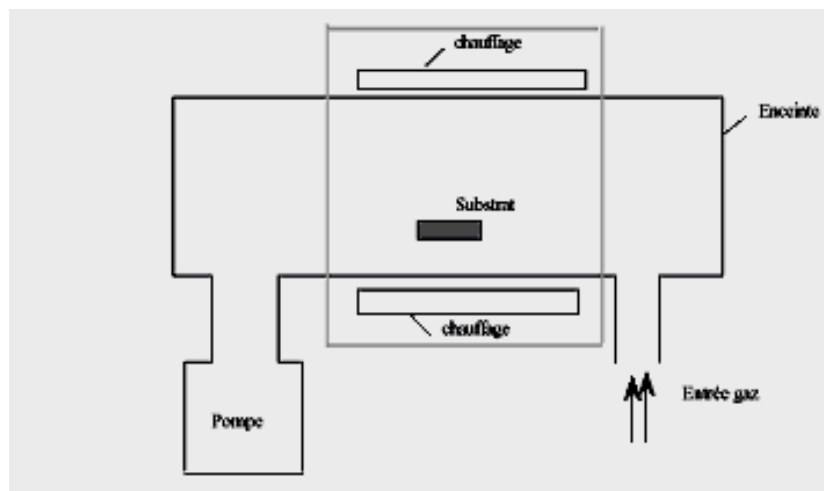


Figure II.7 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

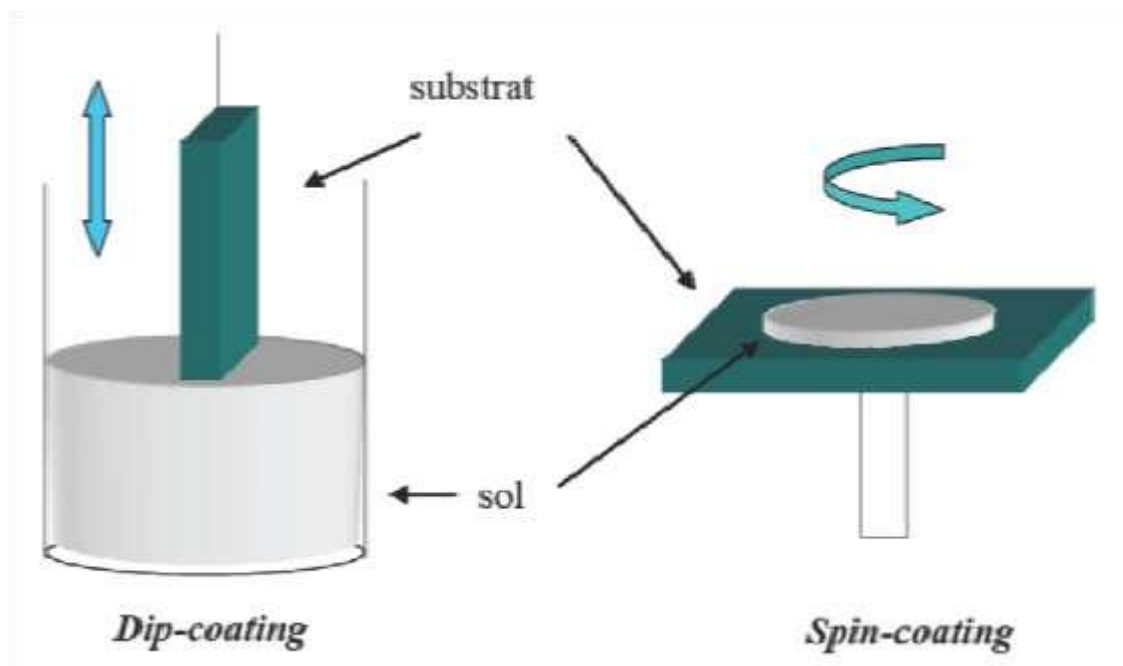
Réacteur à parois chaudes.

II-5.2.2. Sol-gel :

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il 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 :

a. Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



FigureII.8 : Schéma conventionnel de dip et spin-coating [19].

II-5.2.3. Dépôt par spray pyrolyse ultrasonique :

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudre. Le spray pyrolyse représente une méthode très

simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [20], et dans la production des piles solaires [21]. La **figure II.9**, présente le schéma de principe de cette technique.

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

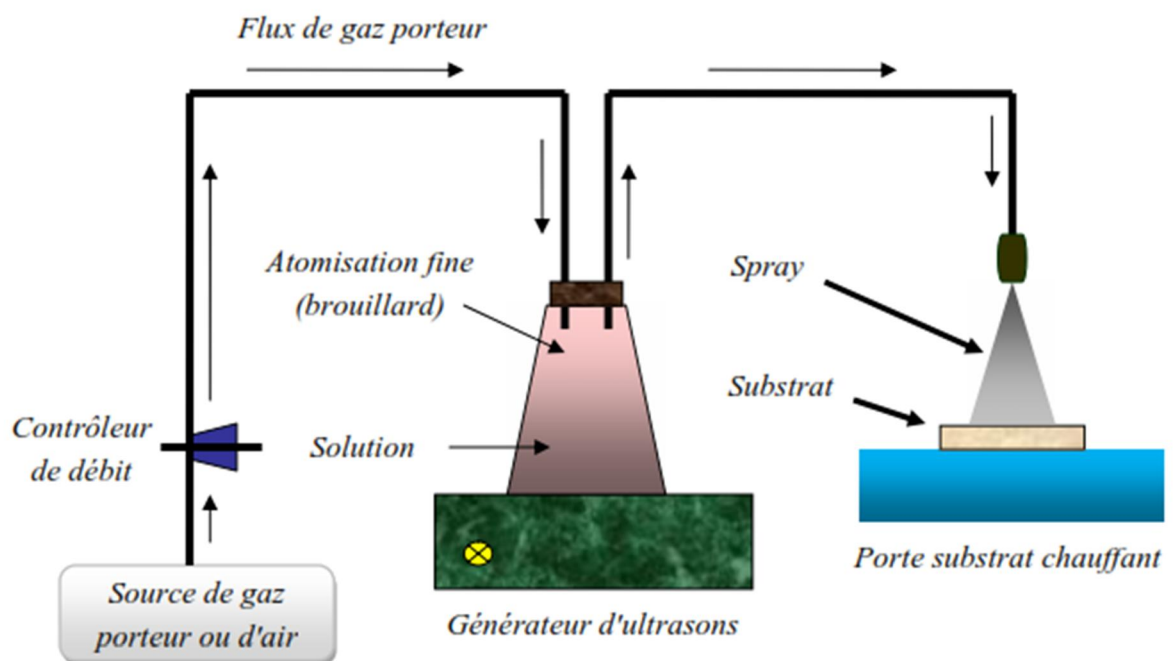


Figure II.9 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.

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

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [22] ;
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [23] ;
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [24].

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

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

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

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 important de ces derniers sont :

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

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

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

II-5.2.3.1.b. Influences de la solution du précurseur :

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la

solution du précurseur. Chen et al [25], 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 :

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

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

1-atomisation de la solution du précurseur :

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

- La technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [26].

- L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny. Grace et Marijnessen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [27]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes.

Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre (**voir la figure II.10.a**). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées.

L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-10.b).

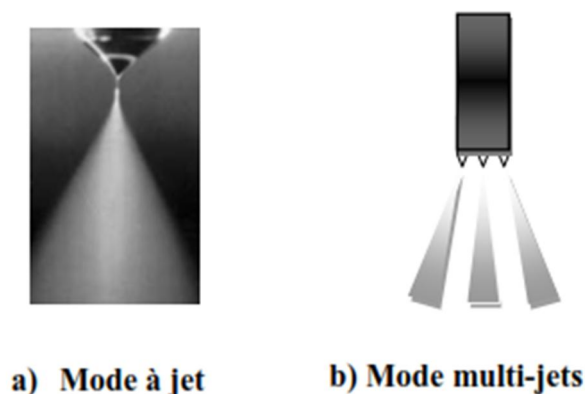


Figure II-10 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.

2-Transport d'aérosol :

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques.

En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-11, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

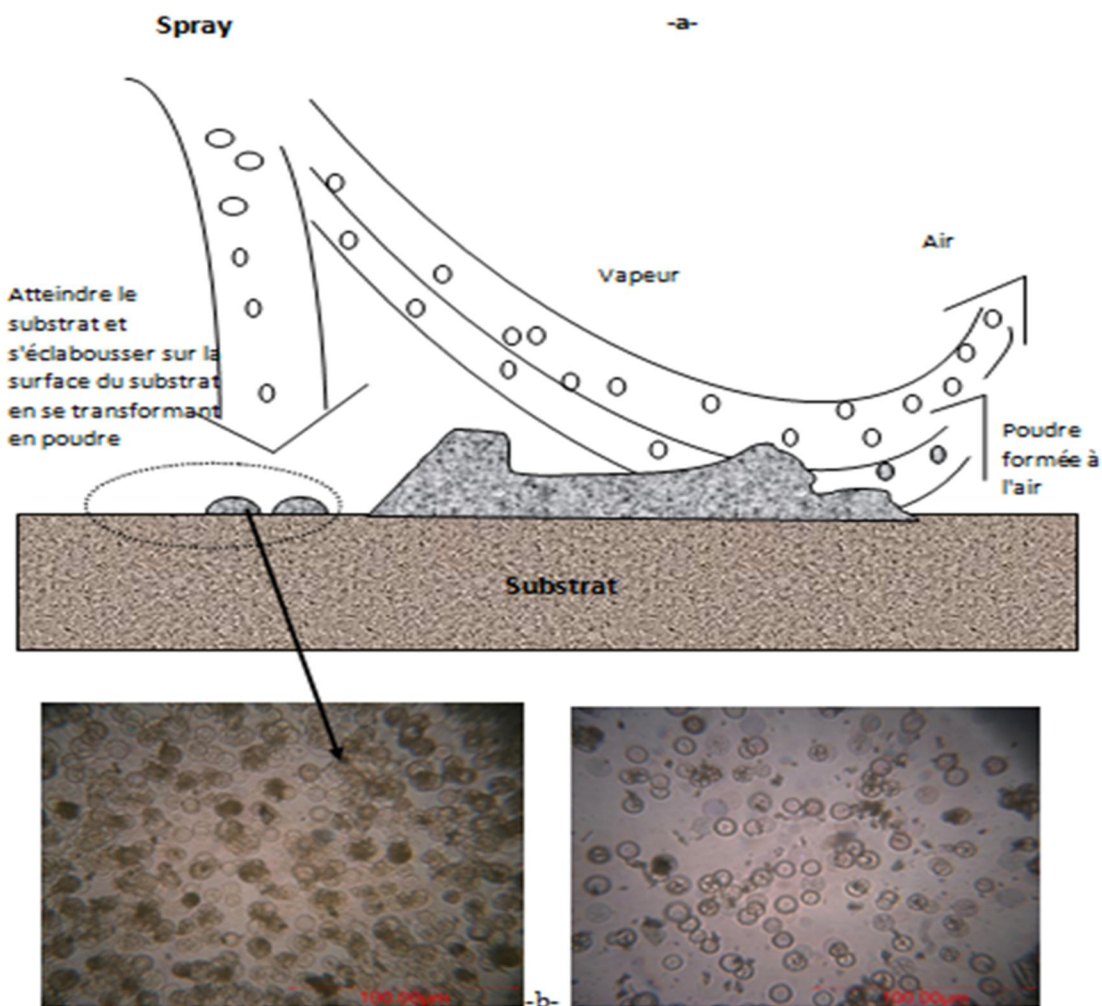


Figure II-11 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux (b).

3- Décomposition du précurseur :

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

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [28].

- Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (**figure II-12**).

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

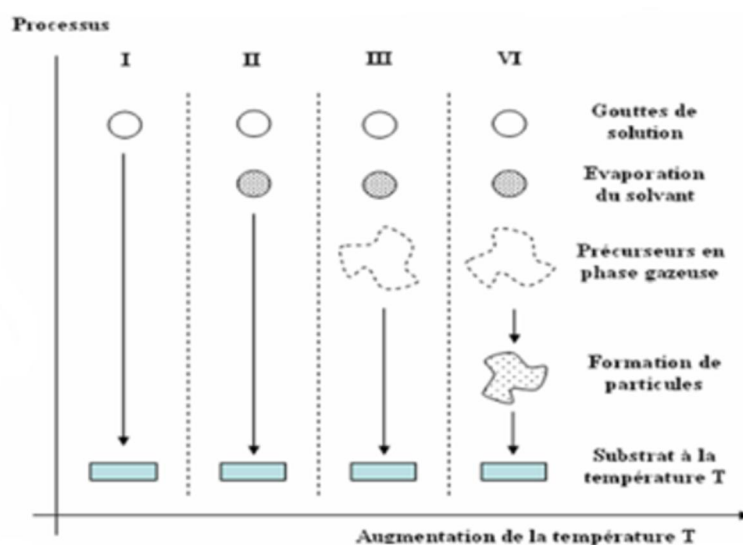


Figure II.12 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt.

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

II-6. Choix de la technique de dépôt :

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) [29].

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.13 : Dispositif de la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif se compose d'un générateur ultrason, 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 ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

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

-**Un générateur à ultrason 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 cobalt.

II-7.1. Préparation des substrats :

II-7.1.1. Choix du substrat de dépôt :

La diverse couche de SnO_2 étudiée est déposée sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés optiques et électriques, tandis que celles 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 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{SnO_2} = -45 \cdot 10^{-7} C^{-1}$) 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 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans d'éthanol de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, avec une concentration de (0,3M) et l'ajout de quelques gouttelettes de HCl pour augmenter la solubilité de la solution. En plus de la couche mince SnO_2 non dopée, nous avons préparé une série de couches dont l'une est dopée au Cobalt. 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.



$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- **Chlorure d'étain (II) hydraté :**

La masse molaire $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow M=225.63\text{g/mol}$.

- **Dopant :** nous avons utilisé le chlorure de cobalt (II) hexa hydraté.

La masse molaire $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow M= 237.93\text{g/mol}$.

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 dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [30]. 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 [31], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

❖ Les avantages de technique de Spray pyrolytique par ultrasons :

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

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.

- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

❖ **Les inconvénients de technique de Spray pyrolytique par ultrason :**

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [32]. 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 SnO₂ déposé sur de substrat en verre, par spray pyrolyse ultrasonique. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

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

- La profilométrie pour les mesures de l'épaisseur.
- La spectroscopie de diffusion Raman.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR pour l'étude des modes vibrationnelles.
- La spectrophotométrie UV-Visible-NIR pour l'étude de la transmittance.
- Les mesures électriques.

II-8. Références

- [1] C. M. Ghimbeu, Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi conducteurs pour la détection de gaz Polluants atmosphériques, Thèse doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [2] T. Dauzhenka, Couches minces d'oxyde d'étain : la localisation faible et les effets de l'interaction, Thèse doctorat. Université de Toulouse, (2011).
- [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, H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials' William Andrew publishing, (2004).
- [6] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [7] J. Aronovich, A. Ortiz, R.H. Bube et J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [8] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [9] F. Medjalidi, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), 2012.
- [10] Pierre Aubreton, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2005).
- [11] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, Applied Physics Letters, 77(4) (2000). 475-477.
- [12] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [13] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, J. H. Kim and S. Y. Lee. App. Surf. Sci., 196 (2002) 474.
- [14] R. Groenen, M. C. M. van de Sanden, J. Löffler, R. E. I. Schropp, and J. L. Linden, proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2000) 822.
- [15] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth 214-215 (2000) 77.
- [16] F. T. J. Smith, Applied Physics Letters 43/12 (1983) 1108.
- [17] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, Journal of Crystal Growth 221/1-4 (2000) 431.
- [18] K. Takahashi, A. Omura, M. Konagai, A. Yamada, Y. Shinichiro, and M. Yoshino, Konagai Makoto and Yoshida Kogyo KK (1996), Patent n° US5545443.
- [19] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993.

- [20] J.M.Mochel, US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [21] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [22] A.R. Balkenende, A. Bogaert, J.J Scholtz. R.R.M. Tijburg, and H.X. Willems. Philips Journal of Research, 50(3-4). 365 (1996).
- [23] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, Thin Solid Films. 193(1-2), 841, (1990).
- [24] H.H. Afify. S.A. Nasser. S.E. Demian, J. Mater. Sci. : Mate-rials in Electronics, 2(3), 152 (1991).
- [25] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [26] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press. (1990).
- [27] J.I. Pankove, Optical processes in semi-conductor, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [28] W.M. Sears,M.A.Gee,Thin Solid Films, 165(1),265(1988).
- [29] W.Siefert, Thin Solid Films, 120(4),267(1984).
- [30] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films 1*, 102 (1986).
- [31] 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).
- [32] 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

« Enfouis ton existence sous le sol d'une vie obscure; le germe issu d'une graine nonenfouie ne parvient pas à produire des fruits »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

III-1. Introduction :

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons se limiter seulement à décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation dans cette étude, dans la raison de clarifier la manière d'où nous aurons avoir des résultats qui seront présenter et discuter dans la partie expérimentale.

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 pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche [01].

La **figure III.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.

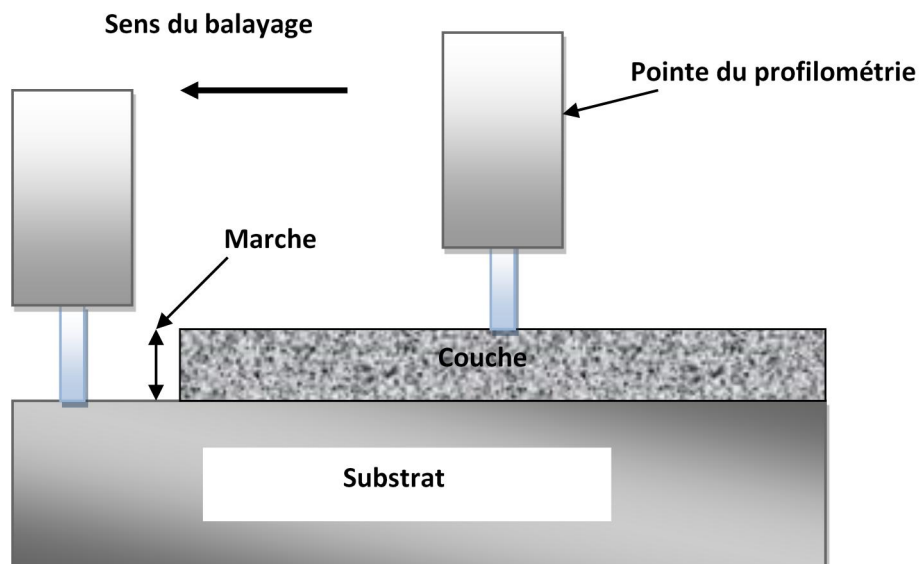


Figure III.1 : Mesure de l'épaisseur par le profilométrie.

III-3. Spectroscopie de diffusion Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

III-3.1.Effet Raman :

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est DIFFUSEE (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion ELASTIQUE ou diffusion RAYLEIGH.
- une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion INELASTIQUE ou diffusion RAMAN.

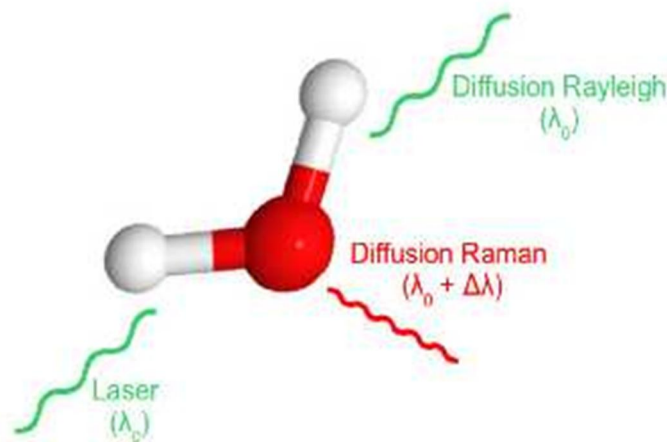


Figure III.2 : Diffusions Rayleigh et Raman de la lumière par une molécule soumise à une excitation laser.

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 .

Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

CHAPITRE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a ABSORPTION du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :

- RAYLEIGH si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.
- RAMAN STOCKES si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)
- RAMAN ANTI-STOCKES si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) l'état fondamental E_0 ($v=0$).

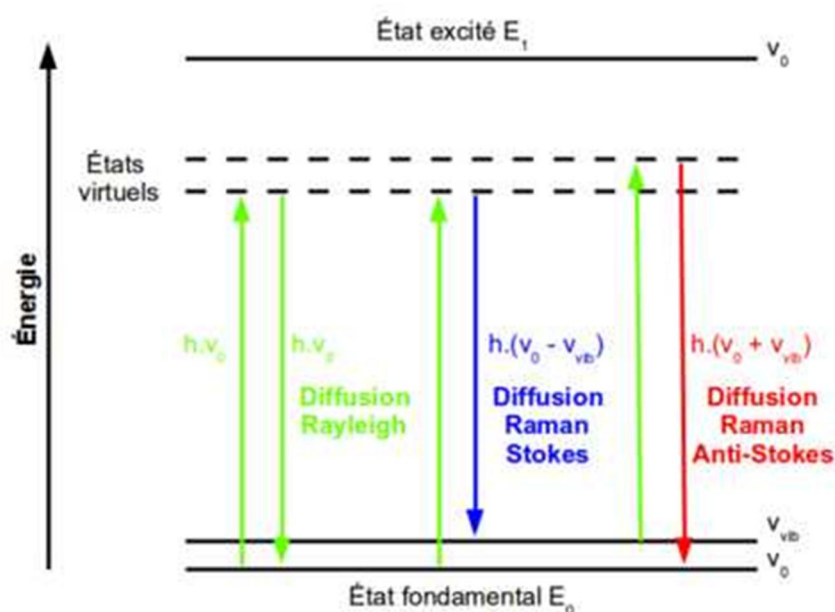


Figure III.3 : Transitions énergétiques lors des processus de diffusion Rayleigh et Raman.

Cela se traduit par des raies de diffusion :

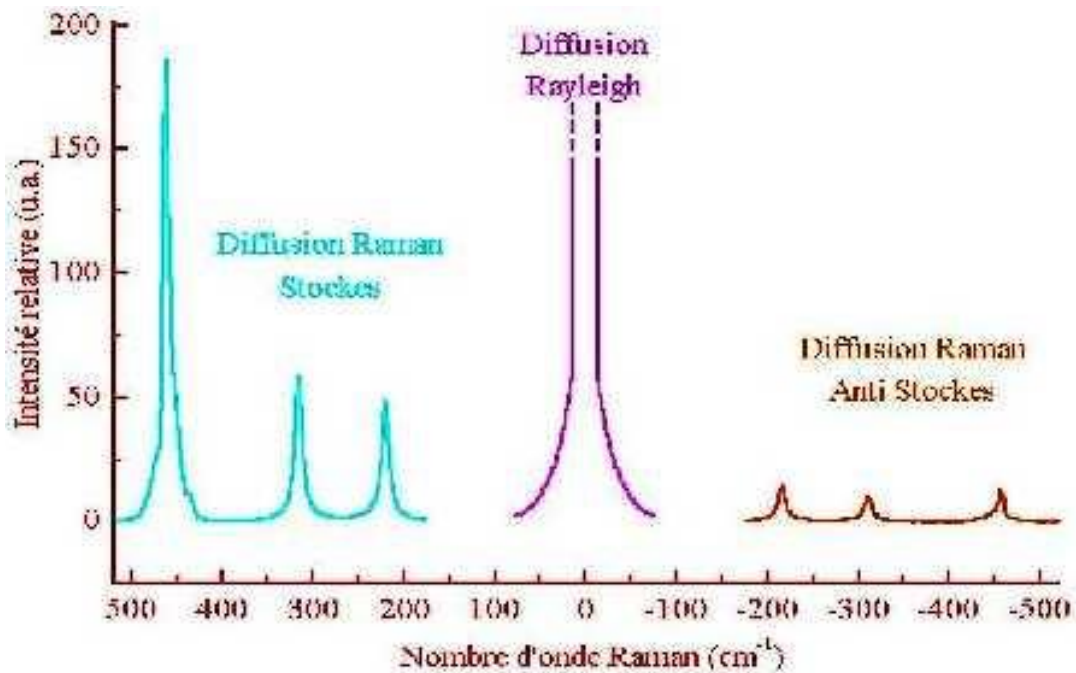


Figure III.4 : Raies Stokes et Anti-Stokes symétriques par rapport à la raie Rayleigh.

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule.

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes [2].

III-3.2. Structure d'un spectromètre Raman :

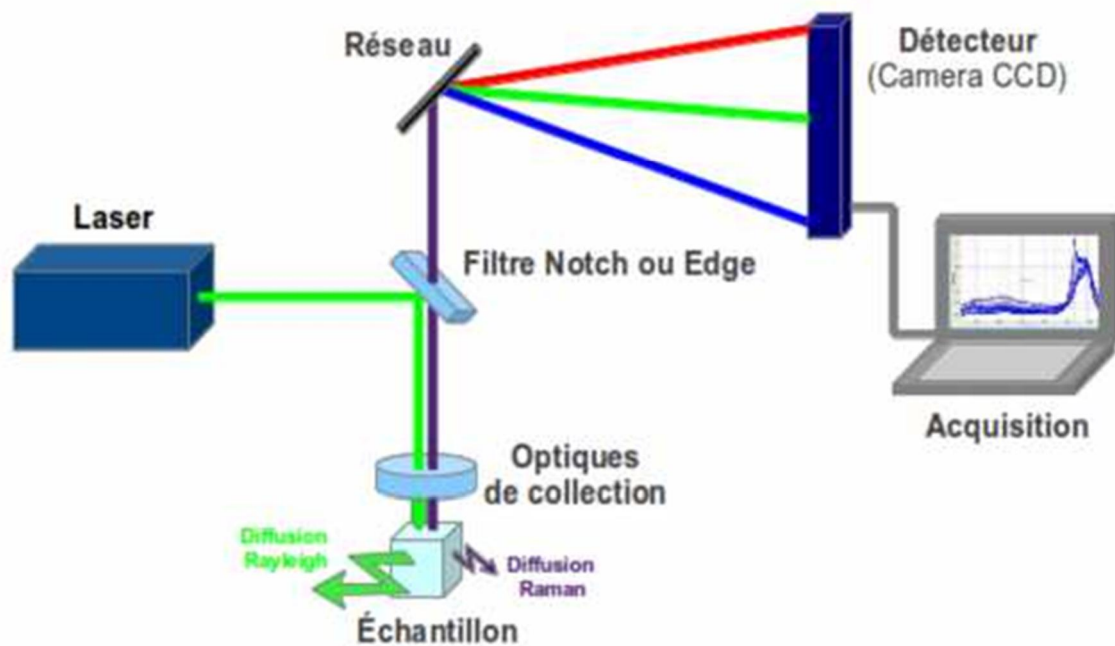


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent : les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III-4.1. Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. **La figure III.6** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [3].

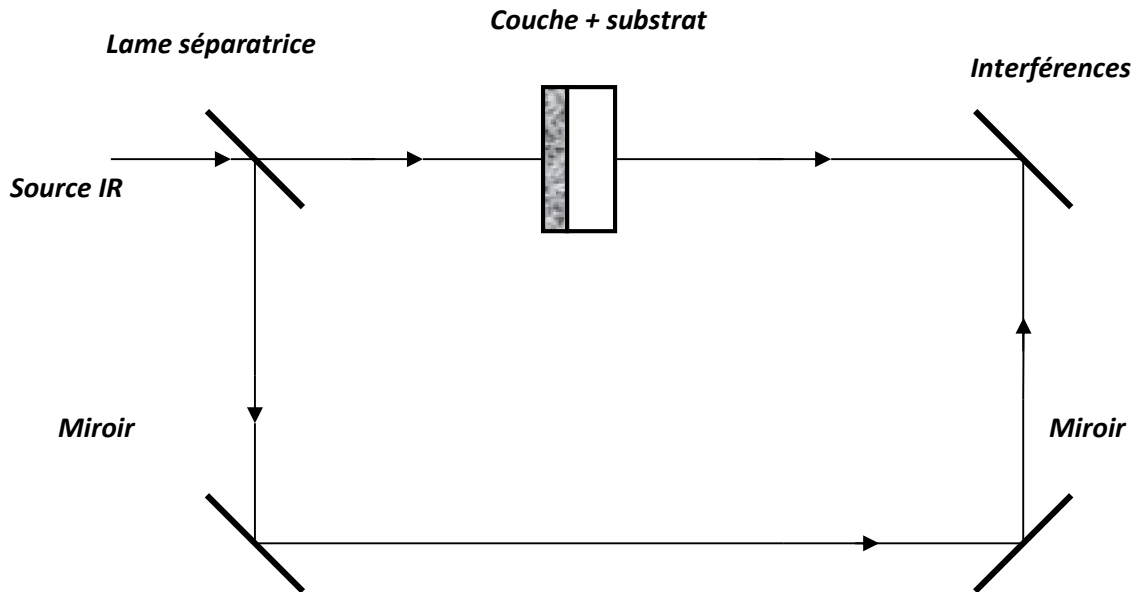


Figure III.6 : Schéma représentant le spectromètre à transformée de Fourier.

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.7 représente un de nos spectres d'une de nos films.

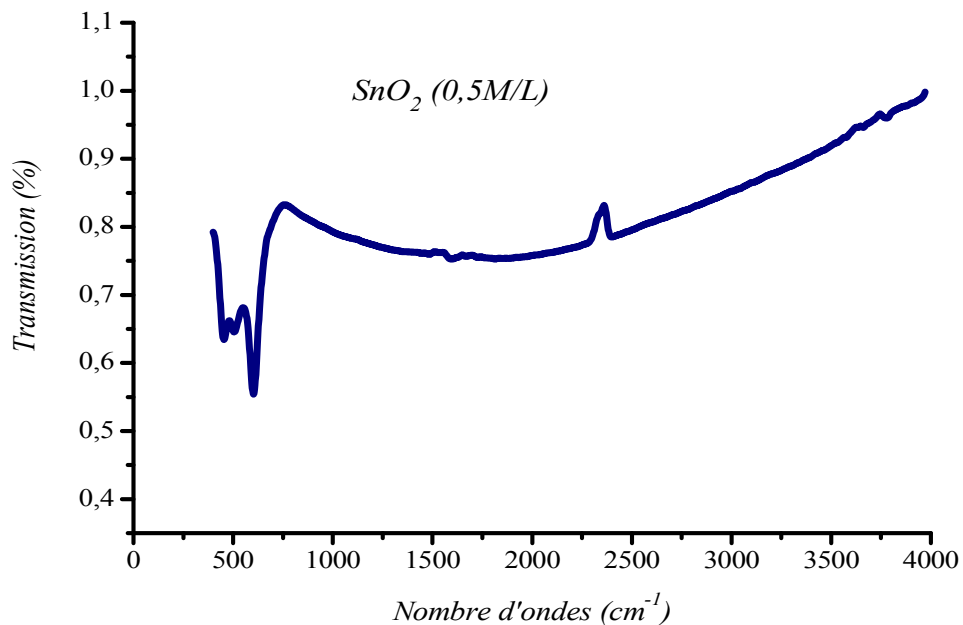


Figure III.7 : Spectre de transmission infrarouge mesuré sur un film d'oxyde d'étain SnO_2 (0,5M/L).

III-5. Mesures optiques :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, 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 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 :

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

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [04].

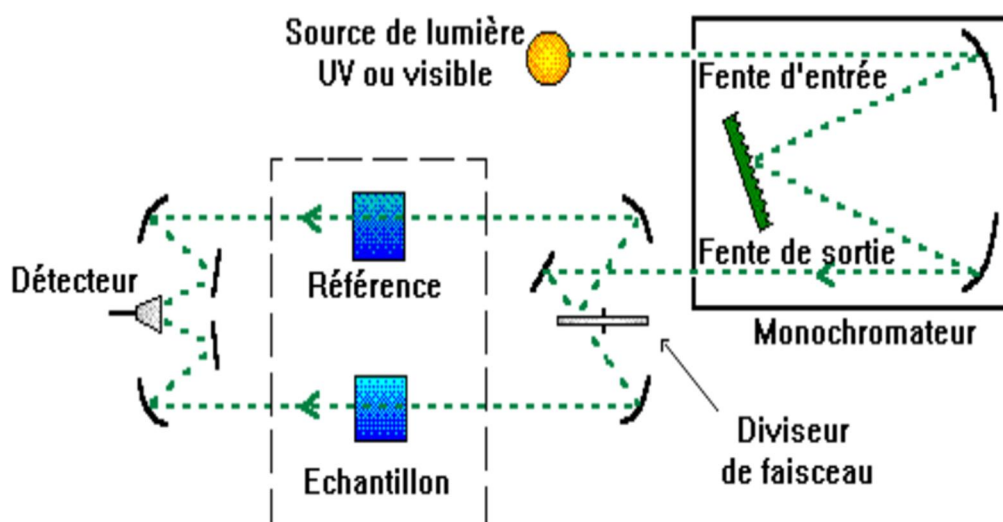


Figure III.8 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible-NIR.

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.9 représente le spectre obtenu par spectrophotomètre UV- Visible-NIR d'une couche mince de SnO₂ (0.5 M/L).

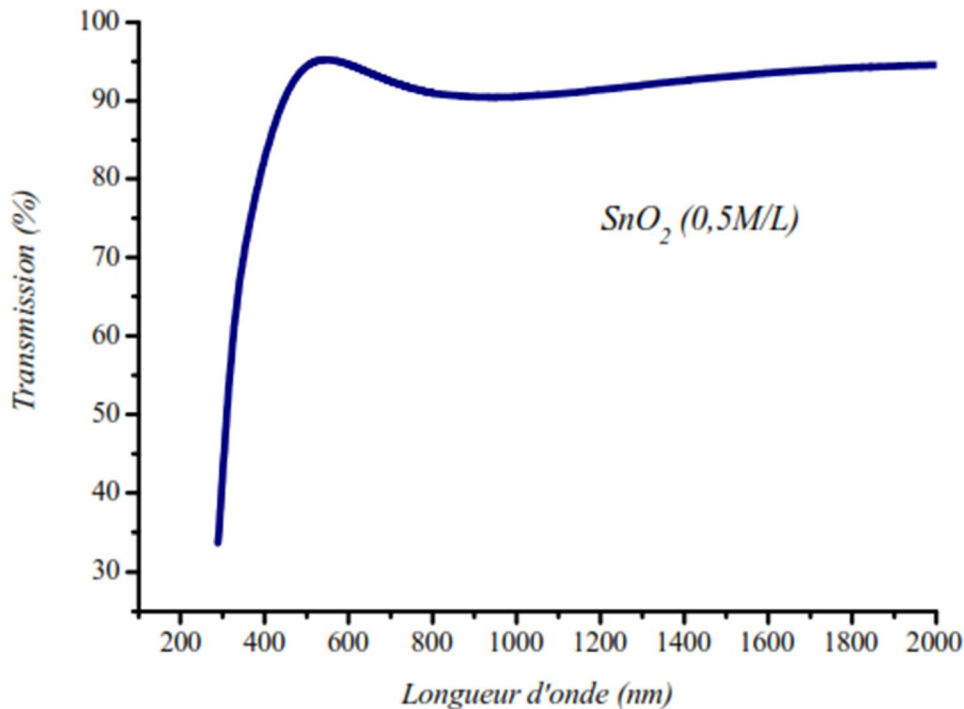


Figure III.9 : Spectre de transmission de couche mince de SnO₂ (0.5M/L).

❖ 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, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [03]:

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

Avec : α : coefficient d'absorption (cm⁻¹), d : désigne l'épaisseur de film.

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

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

❖ Détermination de la largeur de la bande interdite :

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [03-05] :

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

A : constant.

E_g : gap optique (eV).

$h\nu$: l'énergie d'un photon. (eV).

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du Photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu$ (eV) = $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g . Un exemple d'une telle extrapolation est représenté sur **la figure III.10** :

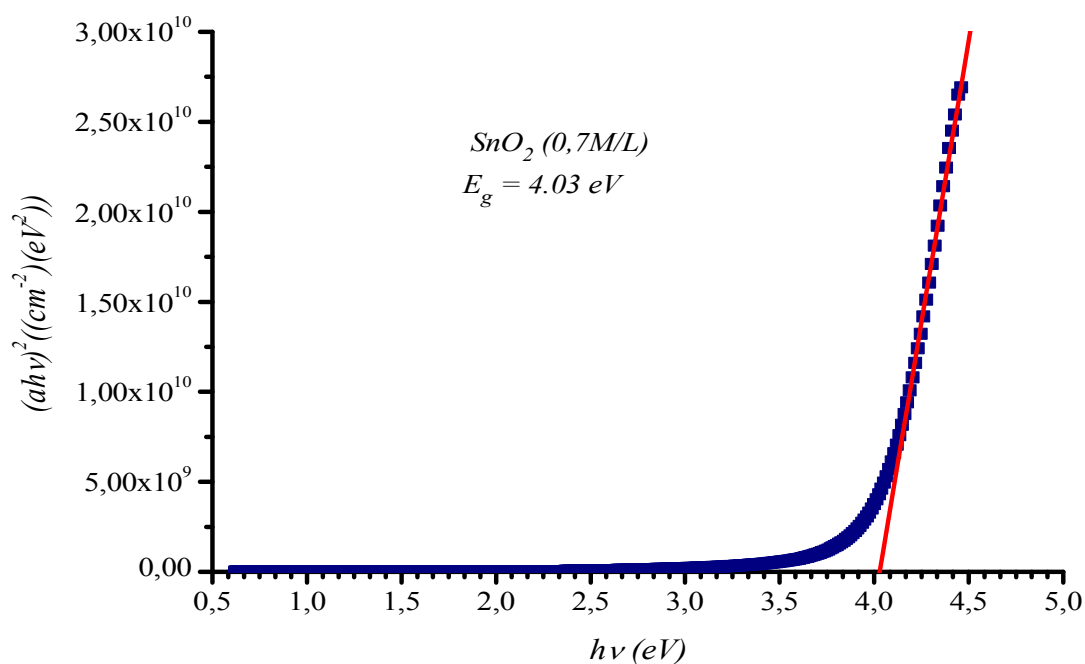


Figure III.10 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO₂ (0,7 M/L).

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 $\rho = 1/\sigma$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) 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 ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau [03].

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

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

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

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

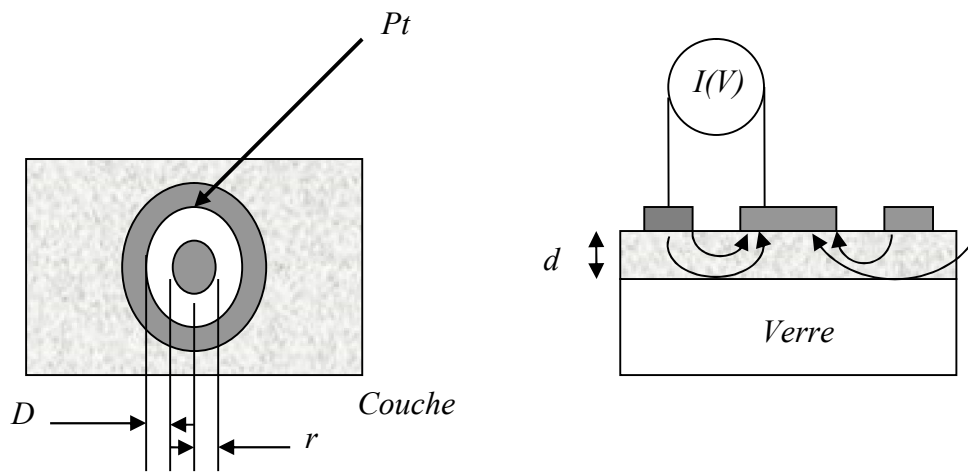


Figure III.11 : Les contacts électriques

III-7. Références

- [1] G.Landsberg Zeitschr.4.Phsik43,773.1927 :45,442,1927.
- [2] Um5a-FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie / Parcours «Sciences Analytiques,Qualité & Environnement » & Parcours « Sciences des Matériaux et des Minéraux » / Coursde Spectroscopie / S. ZAYDOUN
- [3] K.LAGHA-MENOUER,Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO PAR APCVD , thèse doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou,p 129,2011.
- [4] ArankumarLgashetty. Bultin Of material Science, 27(2004) 491-495.
- [5] F.MEDJALDI, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), p120, (2012).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

« Rien n'est plus profitable au cœur que l'isolement; par lui, il entre dans l'arène de la méditation »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandarî

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

IV-1. Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

❖ **1ère 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 (SnO₂) purs avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

❖ **2ème partie** : Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de SnO₂ et nous avons procédé au dopage par le cobalt à différents taux de dopage variant de 0 à 13 at%.

IV-2. Optimisation de la concentration de la solution de SnO₂ pur

Avant de procéder au dopage par le cobalt de nos films de SnO₂ ; nous avons préparé une série d'échantillons de SnO₂ 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 400°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
	450	60		
0.1			7042	5261
0.3			7723	5989
0.5			5919	3169
0.7			8456	7414

Tableau IV.1 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO₂ 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 SnO₂ à différentes molarités.

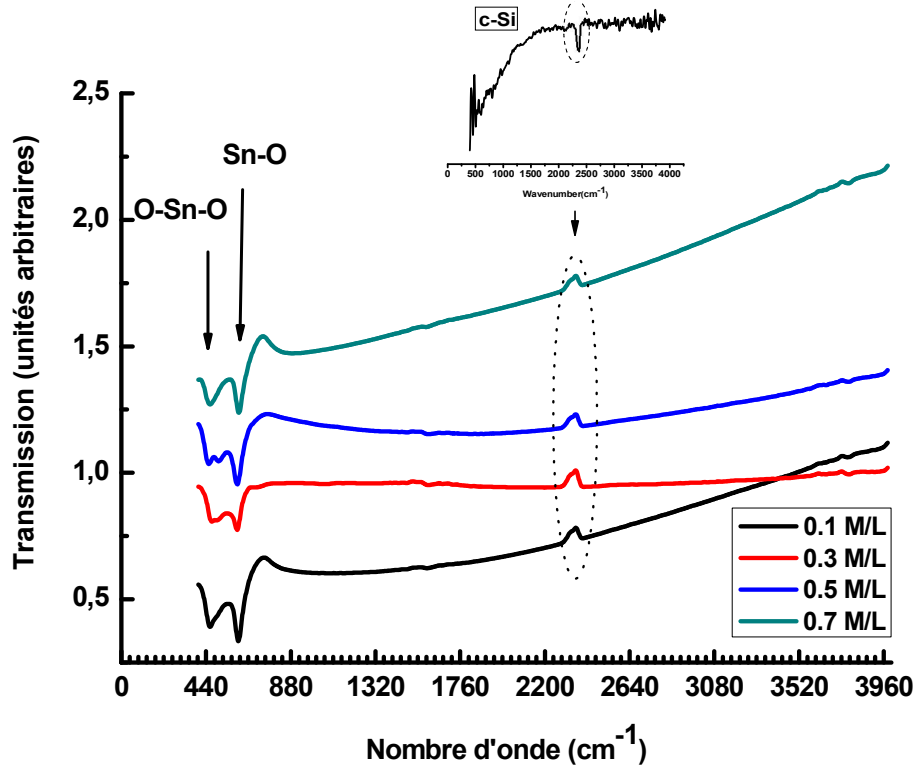


Figure IV.1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

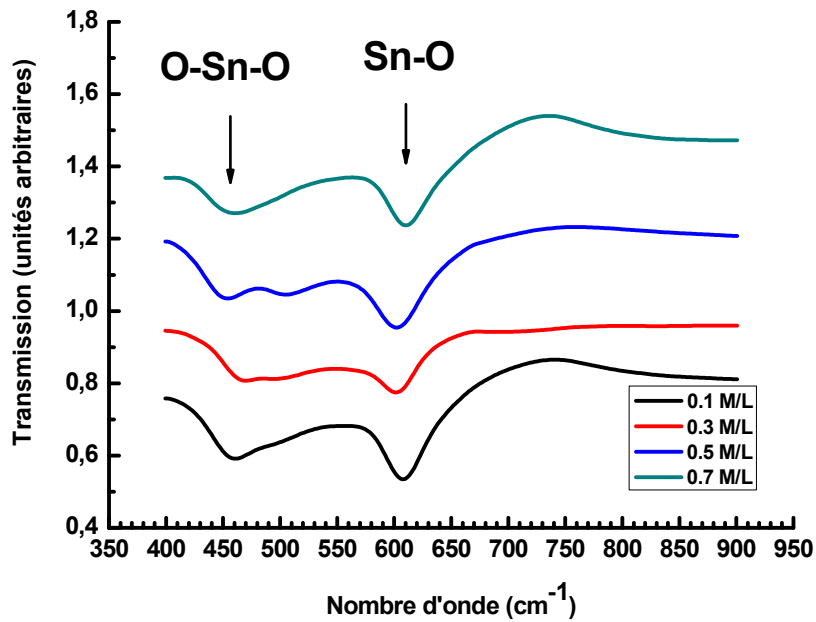


Figure IV.2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous remarquons aucune contribution des liaisons O-H autours de 2325 cm^{-1} et de 1990 cm^{-1} , suggérant ainsi le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, aucune contamination n'est remarquable après dépôt de nos films. **Le tableau IV.2**, résume quelques modes de vibrations liées à notre dépôt de films de SnO_2 .

Fréquences (cm^{-1})	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	<i>SnO₂</i>	[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>	

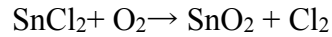
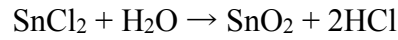
Tableau IV.2 : Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.

La bande autours de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Ethanol). Par ailleurs, la bande entre 2300 cm^{-1} et 2400 cm^{-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 1000 cm^{-1} .

Le pic d'absorption autour de 610 cm^{-1} est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de 450-460 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 SnCl₂ 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 SnCl₂ comme unique réactif.

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



où : Vo^{··}: Vacance d'oxygène doublement ionisée.

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

IV-2.2. Mesures optiques

La figure IV.3, représente les spectres de transmissions de nos films de SnO₂ déposés à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M/L). Nous remarquons que la transmission moyenne dans le visible dépasse 85%, indiquant bien le caractère transparent de nos couches.

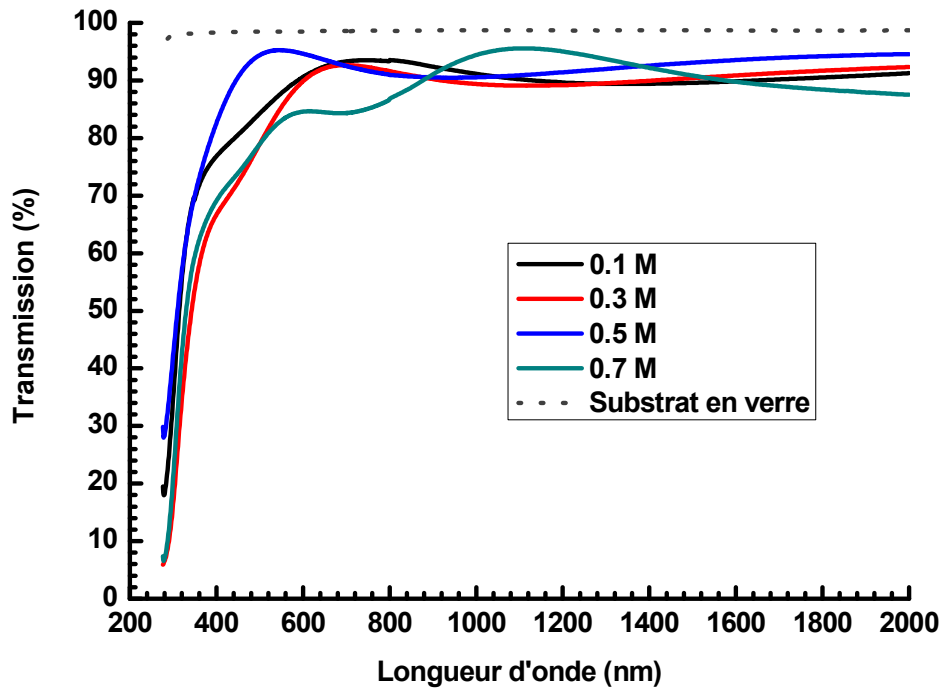


Figure IV.3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO₂ à différentes molarités.

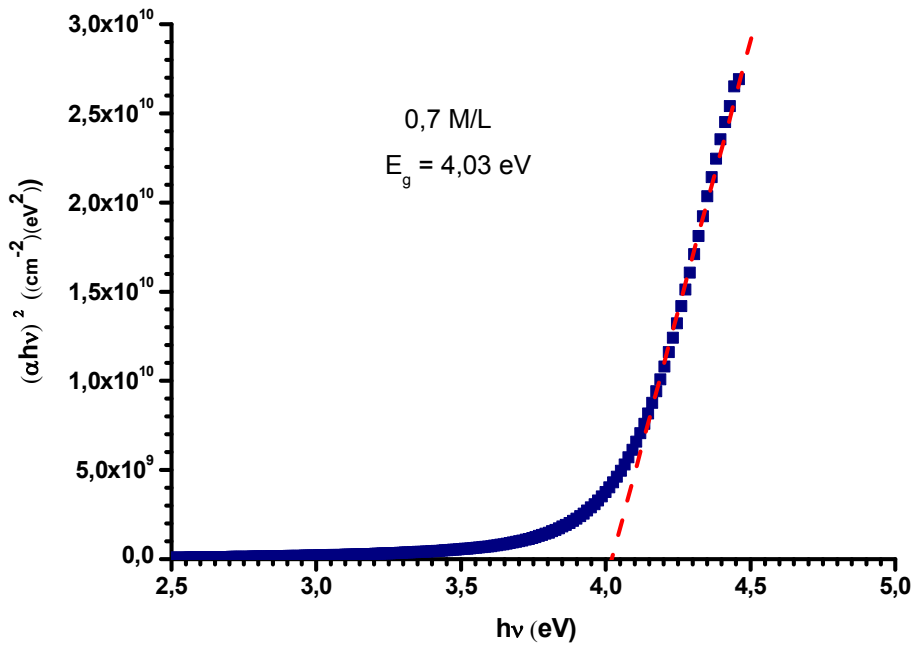


Figure IV.4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

C (Mol/L)	d (Å) Substrat Verre	E _g (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.5. Le graphique de représente l'extrapolation linéaire $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le tableau IV.3. Les valeurs du gap optique passe par un minimum de 3.91 eV pour une molarité de 0.3 M/L et puis augmente avec la concentration en Sn dans nos films. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein. La confirmation de cet effet nous suggère qu'en augmentant le taux de Sn, cela nous ramène un la formation d'un isolant transparent.

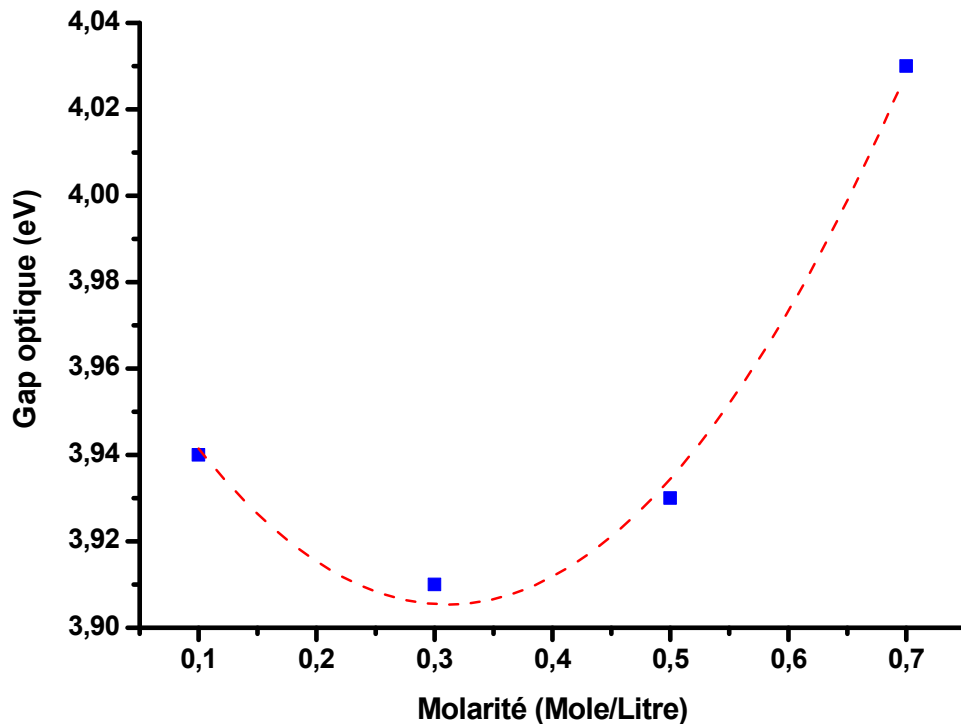


Figure IV.5 : Variation du gap optique en fonction de la molarité.

IV-2.3. Mesures électriques

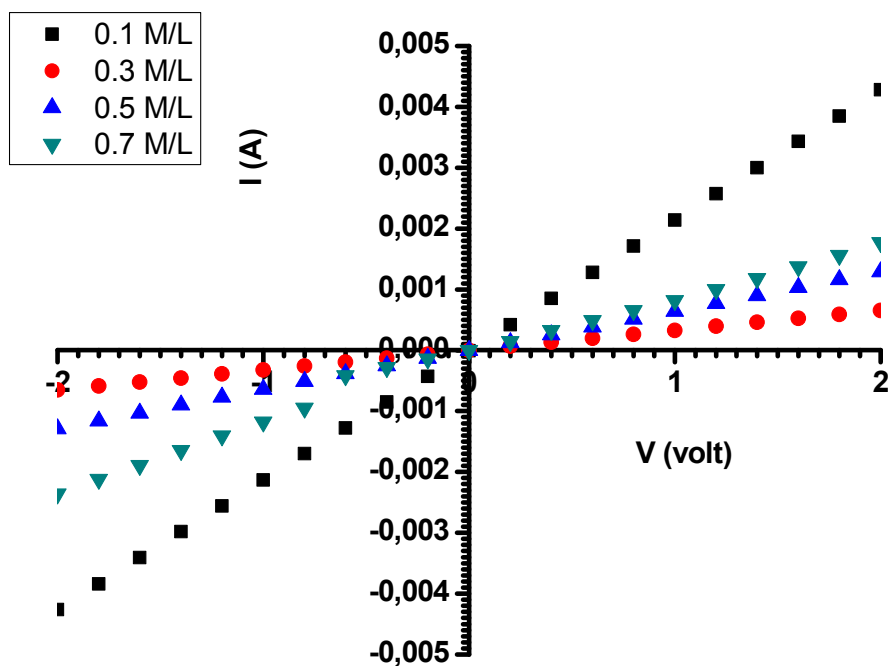


Figure IV.6 : Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

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

Tableau IV.4 : Valeurs de la résistivité.

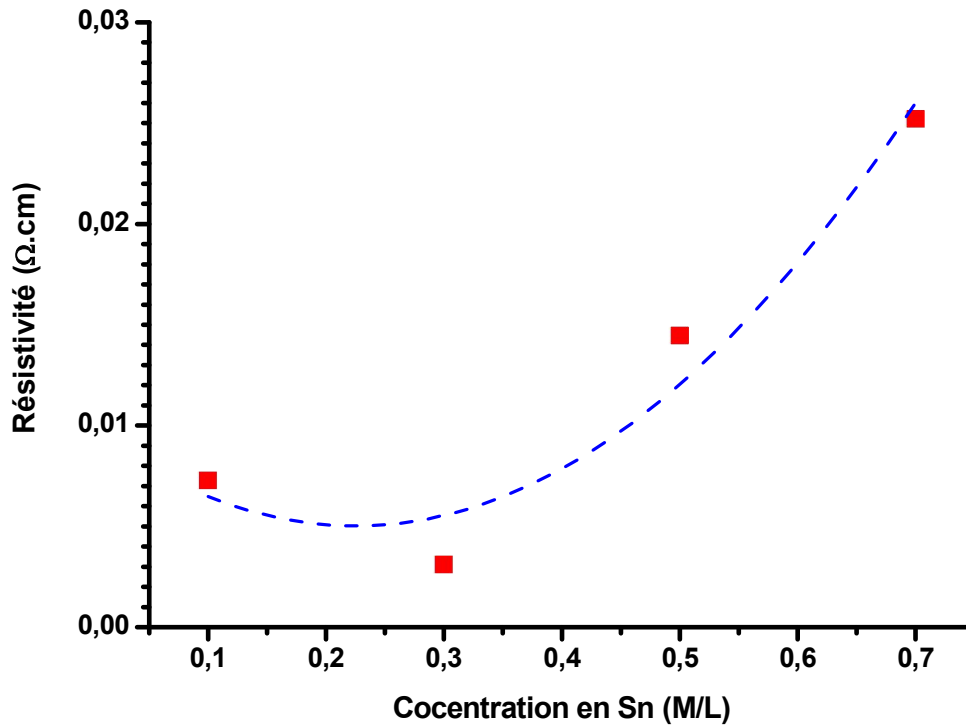


Figure IV.7 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

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

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

IV-3. Dopage au cobalt

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

C _{Co} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
	450	5 min Flash de 10 secondes Arrêt de 2 minutes		
0			240	1006
1			380	310
2			250	260
3			280	250
4			250	350
5			430	400
7			420	340
9			610	550
11			240	1006
13			380	310

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 cobalt sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de cobalt (II) hexa hydraté (CoCl₂·6H₂O), par la procédure suivantes (**figure IV.8**):

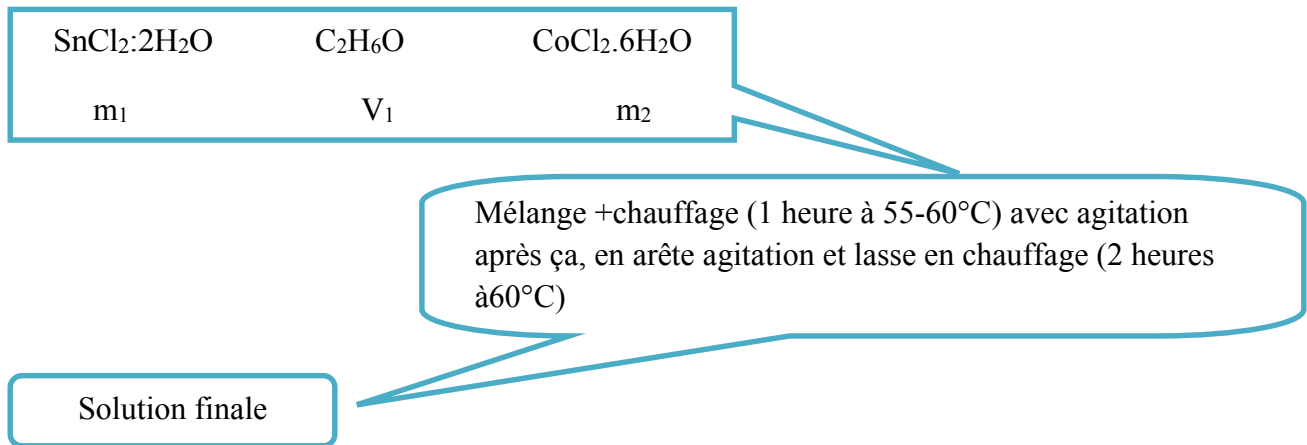


Figure IV.8 : Protocole d'élaboration de couches minces de $\text{SnO}_2 : \text{Co}$.

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

Masse molaire des quantités (M) :

$$M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 225.63 \text{ g/mol} \quad \text{et} \quad M_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 237.93 \text{ g/mol.}$$

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 $m_{\text{CoCl}_2} = m_2$.

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

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

❖ **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 : $m_1 = 0.3 \times 0.025 \times 225.63 = 1.69225 \text{ g} \rightarrow m_1 = 1.69225 \text{ g}$

On choisit D = Co : 1 at% par exemple, pour déterminé m_2 :

$$0,01 = \frac{m_2}{237.93} \times \frac{225,63}{1,69225} \longrightarrow m_2 = 0,017845 \text{ g}$$

C_{Co} (at%)	<i>Non dopé</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>
SnCl₂:2H₂O (g)		<i>1.69225</i>						
CoCl₂.6H₂O (g)	<i>0</i>	<i>0.0178</i>	<i>0.0535</i>	<i>0.0892</i>	<i>0.1249</i>	<i>0.1606</i>	<i>0.1962</i>	<i>0.2670</i>

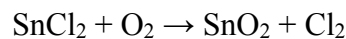
Tableau IV.6 : Quantités du chlorure d'étain et cobalt pour différents dopages.

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 (H₂O), ou l'éthanol (C₂H₅OH) selon la réaction :



IV-3.2.2. Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- Solution : C = 0.3 mol / l
- Débit de gaz porteur : 2.26 l / min d'air
- Substrat : Verre et Si (100)
- Espacement substrat - buse : E = 5.5 cm
- Temps de dépôt : t = 5 min
- Température de substrat : T = 450°C

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

Nous présentons sur la **figureIV.9**, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂ dopées Co.

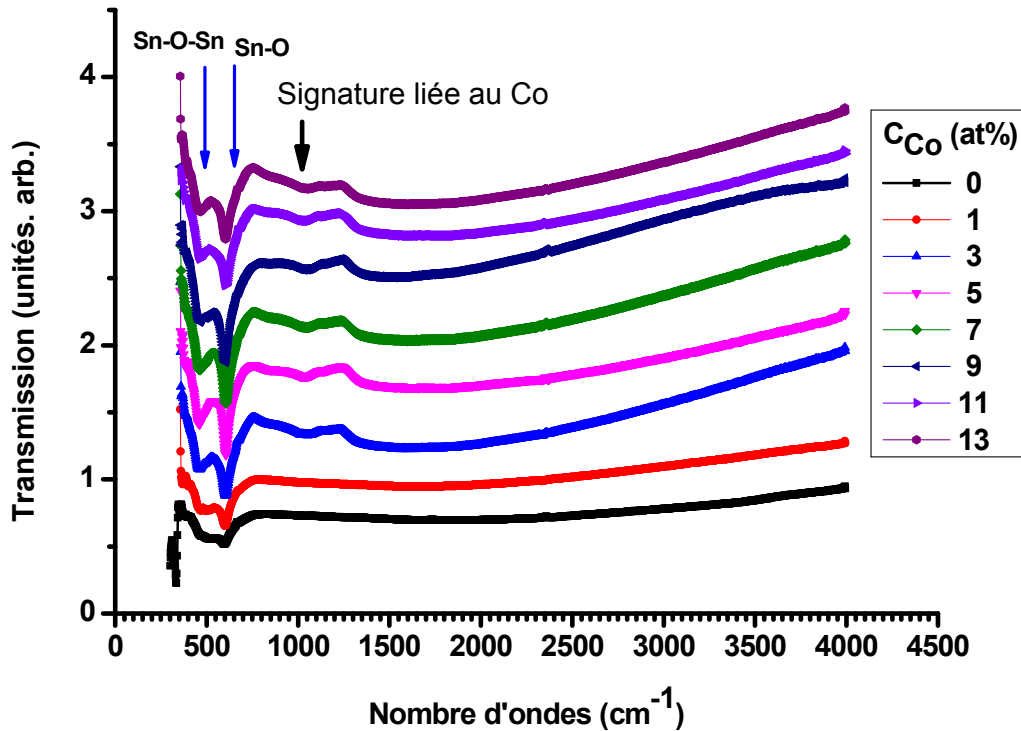


Figure IV.9 : Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO₂ :Co.

Les bandes autour de 540cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO₂.Aucune signature liée aux modes de vibration O-H autour de 1990 cm⁻¹et 2325 cm⁻¹, et la bande d'absorption autour de 3417 cm⁻¹qui est due aux vibrations de la liaison Sn-OH [9, 10]; suggérant que le protocole d'élaboration de nos films n'est pas affecté par la présence des espèces chimiques dans l'atmosphère ambiante. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1000 qui sont probablement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO₂ et H₂O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [11]. Nous ne remarquons sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition du Co, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO₂ dopé Co qui domine, c'est-à-dire que les atomes de cobalt avec un rayon ionique de l'ordre de 0.65 Å, se substituent à ceux de Sn de rayon

ionique de l'ordre de 0.71 Å [12, 13]. Par ailleurs, une faible bande d'absorption apparait autour de 1000 cm⁻¹ à partir du taux de dopage en Co de 3 at% qui est surement liée au cobalt.

IV-5. Mesures par spectroscopie de diffusion Raman

La figure IV.10, présente un spectre de diffusion Raman typique du SnO₂ purement cristallin. En suivant l'étude détaillée mener Scott, Katiyar *et al.* Sato *et al.* et Gervais *et al* [14-16]; démontre que le SnO₂ a une structure cristalline tétragonale rutile (connue sous le nom de cassitérite), appartenant au groupe d'espace $P4_2/mnm$ avec le groupe de point group D_{4h}^{14} . La figure IV.10 (inset), présente également la maille élémentaire du SnO₂, qui est constituée par deux atomes de Sn et quatre atomes d'oxygène donnant au total 18 branches de vibrations dans la 1st zone de Brillouin zone, exprimée par :

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

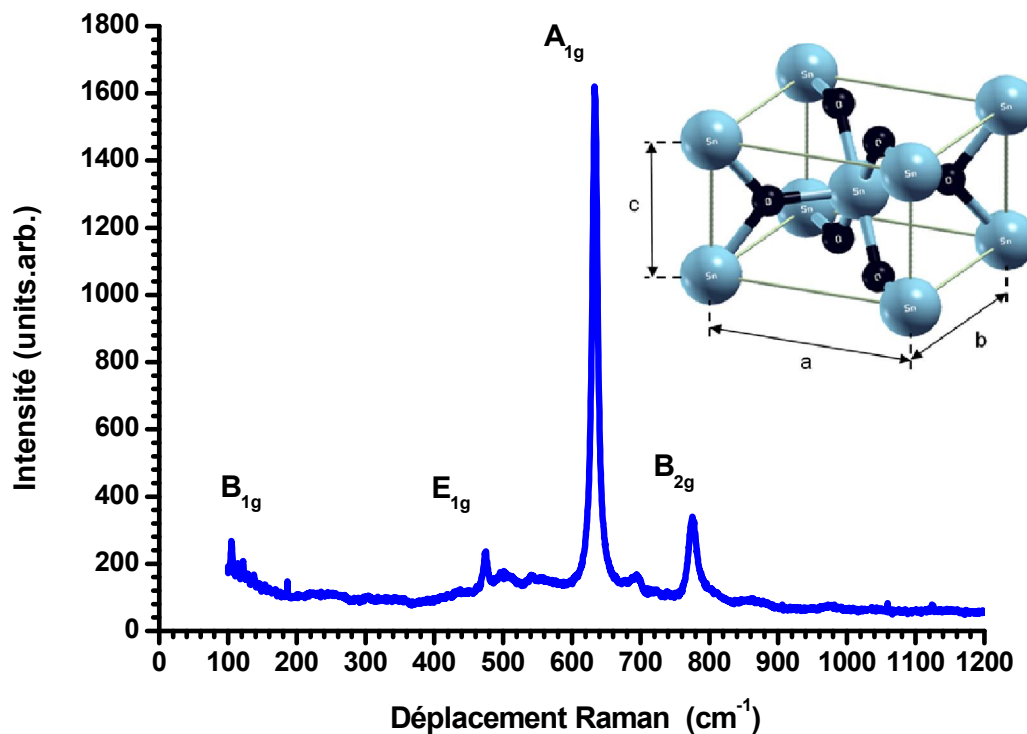


Figure IV.10 : Spectre de diffusion Raman du SnO₂ purement cristallin. Inset : Maille élémentaire du SnO₂.

La figure IV.11, schématise les différents modes de vibrations du SnO₂. Trois modes non dégénérés A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et un doublet dégénéré E_g sont actifs en Raman. Ces quatre modes Raman apparaissent dans le système tétragonale du SnO₂ et ils sont dus aux vibrations des atomes d'oxygène autour de ceux de Sn. Les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} apparaissent suite aux vibrations des atomes d'oxygène suivant l'axe perpendiculaire au plan c, et E_g est due aux vibration suivant la direction de l'axe c [17]. Les modes A_{2u} et le triplement dégénéré E_u sont actives uniquement en infrarouge parce que ces modes développent un changement dans le moment dipolaire, et les modes A_{2g} et B_{1u} sont des modes silencieux. Le mode A_{2u} et les deux modes E_u sont des modes acoustiques [14].

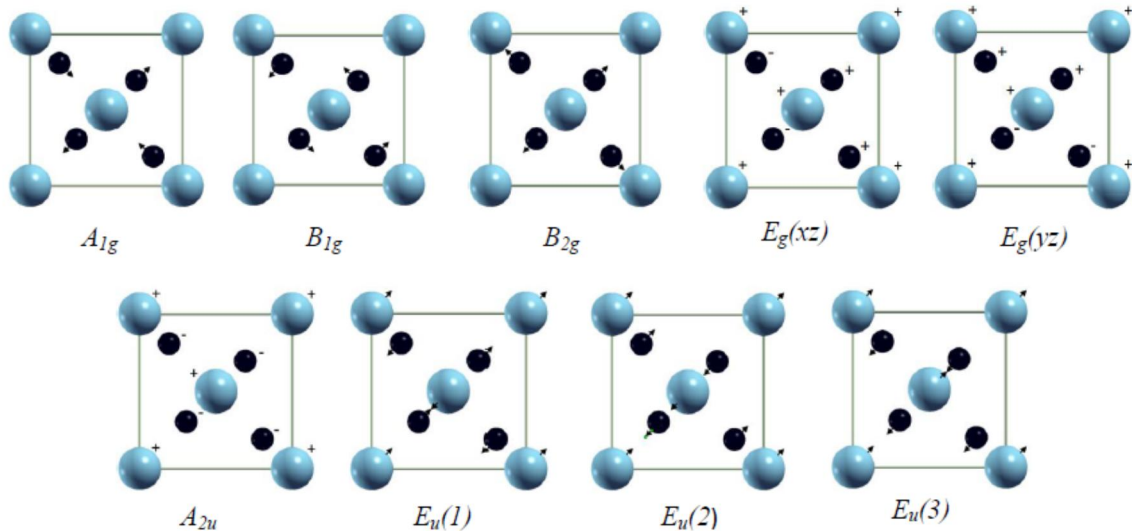


Figure IV.11 : Différents modes de vibrations du SnO₂.

La spectroscopie de diffusion Raman est un outil très utile pour identifier les défauts du réseau cristallin et le désordre dans celui-ci. La largeur et l'asymétrie du mode A_{1g} est généralement corrélée au désordre structurel. Nous pouvons aussi corréler les contraintes, les dommages structuraux et les impuretés à la largeur de ce mode Raman.

Nous avons présenté les spectres de diffusion Raman de nos films de SnO₂ dopés Co sur la figure IV.12. Nous notons la bande située autour de 633 cm⁻¹ liée à la structure cristalline tétragonale rutile du SnO₂ [18-20]. Par ailleurs, cette bande d'absorption est brutalement affectée par le taux de dopage en cobalt puisque nous voyons clairement sur la figure IV.12,

qu'une déformation de la bande A_{1g} autour de 610 cm^{-1} apparait et augmente drastiquement avec le taux de dopage en cobalt à partir de 3 at%. En effet, nous voyons clairement que le mode A_{1g} s'affaïsse sans disparaître totalement. D'un autre côté, nous voyons aussi l'apparition d'autres pics autour de 195, 480, 520 et 690 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration en cobalt.

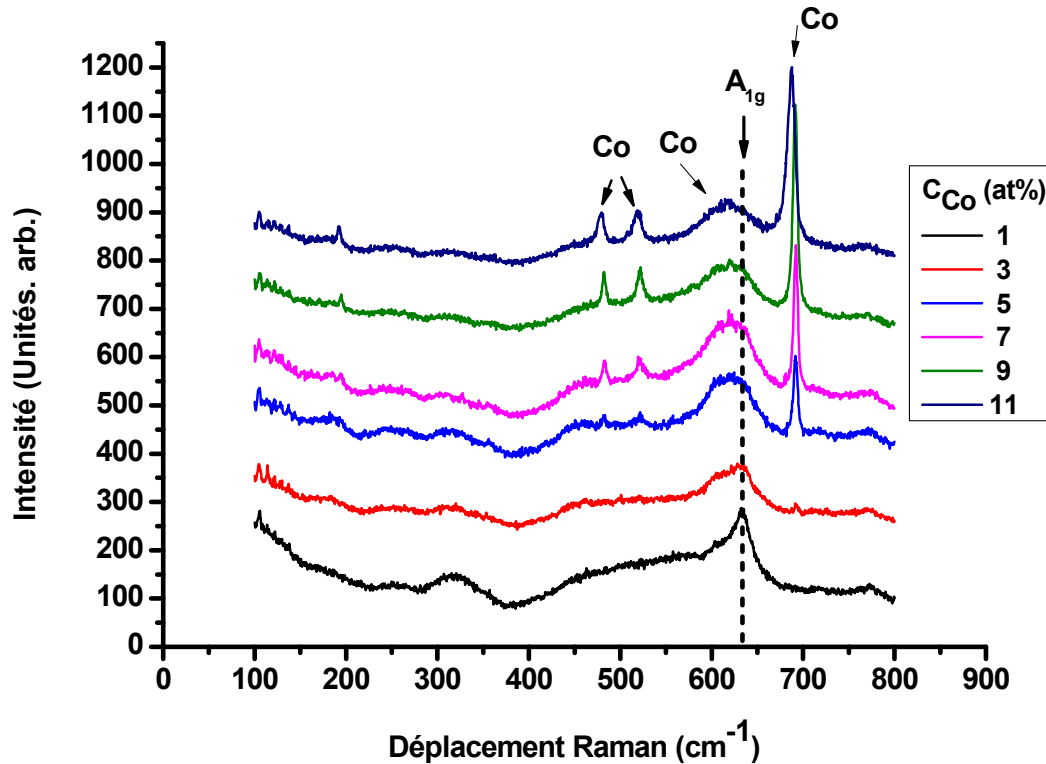


Figure IV.12 : Spectres de diffusion Raman de nos films de $\text{SnO}_2:\text{Co}$.

Afin de comprendre ce comportement ; nous avons aussi mesuré par la spectroscopie Raman un échantillon de cobalt métallique pur et l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Nous avons présenté sur la figure IV.13, ces deux spectres.

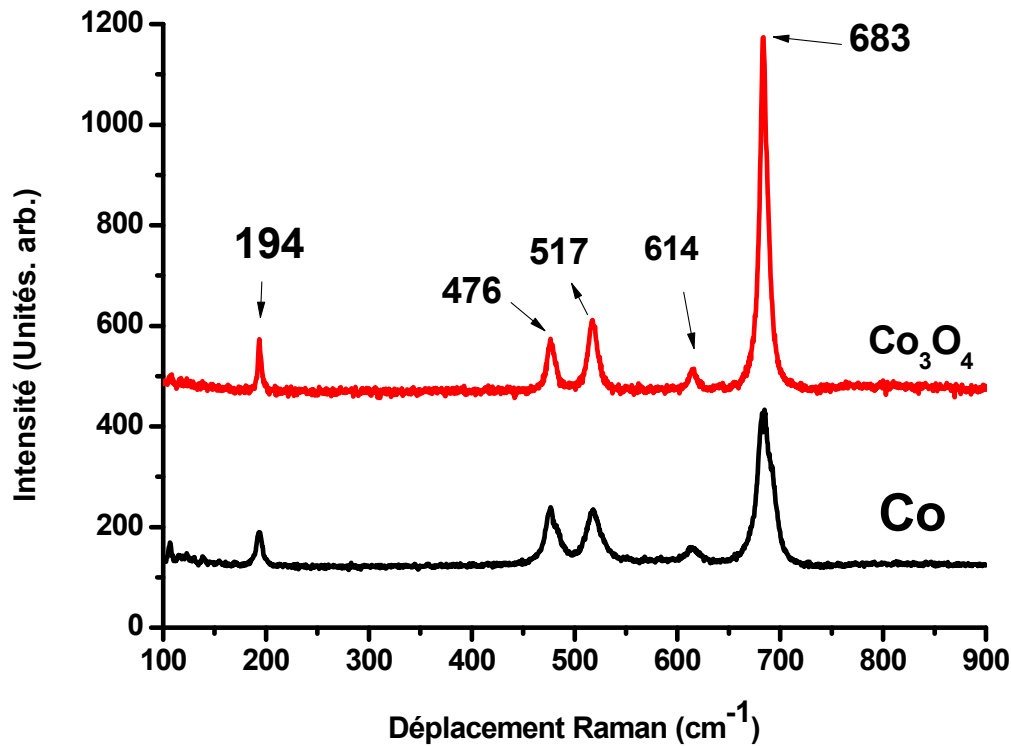


Figure IV.13 : Spectres Raman du Co et Co₃O₄.

Nous pouvons remarquer sur **la figure IV.13**, les pics caractéristiques du Cobalt et du Co₃O₄ autour de 194, 476, 517, 614 et enfin 683 cm⁻¹. Si nous comparons **les deux figures IV.12 et IV.13**, nous notons bien l'apparition des pics liés au Co et Co₃O₄ à partir du taux de dopage de l'ordre de 3 at% ; ce qui affirme que la structure de la matrice hôte est très influencé par le Co. Par ailleurs, les spectres d'absorption infrarouge FTIR qui est très sensible aux modes de vibrations hétéro-polaires, nous montre qu'aucune autre phase n'est présente dans le SnO₂ ; ceci suggère que le cobalt s'est substitué aux atomes de Sn formant différentes configurations de cobalt lié à l'oxygène, de type Co-O et O-Co-O dans la structure cristalline du SnO₂.

IV-6. Mesures optiques

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO₂ : Co sur **la figure IV.14**. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 90%.

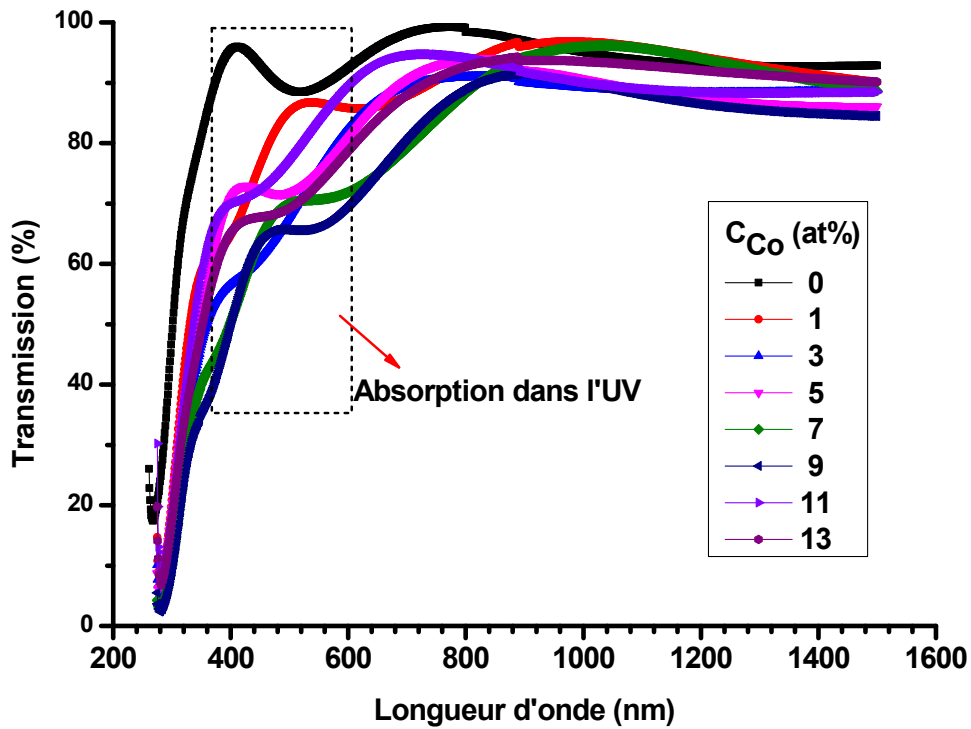


Figure IV.14 : Spectres de transmission des films de SnO₂:Co.

Comparé au spectre de transmission du film de SnO₂ non dopé, tous les films dopés Co présentent une transmission moyenne au-dessus de 90% dans la région du visible. Et nous notons une absorption dans la région des UV qui est due essentiellement au cobalt qui se substitue aux atomes de Sn.

En utilisant le spectre de transmission dans la région d'absorption forte nous pouvons tracer les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous avons calculé le coefficient d'absorption en utilisant la relation suivante [21, 22] :

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

Avec d représente l'épaisseur du film, T est la transmittance. Le gap optique E_g est estimé à partir de α pour le cas d'un semi-conducteur à gap direct qui est le cas du SnO₂, en utilisant la relation de Tauc [22, 23] :

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

où E_g est le gap optique et A est une constante. Comme il est présenté sur la figure IV.15, E_g est déterminé en extrapolant la partie linéaire du spectre $(\alpha hv) = f(hv)$ vers l'axe des énergies.

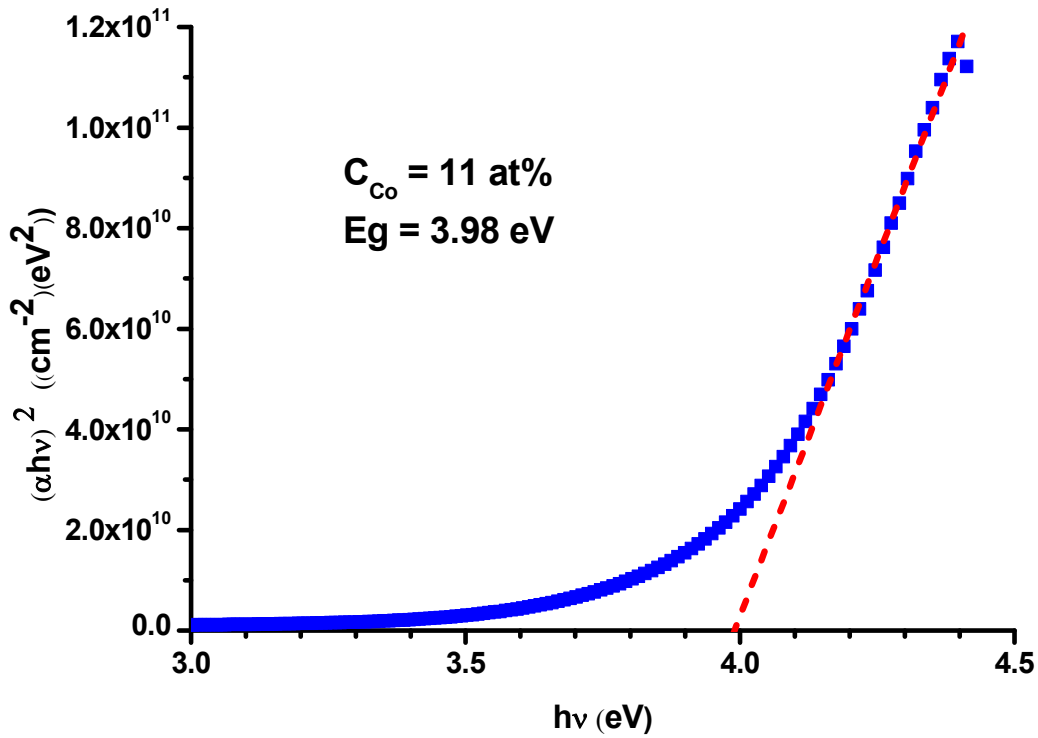


Figure IV.15 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour obtenir le gap optique.

Les valeurs calculées de E_g ont été résumées sur **le tableau IV.7**.

Co (at%)	E_g (eV)	E_u (meV)
<i>0</i>	<i>4.13</i>	<i>370</i>
<i>1</i>	<i>4.04</i>	<i>517</i>
<i>3</i>	<i>3.98</i>	<i>519</i>
<i>5</i>	<i>3.98</i>	<i>494</i>
<i>7</i>	<i>3.97</i>	<i>520</i>
<i>9</i>	<i>3.97</i>	<i>501</i>
<i>11</i>	<i>3.98</i>	<i>518</i>
<i>13</i>	<i>3.98</i>	<i>530</i>

Tableau IV.7 : Valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach.

Après calcul de E_g , nous observons une légère diminution et devient pratiquement constant à partir du taux de dopage en cobalt de 3 at%. Cette variation est présentée sur **la figure IV.16**. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc similaire. La limite de la solubilité solide du cobalt dans le SnO₂ peut être une des raisons de ce phénomène.

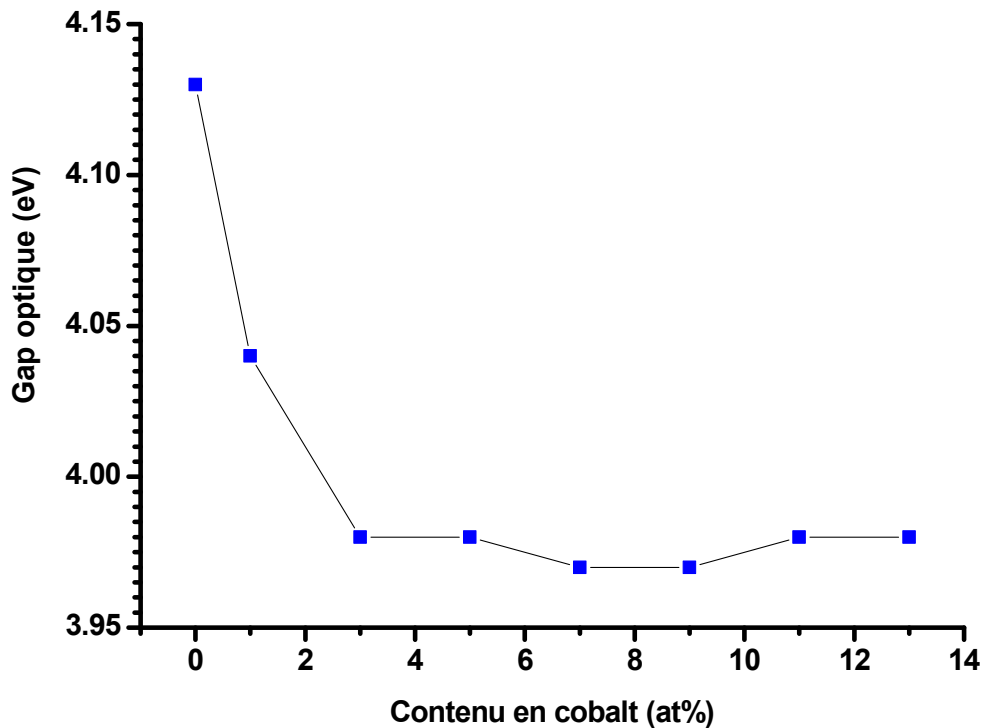


Figure IV.16 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en cobalt.

Des études ont été faites sur les propriétés optiques de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et ces études montrent que le gap de cet oxyde est entre 1.95 à 2.6 eV selon les techniques et les conditions de dépôts [28-31]. En comparant les valeurs calculées de E_g de nos films de SnO_2 dopé Co qui sont bien supérieurs à ceux de la littérature, nous pouvons dire que c'est une indication que les valeurs du gap calculées de nos films sont ceux de la structure du SnO_2 fortement dopé par le cobalt, ce qui est en bon accord avec les mesures d'absorption infrarouge.

Nous avons aussi utilisé l'énergie d'Urbach comme paramètre d'estimation le désordre dans nos films. Dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption α est exprimé comme une fonction exponentielle en fonction de l'énergie des photons suivant la loi d'Urbach [24-26] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

Où α_0 est une constant et E_u est l'énergie d'Urbach caractérisée par la pente. E_u est déterminée à partir de l'inverse de la pente de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (voir la figure IV.17), [27] ; en utilisant la relation suivante:

$$E_u = \left(\frac{d\ln(\alpha)}{dh\nu} \right)^{-1}$$

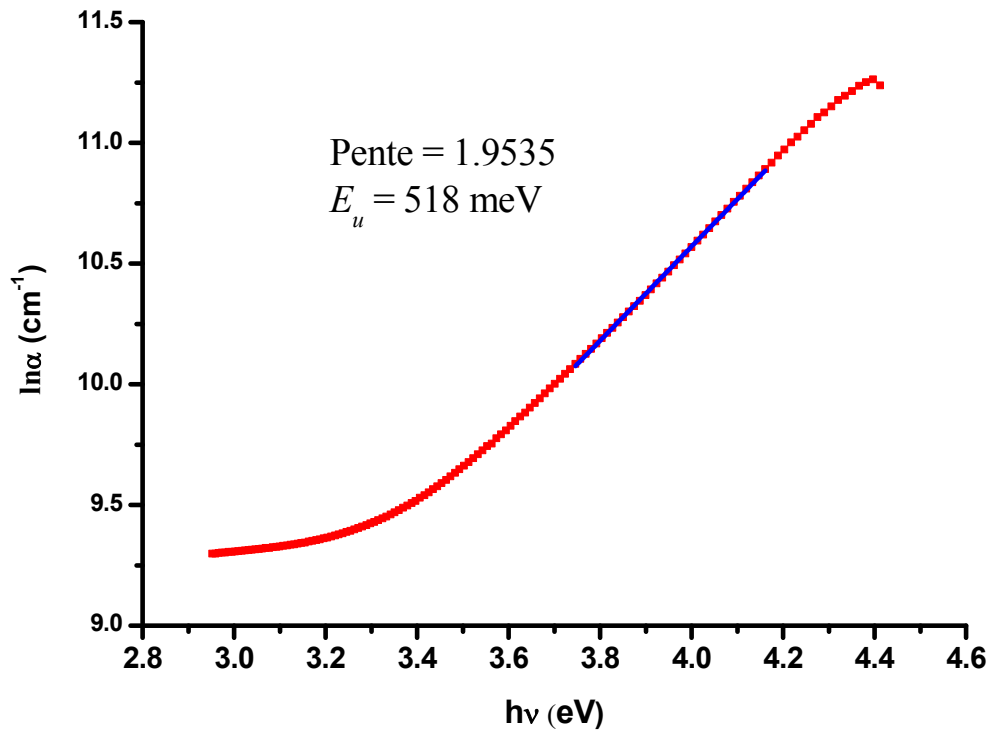


Figure IV.17 : Graphique de $\ln(\alpha)$ vs. $h\nu$ avec le fit pour déduire l'énergie d'urbach.

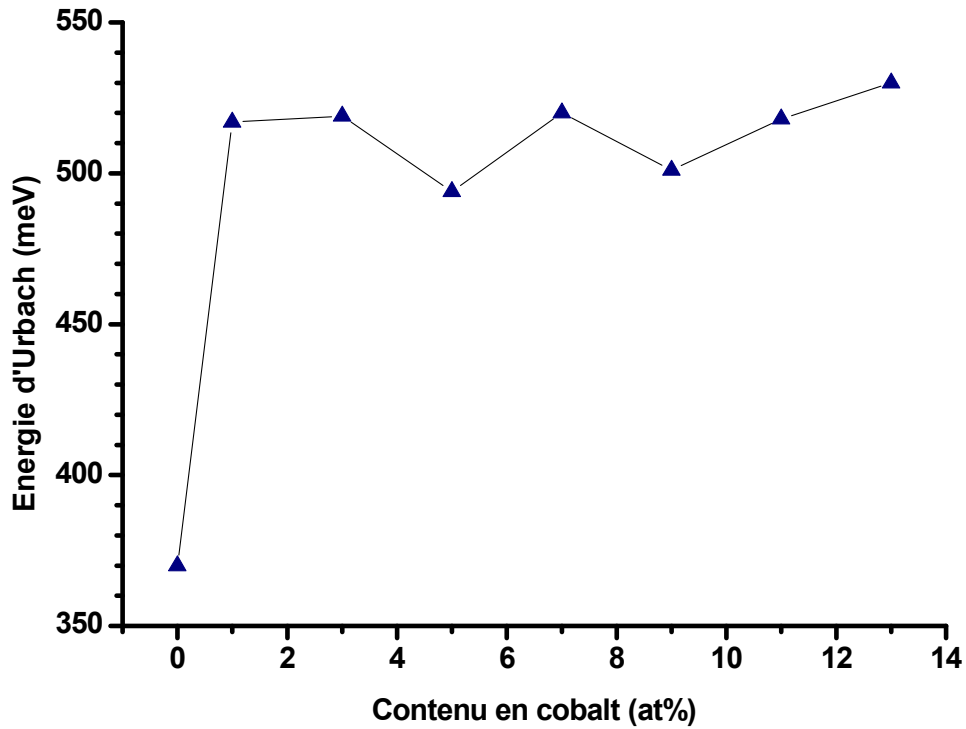


Figure IV.18 : Variation de l'énergie d'Urbach avec le taux de dopage en cobalt.

Les valeurs de E_u sont résumés sur le **tableau IV.7**. Nous remarquons sur **la figure IV .18**, que l'énergie d'Urbach croit avec l'accroissement du contenu Co et devient pratiquement constante à partir du taux de dopage en cobalt de 3 at%, ce qui est bien corrélé avec les autres mesures structurales.

Référence

- [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. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [7] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G.Campet, B. Jousseau, T.Toupance. Thin Solid Films, 388 (2001) 41-49.
- [9] D.A. Popescu, F. B. verduraz. Catal. Today, 70 (2001) 139.
- [10] J. R. Ferraro, Low-Frequency vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, 74, plenum Press, New York, 1970
- [11] 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.
- [12] A. Azam, A.S. Ahmed, S.S. Habib, A.H. Naqvi, J. Alloys Compd. 523, 83 (2012).
- [13] P. Venkateswara Reddy, S. Venkatramana Reddy, B. Sankara Reddy, Int. J. Chem. Tech. Res. 7, 1474–1480 (2015).
- [14] J. F. Scott. J. Chem. Phys, 53 (1970) 852.
- [15] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave. J. Phys. C4 (1971) 2421. //R. S. Katiyar, R. S. Krishnan. Phys. Lett, 25 A (1967) 525.
- [16] F. Gervais, W. Kress. Phys. Rev B, 31 (1985) 4809.
- [17] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu. Phys Rev B, 21 (1980) 1617–1626.
- [18] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante. J. Appl. Phys, 90 (2001) 1550–1557.
- [19] R. Summitt. J. Appl. Phys, 39 (1968) 3762.
- [20] P. S. Peercy and B. Morosin. Phys. Rev. B, 7 (1973) 2779.
- [21] Schroder, Dieter K. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, 2006.
- [22] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Phys. Status Solidi B, 15 (1966) 627–637.

- [23] Jacques Pankove, Jacques I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 2012.
- [24] F. Urbach. Phys. Rev, 92 (1953) 1324.
- [25] W. Martienssen. J. Phys. Chem. Solids, 2 (1957) 257.
- [26] A. Boukhachem, R. Boughalmi , M. Karyaoui, A. Mhamdi, R. Chtourou, K. Boubaker, M. Amlouk. Materials Science and Engineering B, 188 (2014) 72–77.
- [27] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. Phys. Rev. Lett, 47 (1981) 1480–1483.
- [28] G. Micocci, A. Tepore, R. Rella and O. P. Sicilian, Physica Status Solidi (a), Vol. 148, No. 2, (1995) 431-438.
- [29] F. B. Michehti and P. Mark, Applied Physics Letters, Vol. 10, No. 4, (1967) 136-140.
- [30] P. S. Patil, L. D. Kadam, C. D. Lokhande, Thin Solid Films, Vol. 272, No. 1, (1996) 29-32.
- [31] S. G. Khandalkar, J. L. Gunjalkar, C. D. Lokhande and O.-S. Joo Journal of Alloys and Compounds, Vol. 478, No. 1-2, (2009) 594-598

Conclusion

« Comment un cœur pourrait-il être illuminé tant que les formes des choses existantes se reflètent dans son miroir ?

Ou comment pourrait-il entreprendre son voyage vers Dieu, s'il est entravé par la concupiscence ? »

Les Sagesse d'Ibn'Atâ Allah al Sakandari

كتاب حكم ابن عطاء الله السكندري

Conclusion

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

Nous avons pu déposer des films ultra-nanocristallins de SnO₂ dopés cobalt sur des substrats de verre et de silicium, en utilisant une technique très simple dite spray pyrolyse ultrasonique à la pression atmosphérique ambiante et une température des substrats fixé 450 °C qui a été développée et montée au sein même de l'équipe de Conception et modélisation de matériaux pour l'Optoélectronique du laboratoire de Génie Physique.

Les résultats obtenus à partir des mesures de FTIR, Raman et UV-Vis-NIR indiquent bien que le Co est incorporée dans la structure tétragonale rutile du SnO₂ en se substituant aux cations de Sn avec la formation de chaînes de liaisons avec des configurations d'oxydes de cobalt.

Notre étude a aussi montrée qu'en augmentant le contenu en cobalt la structure de SnO₂ est pratiquement dissoute dans un mélange d'oxydes de cobalt et du dioxyde d'étain. Par ailleurs, le gap optique décroît avec l'accroissement du Co et devient pratiquement constant après le taux de Co égale à 3 at%.

Enfin, par la méthode simple : spray pyrolyse ultrasonique ; nous pouvons synthétiser des couches minces nanostructures de SnO₂ dopé Cobalt, présentant de bonnes propriétés magnéto-optoélectroniques.

Perspectives :

Cette étude devra avoir une continuité afin de déterminer exactement la microstructure et les configurations des liaisons cobalt oxygène, et cela en diminuant le taux de dopage en cobalt et faire d'autres caractérisations telles que la diffraction des rayons X, EDAX ...