



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

Mémoire

Présenté par

DJEBALI Soumia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des Matériaux

Sujet :

***Influence du taux de dopage par le manganèse Mn sur les propriétés optique
du SnO₂ préparé par spray pyrolyse ultrasonique***

Soutenue le 19 Juin 2014

Devant le jury :

Mr A. Benmedjadi	M.C.A	President
Mr L. Hallis	M.A.A	Examineur
Mr M. A. Bezzerrouk	M.A.B	co-Directeur de Mémoire
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2013/2014

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	2
CHAPITRE I : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain	
I-1. Introduction	3
I-2. L'étain.....	3
I-3. Caractéristiques de l'oxyde d'étain	3
I-3.1. Propriétés générales du SnO ₂	3
I-3.2. Structure cristallographique.....	4
I-3.3. Structure électronique de bande du SnO ₂ monocristallin	5
I-3.4. Propriétés optiques	6
I-3.5. Propriétés électriques.....	6
I-4. Préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain.....	6
I-4.1. Préparation de SnO ₂ par voie hydrothermale	6
I-4.2. Préparation de SnO ₂ par voie "Template"	7
I-4.3. Préparation de SnO ₂ par voie sol-gel.....	7
I-5. Les applications de l'oxyde d'étain (SnO ₂)	8
I-5.1. Vitrage à isolation thermique	8
I-5.2. Les capteurs chimiques.....	8
I-5.3. Piles au lithium.....	9
I-5.4. Les applications photovoltaïques.....	10
I-5.5. Conducteurs transparents.....	11
I-6. Les références bibliographiques	12
CHAPITRE II :Elaboration des couches minces de SnO₂	
II-1. Définition de couche mince.....	14
II-2. Les étapes de formation d'une couche mince	14
II-3. Méthodes d'élaboration des couches minces	16
II-3.1. Procédés physiques	16

Sommaire

II-3.2.Procédés chimiques	16
II-3.3.Dépôt par la synthèse Sol-gel.....	17
II-3.3.1. Centrifugation ou Spin-coating	17
II-3.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating	18
II-3.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating	18
II-4.Spray-pyrolyse ultrasonique.....	19
II-4.1.Principe général du procédé spray	20
II-4.2. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces.....	21
II-4.2.1.Influence de la température du substrat.....	22
II-4.2.2. Influence de la solution du précurseur	22
II-4.2.3. Modèles de dépôt par spray pyrolyse	23
II-5.Choix de la technique de dépôt	27
II-5.1.Montage expérimental utilisé.....	27
II-5.2. Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition.....	28
II-6. Préparation des substrats	29
II-6.1.Choix du substrat de dépôt	29
II-6.2. Nettoyage des substrats	29
II-7. Préparation des solutions	30
II-8. Paramètres modulables de déposition	31
II-9.Les références bibliographiques.....	33
CHAPITRE III : Méthode de caractérisation	
III-1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie	35
III-2.Mesures électriques.....	35
III- 3. Mesures des propriétés optiques	37
III.3.1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	38

Sommaire

III-4. La spectroscopie UV -Visible	40
III-5. Références bibliographique	42
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	
1ère partie : Optimisation de la concentration de la solution de SnO ₂ pure	43
IV-1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	44
IV-2. Mesures optique	46
IV-3. Mesures électriques	49
2ème partie : Dopage au Manganèse.....	51
IV-4. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	53
IV-5. Mesures optiques	55
IV-6. Mesures électriques	58
IV-7. Références bibliographiques	62
Conclusion	63

Remerciements

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

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

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur **A. Benmedjad** maître de conférences, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

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

Je tiens à remercier vivement **Mlle K. Chebbah, N. Sahnoune et F. Kadari** d'avoir su me supporter le long de ce travail ; surtout mes fréquentes interrogations sur le sujet de mon mémoire ???

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

INTRODUCTION

« Lecteur inoccupé, tu me croiras bien, sans exiger le serment, si je te dis que je voudrais que ce livre, comme enfant de mon intelligence, fût le plus beau, le plus élégant et le plus spirituel qui se pût imaginer ; mais hélas ! je n'ai pu contrevenir aux lois de la nature, qui veut que chaque être engendre son semblable ».

Miguel de Cervantès (1547-1616) ; 'Prologue de Don Quichotte'

Introduction Général

Le dioxyde d'étain fait partie de la grande famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO), sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

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 rutile ou cassitérite. Ordinairement, l'oxyde d'étain est préparé par différentes méthodes, comme exemple la pulvérisation cathodique, dépôt par « metal organic vapour deposition », solvothermal, gel-combustion [3,4]. 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.

Le dopage du SnO₂ par les métaux (cations) a pris plus d'attention cette dernière décennie pour ses différentes utilisations en magnéto-optoélectronique. Actuellement, peu d'études ont été portés sur la préparation du SnO₂ dopé manganèse par spray pyrolyse ultrasonique [5,7].

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

- Le premier chapitre présente une idée générale sur le dioxyde d'étain.
- Le deuxième chapitre est consacré aux Méthodes d'élaboration des couches minces du SnO₂ pur et dopé par le manganèse.
- Le troisième chapitre présente différentes techniques de caractérisation.

Dans la deuxième partie citée dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

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

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] L. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. W. Reza, *Nanostruct. Mater.*, 11, 311 (1999).
- [5] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, 57, 1604 (2003).
- [6] D. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 684 (2011).

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

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

Alexis de Tocqueville

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

I-1. Introduction :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

I-2. L'étain :

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



Figure I-1 : Etain pur.

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

I-3. Caractéristiques de l'oxyde d'étain :

I-3.1. Propriétés générales du SnO_2 :

L'oxyde stannique sous forme de cassitérite (du grec kassiteros, "étain" 1832) est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire [02] :

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

Propriété	Valeur
Masse molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

Tableau I-1 : Propriétés physiques de SnO₂

I-3.2. Structure cristallographique :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (selon le mode d'élaboration) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$. Il se cristallise sous une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h}^{14} [03]:

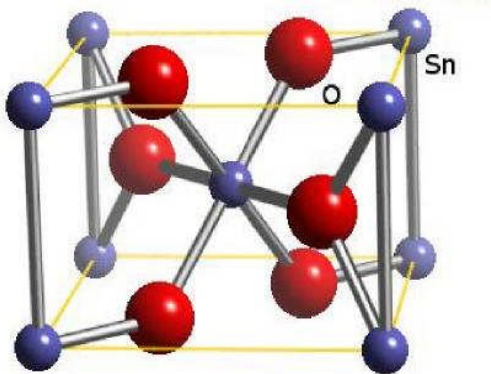


Figure I-2 : Structure Rutile de l'oxyde d'étain.

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

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

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

☞ L'étain occupe la position 2a : $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Les rayons ioniques du cation ($R_{Sn^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$) et de l'anion ($R_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$). L'orientation préférentielle est souvent² $[101]$ ou $[110]$ qui dépend de la température d'élaboration [04].

I-3.3. Structure électronique de bande du SnO_2 monocristallin :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [05]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons [06].

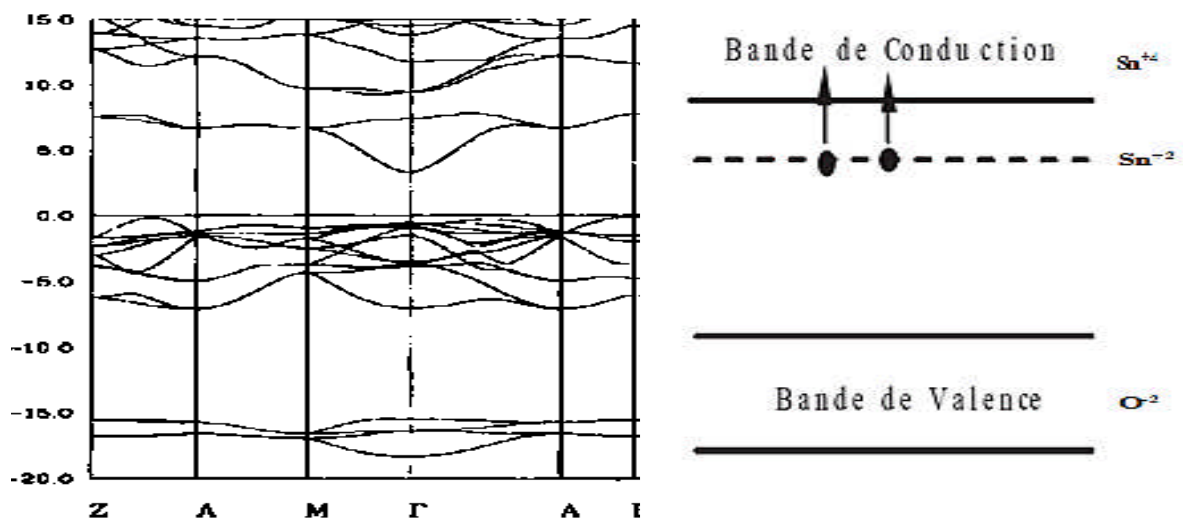


Figure I-3 : La structure électronique des bandes de SnO_2 .

Le minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin se trouve au point Γ ($k = 0$) et le haut de la bande de valence est au niveau P de l'ion O^{2-} puisque la couche $2P^6$ est pleine. Ainsi, c'est un semi-conducteur de gap direct [07]. La densité de lacunes (SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans l'oxyde d'étain SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes [08].

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

I-3.4. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'oxyde d'étain SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Donc sous la forme de couche mince, l'oxyde d'étain SnO_2 , d'un gap théorique de 3.6 eV, est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible (400 nm à 800 nm) [09].

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission. $R = 20\%$, valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain [10].

I-3.5. Propriétés électriques :

L'oxyde d'étain SnO_2 pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO_2 stœchiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin, les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de SnO_2 déposées sont, généralement, une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [11].

I-4. Préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain :

La préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain peut être effectuée par voie hydrothermale, "Template" ou sol-gel. C'est cette synthèse qui conduit à des poudres nanocristallines d'oxyde d'étain de surface spécifique élevée.

I-4.1. Préparation de SnO_2 par voie hydrothermale :

La voie hydrothermale est la méthode la plus communément employée. L'oxyde d'étain est obtenu sous forme de précipité méso-poreux par hydrolyse acide (HNO_3) [12], ou basique ($\text{N}_2\text{H}_4, \text{NaOH}$) du tétrachlorure d'étain [13, 14]. Il est ensuite traité thermiquement à l'air à une température suffisamment importante pour permettre la cristallisation des particules. Cette voie de synthèse conduit à du dioxyde d'étain de surface spécifique (24-100 m^2/g) et de taille de particules variables (3-60 nm) :

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m²/g)	Taille des particules (nm)
400	83	8.5
600	101	2.7 – 4.1
600	24	2.7 – 9.7
600	24 – 44	40 – 60

Tableau I-2 : Surface spécifique et taille des particules des poudres de SnO₂ obtenues par voie hydrothermale.

I-4.2. Préparation de SnO₂ par voie "Template" :

Ces dix dernières années, une nouvelle voie de préparation de matériaux méso-poreux basée sur l'utilisation de "Template" surfactants organiques a été développée [15]. Cela permet d'établir une auto-organisation du milieu en phase colonnaire par interaction hydrophile-hydrophobe. Le diamètre des colonnes dépend de la longueur du surfactant, le choix de ce dernier permet de moduler les caractéristiques morphologiques du matériau [16,17]. Cette voie de synthèse permis d'obtenir du SnO₂ de surface élevée mais pas toujours cristallisé.

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m²/g)
450	43
450	157
500	143

Tableau I-3 : Surface spécifique de dioxyde d'étain obtenu par voie "Template".

I-4.3. 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 [18]. 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 [19].

I-5. Les applications de l'oxyde d'étain (SnO₂) :

Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmission optique et la grande réflectivité dans la région infrarouge, le dioxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats[20]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques[21].

I-5.1. Vitrage à isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur[22].

I-5.2. Les capteurs chimiques :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité. La sensibilité vis à vis de différentes gazes peut être modifiée par l'utilisation de dopants afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules, ou bien, jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation[23].

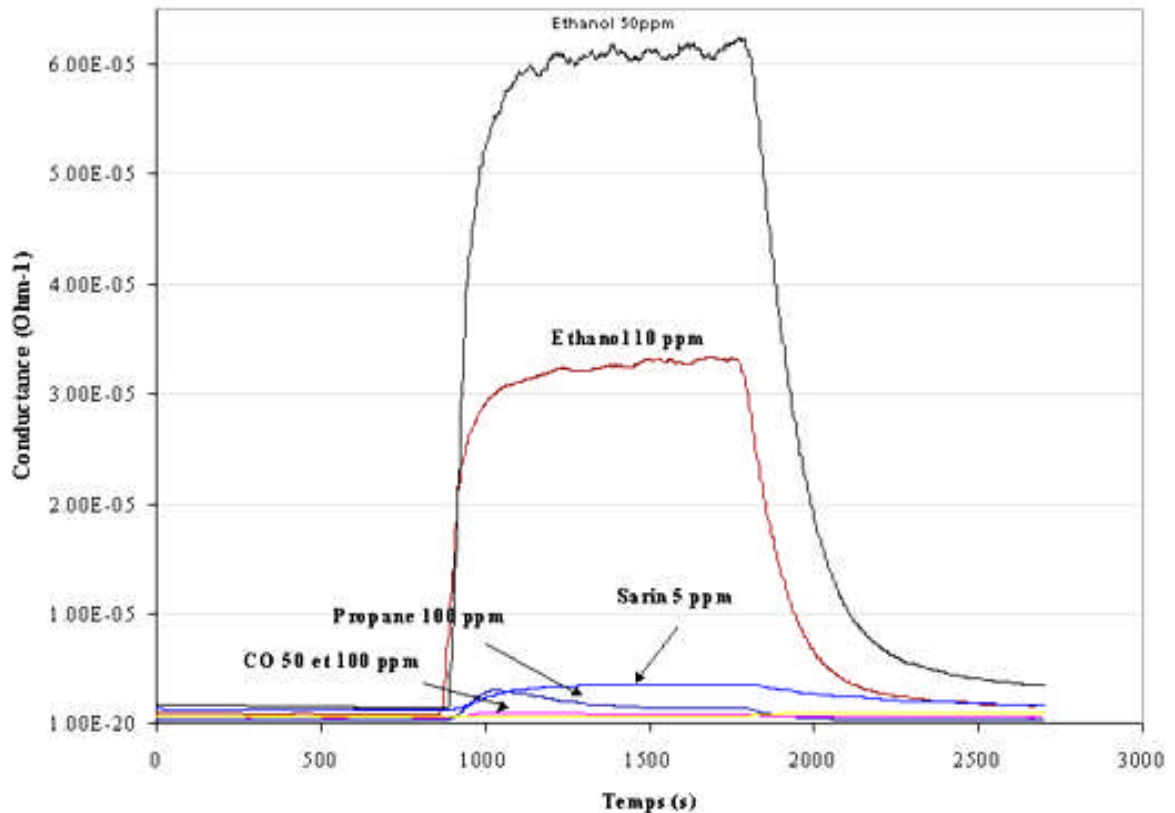


Figure I-4 : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaze [23].

I-5.3.Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est, depuis longtemps, utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé constituant la cathode et l'anode est un composé de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants [23, 24].

Les associations avec l'étain peuvent se faire sous forme d'un composé mixte ($\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) ou bien sous forme de multicouches (Sn/LiO_2) [25]. Dans ce dernier cas, la figure I-5 nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

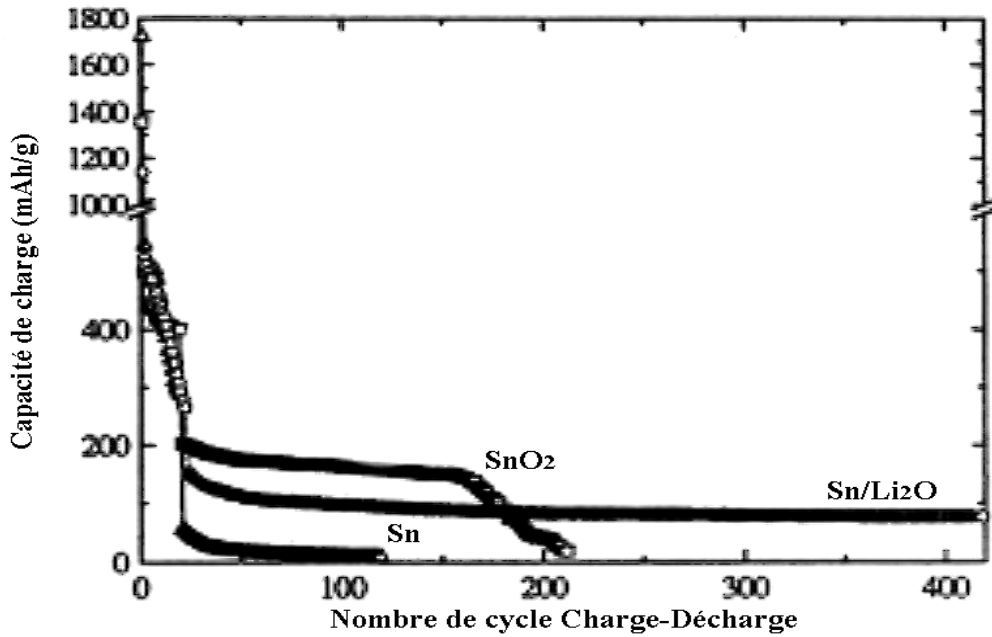


Figure I-5 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO₂, Sn ou SnO₂[25].

I-5.4. Les applications photovoltaïques :

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO[26, 27].

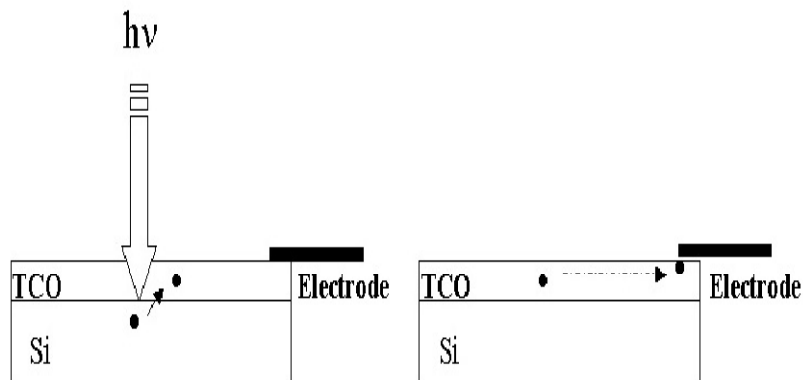


Figure I-6 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

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

✚ **Couche conductrice:** forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO₂ dopé fluor ou antimoine.

✚ **Couche barrière de protection chimique:** En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.

I-5.5. Conducteurs transparents :

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

I-6. Références bibliographiques :

- [01] International union of pure and applied chemistry, 1955.
- [02] Wael Hamd, « Elaboration par voie Sol-gel et étude microstructurale de gels, de couches minces de SnO₂ », 2009.
- [03] www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals.
- [04] Mounir Gaidi, « Films minces de SnO₂ dopés au Platine ou au Palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », 1999.
- [05] O.G. Fonstad and R.H. Rediker, J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911.
- [06] C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [07] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. Electronic-structure of Antimony doped Tin oxide. Phys. Rev. B51 (1995) 13972.
- [08] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of poly-crystalline Tin (IV) oxide. J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- [09] Fayssal Ynineb. « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Université Mentouri Constantine, 2010.
- [10] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) Paris, France. Doctorat 2009.
- [11] E. Dupuy. Energétique physique : Rapport de stage. Inp Grenoble et Enspg, (2003).
- [12] N. Sergent, P. Gélina, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, Sens. Actuators B, 84, 176 (2002).
- [13] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, Solid. State Sci., 2, 767 (2000).
- [14] K. C. Song, Y. Kang, Mater. Lett., 42, 283 (2000).
- [15] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, Langmuir, 14, 2579 (1998).
- [16] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H.
- [17] D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, Langmuir, 18, 4160 (2002).
- [18] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, Langmuir, 14, 2579 (1998).
- [19] B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, M. Lahcini. In hybrid organic/inorganic materials, R. Laine, C. Sanchez, E. Giannelis Eds., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (2002) Sous Presse.

Chapitre I Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

- [20] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut. Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline Tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum* 83, 292 (2009).
- [21] K. Takahata, In *Chemical Sensors Technology*, Edited By T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1, 39 (1988).
- [22] www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/
- [23] F. Hellegouarc'h. Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (1998).
- [24] G. Goward, L. Nazar and W. Power. Electrochemical and multinuclear solid-state nmr studies of Tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries. *J. Mat. Chem*, 10, Page 1241 (2000).
- [25] S. Nam, Y. Yoon and al. Charge/Discharge performances of Sn/LiO₂ layered structured Tin oxides thin film for negative electrode. proceeding of the 197th meeting of the electrochemical society, Toronto (2000).
- [26] www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique
- [27] www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv
- [28] A. Shah, *Matériaux Electroniques Amorphes*, Epfl, Université de Neuchâtel. Suisse ; Ed. 1992.

CHAPITRE II

Elaboration des couches minces de SnO_2

*« Bien qu'on ait du cœur à l'ouvrage
L'Art est long et le Temps est court »*

Charles Baudelaire, *Les Fleurs du mal*.

II-1. Définition de couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [01,02]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [02].

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

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

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

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

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

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

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

a) La condensation :

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

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

b) La nucléation :

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

c) La coalescence :

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

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [04].

d) La croissance :

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

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

II-3. Méthodes d'élaboration des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt la Figure II-1

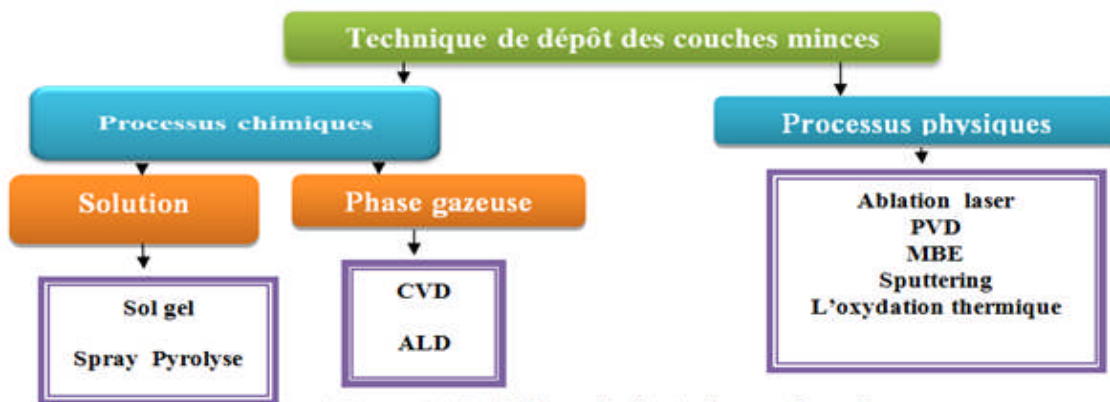


Figure II-1 : Techniques de dépôt des couches minces

II-3.1. 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-3.2. 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 [04-06]. 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'épitaxie 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-3.3. 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-3.3.1. 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 cm²) [10]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure II-.2[11].

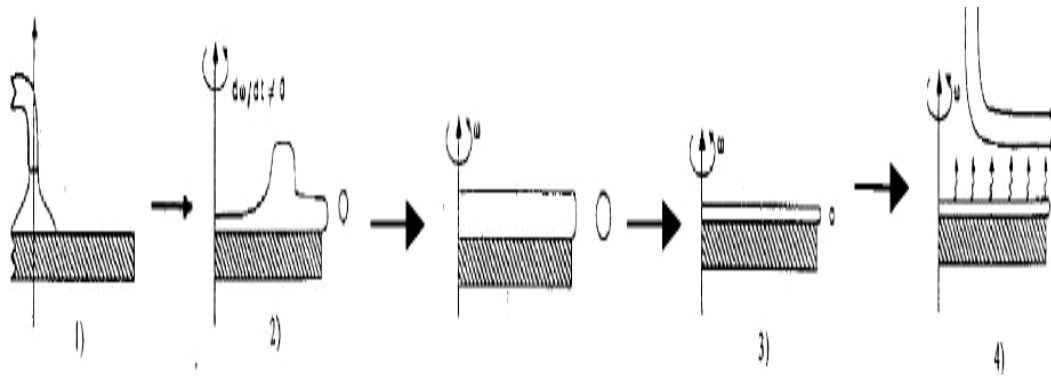


Figure II-2 : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

- 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-3.3.2. 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-3.3.3.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.

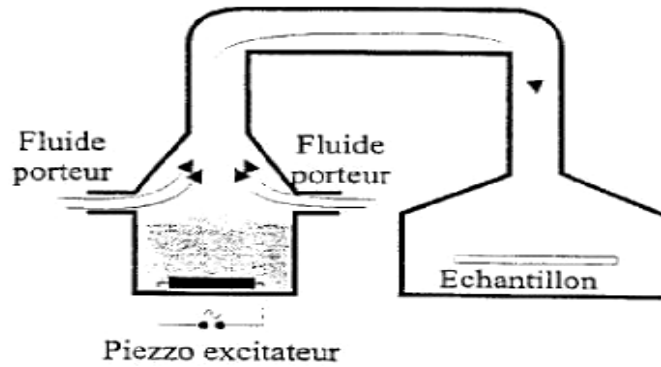


Figure II-3 : Dépôt de couches minces par Aérosol-gel

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-4. Spray-pyrolyse ultrasonique :

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [14], et dans la production des piles solaires [15]. La figure II-4, présente le schéma de principe de cette technique.

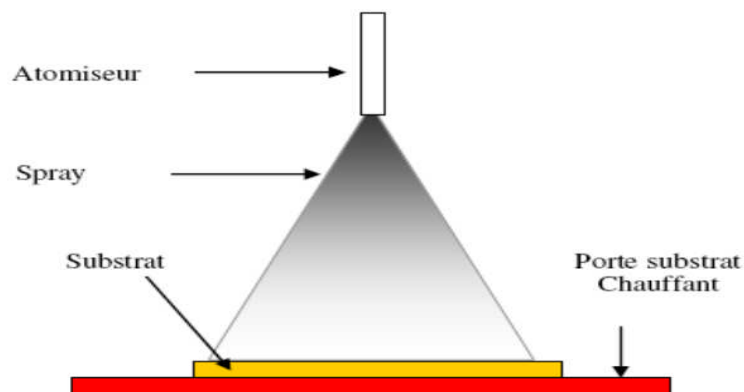


Figure II-4 : Principe de technique spray pyrolyse.

II-4.1.Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [16]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [17], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [18]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyses » peut être résumée comme suit:

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

✚ Solutions de départ (source) :

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [19].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [20,21]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [19].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [18].

✚ Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [16- 19]. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [22,23], ultrasonique [21], par gravitation [18]... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [23].

✚ Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600 °C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [24]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

II-4.2. Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces :

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le

substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

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

II-4.2.1. Influence de la température du substrat :

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

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

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

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

II-4.2.2. Influence de la solution du précurseur :

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [25], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

II-4.2.3. Modèles de dépôt par spray pyrolyse :

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

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

✚ atomisation de la solution du précurseur :

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

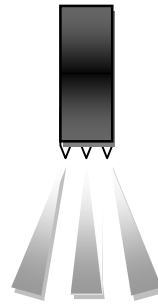
➤ La technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité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

➤ L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny[27]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [28]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes.

Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre (voir la figure II-5.a). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-5.b).



a) Mode à jet



b) Mode multi-jets

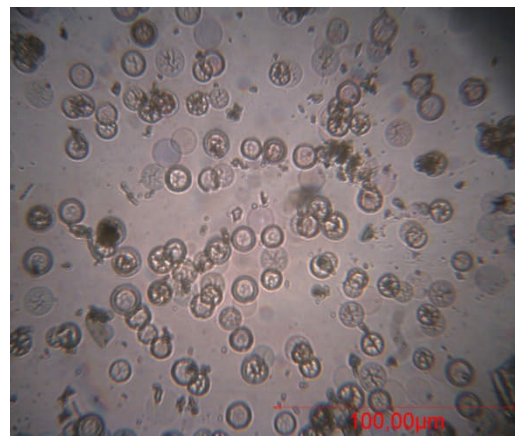
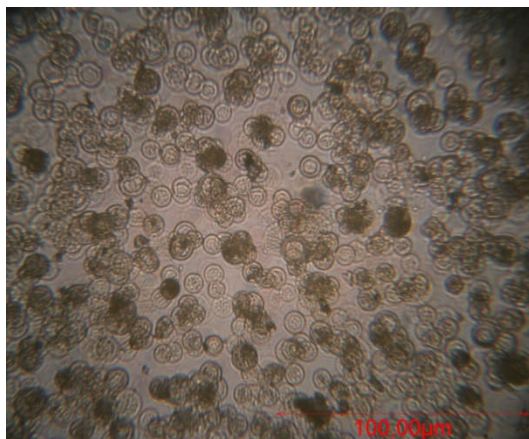
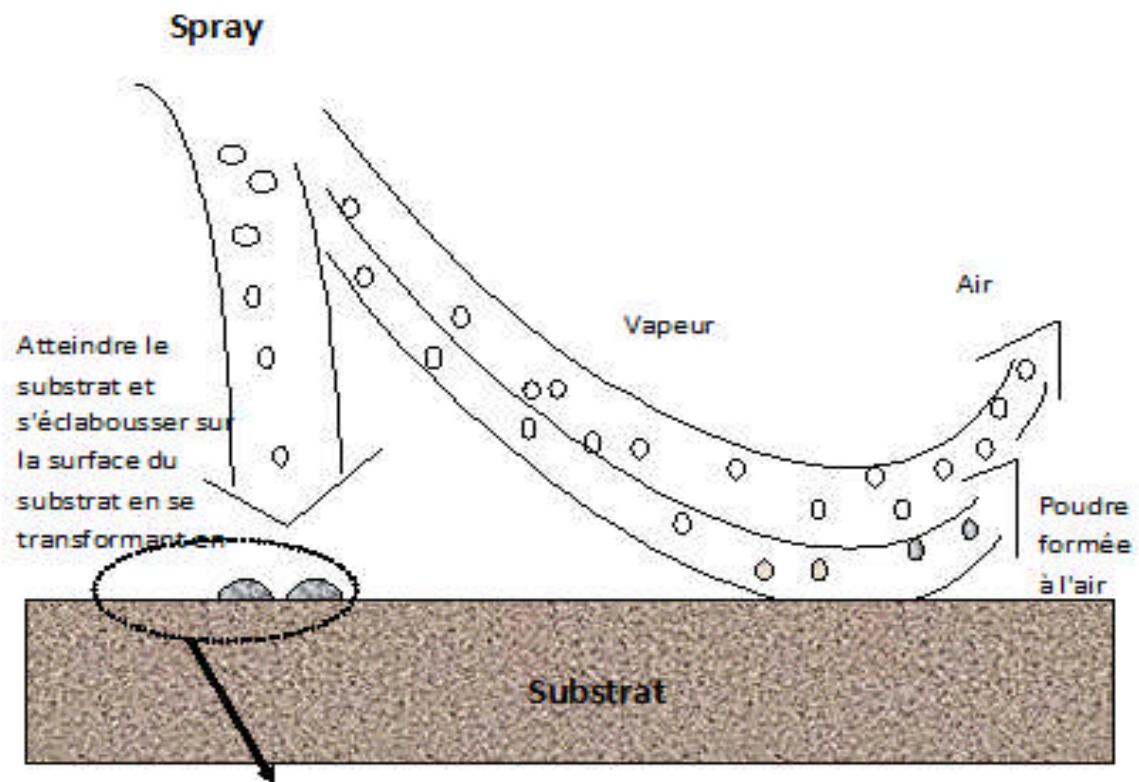
Figure II-5 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.

✚ Transport d'aérosol :

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂[29]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stockes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont

le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques.

En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-5, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.



-a-

-b-

Figure II-6 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux (b).

✚ Décomposition du précurseur :

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

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [30].

- Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose la figure II-7.
- à température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit.
- à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD.
- à température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

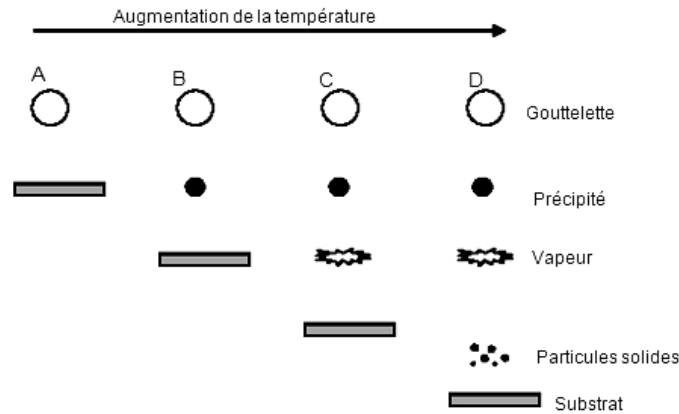


Figure II-7 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

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-5.Choix de la technique de dépôt :

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) [31].

II-5.1.Montage expérimental utilisé :

Le bâti de la spray pyrolyse ultrasonique a été réalisé par l'équipe Conception et Modélisation des matériaux pour l'optoélectronique du laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn khaldoun, Tiaret. Le schéma simplifié du dispositif de la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique est représenté sur la figure II-8 .

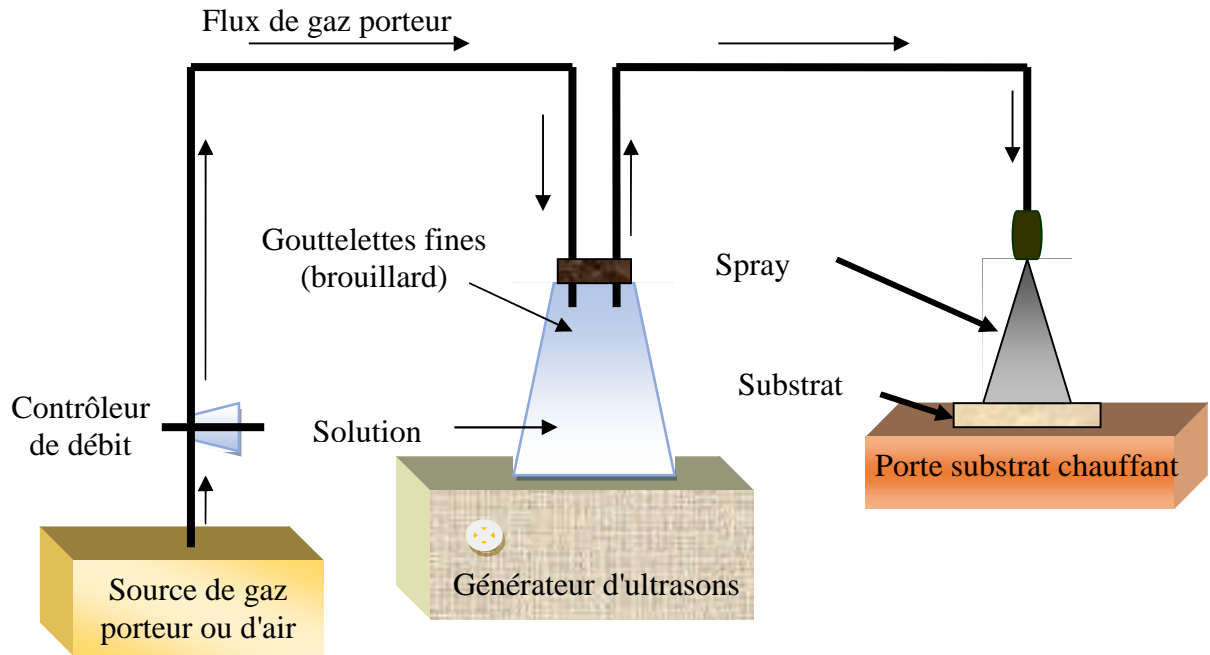


Figure II-8: Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif se compose d'un bain ultrason, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 400°C.

II-5.2. Rôle des éléments du montage dans le processus de dépôt :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des

conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

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

-Un générateur à ultrason d'une fréquence de 2MHz: il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

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

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 Manganèse.

II-6. Préparation des substrats :

II-6.1.Choix du substrat de dépôt :

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

✓ Substrats en verre :

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

1- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme

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

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

✓ **Substrats en silicium :**

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

II-6.2. Nettoyage des substrats :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bain d'ultrason, 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.

II-7. Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique SnCl₂·2H₂O dans d'éthanol de formule chimique C₂H₆O, avec une concentration de (0.3M) et ajoute quelque gouttelettes de HCl pour augmente la solubilité de la solution. En plus de la couche mince SnO₂ non dopée, nous avons préparé une séries de couches dont l'une est dopées en Manganèse. 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 SnCl₂·2H₂O → M=225.63g/mol.

- Dopant : nous avons utilisé le chlorure de manganèse (MnCl₂·2H₂O) La masse molaire MnCl₂·2H₂O → M= 161.88 g/mol.

II-8. Paramètres de dépôt :



SnCl₂·2H₂O

modulables de

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

[32]. 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 [33], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

Les avantages de la technique de Spray pyrolyse par ultrasons :

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

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

Les inconvénients de la technique de Spray pyrolyse par ultrason :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [34]. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu.

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

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

- La profilométrie pour les mesures de l'épaisseur.

- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR pour l'étude des modes vibrationnelles.

- La spectrophotométrie UV Visible pour l'étude de la transmittance.

- Les mesures électriques.

II-9.Référencesbibliographiques :

[01] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.

[02] T. Ait Ahcene, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).

- [03] 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).
- [04] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [05] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials, William Andrew publishing, (2004).
- [06] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, 148, 485(1995).
- [07] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [08] J. Aronovich, A. Ortiz, R.H. Bube et J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [09] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [10] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [11] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [12] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555(2003).
- [13] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97,(1991).
- [14] J.M.Mochel, US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [15] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [16] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikaraand Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc.Tech., Vol.3, No.2, July, (1998).
- [17] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [18] G. K.Wehner, Phys.Rev, pp.690, (1971).
- [19] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [20] A. Zozime, C. Vermeulin, Revue phys. Appl. 23, 1825-1835, (1988).
- [21] De la Torre Y Ramos J, « Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [22] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf.Sci. 167, 243-246, (2000).

- [23] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57, 573-579, (2002).
- [24] F-Josef Haug, «High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [25] C.H Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1439(1998).
- [26] F. R.S. Rayleigh, Phil. Mag., 14, 184(1882).
- [27] J. Zeleny, Phys. Rev., 3(2), 69(1914).
- [28] J. M. Grace and J.C.M. Marijnissen, J. Aerosol Sci., 25(6), 1005(1994).
- [29] W. M. Sears and M.A. Gee, Thin Solid Films, 165(1), 265(1988).
- [30] J. C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem. Soc., 122(4), 585(1975).
- [31] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002)
- [32] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [33] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H », thèse de doctorat d'état, université Constantine, (2003).
- [34] J. Garnier , Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques , Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

CHAPITRE III

Méthodes de caractérisation

« On se lasse de tout sauf de comprendre».

Virgile cité par Noélie

III-1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie :

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

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

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

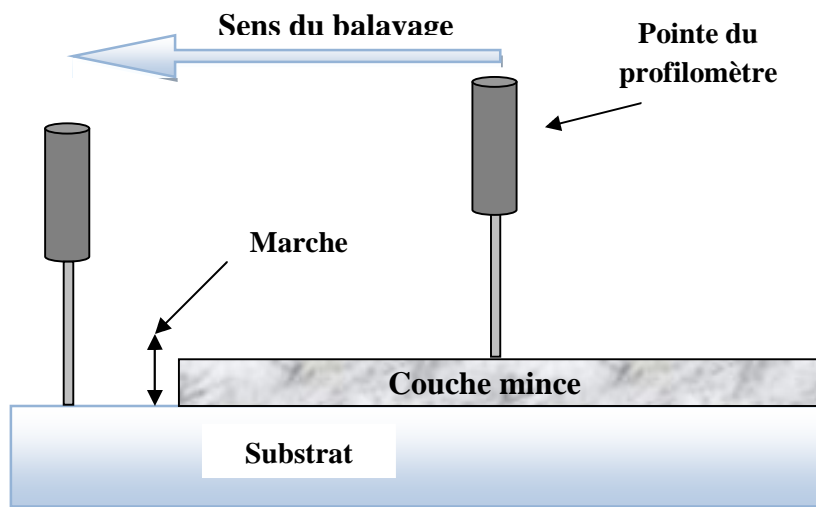


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III-2. Mesures électriques :

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

le courant I résultant. Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV répondra par un courant d'électrons I vérifiant (dans la limite des faibles champs électriques) : $\Delta V = R \times I$ (loi d'Ohm). La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par :

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

Avec

$$\rho = \frac{1}{\sigma} (\Omega \cdot \text{cm})$$

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

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

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

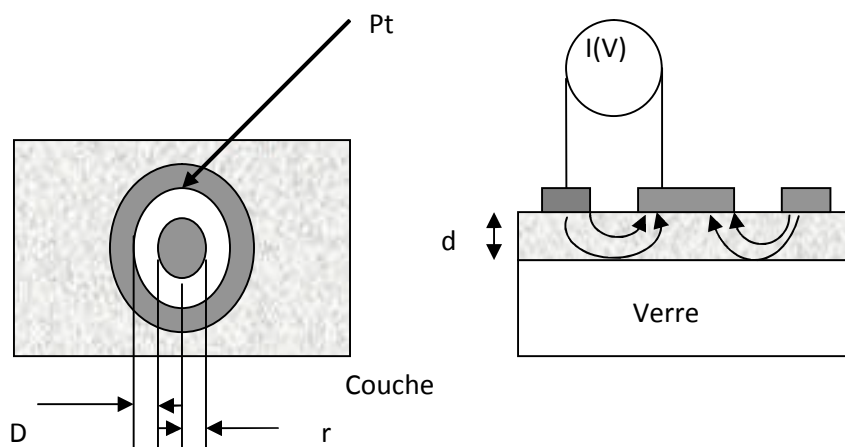


Figure III-2 : Schéma des mesures électriques Courant-Tension (I-V)

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

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

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

III-3. Mesures des propriétés optiques :

Dans ce travail, les propriétés optiques mesurées sont la transmission, le gap optique. Le coefficient d'absorption.

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] :

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

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

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

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

b) Détermination de la largeur de la bande interdite (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 : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$) et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g , la figure III-3 :

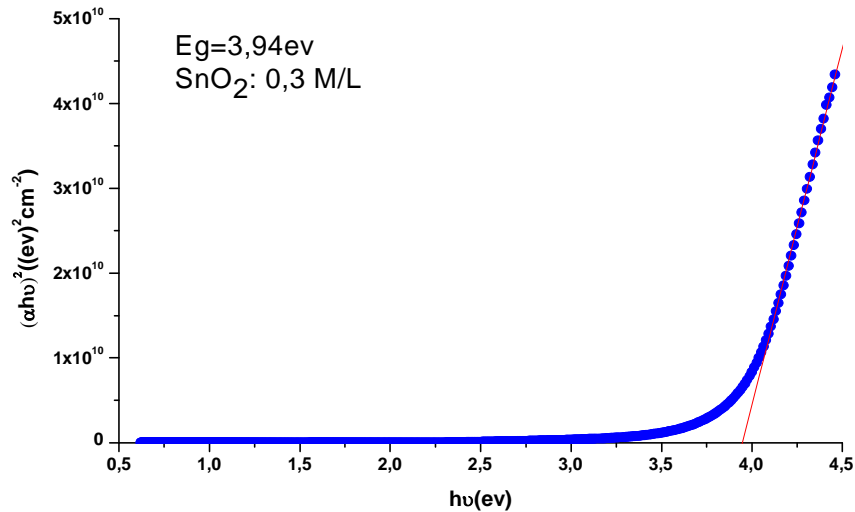


Figure III-3: Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

III.3.1. 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 nombre d'ondes qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme des nombre d'ondes correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge la figure III-4 qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson 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 recombinent, 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].

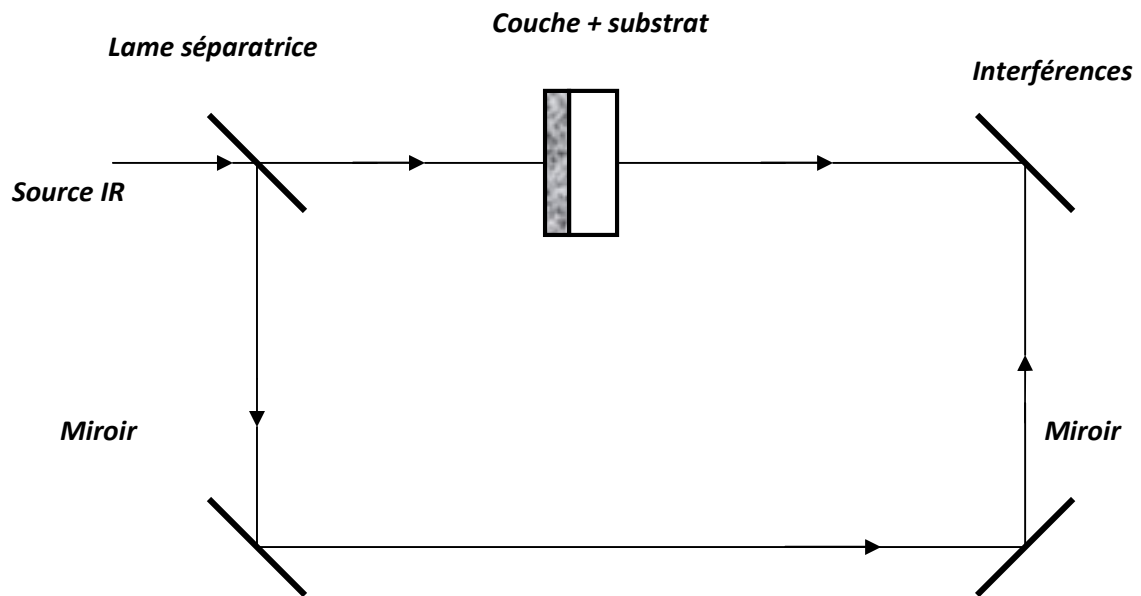


Figure III-4 : Fonctionnement d'un spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

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

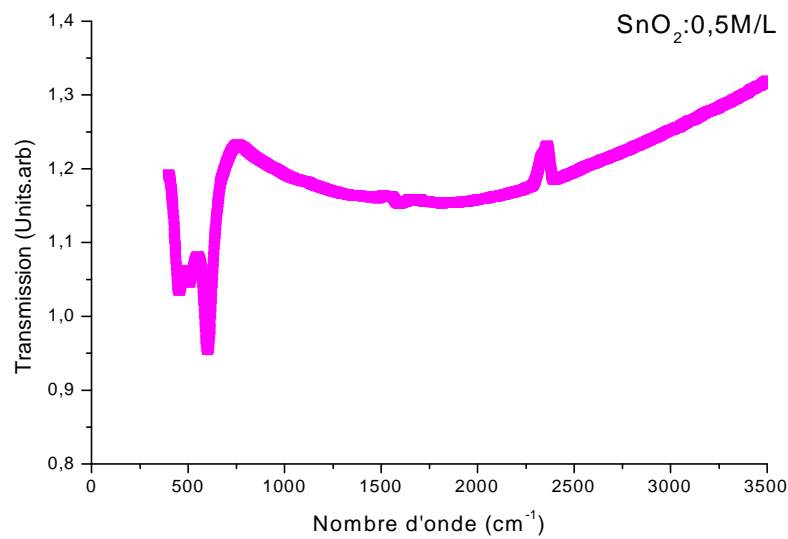


Figure III-5: Spectre de transmission infrarouge des films d'Oxyde d'étain SnO₂ (0.5Mol/L)

III-4. La spectroscopie UV -Visible :

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

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

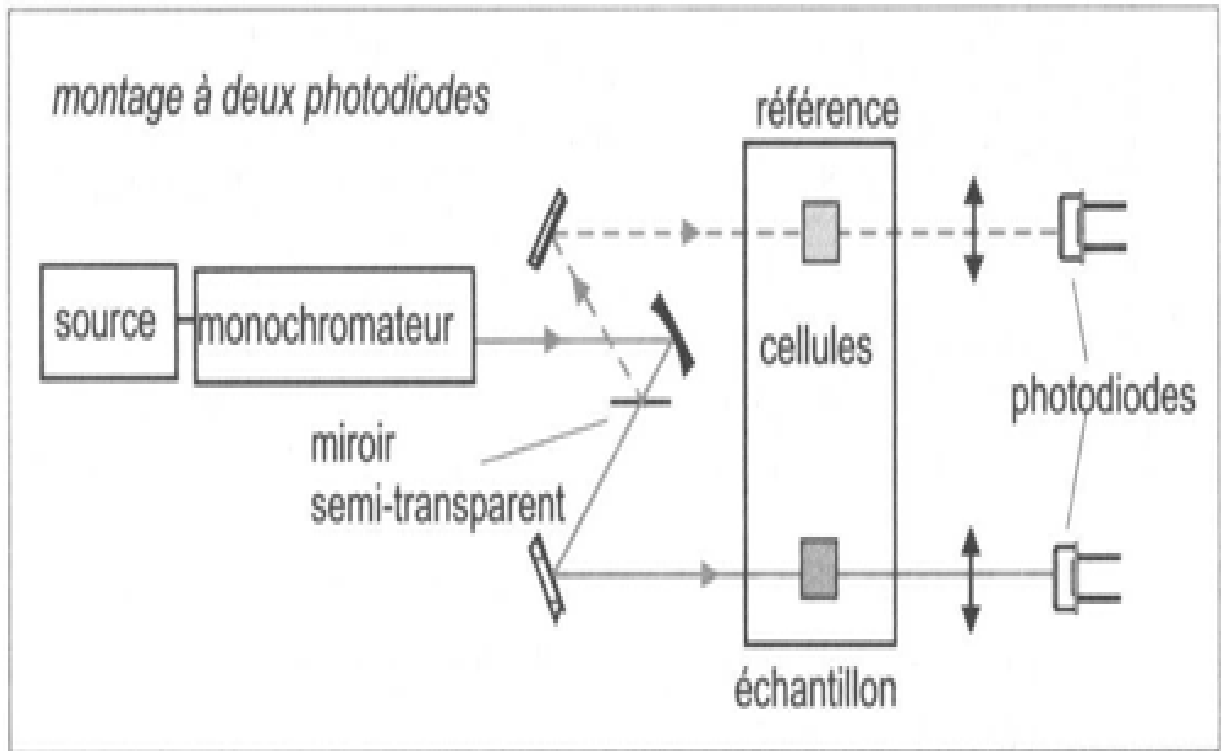


Figure III-6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible.

Le spectre obtenu par spectrophotomètre UV- Visible d'une couche mince de SnO_2 (0.5M/L)

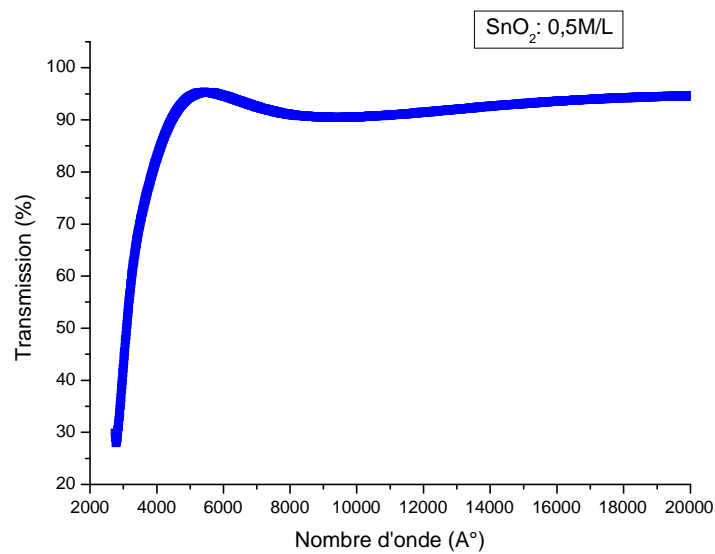


Figure III-07 : Spectre de transmission de couche mince de SnO_2 (0.5M/L)

III-5. Références bibliographique :

[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 multicouche.

[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.

Chapitre IV

Résultats et discussions

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

Henri Frédéric Amiel

Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes

1^{ère} partie : Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), optique (UV-Vis-NIR) et électriques ; des dépôts des films minces de l'oxyde d'étain (SnO₂) purs avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L.

2^{ème} partie : Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de SnO₂ et nous avons procédé au dopage par le manganèse à différents taux de dopage variant de 0 à 9at %.

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

Avant de procéder au dopage par le manganèse de nos films de SnO₂ ; nous avons préparé une série d'échantillons de SnO₂ avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d'optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à 450°C. Cette température a été choisie d'après d'autres études[1].

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude sur le tableau IV-1.

C _s n (at %)	T s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Fréque nce Ultraso ns (kHz)	Epaisseurs (Å)	
				Substrat de verre	Substrat de silicium
0.1	4 50	60	45	5261	7042
0.3				5989	7723
0.5				3169	5919
0.7				7414	8456

Tableau IV-1 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 purs.**IV-1. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :**

Nous présentons sur les figures IV-1 et IV-2, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO_2 à différentes molarités.

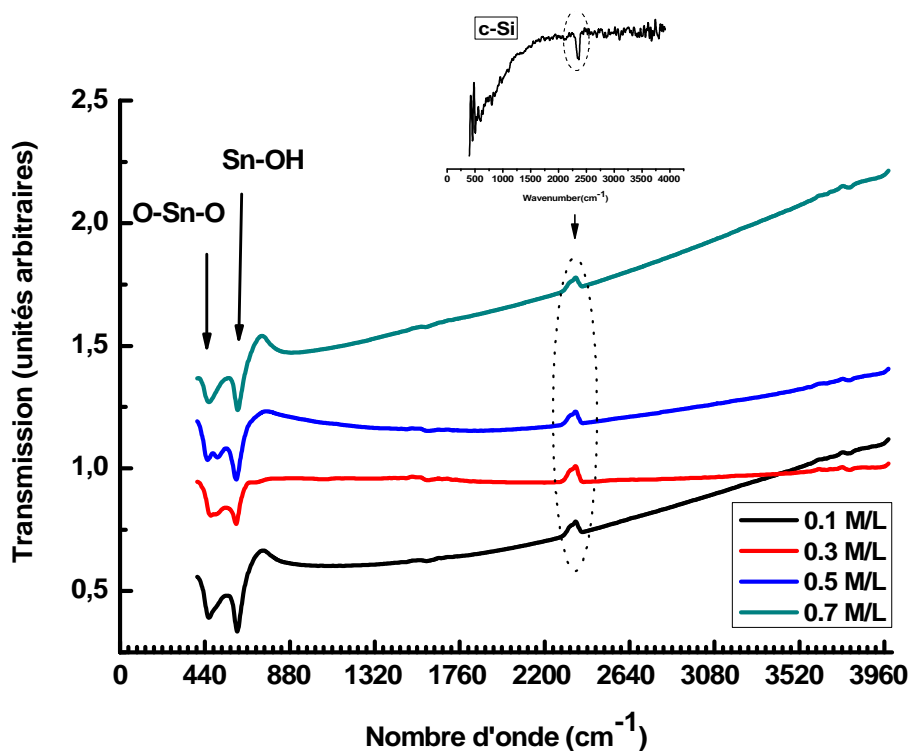


Figure IV-1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

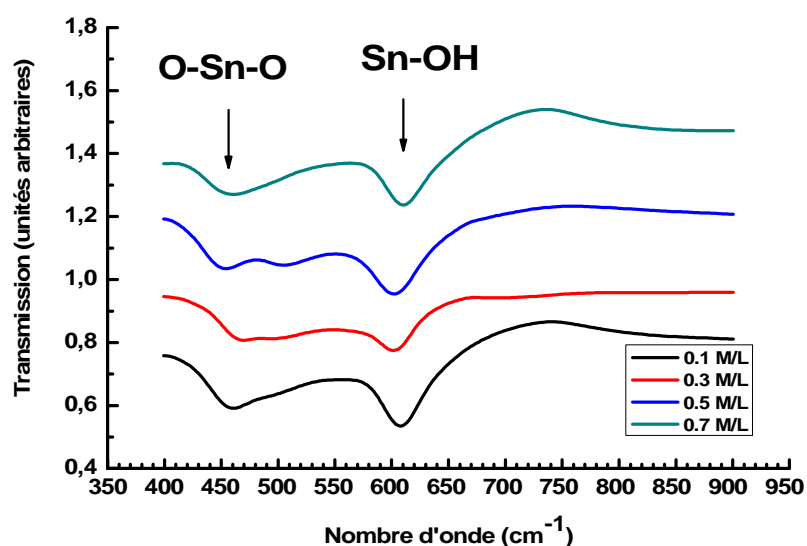


Figure IV-2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

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

Fréquences (cm ⁻¹)	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO ₂	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	[4]
460-540, 535-600	Si-Cl ₂	
535-450, 620-570	Si-Cl ₃	
619, 665	Si-H	
625	Si-Si	[5]

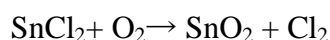
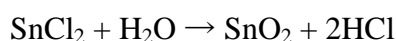
737, 3200-3700	Sn-OH	[2]
1345-1450	Sn-O-Sn	
2350	Sn-C	

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

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

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

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



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

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



où : Vo: 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. Mesures optique :

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

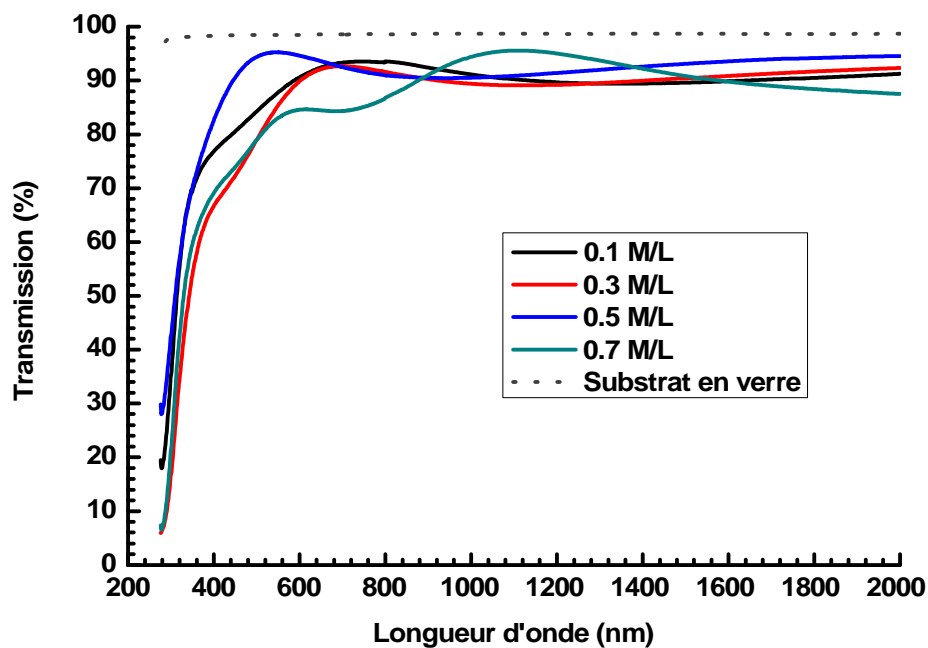


Figure IV-3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO_2 à différentes molarités.

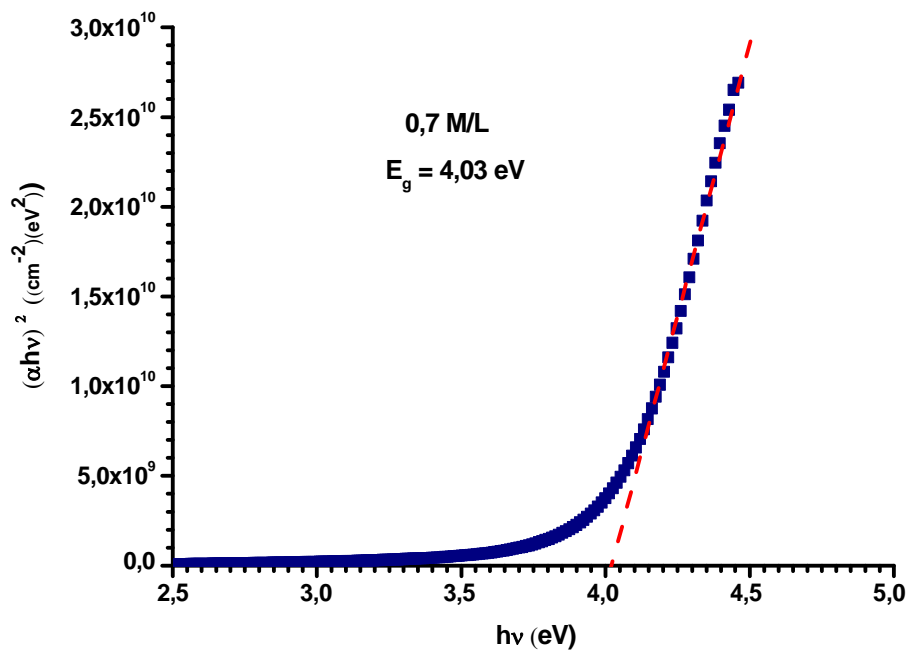


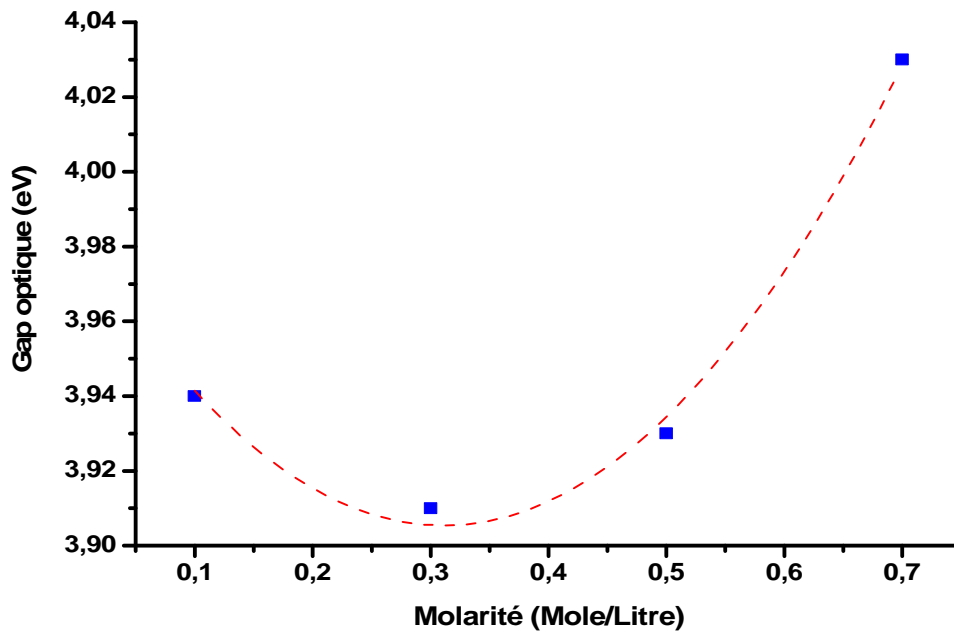
Figure IV-4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

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

Tableau IV-3 : Valeurs du gap optique.

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

ramène un la formation d'un isolant transparent. La figure IV-5, représente la variation de E_g en fonction de la molarité.



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

IV-3.Mesures électriques:

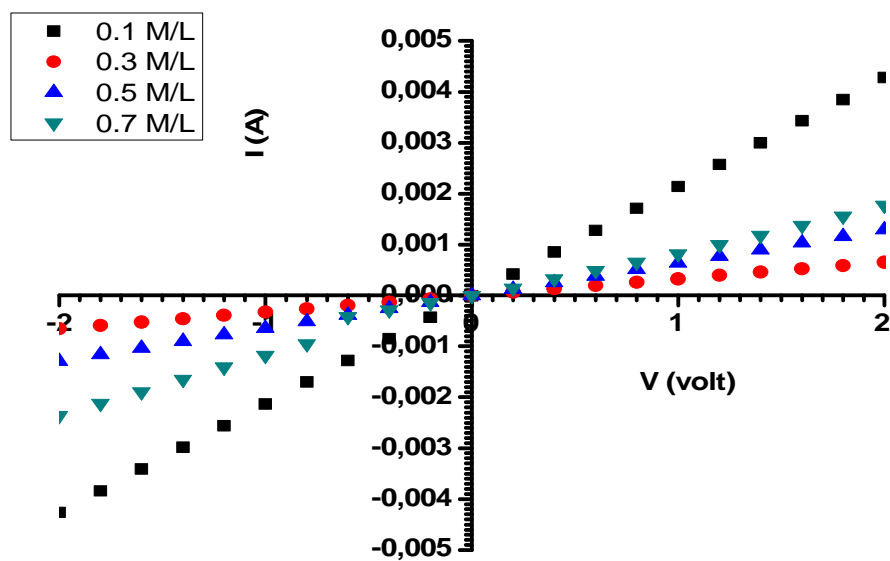


Figure IV-6: Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

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

TableauIV-4: Valeurs

de la résistivité.

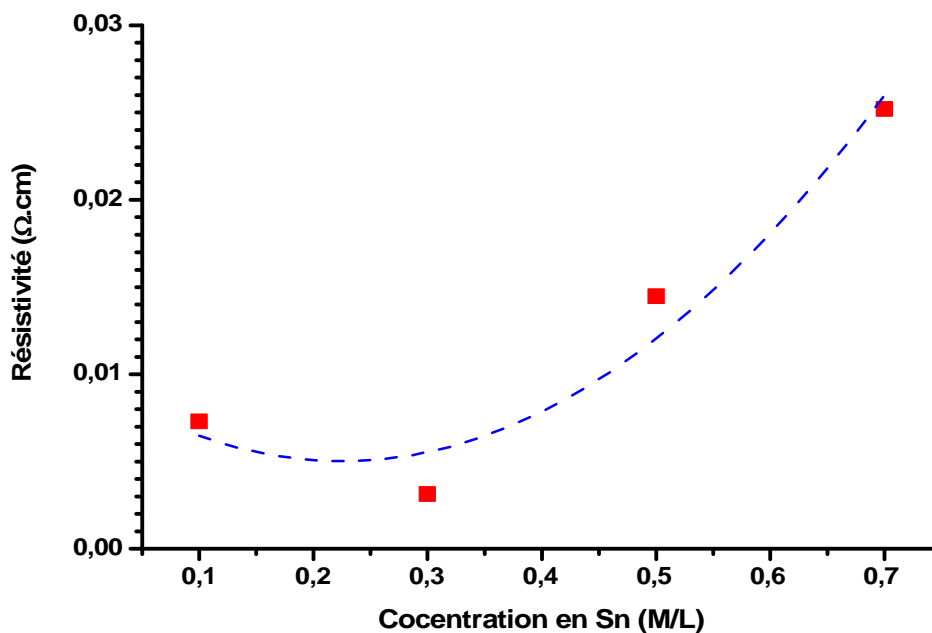


Figure IV-7: Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

Nous remarquons clairement que la résistivité est minimale autour de la concentration en Sn autour de 0.3 M/L dans nos films, ce qui confirme les mesures optiques et nous indique avec la molarité de notre solution de SnO₂ autour de 0.3 M/L est la concentration optimum à partir de laquelle nous pourrions procéder à d'éventuelles dopages.

A partir de la solution de SnO₂ de molarité de 0.3 M/L, nous avons procédé au dopage par le Manganèse

Remarque : L'équipe C2MO du laboratoire de Génie Physique a apporté des modifications sur le dispositif de dépôt en changeant le transducteur ultrasons en changeant la fréquence de 47 kHz à 2 MHz. Les autres paramètres optimisés ont été gardés.

2^{ème} partie : Dopage au Manganèse

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

C Mn (at %)	T s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	4 50	5 min	400	335
1			380	420
3			450	360
5			360	380
7			300	300
9			440	350

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

❖ Préparation des solutions de SnO₂ dopées :

Les solutions de SnO₂ dopées manganèse sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de manganèse (MnCl₂·2H₂O), par la procédure suivantes la figure IV.8:

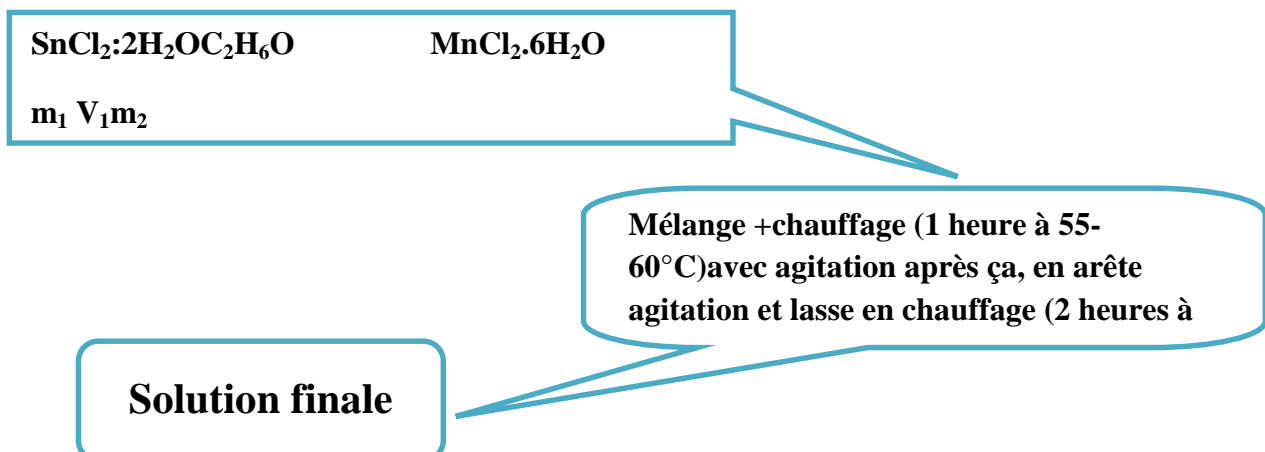


Figure IV.8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Mn.

Détermination des quantités de SnCl₂·2H₂O et MnCl₂·2H₂O :

Masse molaire des quantités (M) :

M_{SnCl₂·2H₂O} = 225.63 g/mol Et M_{MnCl₂·2H₂O} = 161.88 g/mol.

Concentration de solution : C = 0.3 mol/l. Volume de éthanol (C₂H₆O) : V = 25ml.

Masse des quantités : m_{SnCl₂·2H₂O} = m₁ et m_{MnCl₂·2H₂O} = m₂.

Le dopage (D) :

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

$$\text{Equation 01 : } D = \frac{m_d/M_d}{m_s/M_s} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1}$$

Détermine m₁ et m₂ :

On a : n = C.V

n = m/M

$$m = C.V.M$$

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

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

$$0.01 = \frac{m_2}{161.88} \times \frac{1.69225}{225.63} \rightarrow m_2 = 0.01838175 \text{ g}$$

C _{Mn} (at%)	Non dopé	1	3	5	7	9
SnCl ₂ ·2H ₂ O (g)		1.69225				
MnCl ₂ ·2H ₂ O(g)	0	0.01838175	0.05514525	0.09190875	0.12867225	0.16543575

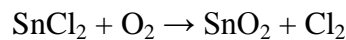
Tableau IV-6: Quantités du chlorure d'étain et manganèse pour différents dopages.

Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique » :

- **Mise au point du protocole :**

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

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



- **Paramètres de dépôt:**

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- Solution : C = 0.3 mol / l
- Débit de gaz porteur : 1.68 l / min d'air
- Substrat : Verre et si (100)
- Espacement substrat - buse : E = 5.5 cm
- Temps de dépôt : t = 5min
- Température de substrat : T = 450°C

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

Nous présentons sur la figure IV.9, les spectres d'absorption infrarouge FTIR de nos couches minces SnO₂ : Mn.

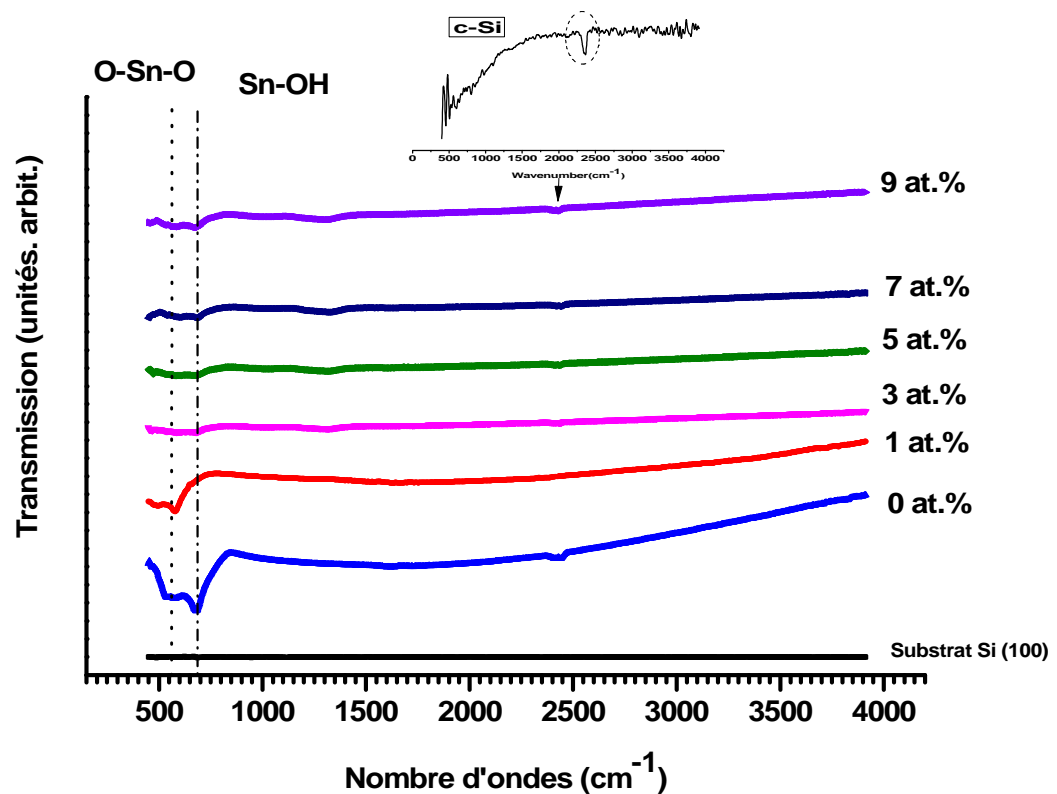


Figure IV-9 : Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de $\text{SnO}_2:\text{Mn}$.

Les bandes autour de 540 et 620 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations antisymétriques Sn-O-Sn et Sn-OH[9]. D'autres parts une bande s'étendant entre 480 à 510 cm^{-1} est aussi attribué aux liaisons symétriques de Sn-O-Sn et Mn-O [10]. La bande d'absorption autour de 540 cm^{-1} est aussi attribuée aux vibrations de modes Sn-OH. En effet la figure IV.9, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune formation d'oxyde de manganèse Mn_2O_3 [11]. 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 CO_2 et H_2O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [12]. Nous ne remarquons pas sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition du Mn, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO_2 dopé Mn qui domine [13-16]. Nous constatons aussi l'absence totale des pics d'absorptions liée à l'incorporation de l'eau après dépôt qui apparaissent généralement autour de 1630 et 3400 cm^{-1} .

IV-5. Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO₂:Mn sur la figure IV.10. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 90%.

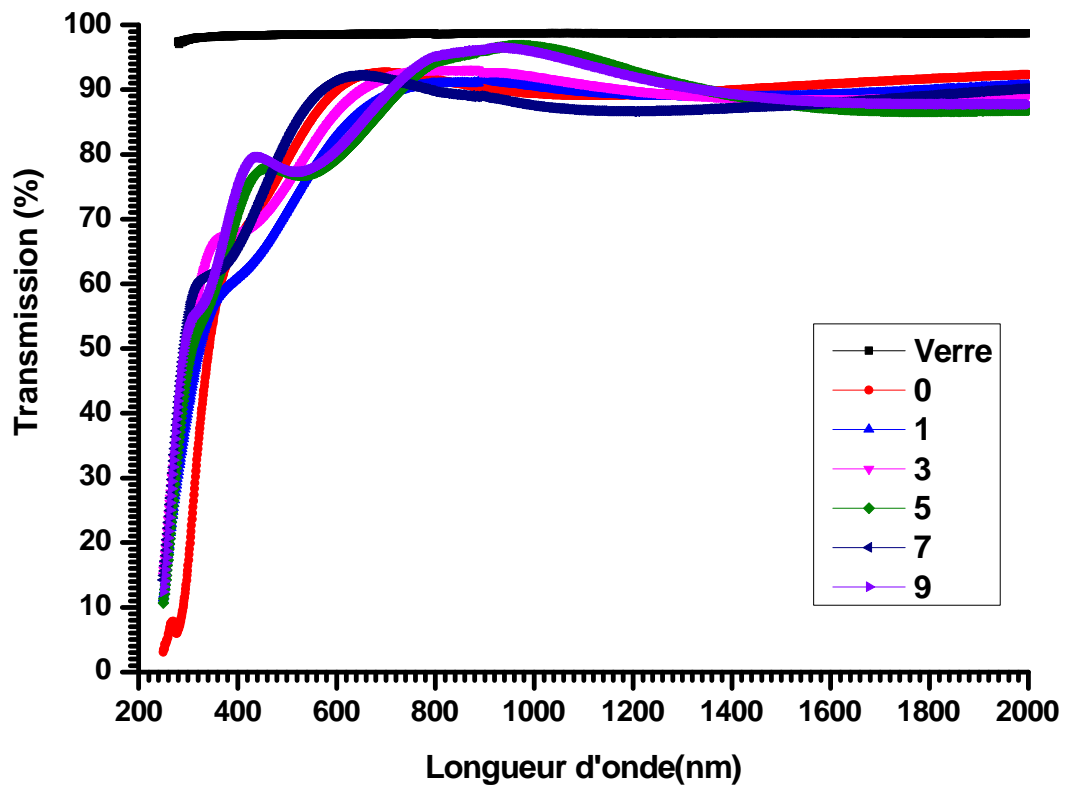


Figure IV-10 : Spectres de transmission des films de SnO₂ : Mn.

Près du bord d'absorption, α est exprimée par l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right]$$

Où d est l'épaisseur, T: la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc[17]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^m$$

Où m=1/2 est attribué aux transitions directes. La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur la figure IV.11.

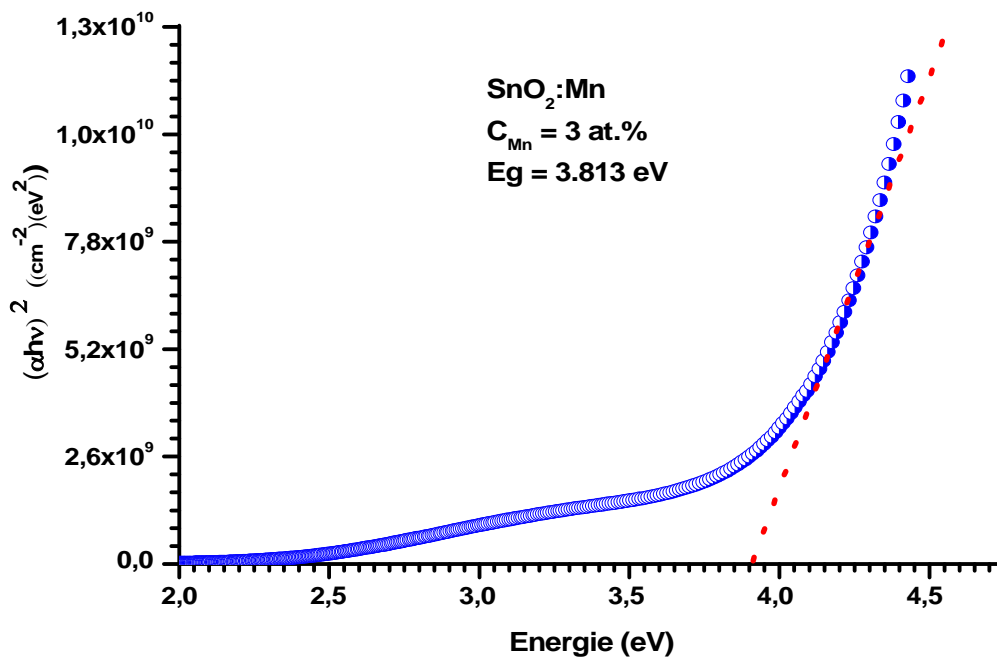


Figure IV-11 : Extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique pour les couches minces de SnO₂ : Mn

Le tableau IV-7, résume les valeurs du gap optique déduites des spectres de transmission optique.

C _{Mn} (at.%)	Substrat Verre (nm)	E _g (eV)
0	400	3.940
1	380	3.891
3	450	3.813
5	360	3.790
7	300	3.724
9	440	3.500

Tableau IV-7: Valeurs du gap optique.

Après calcul de E_g , nous observons une diminution systématique de E_g avec C_{Mn} suggère une substitution uniforme des ions de Sn (Sn^{4+} (0.58 Å)) par ceux des ions de Mn dans le réseau ; ce qui suggère que les interactions dues aux échanges s-d et p-d donnent naissance à une correction négative et positive de la bande de conduction et la bande de valence respectivement (many-body effect) [18, 19]. Nous pouvons aussi dire que la diminution de la largeur de la bande interdite avec C_{Mn} suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel d'étain. Par ailleurs, l'introduction des ions Mn^{2+} (0.60 Å) cause des contraintes structurales. L'addition de ces dopants qui agissent comme des donneurs ionisés, introduisent des états profonds dans la bande interdite. Comme l'illustre la figure IV-12. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc similaire. La limite de la solubilité solide du manganèse dans le SnO_2 peut être une des raisons de ce phénomène. Par ailleurs d'autres groupes de recherche ont remarqué que l'incorporation des ions de métaux de transition incorporés dans des matrices d'oxydes tels que le ZnO et le TiO_2 absorbent dans le visible ; c'est ce qui est apparent sur nos spectres de transmission [20-21].

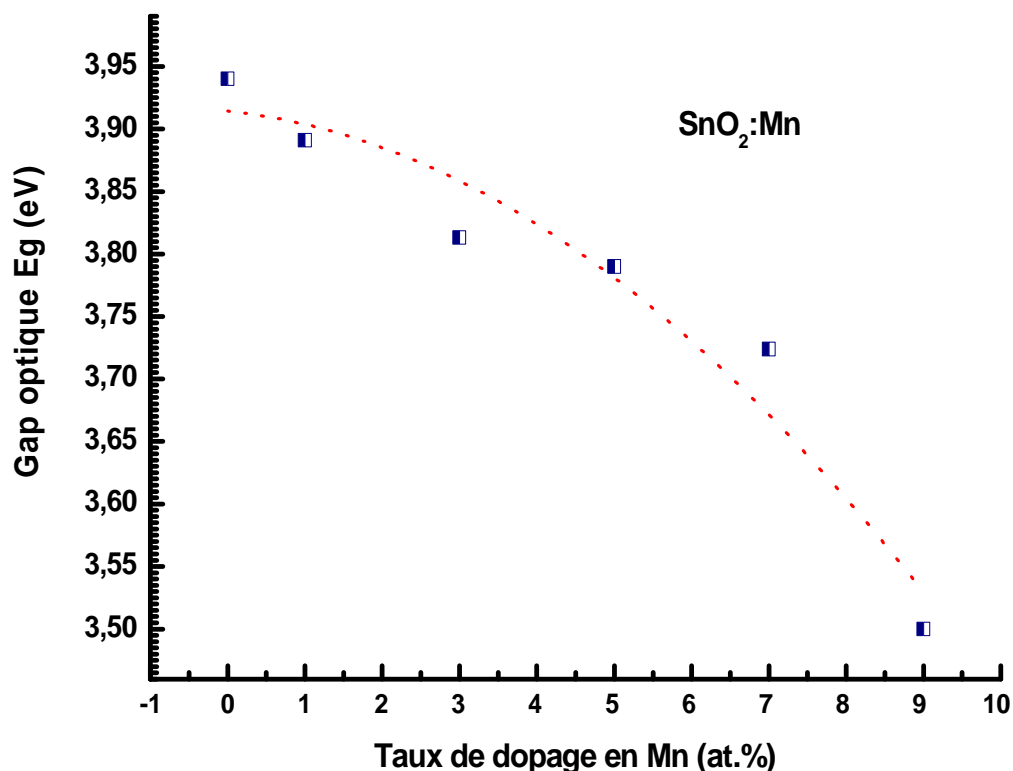


Figure IV-12 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au manganèse.

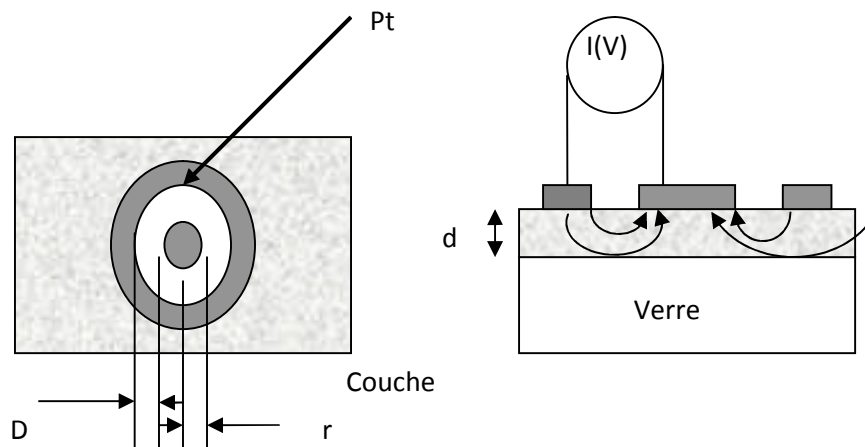
IV-6. Mesures électriques :

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.



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

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

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R = 5.7 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Nous avons représenté sur la figure IV-13, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

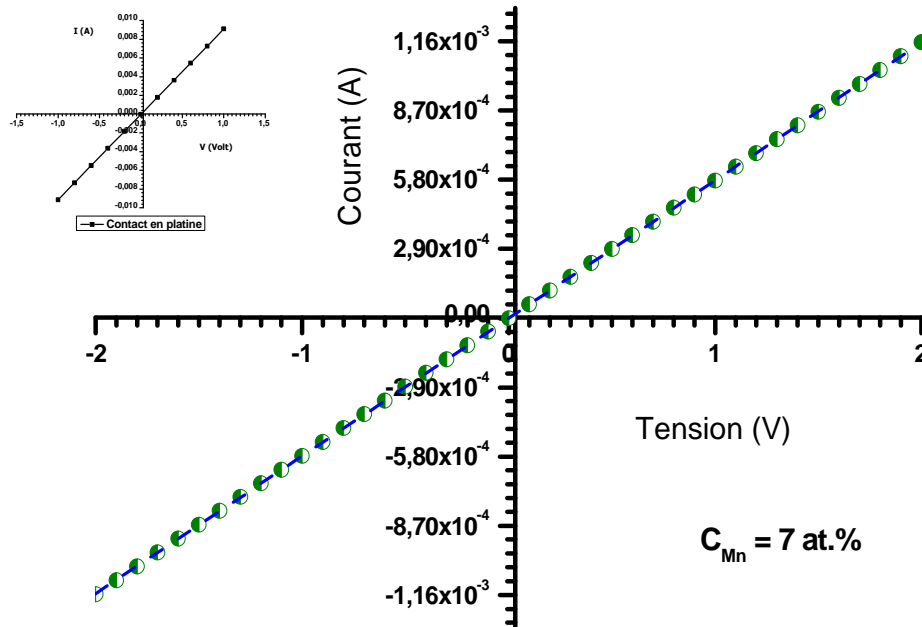


Figure IV-
variation du
fonction de la
appliquée.

13 :Exemple de la
courant en
tension

C_{Mn} (at.%)	Substrat Verre (nm)	ρ ($\Omega.cm$)
0	400	1520
1	380	0,178
3	450	0,216
5	360	0,144

7	300	0.281
9	440	0.425

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

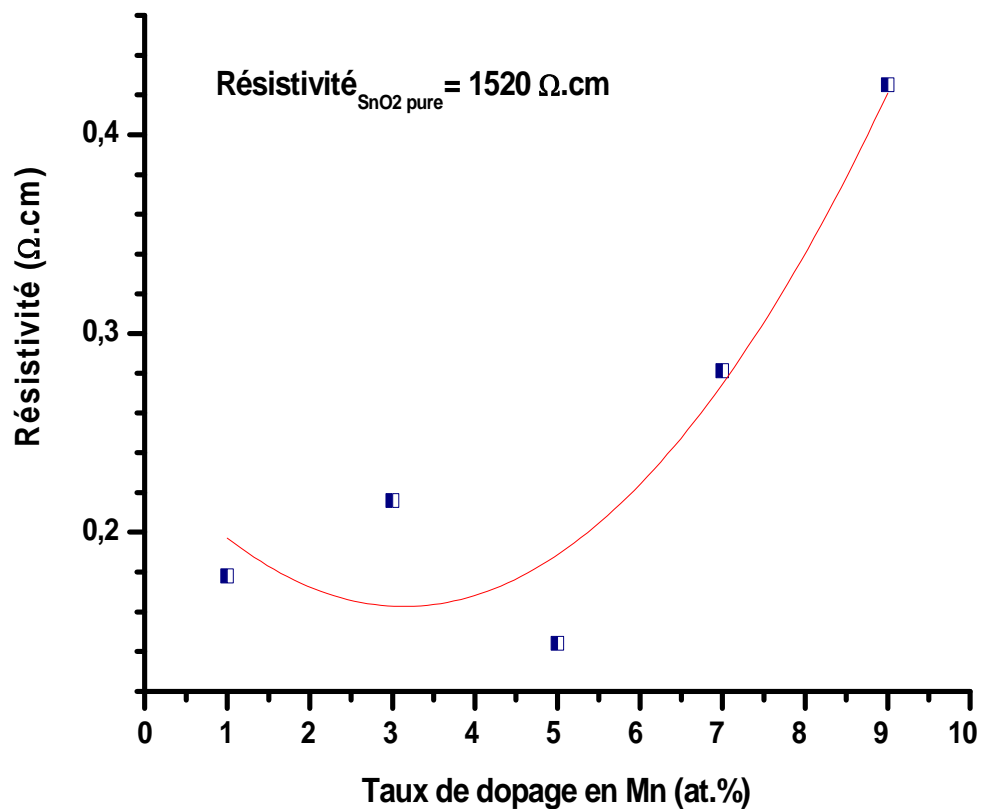


Figure IV-14 :Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au manganèse.

La figure IV-14, présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux dopage au manganèse. Nous remarquons un minimum de la résistivité électrique autour d'un taux de dopage au manganèse autour de 3-5 at.% et s'accroît avec le taux de dopage.

La mobilité des électrons, quant à elle, diminue avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant la diminution de la mobilité est une augmentation de l'incorporation d'impuretés dans les couches. Cette création de défauts diminue la mobilité ainsi que le libre parcours moyen. L'augmentation de ces impuretés dans le réseau de SnO₂ augmente la probabilité de collisions des électrons libres [22,23]. 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 possibles provenant des produits chimiques de départ sont le chlore, l'azote ou bien le fluor qui ne jouerait pas le rôle de dopant mais d'impureté. Cela confirme les résultats des mesures optiques.

IV-7. Références bibliographiques :

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) paris, France. Doctorat 2009.
- [2] Bibliothèque Omnic.
- [3] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 510 (2006) 95-101.
- [4] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 27(2004) 491-495.
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [7] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance. Thin Solid Films, 388 (2001) 41-49.
- [9] J. Mazloom, F.E. Ghodsi ; Materials Research Bulletin 48 (2013) 1468–1476.
- [10] Ameer Azam, Arham S. Ahmed, Sami S. Habib, A.H. Naqvi; Journal of Alloys and Compounds 523 (2012) 83– 87.
- [11] A. A. Dakhel ; Powder Technology Volume 237, March 2013, Pages 333–337].
- [12] 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.
- [13] L. S. Chuah, M. Y. Yaacob, M. S. Fan, S. S. Tneh, Z. Hassan, Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun. 4(10), (2010) 1542.
- [14] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, Catal. Today 70, (2001) 139.
- [15] J.-J. Zhu, J.-M. Zhu, X. Liao, J. Fang, M. Zhou, H. Chen, Mater. Lett. 53 (2002) 12.

- [16] P.G. Harrison, A. Guest, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 83 (1987) 3383.
- [17]- R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum.,: 16, 1214 (1983).
- [18] Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) p10600.
- [19] R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.
- [20] X. Liu, S. Chen, M. Li, X. Wang, Thin Solid Films 515 (2007) 6744–6748.
- [21] M. Sub ramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) 3776–3782.
- [22] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, Thin Solid Films 518 (2010) 5257–5264.].
- [23] H. Yang, X. Zhang, A. Tang, Nanotechnology 17 (2006) 2860–2864.] .

CONCLUSION

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

Louis Pasteur

Conclusion Général

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

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

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption stretching autour de 540 cm⁻¹ attribué aux modes de vibrations Sn-O-Sn et Mn-O. La bande d'absorption autour de 600 cm⁻¹ indiquant les modes de vibrations Sn-OH ; ce qui indique la structure rutile de nos films.

Les spectres de transmission de nos films indiquent bien une forte transparence dans le visible ($T > 90\%$). Par ailleurs, le gap optique diminue tout en faisant accroître le taux de dopage, ou plutôt la diminution de la largeur de la bande interdite avec C_{Mn} suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel d'étain.

La résistivité minimale est de l'ordre de 0.15 pour C_{Mn} autour de 3 et 5 at.% et augmente à partir de 7 at.% ce qui suggère que nous avons une saturation au dopage.

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