

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



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

Mémoire

Présenté par

SAHRAOUI Abdelkader

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière: Physique

Spécialité: Génie de Matériaux

Thème :

**Etude par les mesures optoélectroniques et vibrationnelles
de l'effet du dopage du SnO₂ par le Magnésium**

Soutenu le : 26/06/2013

Devant le jury:

Mr R. Baghdad	Professeur	Président
Mr B. Benrabah	M.C.A	Examineur
Mr D. Senouci	M.A.A	Examineur
Mr M.A. Bezzerrouk	M.A.B	Directeur de Mémoire

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2012/2013

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Je tiens à remercier vivement **Mr. M. A. BEZZERROUK** Maître assistant à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, sa patience, ses conseils avisés.

J'adresse un vif remerciement à **Mr. R. BAGHDAD**, Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur **B. BENRABAH**, maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Que Monsieur **D. SENOUCI**, maître assistant, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je tiens à remercier vivement **Mlle K. Chebbah** et **N. Sahnoune, L. Benazeddine, F. Kadari, O. Fendi** d'avoir su me supporter le long de ce travail.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A Mon très cher père.

A Ma très chère mère.

A Mes sœurs, Mes frères.

A Toute ma famille.

A Tous ceux que j'aime.

Sommaire

Introduction générale	1
<i>Chapitre I Généralités sur le dioxyde d'étain</i>	
I.1 Introduction.....	3
I-2- Structure cristallographique et électronique de SnO ₂	3
I.2.1 Structure cristallographique.....	3
I.2.2 - Structure électronique.....	4
I.3- Propriétés électriques de SnO ₂ : effet de l'adsorption gazeuse.....	5
I.3.1- Généralités : l'état électronique de surface d'un semi-conducteur.....	5
I.3.2 Propriétés physiques et chimiques de SnO ₂	5
I.3.3. Applications relatives à l'utilisation de l'oxyde d'étain.....	7
I.3.4 -Mécanisme d'adsorption des acides carboxyliques sur le dioxyde d'étain et l'alumine.....	8
I.3.5 Adsorption des acides carboxyliques sur SnO ₂	8
I.4. Préparation du dioxyde d'étain.....	9
I.4.1. Par voie sèche ou humide.....	9
I.4.2. Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base.....	9
I.4.3 Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol.....	9
I.4.4. Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique.....	10
I.4.5 Synthèse à partir de SnC ₂ O ₄	10
I.4.7. Préparation de SnO ₂ par voie sol-gel.....	10
I.4.6. Synthèse à partir de SnCl ₂ : 2H ₂ O.....	10
Références bibliographiques.....	12

Chapitre II Elaboration des couches minces

II .1.Introduction.....	14
II.2. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.....	15
II.2.1.Procédés physiques.....	15
II.2.2. Procédés chimiques.....	15
II.2.3. Dépôt par la synthèse Sol-gel.....	16
II.2.3.1. Centrifugation ou Spin-coating.....	16
II.2.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating.....	17
II.2.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating.....	17
II.3.Spray-pyrolyse ultrasonique.....	18

II.3.1. Atomisation de la solution du précurseur.....	19
II.3.2. Transport d'aérosol.....	19
II.3.3 Décomposition du précurseur.....	20
II.4. Croissance cristalline en couche mince.....	20
II.4. 1. Phénomène Nucléation – Croissance.....	21
II.4. 2. Nucléation et croissance isotrope.....	21
II.4. 3. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald.....	22
II.5. Choix des substrats.....	22
II.5. 1. Traitement thermique.....	23
II.5.2 Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation.....	24
Références bibliographiques.....	29

Chapitre III Méthodes de caractérisation

III.1. Introduction.....	30
III.2. Profilométrie.....	30
III.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	31
III.4- La spectroscopie UV - Vis – NIR.....	32
III.5- Mesures électriques	35
Références bibliographiques.....	37

Chapitre IV Résultats et discussion

Introduction	
1^{ère} partie : Optimisation de la concentration molaire de la solution de SnO₂ pure.....	38
IV-1- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	38
IV-2- Résultats de la transmission optique	39
2^{ème} partie : Dopage du SnO₂ par le Magnésium (Mg)	41
IV-4- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	49
IV-5- Mesures optiques	50
IV -6- Mesures électriques	52
Références bibliographiques.....	55
Conclusion générale	56



Introduction Générale

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques et dans les capteurs à gaz.

L'oxyde d'étain est bien connu d'être un semi-conducteur inorganique avec une large bande interdite (3.6 eV) à température ambiante [1], [2]. En effet, il a été utilisé comme électrodes transparentes, capteurs à gaz, céramiques, biomédecine et isolant thermique. Il a une configuration atomique tétragonale et c'est pour cela qu'il reçoit les noms de rutil ou cassitérite. Ordinairement, l'oxyde d'étain est préparé par différentes méthodes, comme exemple la pulvérisation cathodique, dépôt par « metal organic vapor deposition », solvothermal, gel-combustion [3-5]. Le choix d'une technique de dépôt est dicté par sa facilité de mise en œuvre, sa basse consommation d'énergie et le respect de l'environnement.

Au cours des dernières années, suite à la multiplication des problèmes liés à la pollution atmosphérique, les travaux de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine de la détection gazeuse et plus particulièrement la détection de gaz polluants ont pris de plus en plus d'ampleur. Les réglementations très strictes en matière de sécurité dans les locaux à usage domestique et industriel, prises par la plupart des pays industrialisés, ont évolué et ont ouvert des voies de recherche très vastes en vue de concevoir et fabriquer des systèmes de détection gazeuse de plus en plus performants.

Un pas important dans le domaine des capteurs de gaz, a été franchi dans les années 1950 par Braittain et Barden [6] d'une part, et Heiland [7] d'autre part. Ces derniers ont montré que l'adsorption d'un gaz à la surface de certains oxydes métalliques pouvait entraîner des variations réversibles et appréciables de la résistance électrique du matériau.

Les premiers capteurs à partir d'un semi-conducteur (ZnO) ont été commercialisés [8], [9]. Le Japon est le premier pays à avoir établi un marché de masse pour les détecteurs de gaz, à titre d'exemple, plus de 10 millions de capteurs ont déjà été vendus en une quinzaine d'années (4 millions en 1982), et actuellement plus d'un demi-million de capteurs sont vendus chaque année.

Le mémoire est organisé comme suit ;

- 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 SnO₂ pures et dopées magnésium.

- Le troisième chapitre présente les différentes techniques de caractérisations.
- le dernier chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'optimisation de SnO₂ pur. La deuxième partie est dédiée à l'étude des films de SnO₂ dopés magnésium.

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

Références

- [1] G. Cheng, K. Wu, P. Zhao, Y. Cheng, X. He, K. Huang, Journal of Crystal Growth 309, 53 (2007).
- [2] Y. Kobayashi, M. Okamoto, A. Tomita, Journal of Materials Science, 31, 6125 (1996).
- [3] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva, Journal of Solid State Chemistry, 135, 78 (1998).
- [4] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, J. Non-Crystal. Solids, 303, 270 (2002).
- [5] L. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. W. Reza, Nanostruct. Mater., 11, 311 (1999).
- [6] W.H. Brattain et J. Bardeen, Bell systems Tech. J 32 (1953), 1.
- [7] G. Heiland, Z. Phys, 138 (1954), 459.
- [8] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatani, Anal. Chem, 34 (1962), 1502.
- [9] N. Taguchi, UK Patent Specification, 809 (1970), 1280.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde d'étain

I.1 Introduction

Le dioxyde d'étain SnO_2 est un oxyde métallique de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

I-2- Structure cristallographique et électronique de SnO_2

I.2.1 Structure cristallographique

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.1). La maille Élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés au sommets d'un 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 Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

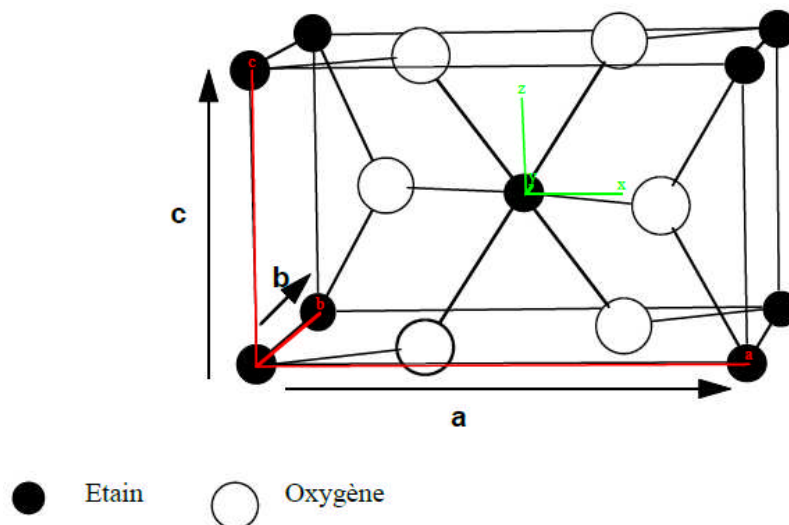


Figure I.1 : Maille élémentaire de l'oxyde d'étain

I.2.2 - Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [1,2]. 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 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 [3]. 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.2).

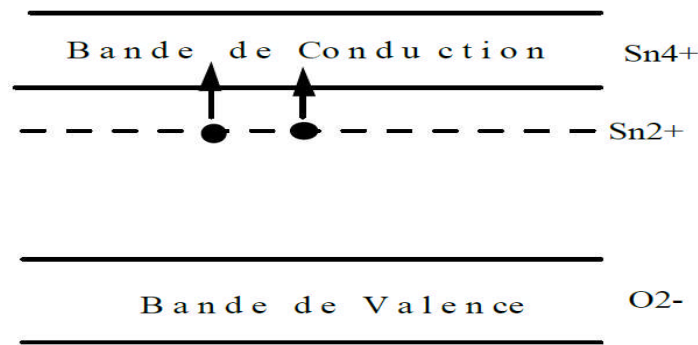


Figure I.2 : Diagramme énergétique de SnO_2 . D'après [PIJ86].

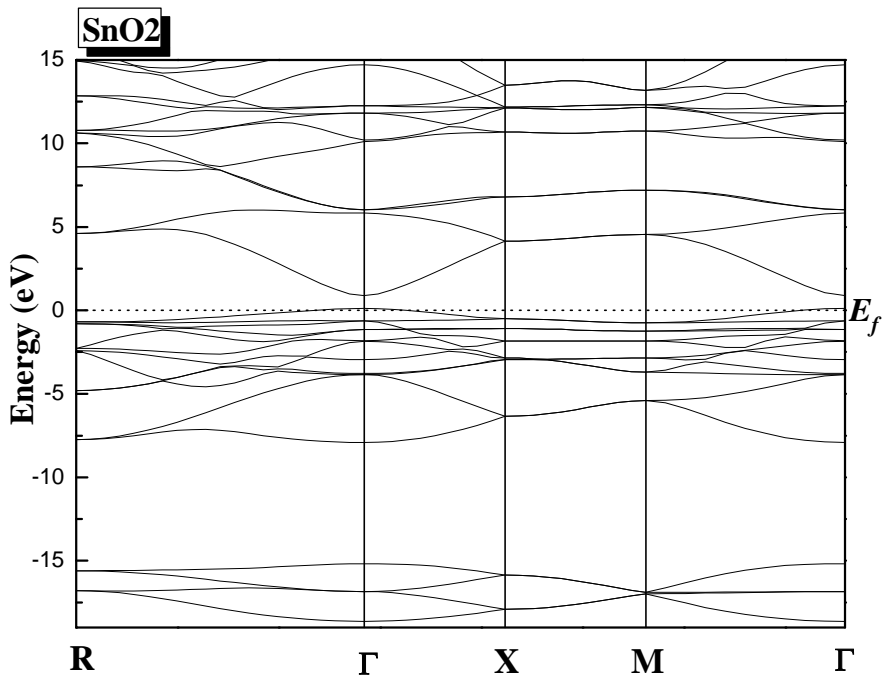


Figure I.3 : Structure de bandes du SnO_2

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki *et al* [4], ont mis en évidence dans SnO₂, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO^{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at. La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier *et al* [5] ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

I.3- Propriétés électriques de SnO₂ : effet de l'adsorption gazeuse

I.3.1- Généralités : l'état électronique de surface d'un semi-conducteur

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stœchiométrie ou d'impuretés introduites par dopage. Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des Atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface

I.3.2 Propriétés physiques et chimiques de SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127°C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7- 4.0 eV [6], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [7].

Selon Jarsebski *et al* [8] SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Lorsque SnO₂ est obtenu de façon

stœchiométrique, il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, ou le tantale) [9, 10, 11, 12, 13], SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [14]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F⁻ remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène. Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [15]. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [16]. Notons que la transparence de ces films donne des possibilités de faire des études in-situ par spectrophotométrie UV-visible, IR, STM [17]. La résistance d'une électrode de SnO₂ dépend des conditions d'électrolyse (pH, électrolyte), de la technique de préparation, de sa composition (dopé ou non). Par exemple en polarisation cathodique, SnO₂ est réduit à des potentiels plus anodiques dans 0.1 M de HCl que dans 0.1 M de HClO [18, 19, 17]. Sous polarisation anodique en milieu basique et à forte concentration d'ions chlorures l'électrode de SnO₂ subit avant le dégagement d'oxygène, une corrosion qui est consécutive à la génération électrochimique d'espèces réactives (OH et Cl) qui interagissent en surface pour briser certaines liaisons Sn=O par capture d'électrons. La corrosion est surtout accentuée par la formation de chlorohydroxydes d'étain, très solubles. Pour une électrode de SnO₂ dopé à l'antimoine, il a été montré que l'augmentation du taux d'antimoine de 1% à 4% de même que l'ajout d'une petite quantité de phénol dans l'électrolyte réduisent la corrosion de l'électrode [20]. En milieu acide, la réduction des protons libère de l'hydrogène radicalaire susceptible de réduire SnO₂ en étain (Sn⁰) ; mais selon Laitinen cela ne débute qu'à partir de -0.25 V/ECS [21, 22, 23]. Les potentiels d'oxydoréduction des couples H⁺/H₂, Sn²⁺/Sn, Sn⁴⁺/Sn²⁺ sont très proches l'un par rapport à l'autre (entre -0.3 et -0.4 V/ECS) [21]. La réduction de SnO₂ par des radicaux d'hydrogène est démontrée en HC [24]. Avec le diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pourbaix, on note l'évidence de la stabilité de SnO en milieu aqueux sauf aux pH extrêmes [25]. Longo et al. [26] ont montré qu'il existe un large domaine d'électroactivité pour les électrodes de SnO₂. Ils ont mis à l'évidence que l'électrode de SnO₂ dopé à l'antimoine n'est pas corrodée après 100 cycles consécutifs de voltampérométrie cyclique (-0.5V et +1.75V/ECS) dans du NaClO₄ 0.1M à pH = 2. Comme les hydrogènes atomiques s'adsorbent préférentiellement à la surface des particules métalliques, la présence de ces particules dans les électrocatalyseurs devrait

alors éviter la réduction de SnO_2 par ces derniers.

I.3.3. Applications relatives à l'utilisation de l'oxyde d'étain :

Nous n'avons pas trouvé de travaux spécifiquement réservés à l'HEC dans lesquels l'oxyde d'étain intervient comme matériau d'électrode mais certains travaux donnent assez d'informations sur son comportement électrochimique. En HC un grand nombre de molécules organiques sont hydrogénées et même souvent de façon élective par l'intervention d'un catalyseur formé de SnO_2 avec dépôt de métal [20, 21]. Sur le plan environnemental on peut citer plusieurs exemples d'utilisations : Pt et Pd supportés sur SnO_2 ont été utilisés en HC pour éliminer les nitrates et nitrites des eaux de boisson [22]. Dans cette étude il a été démontré que Pd/ SnO_2 est plus performant que Pt/ SnO_2 . Dans l'évaluation de la présence de gaz toxiques dans l'atmosphère on exploite l'activité catalytique de SnO_2 qui donne de bons résultats malgré sa faible surface spécifique [23]. Les semi-conducteurs SnO_2 sous forme de films très fins sont très prometteurs pour la fabrication de capteurs pour une variété de gaz toxiques et explosifs (CO, NH₃, H₂, NO, etc.) [24]. Ces capteurs sont utilisés pour détecter les gaz toxiques et explosifs dans les mines, et les fuites de gaz dans les résidences, et aussi pour contrôler la pollution de l'atmosphère [25]. Quelques travaux ont été développés ces dernières années sur l'électrooxydation du méthanol et de l'éthanol sur anode de SnO_2 en présence de métal [26, 27, 28]. En effet, on observe depuis quelques années un regain d'intérêt pour les piles à combustibles utilisant des alcools à faible masse moléculaire. Ces liquides sont caractérisés par une meilleure efficacité énergétique, également ils sont facilement transportables et stockables comparés aux combustibles gazeux [29]. Dans les électrolytes aqueux, l'oxydation de certains polluants organiques, bio-réfractaires est limitée par le dégagement de l'oxygène. Pour ces cas, il y a un besoin d'électrodes à grande surtension d'oxygène. En comparaison avec les électrodes standard à grande surtension d'oxygène tels que le platine déposé sur du titane et l'oxyde de plomb, l'oxyde d'étain est bien indiqué non seulement pour sa plus grande surtension mais surtout pour son coût relativement faible [30]. De nombreuses applications technologiques utilisent l'oxyde d'étain sous forme de céramique poreuse, dans les alarmes antivols, les catalyseurs des automobiles, comme électrodes pour les piles solaires, les transistors, dans les écrans LCD (liquid crystal displays), écrans électrochromiques ECD (electrochromic displays), comme éléments chauffant électrique transparent dans les avions pour le dégivrage du pare-brise, les fours et les lampes électroluminescentes [6, 7].

I.3.4 -Mécanisme d'adsorption des acides carboxyliques sur le dioxyde d'étain et l'alumine

La modification de surface de nos électrocatalyseurs (Pd/SnO₂:F et Pd/Al₂O₃) par les acides carboxyliques pour induire la sélectivité dans l'HEC va dépendre de la capacité des supports (SnO₂:F, Al₂O₃) à établir des liaisons fortes avec les acides carboxyliques. En effet les chaînes organiques doivent au préalable être immobilisées pour être aptes à induire cette sélectivité. Pour ce faire la littérature nous a été d'un grand apport.

I.3.5 Adsorption des acides carboxyliques sur SnO₂

Les interactions d'une molécule avec la surface d'un support dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels la nature du support, sa structure géométrique et cristallographique, les propriétés chimiques et physiques de la surface du support, la nature de la molécule à fixer et surtout les fonctions organiques qu'elle porte, mais également du milieu dans lequel se trouve le support. Le dioxyde d'étain est de structure tétragonale. Le point isoélectrique (IE) de l'oxyde d'étain non-dopé vaut 4. Plusieurs études ont montré, par diffraction des RX, que l'oxyde d'étain dopé (F, Sb) ne change pas de structure cristallographique toutefois le point isoélectrique varie avec le taux de dopage. Par exemple, Esteves et al [31] ont trouvés qu'un taux de dopage de fluor de 10% (F/Sn = 0,1) abaisse le point isoélectrique à 3,3 c'est à dire l'oxyde présente une densité de charge surfacique beaucoup plus négative.

La caractérisation surfacique de l'oxyde d'étain a beaucoup été étudiée à cause de son utilisation dans les capteurs; en effet l'efficacité du capteur est en relation avec sa sensibilité au contact du gaz ou de la molécule à identifier. Ces études [32] montrent que l'adsorption de l'eau conduit à la formation de groupes hydroxyles liés aux atomes d'étain ce qui crée une surface très polaire. L'adsorption de l'oxygène quant à elle, conduit en fonction de la température à la naissance d'ions comme O⁻ et O²⁻, avec O⁻ très dominant pour une plage de température allant de 250 à 400 °C. On y trouve aussi des espèces H₃O⁺, H₅O²⁺ selon l'hydratation. Pour déterminer les interactions de SnO₂ avec le CO, des mesures d'infrarouge in-situ ont été menées par Emiroghu et al [31], et il a été montré que les ions oxygène et les groupes hydroxyles en surface réagissent avec le CO pour former des ions carboxylates et carbonates, ces ions pouvant prendre plusieurs formes au contact de la surface (unidentate, bidentate et pont bidentate).

I.4. Préparation du dioxyde d'étain

I.4.1. Par voie sèche ou humide

Les premiers cristaux synthétiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus par Daubree et Deville en 1849. Le dioxyde d'étain peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, le SnO₂ est obtenu en insufflant de l'air chaud sur le métal fondu ou en oxydant la vapeur d'étain vers 1700°C. L'oxyde obtenu est alors une poudre blanche particulièrement fine. Par

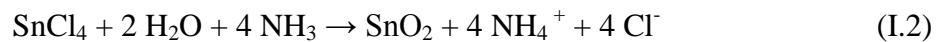
Voie humide, on l'obtient par action de l'acide nitrique sur l'étain, par précipitation d'une solution de sel stannique par l'ammoniaque ou par hydrolyse à l'ébullition en présence de sulfate de sodium [32].

I.4.2. Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base :

L'énorme intérêt de ce mode de synthèse résulte de la valeur élevée de l'aire spécifique (230 m² g⁻¹) du solide calciné à 500°C. Une solution aqueuse de SnCl₄ est mélangée avec une solution aqueuse d'hydrazine. L'équation globale de la réaction peut s'écrire [34] :



Un monolithe transparent de dioxyde d'étain, électriquement conducteur, peut être préparé suivant un procédé Sol-gel, à partir d'une solution aqueuse d'ammoniaque (NH₃, H₂O) et de tétrachlorure d'étain (SnCl₄). L'équation globale de la réaction est [35] :

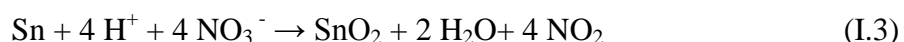


I.4.3 Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol :

Le mode de synthèse semble simple : une solution à 0,1% molaire de SnCl₄ dans l'éthylène glycol est chauffée à 80°C pour dissoudre le sel d'étain. Elle est ensuite portée à la température de 120°C pour éliminer l'eau et l'acide chlorhydrique formés. Après l'évaporation du solvant, on obtient un gel marron foncé qui est vieilli pendant 20 minutes puis séché à 150°C pendant 24 h. Il semble que, par cette méthode, on puisse à la fois éliminer totalement les ions chlorures et conserver une surface spécifique élevée [36].

I.4.4. Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique :

L'intérêt de cette méthode repose sur l'absence d'impuretés chlorées dans le produit final. L'étain sous forme de grenaille, est chauffé à reflux dans de l'acide nitrique. L'attaque nitrique donne naissance à une suspension de couleur jaune qui devient blanche au bout d'une dizaine d'heures. Le changement de couleur du jaune au blanc marque la formation d'un oxyde hydraté. Le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH = 5-6. Le produit est ensuite séché à l'air ambiant puis à 80°C pendant 24 h et enfin à 120°C pendant 6 h. L'obtention du dioxyde d'étain peut être représentée par l'équation globale suivante [37] :



I.4.5 Synthèse à partir de SnC₂O₄ :

La décomposition s'effectue à 450°C, sous flux d'oxygène, à partir d'oxalate d'étain (1,3 g) et d'un mélange équimolaire de nitrates de sodium et de potassium (NO₃⁻/Sn = 8). Le mélange sel d'étain-nitrates est introduit dans un tube à essai et subit le traitement suivant : montée en température de 20 à 120°C en 1 h avec un palier de 1 h à 120°C, puis montée de 120 à 450°C en 3 h avec un palier de 2 h à 450°C. Après refroidissement, le solide est récupéré et lavé avec 100 ml d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,15 M) puis avec 100 ml d'eau distillée chaude pour éliminer les ions NO₃⁻, Na⁺ et K⁺. Il est enfin séché à l'étuve à 100°C. Le produit résultant est une poudre grisâtre du fait de la présence de composés carbonés provenant des oxalates. Après traitement à 600°C, le solide devient jaune[38].

I.4.6. Synthèse à partir de SnCl₂ · 2H₂O :

La décomposition s'effectue à 450°C à partir de di-chlorure d'étain di-hydraté (1,5 g) et de nitrate de potassium (NO₃⁻/Sn = 16). Le traitement subi par le mélange est le même que dans le cas de l'oxalate d'étain avec un palier de 8 h à 450°C. Après refroidissement, le mélange solide obtenu est mis en solution dans de l'eau distillée puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le produit est ensuite séché à 100°C, la poudre obtenue est de couleur blanche. L'échantillon est calciné à 600°C, température à laquelle il est de couleur jaune [39].

I.4.7. Préparation de SnO₂ par voie sol-gel :

La voie impliquant les alcoxydes de métaux est la plus fréquemment mise en œuvre pour élaborer des oxydes de haute pureté et des matériaux à haute performance [40]. Le contrôle de l'étape d'hydrolyse est primordial. En effet, si cette étape est trop rapide, elle ne conduit pas à

un sol ou à un gel mais à des précipités denses de faible surface. Il est possible de ralentir leur hydrolyse en utilisant des ligands conduisant, ainsi, à des poudres amorphes d'oxyde d'étain lorsque l'hydrolyse est réalisée dans des solvants polaires [41].

Le tableau suivant présente quelques propriétés physiques du SnO₂

Propriétés	Valeur
Masse molaire (g/mol)	150.70
Densité (g /cm³)	6.95
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

Tableau I.1 : Propriétés physiques du SnO₂

Référence

- [1] O.G. Fonstad et R.H. Rediker, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971), 2911.
- [2] W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois, *Adv. Solid State Phys.*, 23 (1984), 259.
- [3] J. Petiau, Ecole d'été, rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X, Aussois (1986).
- [4] J. Mizusaki, *Sensors and Actuators B23*, (1995).
- [5] J. Maier et W. Gopel, *J. Solid. State Chem.*, 72 (1988) 293.
- [6] F.M. Amanullah, M. S. Al-Mobarak, A.M. Al-Dhafiri and K.M. Al-hibani, *Mat. Chem. and Phys.*, 59, 247 (1999).
- [7] M.I.B. Bernardi, L.E. Soledade, I.A. Santos, E.R. Leite, E. Longo and J.A. Varela, *Thin Solid Films*, 405, 228 (2002).
- [8] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 199C (1976).
- [9] S. Samson and C.G. Fonstad, *J. APPL. Phys.*, 42, 2911 (1971).
- [10] H.W. Cheong, J.J. Choi, H.P. Kim and G.S. Churn, *Sensors Actuators B*, 9, 227 (1992).
- [11] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Mater. Sci.* 27, 963 (1992).
- [12] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, 3, 147 (1991).
- [13] W.C. Las, N. Dolet, P. Dorodor and J.P. Bonnet, *J. Appl. Phys.*, 74, 6191 (1993).
- [14] M.K. Paria and H.S. Maiti, *J. Mater. Sci.*, 18, 2101 (1983).
- [15] T. Karlsson, A. Roos and C.G. Ribbing, *Sol. Energy Mat.*, 11, 469 (1985).
- [16] M. Mwamburi, E. Wäckelgard and A. Roos, *Thin Solid Films*, 374, 1 (2000).
- [17] C. Longo, G. Abadal, F. Sanz and P. T. A.. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2169,(1999).
- [18] P.K. Nair, M.T. S. Nair and J. Campos, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 539 (1993).
- [19] H. Cachet, M. Froment and F. Zenia, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 442, (1996).
- [20] C. Longo, G. Abadal, F. Sanz and P. T. A.. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2169,(1999).
- [21] H.A. Laitinen, C.A. Vincent and T.M. Bednarski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1024 (1968).
- [22] H. Feng, S. J. Laverty, P. Maguire, J. Molloy and B. J. Meenan, *J. electrochem. Soc*, 143, 2048 (1996).
- [23] M. Székely, B. Eid, E. Callot, M. Herlem, A. Etcheberry, C. Mathieu and B. Fahys, *J. electroanal. Chem.* , 39, 69 (1995).

- [24] J. Wallinga, W. M. Arnoldbik, A. M. Vredenberg, R. E. I. Schropp and W. F. Van der Weg, *J. Phys. Chem. B*, 102, 6219 (1998).
- [25] E. Deltombe, N. Zoubov, C. Vanleughenaghe and M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", p. 475 (1963).
- [26] K. Liberkova and R. Touroude, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 180, 221 (2002).
- [27] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna and G. Strukul, *Appl. Catal. B: Env.*, 38, 91 (2002).
- [28] M. D'Arino, F. Pinna and G. Strukul, *Appl. Catal. B: Env.*, 53, 161 (2004).
- [29] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De and A. Licciulli, *Thin Solid Films*, 304, 339 (1997).
- [30] M. Bhagwat, P. Shah and V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, 57, 1604 (2003).
- [31] M.A. Dal, A.C. Antunes, C. Ribeiro, C.P.F. Borges, S.R.M. Antunes, A.J. Zara and S.A. Pianaro, *Mater. Lett.*, 57, 4378 (2003).
- [32] K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa and K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 200, 211 (2000).
- [33] A. L. Santos, D. Profeti and P. Olivi, *Electrochim. Acta*, 50, 2615 (2005).
- [34] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou and Q. Xin, *Electrochim. Acta*, 50, 5384 (2005).
- [35] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, *Appl. Catal. B: Env.*, 46, 273 (2003).
- [36] R. Kôtz, S. Stucki and B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 14 (1991). 200, 211 (2000). *Chem. and Phys.*, 59, 247 (1999).
- [37] M. C. Esteves, D. Gouvêa and P.T.A. Sumodjo, *Appl. Surface Sci.* 229, 24 (2004).
- [38] N. Barsan, A. Heilg, J. Kappler, U. Weimar and W. Göpel, *Conf. Proc. Eurosensors XIII, The Hague (The Netherlands, 9, 183 (1999))*.
- [39] S. Emir oghu, N. Bârsan, U. Weimar and V. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 391, 176 (2001).
- [40] Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII. Germanium, Etain et Plomb. Pt. 3. 816 PP, 1963.
- [41] Y.Kobayashi, M.Okamoto, and A.Tomita. Preparation of tin oxide monolith by the Sol-gel method from inorganic salt. *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 6125-6127.
- [42] D.Popescu-Amalric. Oxyde d'étain et catalyseurs Pd/SnO₂: Préparation, caractérisation et activité catalytique de NO_x. Thèse, Université Paris VI, 1999.

Chapitre II

Elaboration des couches minces

II .1.Introduction :

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

Ce chapitre est un aperçu général sur les différentes techniques d'élaboration des films de SnO₂ avec les aspects théorique et expérimentales. Les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé à fin d'étudier les propriétés des films de l'oxyde d'étain non dopés et dopés seront, aussi, discutées en principe et en appareillage.

II.2. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain :

Les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés d'élaboration qui affectent leurs propriétés structurales. Les problèmes relatifs à ces dépôts peuvent provenir, soit de la technique proprement dite, soit des composés servant de précurseurs ou bien encore des conditions de synthèse. L'ensemble de ces paramètres influe de façon importante sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde formé.

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

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

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces sont nombreuses et peuvent être divisées en deux grandes catégories basés sur la nature du processus physique ou chimique [01].

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure: II.1

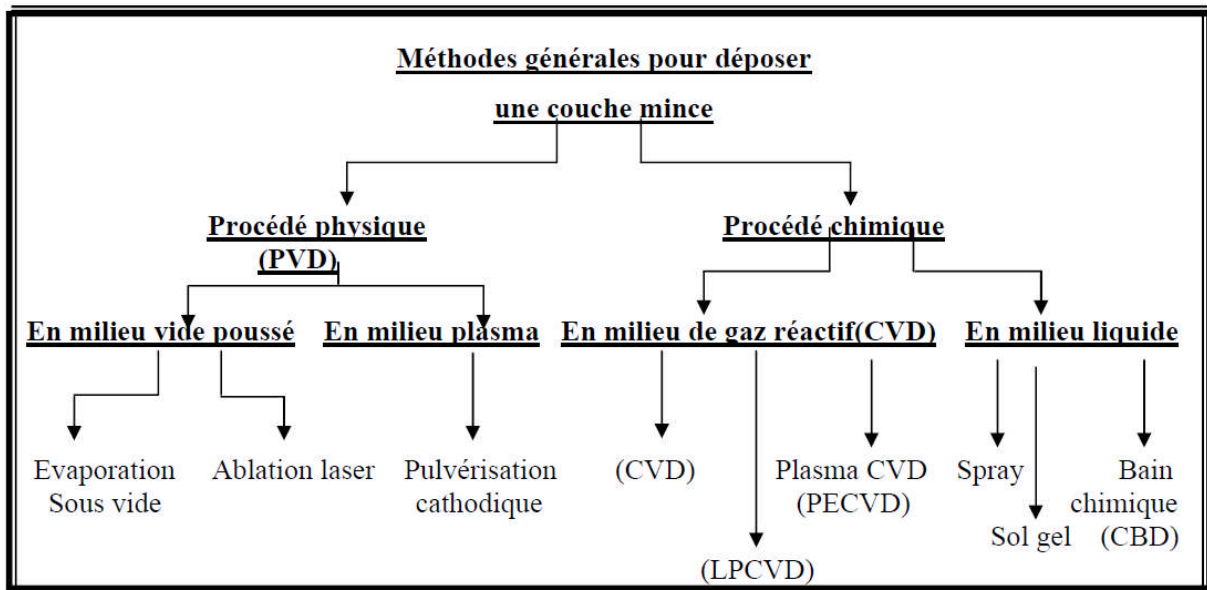


Figure II.1 : Schéma de la classification des procédés de dépôt des couches minces.

II.2.1. Procédés physiques :

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (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" [02 ,03].

II.2.2. Procédés chimiques :

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée [04.05.06]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique CVD et l'épitanie à couche atomique ALE, Les dépôts préparés en phase liquide sont : les synthèses hydrothermales, les précipitations et les spray-pyrolyses. Le dépôt par la voie sol-gel fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

II.2.3. Dépôt par la synthèse Sol-gel :

Le principe de base de ce procédé (solution-gélification) consiste 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 [07]. 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 (xérogels) [08].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur des substrats donnés. Ayant chacune leur caractéristique propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille [09]. Dans cette partie nous décrivons les méthodes les plus utilisées :

II.2.3.1. Centrifugation ou Spin-coating :

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2) [10]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure II.3 [11].

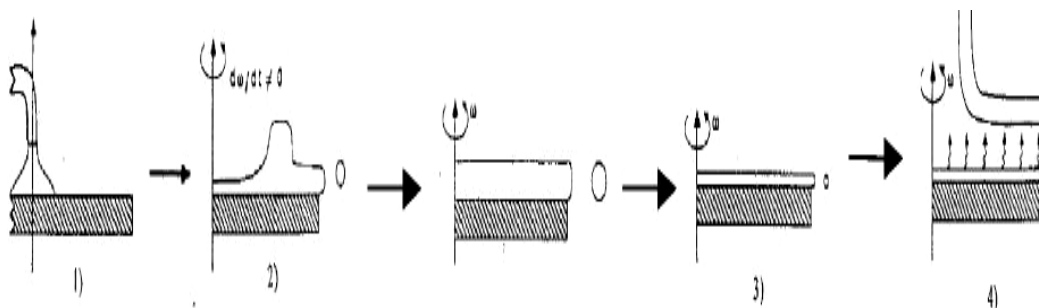


Figure II.2 : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

II.2.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating :

Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution [12].

II.2.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose sur un substrat.

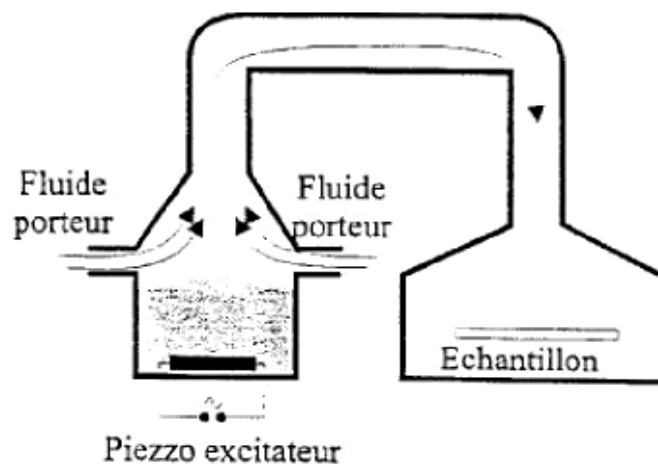


Figure II.3 : Dépôt de couches minces par Aérosol-gel

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces [13].

II.3.Spray-pyrolyse ultrasonique:

La technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable. Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La méthode est utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre [14]. Des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [16] et dans la production des piles solaires [15]. Le montage expérimental est représenté sur la figure II.4.

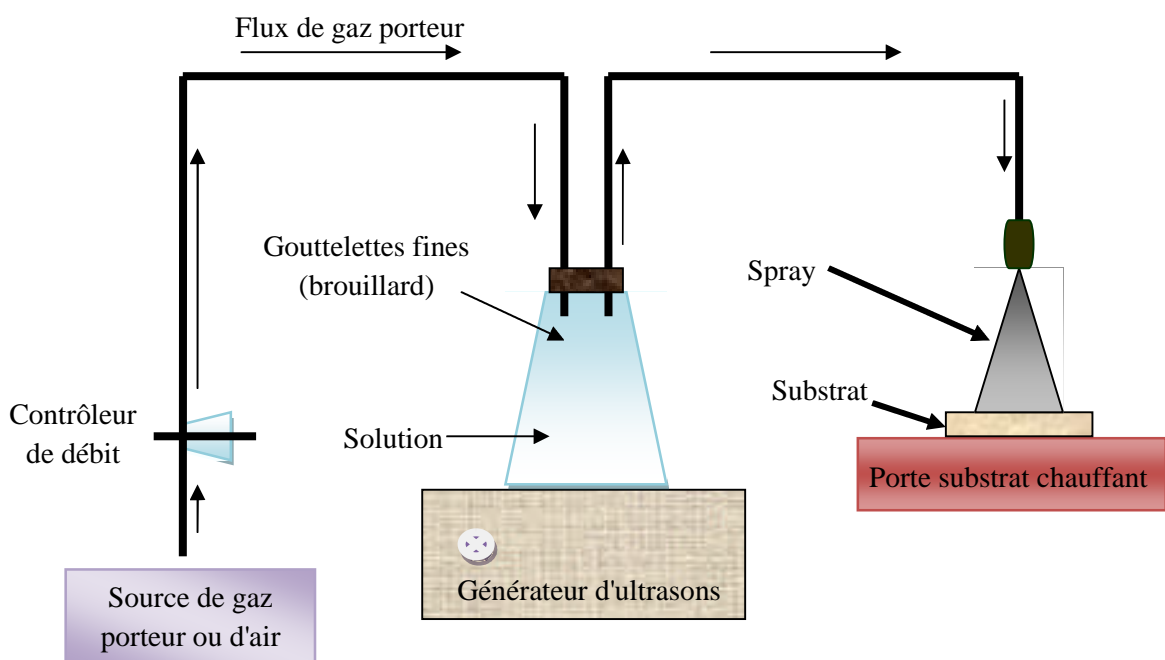


Figure II.4: Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

Le montage est composé de quatre parties principales [17]:

- Un système de chauffage.
- Un système de pulvérisation ultrasonique.
- Un réservoir contenant la solution.
- Un générateur de gaz vecteur. (L'air dans notre cas).

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. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée.

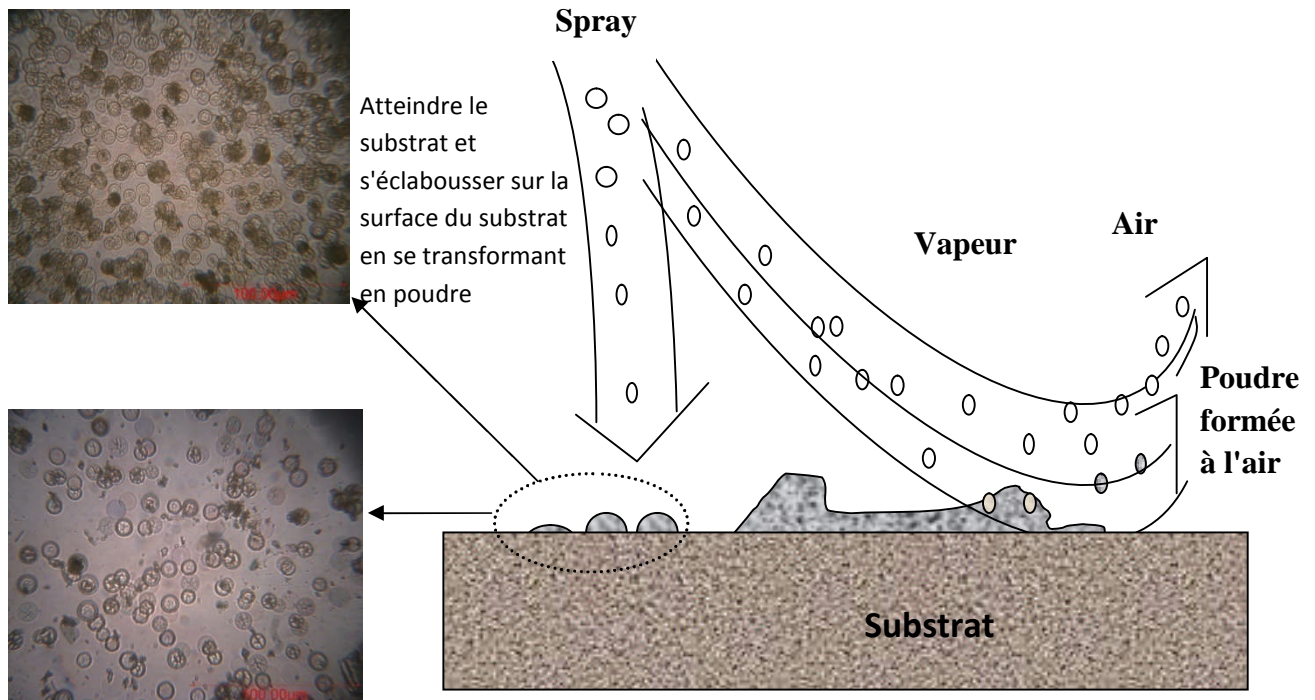


Figure II.5 : Schéma du transport de l'aérosol.

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.

II.3.1. Atomisation de la solution du précurseur:

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. 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 affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

II.3.2. 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. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuse, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

II.3.3 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. Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [18]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure III.6). A 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. Encore 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. A 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.

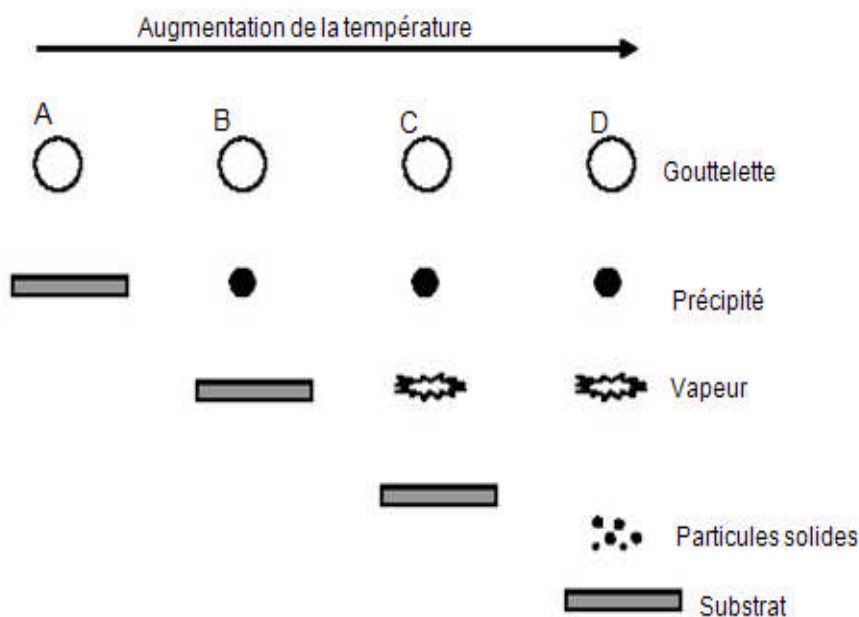


Figure II.6 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

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

II.4. Croissance cristalline en couche mince :

Il existe différents modes de croissance inhérents aux méthodes de dépôts. La cristallisation des couches minces élaborées par voie sol-gel est tout autre, puisque la couche déposée initialement est amorphe. Par conséquent, la nucléation ainsi que les mécanismes de croissance sont a priori différents [19].

II.4. 1. Phénomène Nucléation - Croissance :

Les phénomènes de nucléation croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petites cristallites (les nucléis) avec une distribution en taille resserrée [20].

Dans la seconde étape, les nucléis créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase.

Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits (mûrissement d'Ostwald). Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape [21].

II.4. 2. Nucléation et croissance isotrope:

Dans le cas de couches élaborées par voie sol-gel, la cristallisation a lieu non pas par abaissement de la température, mais par augmentation de celle-ci (*i.e.* par traitement thermique). La diffusion atomique activée thermiquement au sein d'une matrice amorphe facilitera l'arrangement atomique dans un réseau périodique tridimensionnel [22].

La nucléation est engendrée par des variations locales de concentration faisant apparaître des entités au sein desquelles les atomes s'arrangent périodiquement dans l'espace de manière stable, formant ainsi une nouvelle phase [23].

La fraction f de la phase transformée aux dépens de la phase amorphe en fonction du temps, peut se mettre sous la forme de la loi d'Avrami [24], pour un système homogène, comme suit :

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.3})$$

Où k est une constante à une température donnée et n l'exposant de croissance qui est égal à 3 ou 2 pour des croissances bidimensionnelles (cas des couches très minces), avec un taux de nucléation constant ou nul, respectivement.

Le système pour les couches minces élaborées par voie sol-gel est à masse, volume et composition chimique variables (*i.e.* les radicaux organiques). Lors du traitement thermique de cristallisation, c'est la fluctuation locale de composition chimique qui fait naître un germe dans un gel dans une plage de température donnée [25].

II.4. 3. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald :

La coalescence a lieu lorsque la phase préexistante métastable a complètement disparu. Le système est alors constitué exclusivement de la nouvelle phase sous forme de cristaux d'orientation aléatoire qu'on appelle grains. L'interface entre deux grains dans cette environnement polycristallin est appelé un joint de grains. Cette zone est en partie définie par

une absence d'ordre cristallin et donc par son énergie élevée. Le système tendra à abaisser son énergie globale en éliminant les joints de grains, d'où une influence majeure sur les mécanismes de croissance granulaire [26].

Le mécanisme de croissance normale est gouverné essentiellement par l'énergie des joints de grains et la diffusion qu'elle entraîne. Cette énergie dépend à la fois de l'orientation relative des domaines cristallographiques et de la courbure du joint. Elle influence ainsi sa stabilité et sa mobilité, par conséquent, elle influence la croissance des grains voisins. La courbure d'un joint de grain déterminera sa vitesse de déplacement, ainsi que la vitesse de croissance granulaire qui en résulte.

La stabilité d'un grain dépendra directement de sa taille. Un petit grain sera instable du fait de sa grande surface spécifique. Autrement dit, un grain tendra à grossir au détriment des plus petits, de manière à augmenter sa stabilité. Par ailleurs, il a été montré que la stabilité d'un grain dépendait directement de ses critères géométriques (le nombre de côtés par exemple) [27.28].

II.5. Choix des substrats:

Les couches minces se caractérisent entre autres par leur épaisseur négligeable par rapport aux autres dimensions. Ainsi, le choix des substrats est dicté par la technique de caractérisation et les propriétés physico-chimiques des films à déposer. Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [29]. Les substrats utilisés, généralement, sont : Les lames de verre, les lames de pyrex, lames de silice pure ou de silicium monocristallin.

II.5. 1.Traitement thermique :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le recuit permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [145]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type alcyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 900 °C [30].

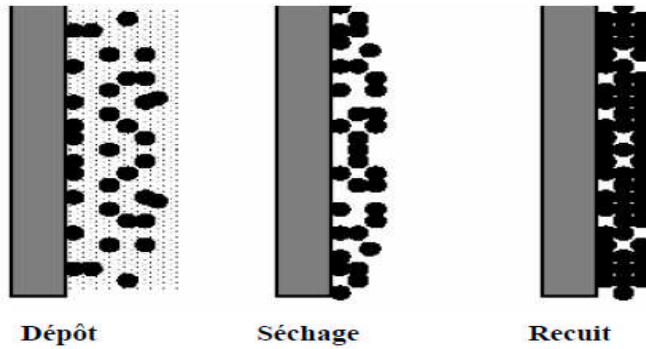


Figure II. 7 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité.

II.5.2 Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation :

Afin d'obtenir des cristallites de taille latérale et d'épaisseur appréciables, il est nécessaire soit de procéder à des recuits à plus haute température, soit d'introduire des éléments qui favorisent la cristallisation. Les promoteurs de cristallisation sont ajoutés avant le recuit et qui permettent d'abaisser la température nécessaire pour obtenir une bonne cristallisation et favorisent la préparation de couches texturées à gros grains (typiquement $0.1 \mu\text{m}^3$).

II.6. 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 Magnésium.

II.6. 1 Préparation des substrats :

a- Choix du substrat de dépôt :

Les couches 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 silicium sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales, tandis que celles en verre pour l'étude des propriétés électriques et optiques.

a-1. 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 :

- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = - 45 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui

s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

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

a-2. Substrats en silicium :

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

b- 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, par les étapes suivantes :

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

c- 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 ajoute quelques gouttes 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 en Magnésium. 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

- **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 l'acétate de Magnésium.

La masse molaire $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow M=214.46\text{g/mol}$.

II-7. Paramètres modulables de déposition :

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [31]. 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 [32], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

II-8. Les avantages de la 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.

II-9. Les inconvénients de la technique de Spray pyrolytique par ultrasons :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [33]. 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.

Techniques de caractérisation :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de film SnO₂ déposé sur de substrat en verre, par spray pyrolyse ultrasonique. Donc, 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 :

- 1 - La profilométrie pour la mesure des épaisseurs.
- 2 - La spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR pour l'étude des modes vibrationnelles.
- 3 - La spectrophotométrie UV-Vis-NIR pour l'étude des propriétés optiques.
- 4 - Mesures courant-tension (I – V) pour la mesure de la résistivité électrique. .

Références

- [01] T. Ait Ahcene, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [02] 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).
- [03] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [04] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials, William Andrew publishing, (2004).
- [05] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485(1995).
- [06] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [07] J. Aronovich, A. Ortiz, R.H. Bube et J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [08] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [9] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [10] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [11] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [12] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97,(1991).
- [13] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C.Villard, Ann. Phys., C1, 153, (1997)
- [14] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [15] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [17] M. Bousmaha, Etude structurale et optique du ZnO :Mn préparé par spray ptrolyse ultrasonique, Thèse de magister, Université de Tiaret, (2012).
- [18] S. Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [16] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [17] O.Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).

- [18] Mc Clanahan E. D , Laegreid N, Sputtering by particle bombardment III, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [19] Maissel L., Glang R, Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [20] W. Man, H. Yan, S. Wong, I. Wilson, T. Wong " Grain size and hillock growth of vacuum evaporated SnO₂ thin films " Journal of Vacuum Science and Technology, A14(3), p.1593, 1996
- [21] G. Sberveglieri, G Faglia, S Gropelli, P. Nelli, A. Camanzi " A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique)" Semiconductor science and technology, 5, p.1231, 1990
- [22] Dieguez, Romano-rodriguez, Morante, Nellie, Sangatelli, Sberveglieri " Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implication on gas sensors stability " Journal of the Electrochemical Society, 146(9), p 3527, 1999
- [23] F. Javier, M. L.Yusta, Hitchman and S. H. Shamlian, J.Mater. Chem, 7, PP. 1421 - 1427,1997.
- [24] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, PP. 204-213, 1997.
- [25] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. Chemical Materials, 10, Page 2389 (1988).
- [26] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar; Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec and M. Kosec, Journal of Non Cristal.Solids, 167, Pp. 227, 1994.
- [27] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, Materials Letters, 17, Pp. 346, 1993.
- [28] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker, Physical Review B 55(8) (1997) 5062-5064.
- [29] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, R.Rella and P. Siciliano, Solar energy materials and solar cells, 31, Pp.235, 1993.
- [30] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [31] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press. (1990).
- [32] J.I. Pankove, Optical processes in semi-conductor, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [33] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).

Chapitre III

Méthodes de caractérisation

III.1.Introduction

Les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude de nos couches minces de SnO₂ pures et dopées Mg sont présentées dans ce chapitre.

III.2. Profilométrie :

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

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

La figure III-1 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

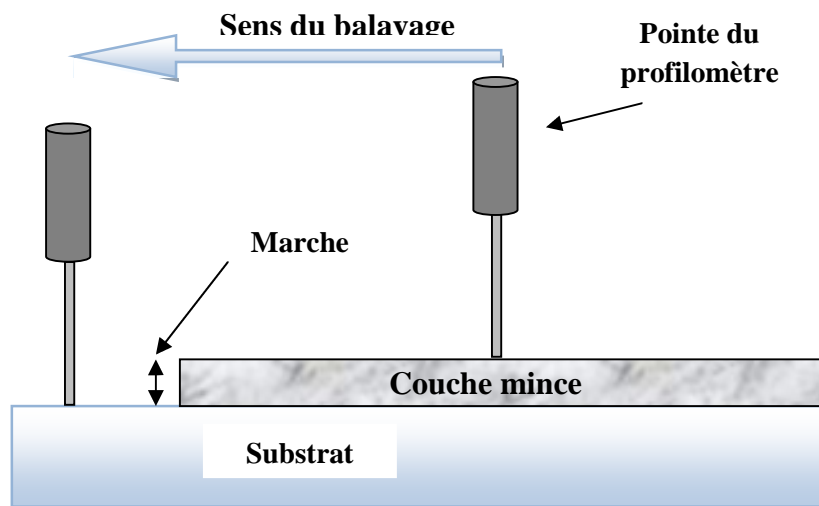


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR :

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

La gamme des longueurs d'ondes infrarouges envoyées sur l'échantillon est comprise entre 2.5 et 25 μm , soit des fréquences qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme de fréquences correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge (**figure III-02**) qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson-Morley qui sert à moduler les longueurs d'onde du faisceau. La séparatrice qui se trouve à l'intérieur de cet interféromètre envoie la moitié du faisceau vers le miroir mobile et le reste vers le miroir fixe. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon [03].

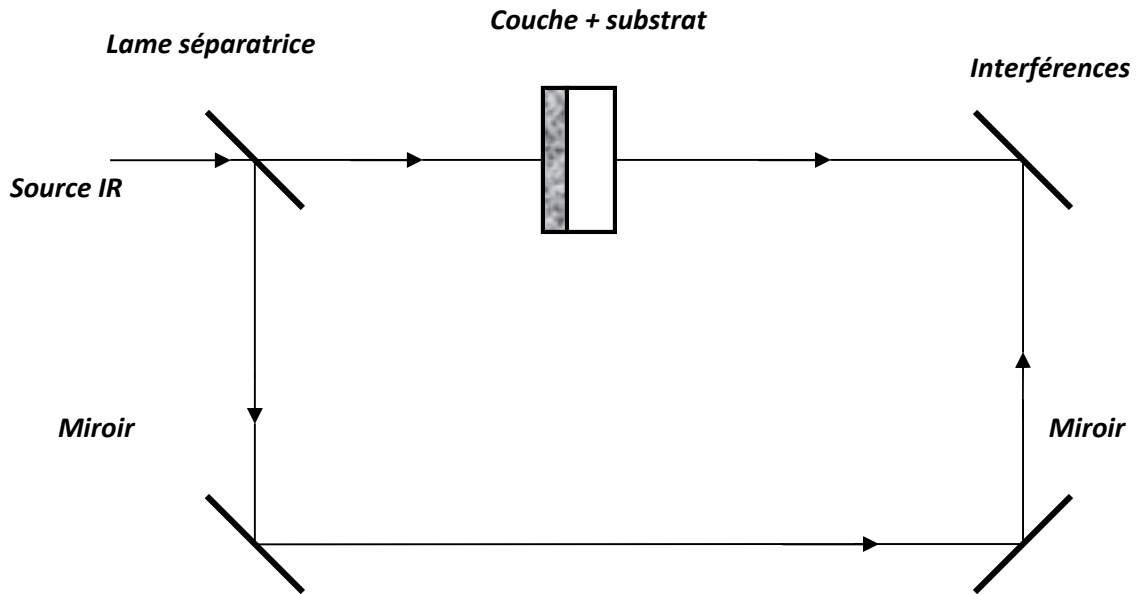


Figure III-02 : Fonctionnement d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (cm^{-1}).

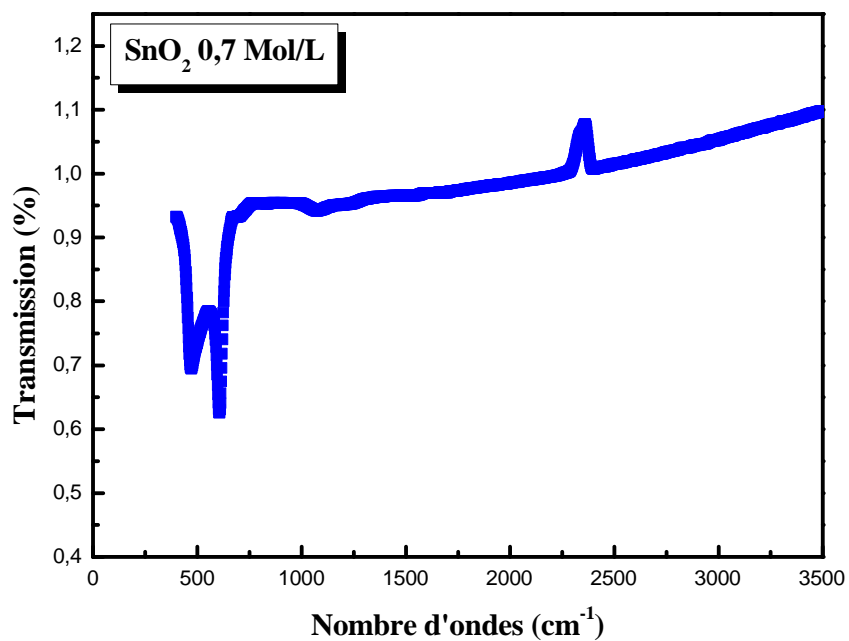


Figure III-03: Spectre d'absorption infrarouge d'un de nos films de SnO_2 (0.7Mol/L)

III.4- La spectroscopie UV - Vis - NIR :

La spectroscopie UV - Vis - NIR 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 - Vis - NIR. 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 - Vis - NIR il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [04].

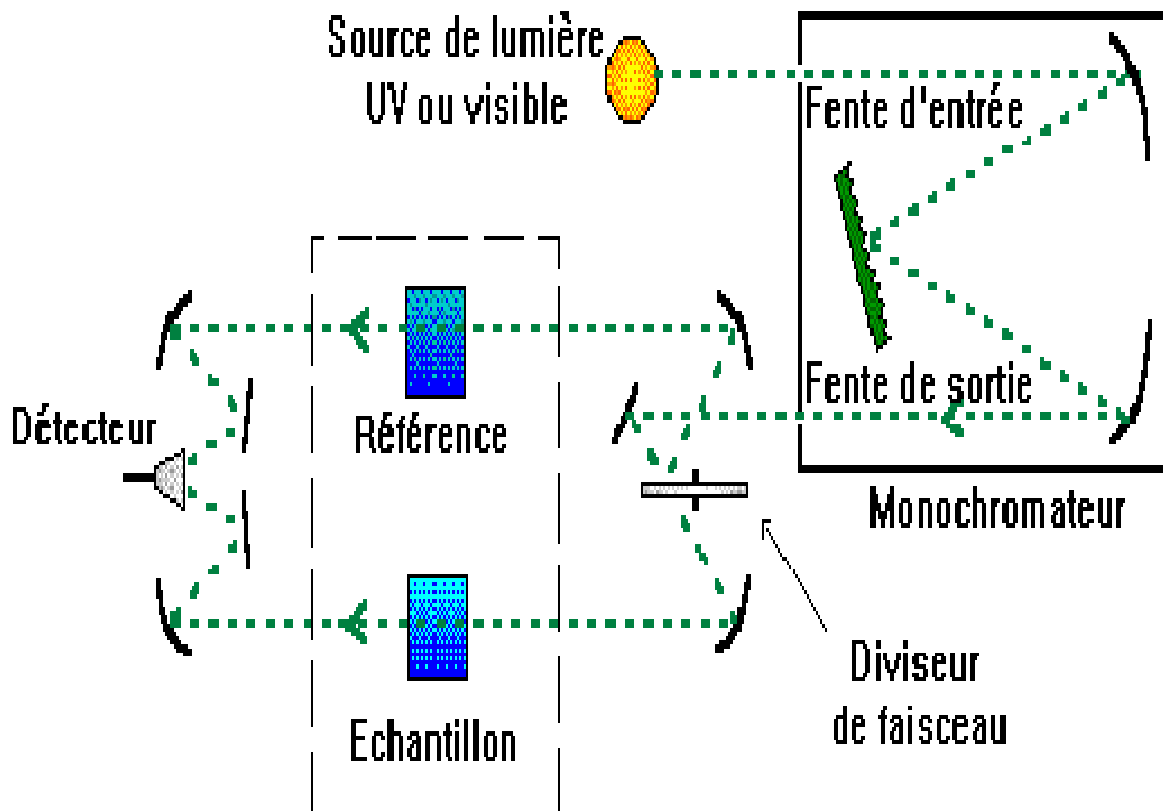


Figure III-04: Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Vis - NIR.

La figure III.05 présente un spectre type de transmission optique.

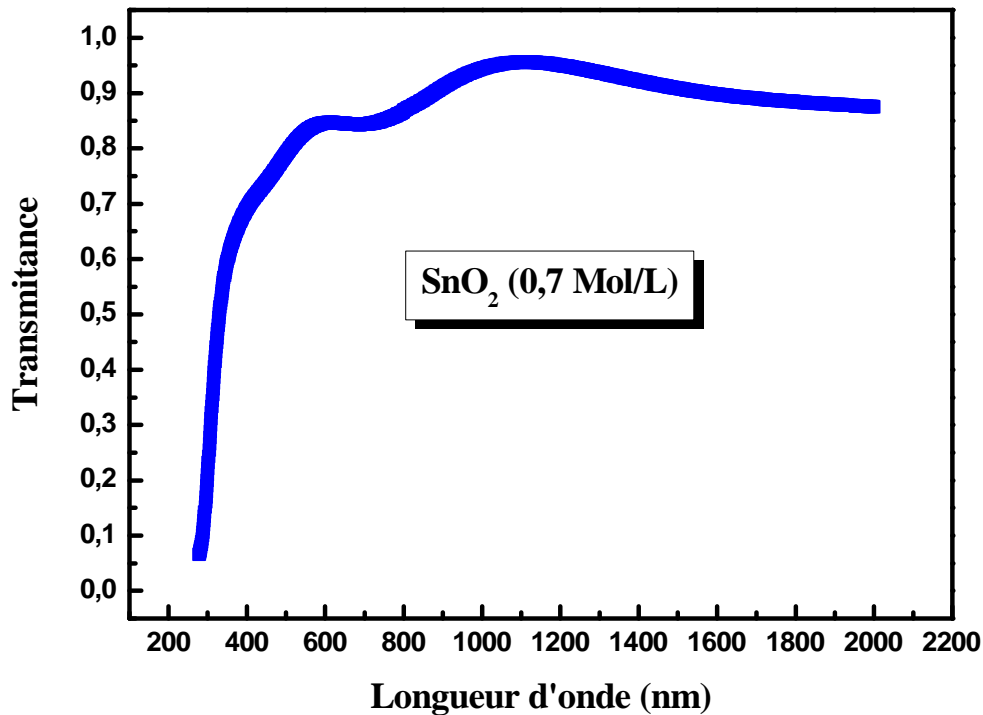


Figure III-05 : Spectre de transmission de la couche mince de SnO₂ (0.7 Mol/L).

a) Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [01] :

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

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

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

par la formule :

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

b) Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

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 [02] :

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

A : est une constante,

E_g : est le gap optique [eV],

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

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du Photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et en prolongant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g (**figure III-06**) :

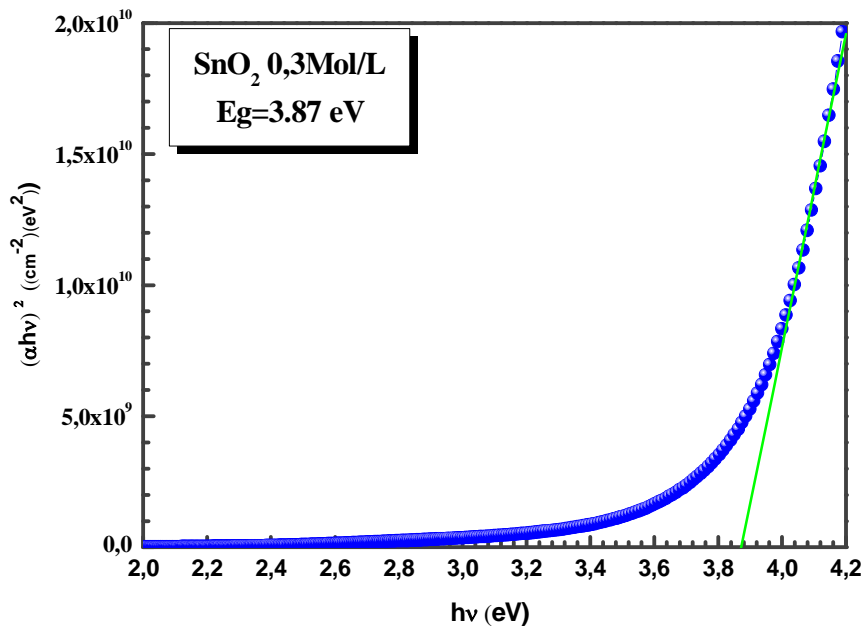


Figure III-06 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO₂.

III.5- 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:

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{Avec} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)} \quad (\text{III-2})$$

Et L, S (en cm et cm²) 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 de circulation (**figure III-07**) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.

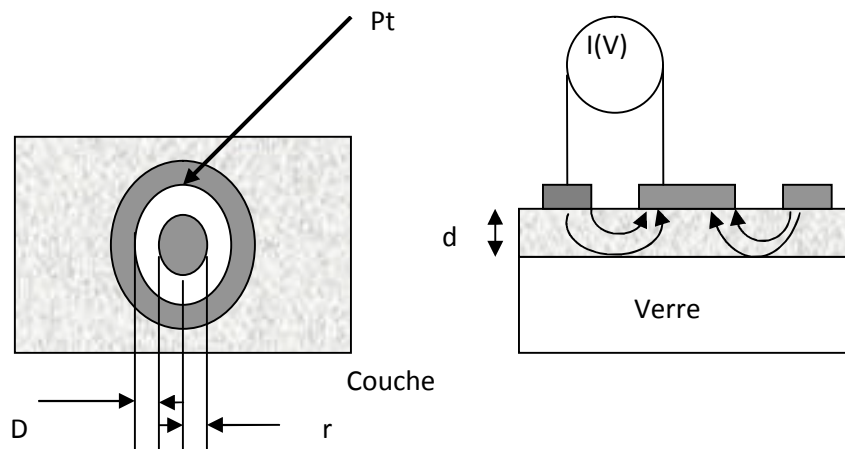


Figure III-07 : Schéma des mesures électriques Courant-Tension (I-V)

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

$$\text{Dans notre cas, nous avons : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D} R \quad (\text{III-3})$$

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \quad \text{d'où : } \rho_v = 2\pi \frac{d.r}{D} R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm)} \quad (\text{III-4})$$

Avec D= 3mm et r 1,5 mm.

Références

- [01] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202, (2001).
- [02] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275, (2002).
- [03] K. LAGHA-MENOUER, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches.
- [04] F.MEDJALDI, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), p120, 2012.
- [05] F. ALIBART, Propriétés optoélectronique des nanostructures de carbone azotées : Applications aux dispositifs électroniques. Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne - France - (2008).

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats de notre étude.

Notre travail est divisé en deux parties :

1^{ère} partie (SnO₂ pur) : Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), Spectroscopie de diffusion Raman, Transmission optique (UV-Vis-NIR) et Mesures électriques sont représentés dans cette partie pour des films minces de l'oxyde d'étain (SnO₂) purs avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mol/L.

2^{ème} partie (SnO₂ dopé) : Dans cette partie nous avons Choisi la molarité 0.3 Mol/L de la solution de SnO₂ et nous avons procédé au dopage par le Magnésium à différents taux de dopage variant de 0 à 09 at%.

1^{ère} partie : Optimisation de la concentration molaire de la solution de SnO₂ pure

Nous avons préparé une série d'échantillons de SnO₂ avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mol/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 antérieures [1].

Les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude sont regroupées dans le tableau suivant :

C _{Sn} (at%)	T _s	Temps de dépôt	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de silicium	Substrat de verre
0.1	400°C	60 min	7042,6	5261
0.3			7723	5989
0.5			5919	3169
0.7			8456,42	7414,55

Tableau IV-1: Conditions de dépôt de nos échantillons de SnO₂ purs.

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

Nous présentons sur la figure IV-1, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos films minces SnO₂ pour différentes molarités.

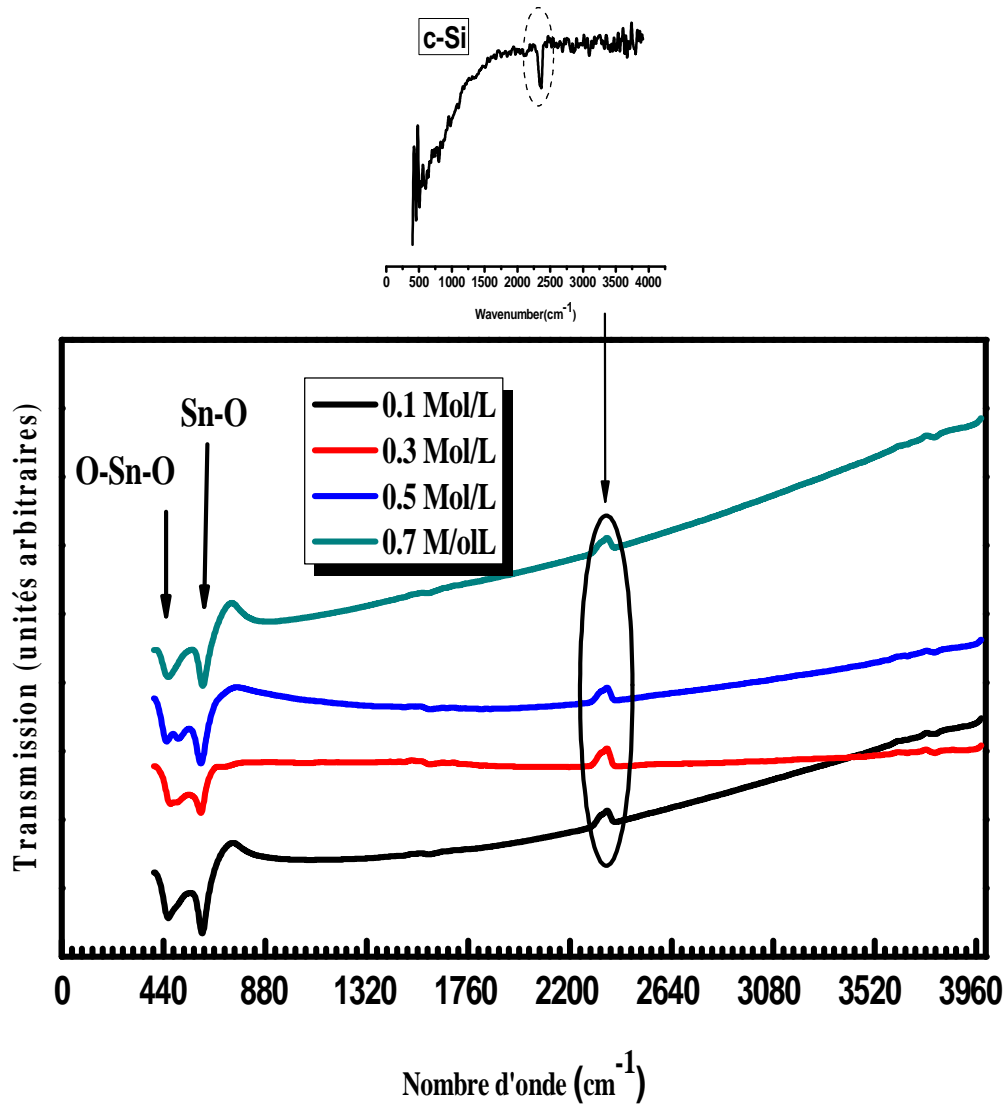


Figure IV-1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés pour différentes molarités.

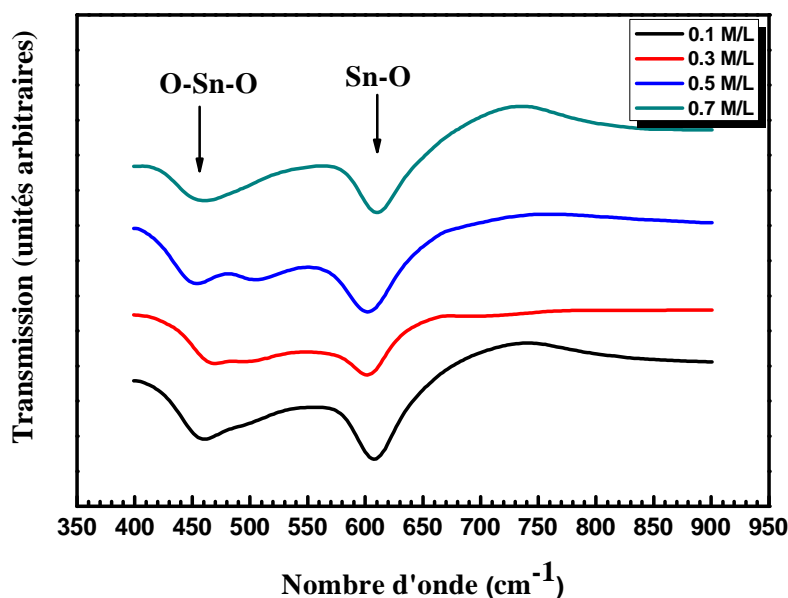


Figure IV-2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

Nous avons remarqué qu'il n'y a aucune contribution des liaisons O-H autour de 2325 cm^{-1} et de 1990 cm^{-1} , suggérant ainsi le protocole d'élaboration de nos films ne s'affecte pas des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère ambiante. Par ailleurs, aucune contamination n'est remarquable après dépôt de nos films. Le tableau IV-2, résume quelques modes de vibrations lié au SnO_2 .

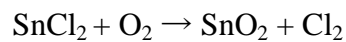
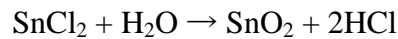
Fréquences (cm^{-1})	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO_2	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	
460-540, 535-600	Si- Cl_2	
535-450, 620-570	Si- Cl_3	[4]
619, 665	Si-H	
625	Si-Si	[5]
737, 3200-3700	Sn-OH	
1345-1450	Sn-O-Sn	[2]
2350	Sn-C	

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

Concernant les modes de vibrations on peut dire que la bande autour de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H. Par ailleurs. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à 1000 cm^{-1} .

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

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant 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- Résultats de la transmission optique :

Les spectres de transmissions de nos films de SnO₂ déposés à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 Mol/L) sont représentés dans La figure IV-3. Nous remarquons que la transmission moyenne dans le visible dépasse 85%, ce qui indique bien le caractère transparent de nos couches minces du SnO₂.

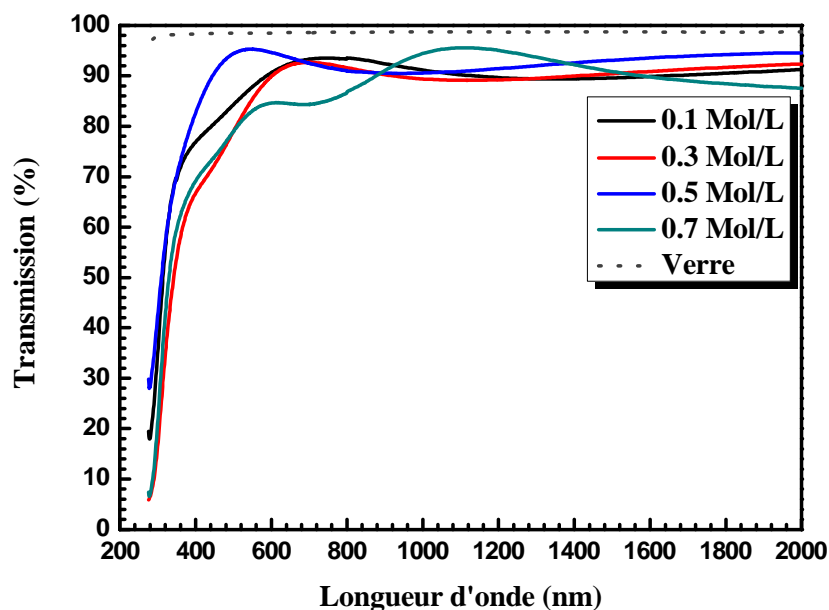


Figure IV-3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO₂ pour différentes molarités.

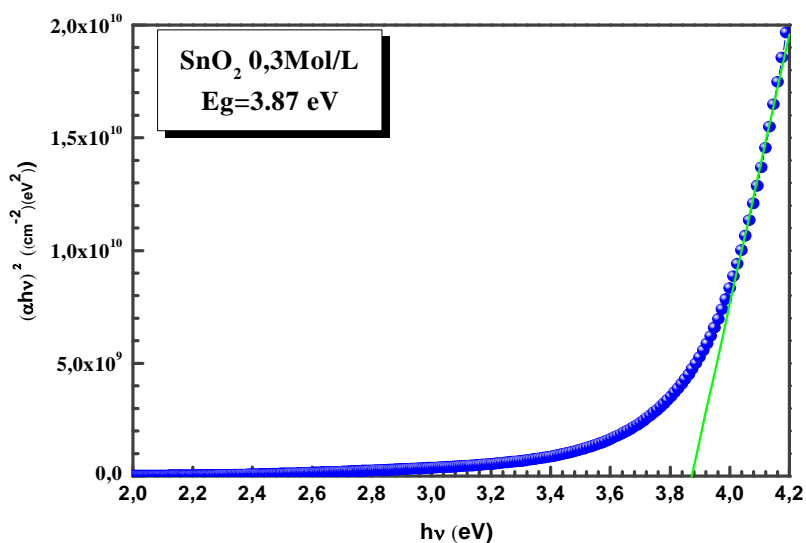


Figure IV-4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

C (Mol/L)	d (Å) (Substrat-Verre)	Eg (eV)
0.1	5261	3.94
0.3	5989	3.87
0.5	3169	3.93
0.7	7414,55	4.03

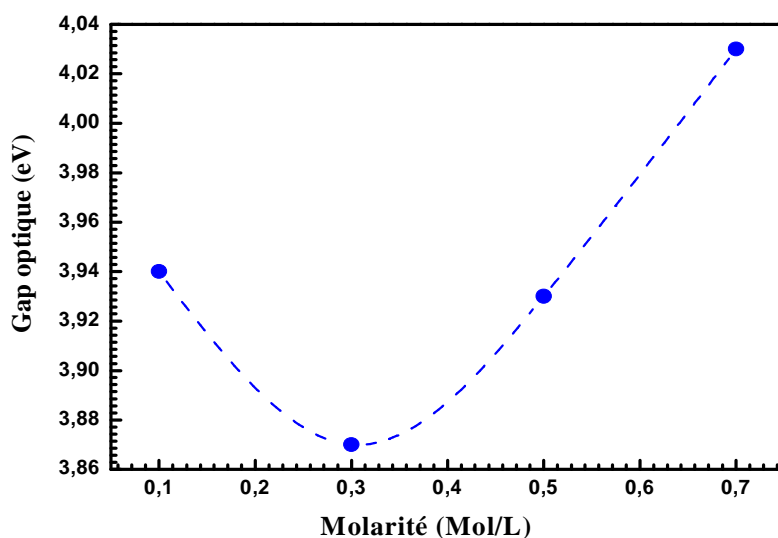
Tableau IV-3: Valeurs du gap optique de SnO₂.

Figure IV-5: Variation du gap optique en fonction de la concentration molaire en Sn.

La figure VI-4 représente la méthode pour extraire la valeur du gap à partir de l'extrapolation linéaire $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = 0$ de l'absorption bande à bande de nos films minces. Les valeurs du gap sont reportées dans le tableau VI-3. Les valeurs du gap optique passe par un minimum de 3.87 eV pour une molarité de 0.3 Mol/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 à la formation d'un isolant transparent. La variation du gap en fonction de la concentration molaire en Sn est représentée dans la figure IV-5.

IV-3- Mesures électriques:

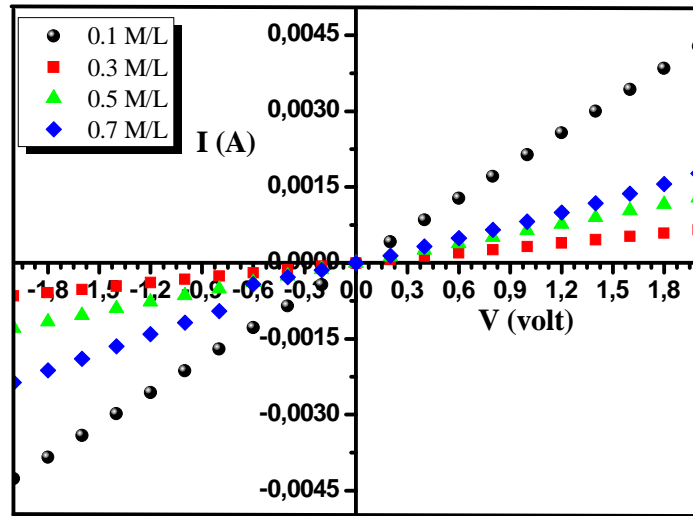


Figure IV-6: Mesures du courant en fonction de la tension appliquée sur les films de SnO₂

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	7414,55	0,0252

Tableau IV-4: Valeurs de la résistivité de SnO₂.

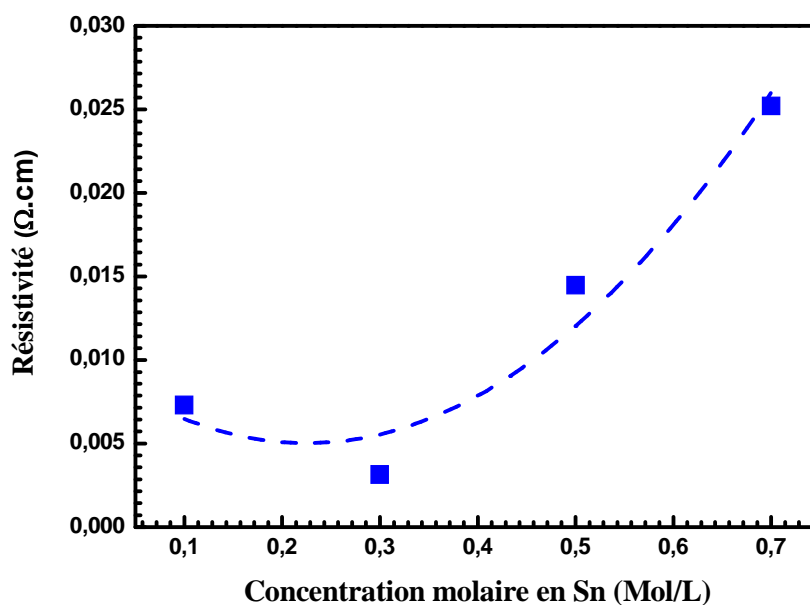


Figure IV-7: Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration molaire de Sn.

La variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration Molaire de Sn est représentée dans la figure VI-7. On remarque que la résistivité prend la valeur minimale autour de la concentration molaire du Sn ($C_{\text{Sn}} = 0.3 \text{ Mol/L}$), ce qui confirme les mesures optiques et nous indique avec la molarité de notre solution de SnO_2 autour de 0.3 Mol/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 Mol/L , nous avons procédé au dopage par le Magnésium (Mg).

2^{ème} partie : Dopage du SnO₂ par le Magnésium (Mg)

Le tableau suivant regroupe les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés Mg,

C _{Mg} (at%)	T _S	Temps de dépôt	Epaisseurs (Å)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	400 °C	60 min	5989	2845.72
1			10310	5811.56
3			13062	9362.75
5			/	9362.75
7			12600	5980.45
9			10500	6001.37

Tableau IV-5 : Conditions de dépôt de nos films.

Préparation des solutions du SnO₂ dopé par le Magnésium :

Le protocole choisi pour la préparation des solutions de SnO₂ dopé au Magnésium est le suivant :

Chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂-2H₂O) + L'éthanol (C₂H₆O) + Acétate de Magnésium ((CH₃COO)₂ Mg.4H₂O) avec agitation thermique sous une température de 55 à 60 °C pendant 01 heure. La solution obtenue est transparente sans couleur. Donc afin d'obtenir la solution finale transparente de couleur jaune on fait un traitement thermique pendant deux heures sous une température de 80 °C.

Pour le calcul des masses utilisées pour la préparation des solutions du SnO₂ pur de concentration molaire en Sn égale à C=0.3 Mol/L et le SnO₂ dopé, on a utilisé les données et les relations suivantes :

$$M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 225.63 \text{ g/mol}$$

$$M_{[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]} = 214.46 \text{ g/mol.}$$

Volume du solvant [Ethanol absolu (C₂H₆O)]: V= 100 ml.

$$n=C.V \quad (IV-1)$$

$$n=m/M \quad (IV-2)$$

De l'équation (01) et (02) on obtient :

$$m = C.V.M \quad (IV-3)$$

Donc : $m_1 = m_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.3 \times 0.100 \times 225.63 = 6.7689 \text{ g.}$

Et pour le dopage D par le magnésium (Mg) :

$$D = \frac{n_d}{n_s} \quad (IV-4)$$

Avec :

$$n_d = \frac{m_d}{M_d} \quad (IV-5)$$

Et

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} \quad (IV-6)$$

On obtient la relation finale du taux de dopage:

$$D = \frac{m_d/M_d}{m_s/M_s} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1} \quad (IV-7)$$

Les valeurs des masses calculées sont regroupées dans le tableau IV-5 :

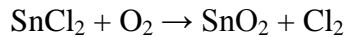
C_{Mg} (at%)	Pur	1	3	5	7	9
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)				6.7689		
$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	0	0.06433	0.19301	0.32209	0.45036	0.57904

Tableau IV-6 : Masse du chlorure d'étain et acétates de magnésium pour différents dopages.

Dépôt des couches minces :

La solution préparée est mise dans un ballon en verre émergé dans un bain ultrason qui transforme la solution en gouttelettes très fines. Un gaz porteur (air ambiant) est contrôlé à l'aide d'un débitmètre et est 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 d'une couche fortement adhérente et homogène.

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'éthanol (C₂H₅-OH) selon la réaction :

**Conditions de dépôt:**

Les conditions de dépôt sont obtenues et citées ci-dessous après avoir fait toute une optimisation totale sur la concentration molaire, le débit d'air, l'espacement buse – substrat, Le temps de dépôt ainsi que la température de substrat:

- Solution : C = 0.3 mol / litre
- Débit de gaz porteur : 1 ml / min d'air
- Substrat : Verre et Si (100)
- Espacement substrat - buse : E = 1 cm
- Temps de dépôt : t_d = 60 min
- Température de substrat : T = 400 °C

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

La figure IV-8 présente les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂ Dopées Mg.

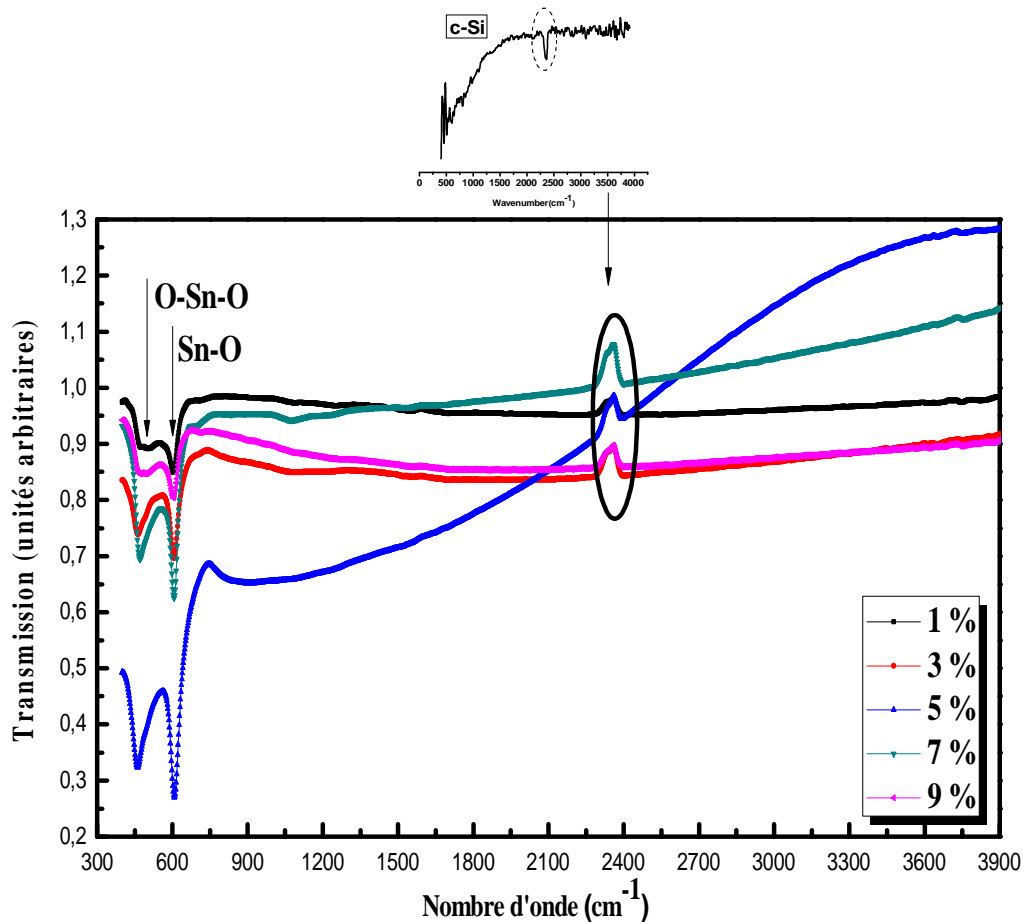


Figure IV-8 : Spectres typiques d'absorption infrarouge du SnO₂:Mg.

Les bandes d'absorption autour de 540 et 620 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations antisymétrique Sn-O-Sn et SnO₂. La bande d'absorption autour de 540 cm⁻¹ est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-OH. En effet la figure IV-8, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune formation d'oxyde de MgO [13]. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300 cm⁻¹ qui sont basiquement 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 [10].

Les deux pic 2345 et 2366 cm⁻¹ correspond au CO₂ sont absents ce qui indique la bonne qualité de notre dépôt [12].

IV-5- Mesures optiques :

La figure IV-9 présente les spectres de transmission de nos films de SnO₂-Mg. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 87 %. Une forte absorption dans le domaine UV est remarquable pour les différents taux de dopage.

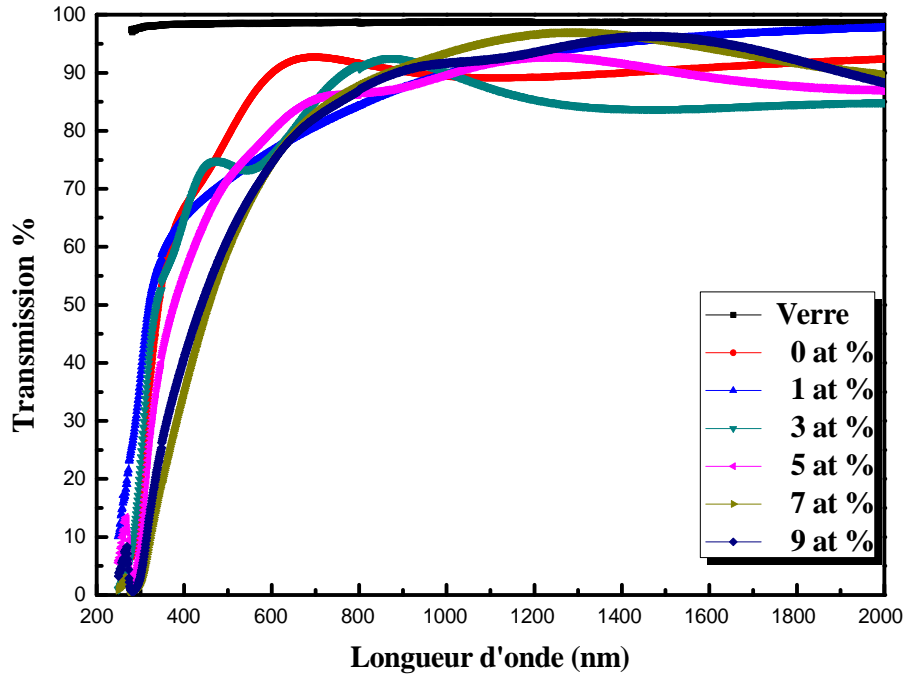


Figure IV-9 : Spectres de transmission des films de SnO₂ : Mg

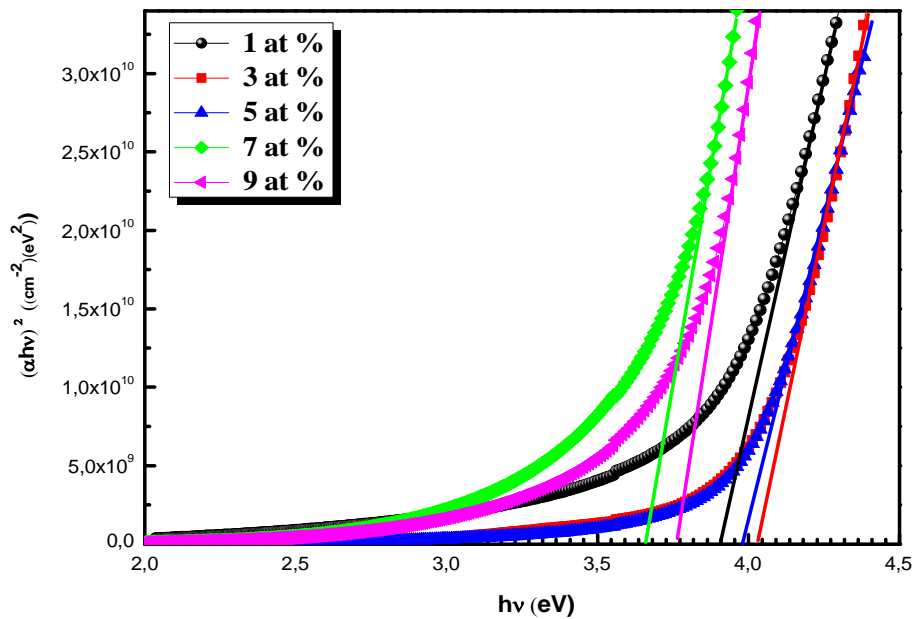


Figure IV-10 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de SnO₂ : Mg.

Mg (at%)	Eg (eV)
0	3,87236
1	3,93116
3	4,04389
5	3,98593
7	3,89522
9	3,74845

Tableau III-7: Valeurs du gap optique [13].

La détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de SnO₂ est représentée dans la figure IV-10.

Les valeurs du gap sont regroupées et présentées dans la figure IV-11, on remarque que l'effet Moss-Burstein est conservé pour un dopage par le Mg inférieur à 3 at%. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc similaire.

Au-delà de 3 at% on remarque qu'il y a une diminution du gap en fonction du taux de dopage, cela est dû à la substitution des atomes de Sn par ceux de Mg.

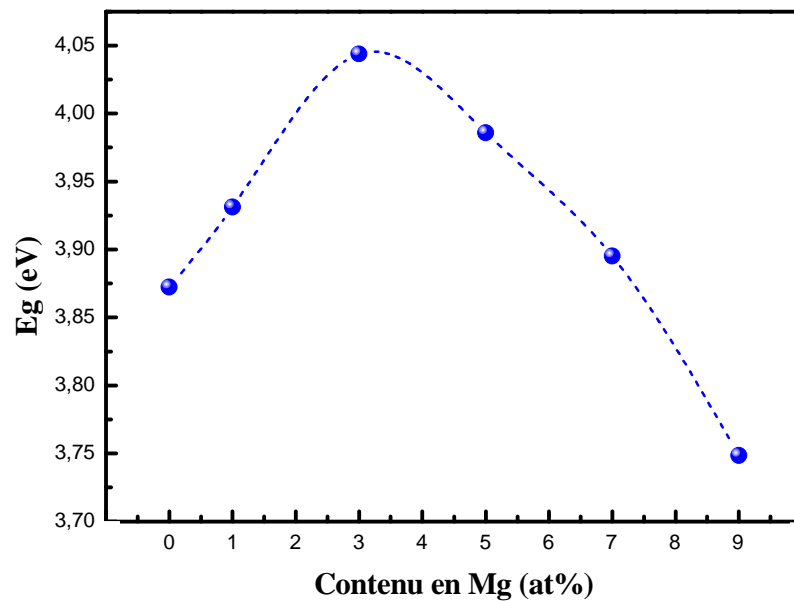


Figure IV-11 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au Magnésium.

IV -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.

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

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

Nous avons représenté sur la figure IV-12, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée pour un échantillon du SnO₂ dopé Mg 3 at%. Nous constatons que l'aspect de la variation est à caractère ohmique.

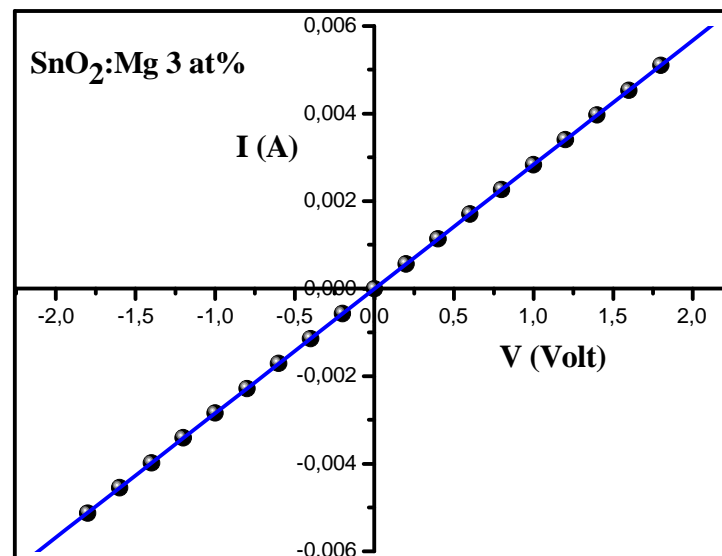


Figure IV-12 : Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Mg} (at%)	Epaisseur (Å)	Résistivité ($\Omega.cm$)
1	4278	42,36
3	5469	0,00578
5	4100	0,00405
7	8724	0,22088
9	8573	2,93792

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

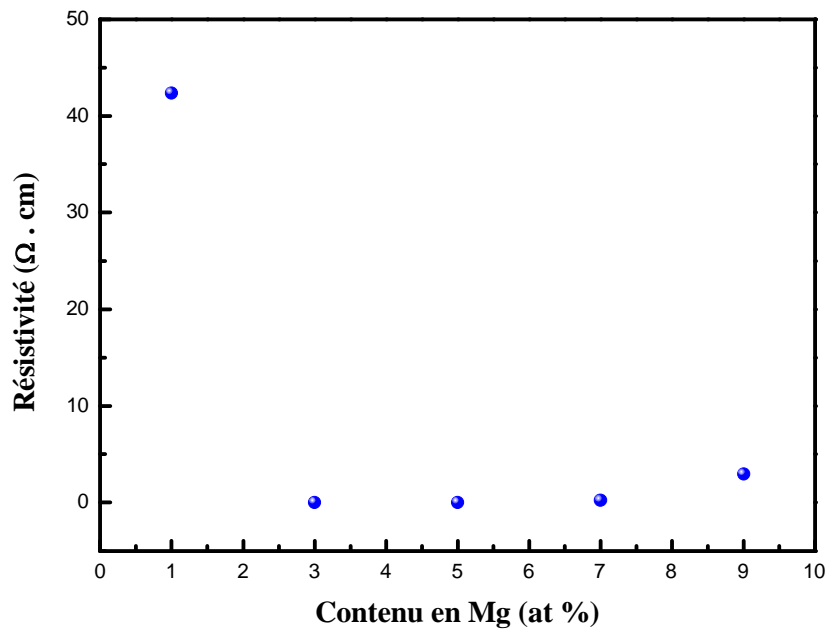


Figure IV-13 : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au Magnésium.

La figure IV- 13, présente la variation de la résistivité électrique des couches minces du SnO_2 en fonction du taux dopage par le magnésium. On remarque qu'il y a une diminution de la résistivité électrique à partir de 1 at % du taux de dopage au magnésium jusqu'au 3 at % puis une légère augmentation avec le taux de dopage.

Premièrement la diminution de la résistivité est due au dopant (Manganèse Mg^{2+}) qui est un donneur d'électrons, par ailleurs à partir de $C_{Mg} = 3$ at% la résistivité augmente et cela à

cause de la diminution de la mobilité des électrons. L'augmentation du taux de dopage détruit partiellement la structure cristalline originelle de la matrice haute de SnO₂. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO₂ augmente la probabilité de collisions des électrons libres. En effet, le libre parcours moyen a une valeur très faible de quelques nanomètres comparée à celle de la taille des grains. Par conséquent, le facteur limitant de la mobilité n'est pas la diffusion aux joints de grains mais la diffusion des impuretés ionisées. Les impuretés en présence possibles sont le chlore à partir du chlorure d'étain. Cela confirme les résultats des mesures optiques.

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 Paris Tech (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. Jousseume, T.Toupance. Thin Solid Films, 388 (2001) 41-49.
- [9] Sunita Mohanty, S. Ravi. Solid State Communications; 150 (2010) 1570-1574.
- [10] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, W.L. Zhou, L.M. Wang, J. Alloys Comp. 454 (2008) 261.
- [11] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum. : 16, 1214 (1983).
- [12] R. Sui, J.M.H. Lo, P.A. Charpentier, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 21026
- [13] C. Li, G. Li, Q. Xin, J. Phys. Chem. 98 (1994) 1933.



Conclusion Générale

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur diamagnétique incolore, prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain. Le SnO₂ est un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires, les capteurs à gaz et d'autres applications.

Les films minces de SnO₂ purs et dopés Mg ont été déposés en utilisant la méthode spray pyrolyse ultrasonique qui a été développée et montée au sein de l'équipe de Conception et modélisation de matériaux pour l'Optoélectronique C2MO du laboratoire de Génie Physique Université Ibn Khaldoun Tiaret.

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande 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.

Les spectres de transmission indiquent une forte transparence dans le visible ($T > 87\%$), par ailleurs une forte absorption dans le domaine UV. Nous avons un optimum du gap optique de l'ordre de 3.87 eV pour une molarité de la solution de 0.3 M/L pour les échantillons purs. Le gap optique passe par un maximum de l'ordre de 4.04 eV.

La résistivité électrique diminue à partir de 1 at % du taux de dopage au magnésium jusqu'au 3 at % puis une augmentation avec le taux de dopage. L'augmentation de la résistivité est due à cause de la diminution de la mobilité des électrons.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité de la technique spray pyrolyse ultrasonique qui nous permet de synthétiser des couches minces nanostructurées de SnO₂ pures et dopées Magnésium, présentant de très bonnes propriétés optoélectroniques.

Perspectives :

Les résultats obtenus nous encouragent à faire d'autres caractérisations de DRX, du MEB, du MET et magnétiques dans un prochain travail de recherche dans le cadre d'un doctorat 3^{ème} cycle.

Abstract:

We deposited thin films of pur and Mg doped SnO₂ with different percentage (0,1,3,5,7,9 at%) by the highly technical ultrasonic spray pyrolysis under atmospheric pressure. we studied the optical and electrical properties using infrared absorption spectroscopy (FTIR), optical spectroscopy in the UV-Vis-NIR and electrical measurements. FTIR of the infrared absorption spectra all movies, clearly show the presence of the absorption band around 610 cm⁻¹ is attributed to the vibration mode of Stretching Sn-O bonds and one around 450 - 460 cm⁻¹ is attributed to the vibration modes of Sn = O. The Burstein-Moss effect is maintained for doping by the lower 3% Mg. Beyond 3% we see that there is a decrease in the gap as a function of doping level. The electrical resistivity decreases from 1% at the level of doping with magnesium to 3 at% and an increase in the doping level. The increase in resistivity is caused due to the decrease in the electron mobility.

Keywords: ultrasonic spray pyrolysis, SnO₂, FTIR, UV-Vis-NIR, Moss-Burstein effect.

Résumé :

Nous avons déposés des couches minces de SnO₂ pur et dopé Mg avec différents pourcentage (0,1,3,5,7,9 at %) par la technique spray pyrolyse ultrasonique sous pression atmosphérique. Nous avons étudié les propriétés optiques et électriques en utilisant la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectroscopie optique dans l'UV-Vis-NIR et les mesures électriques. Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande 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. L'effet Moss-Burstein est conservé pour un dopage par le Mg inférieur à 3%. Au-delà de 3% on remarque qu'il y a une diminution du gap en fonction du taux de dopage. La résistivité électrique diminue à partir de 1 at % du taux de dopage au magnésium jusqu'au 3 at % puis une augmentation avec le taux de dopage. L'augmentation de la résistivité est due à la diminution de la mobilité des électrons.

Mots-clés : spray pyrolyse ultrasonique, SnO₂, FTIR , UV-Vis-NIR, Effet Moss-Burstein.