

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



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

Mémoire

Présenté par

ZELBANI Fatiha

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des Matériaux

Sujet :

***EFFET DU DOPAGE PAR LE COBALT SUR LES PROPRIETES
OPTIQUE DU SnO₂ PREPARE PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE***

Soutenue le 17 Juin 2014

Devant le jury:

Mr B. Benrabah	M.C.A	President
Mr A. Benmedjadi	M.C.A	Examineur
Mr. L. Halis	M.A.A	Examineur
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

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 remercie très sincèrement le Professeur **Mr. B. Benrabah**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

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 **E. Halis**, maître de conférences, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

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

Je tiens à remercier vivement **Mlle K. Chebbah** 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.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I Propriétés Générale l'oxyde d'étain	
I-Introduction	4
II- Caractéristiques de l'oxyde d'étain	4
II-1 Propriétés cristallographique	4
II-2 Propriétés électriques	6
II-3 Propriétés physico-chimiques de SnO ₂	6
II-4 Propriétés optiques	7
III-Rôle de dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain	8
IV- Les applications de l'oxyde d'étain (SnO ₂)	8
IV-1 Vitrage à isolation thermique	8
IV-2 Electrodes	9
IV-3 Piles au lithium	9
IV-4 Les capteurs chimiques	10
IV-5 Les applications photovoltaïques	10
IV-6 Conducteurs transparents	11
Références.....	12
Chapitre II Technique de dépôt des couches minces de SnO₂	
I- Couches minces	14
I-1- Définition de couche mince	14
I-2- Les étapes de formation d'une couche mince.....	14
I-3- Classification des modes de croissance	16
II- Technique de dépôt des couches minces.....	17
II-1-Procédés physiques	17
II-1-1- dépôt physique en phase vapeur (PVD)	18
II-1-2- Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)	20
II-1-3- Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	21
II-2- Procédés chimiques	22
II-2-1 Techniques de dépôts en Phase gazeuse	22
II-2-2 Techniques de dépôts en solution.....	24
II-3- spray pyrolyse	28
III-3-1- Principe général du procédé spray pyrolyse	29

Sommaire

II-3-2- Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces.....	31
II-4-Choix de la technique de dépôt	37
II-4-1- Montage expérimental utilisé	37
II-4-2- Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	38
III-Préparation de nos échantillons.....	39
III-1- Préparation des substrats	39
III-1-1 -Choix du substrat de dépôt	39
III-1-2- Nettoyage des substrats	39
III-2- Préparation des solutions	40
III-3- Paramètres modulables de déposition	41
Références.....	42

Chapitre III Technique de caractérisation

I- Introduction	45
II- Mesure de l'épaisseur par profilométrie	45
III- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.....	46
IV- La spectroscopie UV –Vis-NIR	47
V- Mesures électriques	49
Références.....	51

Chapitre IV Résultats et Discussions

1ère partie : Optimisation de la concentration de la solution de SnO ₂ pure.....	52
IV-1- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	53
IV-2- Mesures optique	55
IV-3- Mesures électriques.....	58
2ème partie : Dopage au Cobalt.....	60
IV-4- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	63
IV-5- Mesures optiques	64
IV-6- Mesures électriques	67
Références.....	70
<i>Conclusion</i>	71

INTRODUCTION

« Ce qui distingue l'autodidacte de celui qui a fait des études, ce n'est pas l'ampleur des connaissances, mais des degrés différents de vitalité et de confiance en soi ».

**Milan Kundera - L'insoutenable légèreté de
l'être**

INTRODUCTION

Le dioxyde d'étain fait parti de la grande famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui 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 et en photovoltaïque.

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 [3-5]. Le choix d'une technique de dépôt est dicté par sa facilité de mise en œuvre, sa basse consommation d'énergie et le respect de l'environnement.

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 Cobalt par spray pyrolyse ultrasonique [6, 7].

Dans ce contexte s'inscrit ce travail.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre, traite les propriétés générales de l'oxyde d'étain.
- Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de dépôt des couches minces
- Le troisième chapitre sera consacré aux techniques de caractérisation.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions.

Objectifs :

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

- Synthétiser la solution de SnO_2 à différentes molarités (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 mol/L) et réaliser des dépôts des couches minces de SnO_2 dopé Cobalt avec différents taux de dopages (0,1,3,5,7 et 9 at%).
- Caractériser les échantillons par différentes techniques permettant d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 non dopées et dopées au Cobalt.

Références :

- [1] G. Cheng, K. Wu, P. Zhao, Y. Cheng, X. He, K. Huang, *Journal of Crystal Growth* 309, 53 (2007).
- [2] Y. Kobayashi, M. Okamoto, A. Tomita, *Journal of Materials Science*, 31, 6125 (1996).
- [3] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva, *Journal of Solid State Chemistry*, 135, 78 (1998).
- [4] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *J. Non-Crystal. Solids*, 303, 270 (2002).
- [5] L. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. W. Reza, *Nanostruct. Mater.*, 11, 311 (1999).
- [6] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, 57, 1604 (2003).
- [7] 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 Générale de l'oxyde d'étain

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

Fozeil Ayâz

I. Introduction :

Le dioxyde d'étain SnO₂ est un oxyde métallique de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

II. Caractéristiques de l'oxyde d'étain :

II.1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$.

Le SnO₂ à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) se cristallise avec une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h}. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=4.74 \text{ \AA}$ et $c=3.19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{Sn4} = 0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{O2} = 1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier (Figure I.1). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [1], [2].

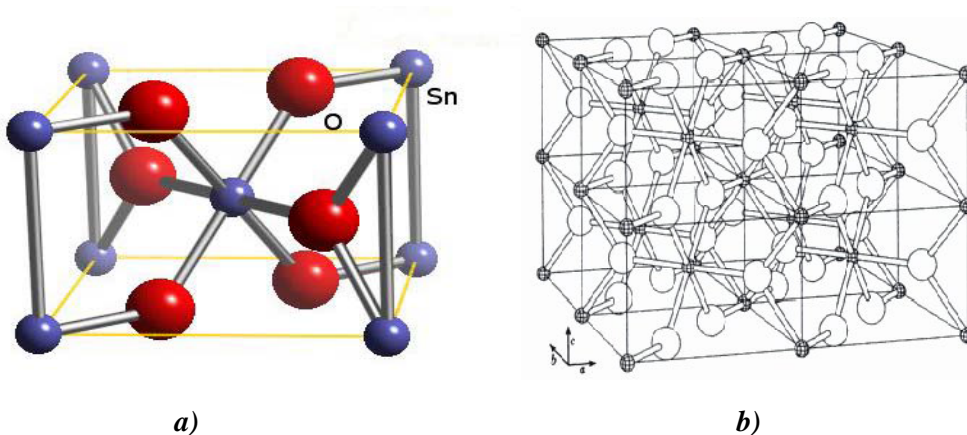


Figure I.11. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain :
 (a) La maille élémentaire
 (b) La structure Rutile.

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en [101] ou [110] mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C, les films déposés sont amorphes [3], [4].

La figure I.2 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extremas respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV.

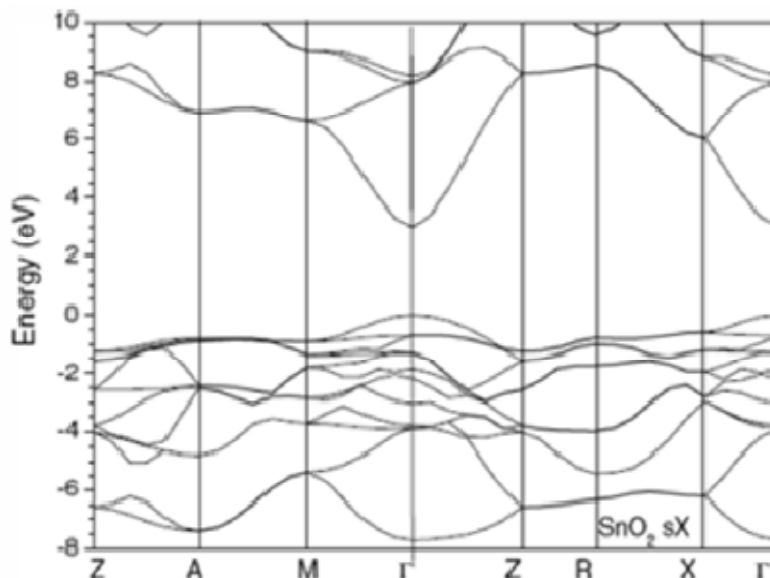


Figure I. 2 : Structure de bande SnO₂ d'après Robertson [5]

Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutile de SnO₂. Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C, 74 GPa) [6]. Récemment, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser deposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [7]. En pulvérisant une cible de SnO₂ en phase rutile, par un laser excimer KrF pulse à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO₂ orthorhombique. Les analyses par spectroscopie de la structure fine d'absorption des rayons X près du seuil (XANES, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy), ont par ailleurs montré que la sous-coordination des atomes de surface dans la phase orthorhombique introduisait davantage d'états électroniques liés à Sn, à des énergies proches du minimum de la bande de conduction. Les analyses de transmission optique révèlent un gap direct de 4,02 eV, pour SnO₂ orthorhombique, entraînant une transparence accrue par rapport au SnO₂ rutile.

II.2 Propriétés électroniques :

Sous sa forme stœchiométrique, le SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le Dés équilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [8].

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al [9] ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at. La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène [10].

II.3 Propriétés physico - chimiques de SnO₂ :

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C) .C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [11], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [12].

Selon Jarsebski et al [13] SnO₂ est l'un des conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Les auteurs [14,15] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant électrique a température ambiante ; cependant, prépare dans des conditions pauvres en oxygène ou dope par le fluor, l'antimoine ou d'autre éléments (Indium, Molybdène, Niobium, Fer, ou le Tantale) [16-17]. Le SnO₂ est

un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [18].

Le tableau suivant représente quelques propriétés du dioxyde d'étain :

Propriété	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150,69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630°C
Point d'ébullition	1800-1630°C
Densité	6,90 g/cm ³
Solubilité Dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du SnO₂.

II.4 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV.

Selon la taille des nanoparticules de SnO₂, son énergie de gap variée entre 3.5 eV et 4.1eV selon les auteurs [19-20]. Sous la forme de couche mince, le SnO₂ d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

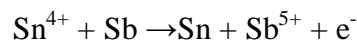
III. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain.

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

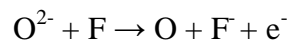
Le dopage non-intentionnel dont nous avons parlé précédemment est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures (cas d'un procédé CVD par exemple [21]). Il s'agira typiquement dans ce cas d'ions Li⁺ ou Na⁺ qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice. Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) soit par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple).

Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :

(i) Substitution de l'étain :



(ii) Substitution de l'oxygène :



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

IV. Application de l'oxyde d'étain :

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

IV.1 Vitrage à isolation thermique :

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

IV.2 Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [21]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [23].

IV.3 Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants [24-25]. Les associations avec l'étain peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [26] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [27]. Dans ce dernier cas, la figure I.3 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.

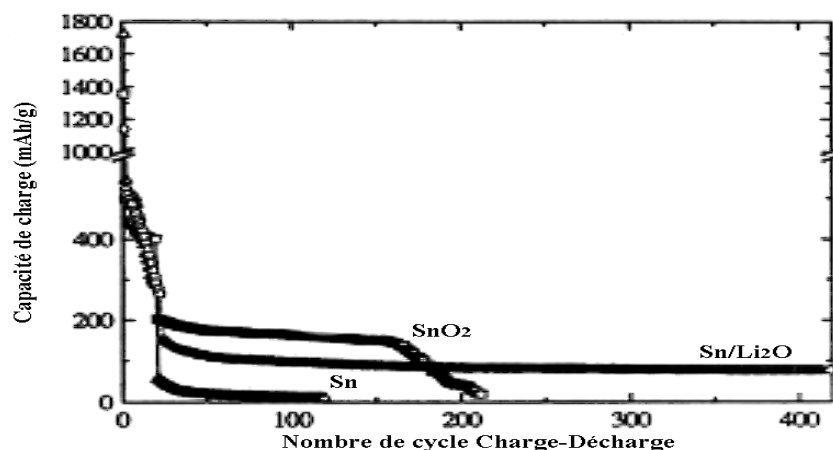


Figure I-3 : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO_2 , Sn ou SnO_2 [27].

IV.4 Les capteurs chimiques :

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

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

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

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation [28].

IV.5 Les applications photovoltaïques :

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO [29, 30].

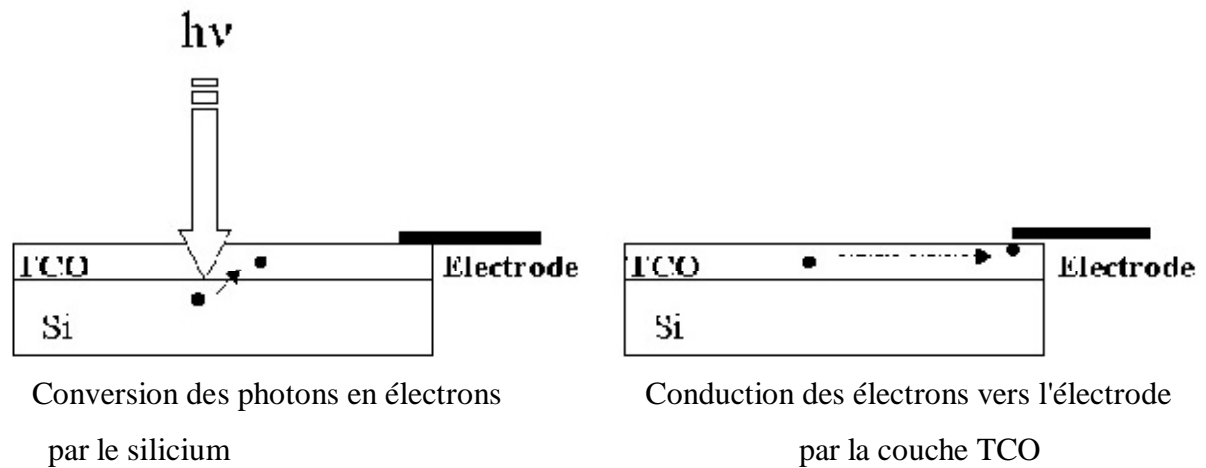


Figure I.4 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

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

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

IV-6 Conducteurs transparents :

L'oxyde d'étain appartient à la famille de matériaux d'oxyde qui combinent une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans la plage visible du spectre électromagnétique. Ces propriétés sont recherchées dans un certain nombre d'applications : matériaux d'électrode, notamment dans les cellules solaires, diodes électroluminescentes, écrans plats et transistors à effet de champ transparente [31].

References :

- [1] 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).
- [2] K. Takahata, In *chemical sensors technology*, edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1,39 (1988).
- [3] Y. Teraoka, T. Harada, T. Iwasaki, T. Ikeda, S. Kagawa, Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst, *Chem. Lett.* 773 (1993) .
- [4] M. C. Kung, P; W. Park, D. W. Kim, H. H. Kung, Lean NO_x catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 181, 1 (1999).
- [5] P. W. Park, H. H. Kung, D. W. Kim, M. C. Kung, Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean Nox catalysts, *J. Catal.* 184, 440 (1999).
- [6] N. Yamazoe, N. Miura, Some basic aspects of semiconductor gas sensors, *Chemical Sensor Technology* 4, 30 (1992).
- [7] M. Batzill, U. Diebold, Review The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47 (2005).
- [8] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux "Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition" *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), p.2240, 1998.
- [9] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev "Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering" *Sensors and Actuators*, B 55, p. 55, 1999.
- [10] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura " Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition " *Japanese Journal of Applied Physics*, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996
- [11] 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
- [12] Robertson, J. *Journal of physics C*, 12, 4767, 1979.
- [13] Shieh, S. Kubo, A. Duffy, T. Prakapenka, V. & Shen, G. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. *Physical Review B*, 73, 14105, 1, 2006.
- [14] Chen, Z, Lai, J, & Shek, C. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂
- [15] K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂, *J. Phys. Chem. C* 113, 439 (2009).

- [16] J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki, K. Fueki, High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO₂, J. Solid. State Che 88, 443 (1990).
- [17] J. Maier, W. Gopel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide, J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- [18] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, Mat.chem. and Phys, 59.247,1999.
- [19] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela, Thin Solid Films, 405,228,220.
- [20] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C, 1976.
- [21] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557, 1962.
- [22] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)- oxide in bulk and boundary layers, Solid State Ionics, 32,440. 1989.
- [23] H.W.Chong, J.J.choi, H.P.Kim and G .S.chem, Sensors Actuators b, 9,227,1992.
- [24] W.C.Las, N.Dolet, P.Dorodor and J.P. Bonnet, J.APPL.Phys, 74, 6191, 1993.
- [25] M.K.Paria and H.S.Maiti, J.Mater.Sci.18, 2101, 1983.
- [26] T.Karlsson, A.Roos C.G Ribbing, Sol. Energy Mat. 11,469, 1985.
- [27] M.Mawamburi, E .Waick el gard and, A .Roos, Thin Solid Films, 374, 1, 2000.
- [28] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557. 1962.
- [29] www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique.
- [30] www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv.
- [31] A. Shah. Matériaux Electroniques Amorphes, Epfl, Université de Neuchâtel. Suisse ; Ed. 1992.

CHAPITRE II

Technique de dépôt des couches minces de SnO₂

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

Confucius

Introduction :

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

Ce chapitre est un aperçu général sur quelques techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces du SnO₂.

I. Couches minces :**I.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 [1,2]. 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 [2].

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

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

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

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

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

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [3].

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

a- La condensation :

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes 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_{acc} (après le choc). Le choc peut être élastique $E_i = E_{acc}$ ou inélastique ($E_{acc} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{acc} 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 adatomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatomes 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 polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [4].

d- La croissance :

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

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

I.3 Classification des modes de croissance :

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

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

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

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

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

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

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

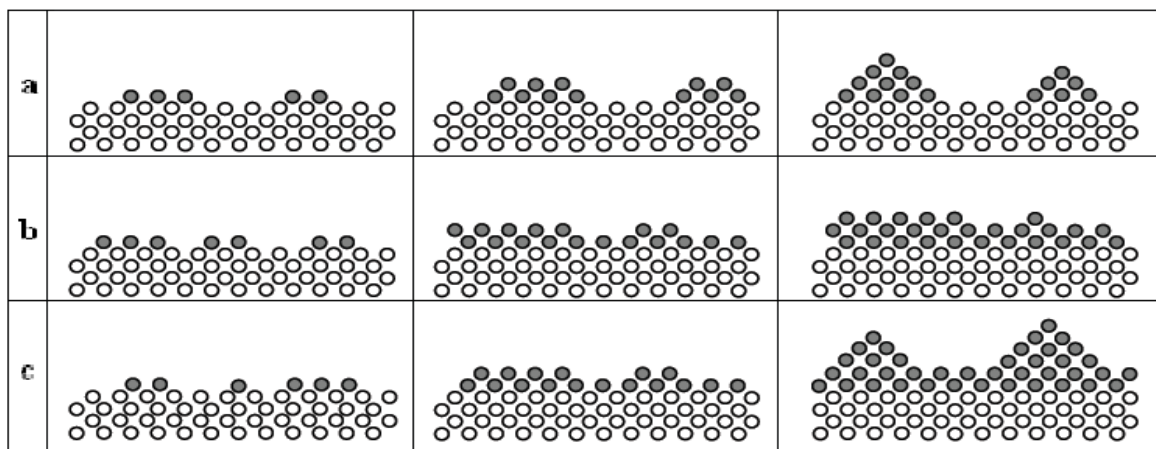


Figure II-1 : Les trois modes de croissance des couches minces [5]. (a) la croissance en îlots, (b) la croissance en couches, (c) la croissance mixte.

II. Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.2). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering".

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

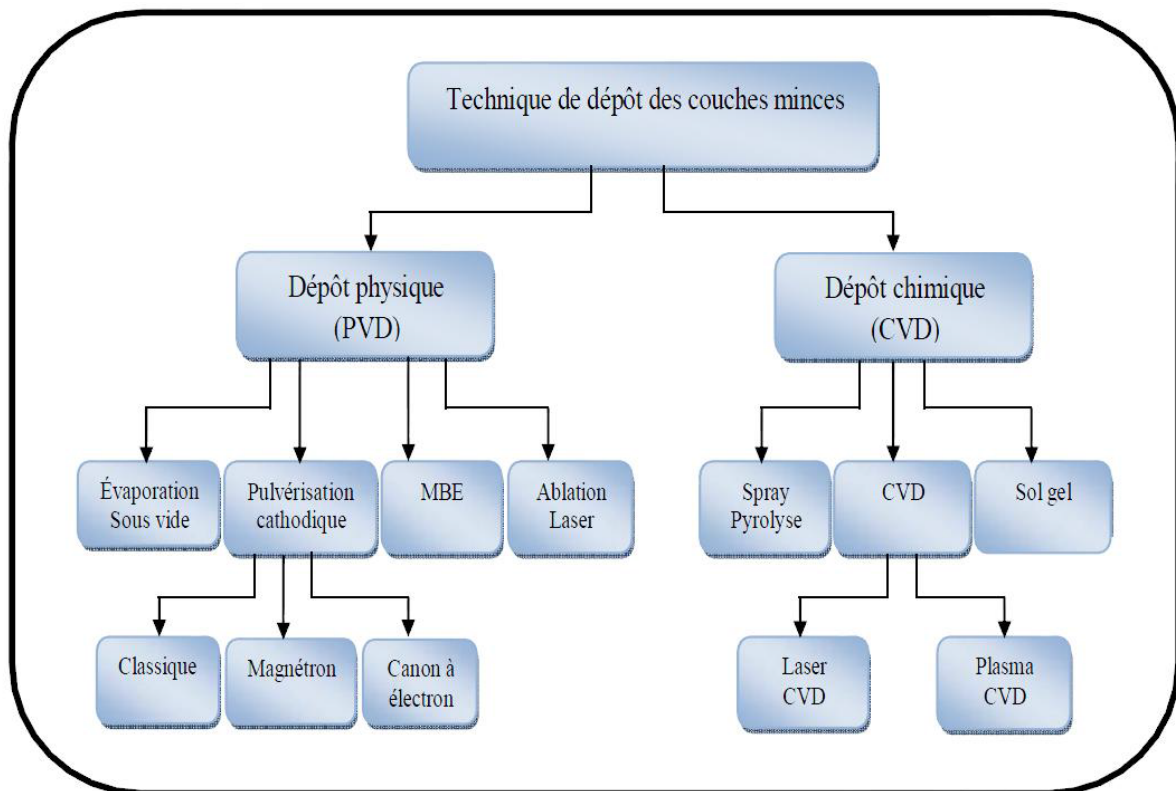


Figure II-2: Techniques de dépôt des couches minces.

II.1 Procédés physiques :

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

saturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

II.1.1. dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

a- Évaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (figure II.3). Le matériau évaporé se dépose par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche se forme sur le substrat. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

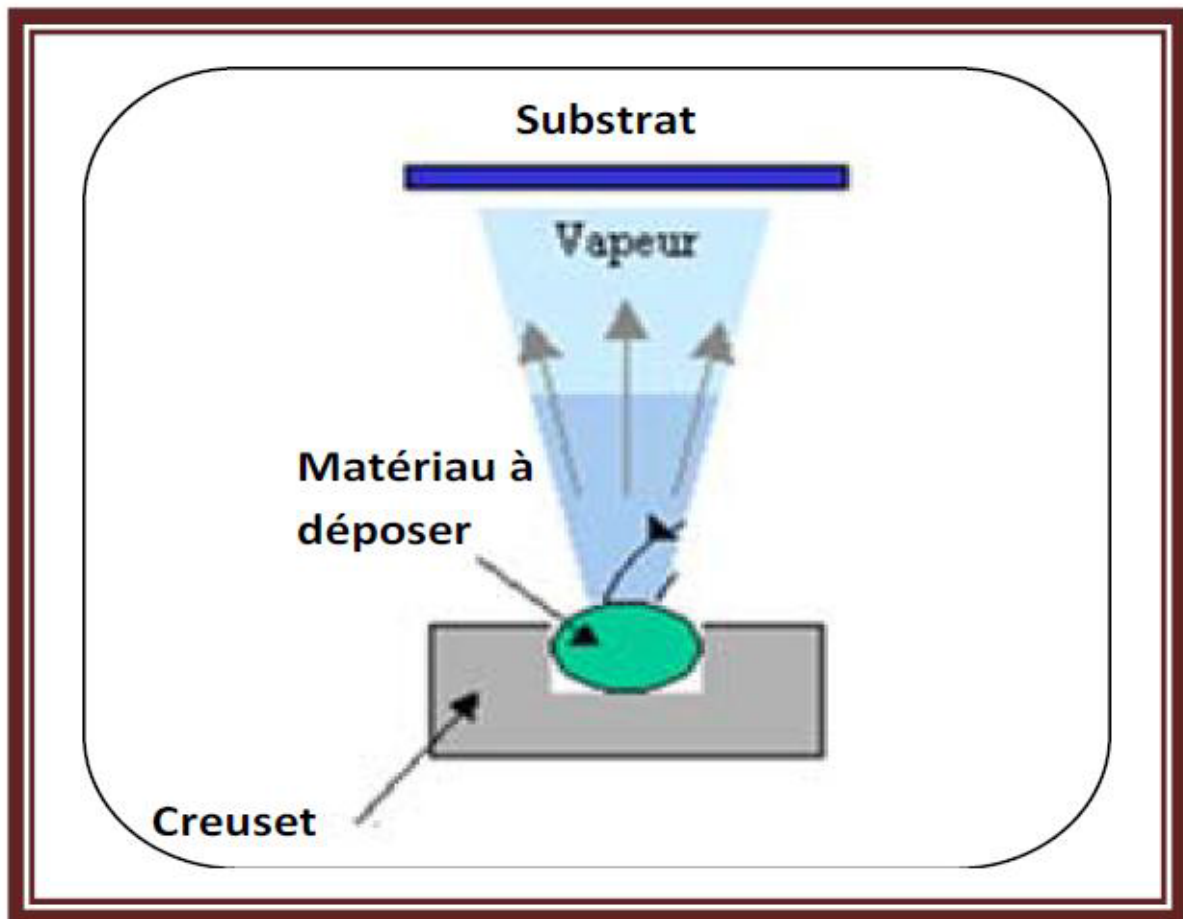


Figure II.3 Principe de l'évaporation thermique

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est

difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stoechiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

b-Pulvérisation cathodique réactive (sputtering):

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux: métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées: continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat.

L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar⁺) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure II-4. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [7,8].

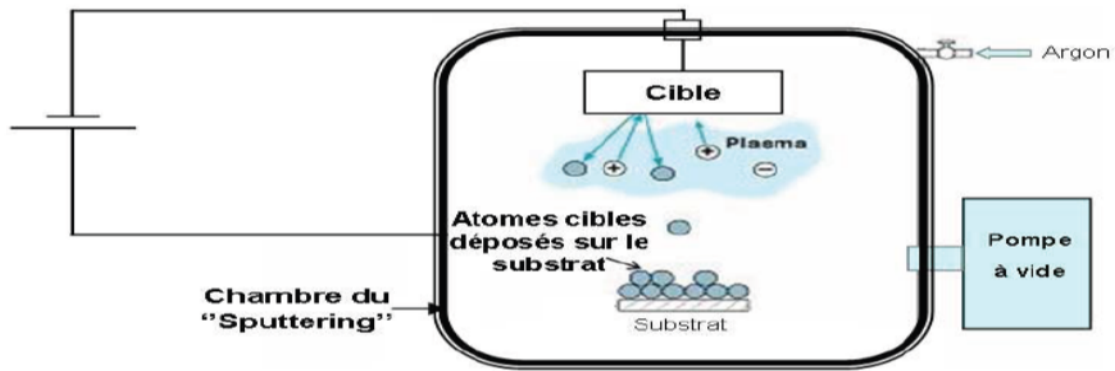


Figure II-4 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

II.1.2. Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD) :

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure II.5 ci-dessus. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

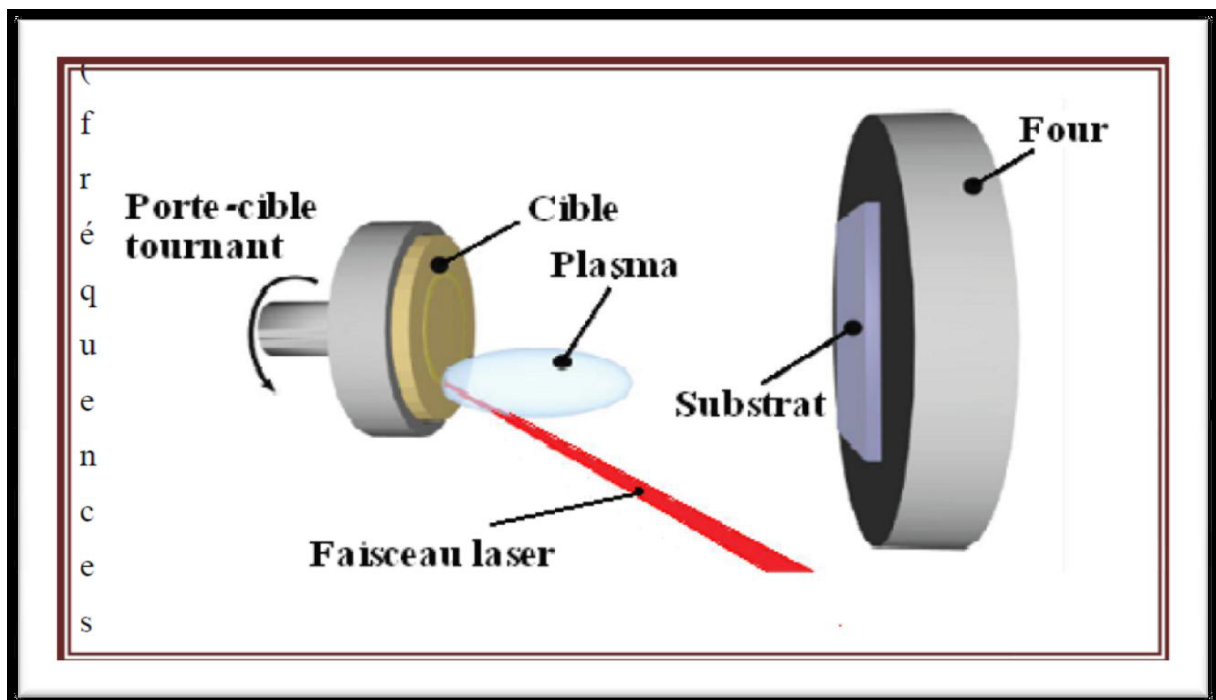


Figure I.5. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [9].

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de

l'impulsion. Ce seuil d'ablation est généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [9].

II.1.3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage (Figure II-4). Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules [10].

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

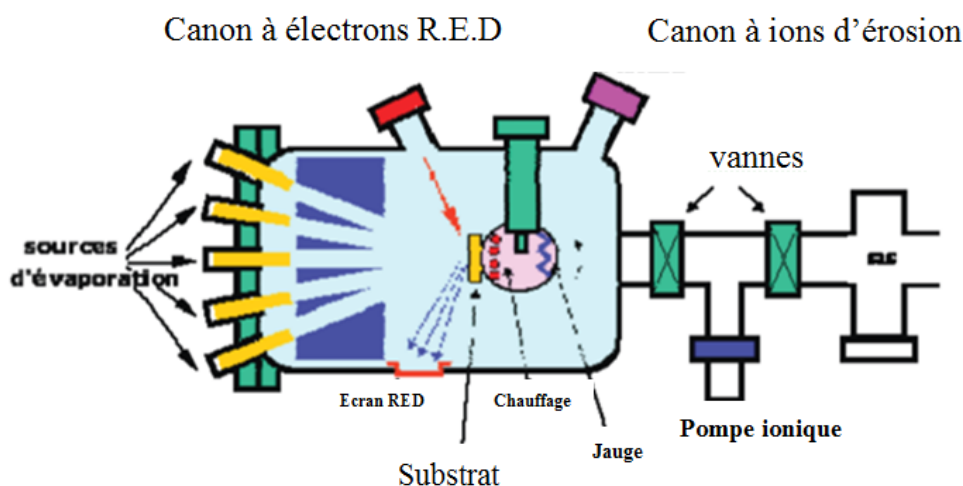


Figure II-4 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [11].

II.2 Procédés chimiques :

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée [12-14]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

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

II.2.1 Techniques de dépôts en Phase gazeuse:

a- Le dépôt chimique en phase vapeur(CVD):

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [15]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

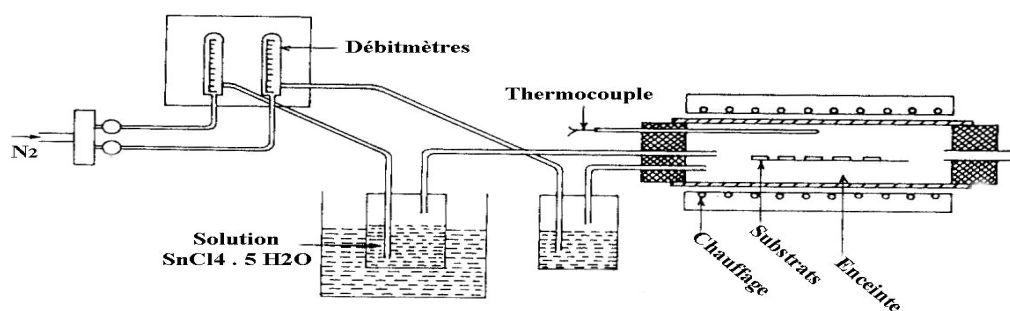
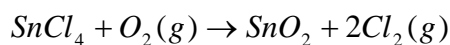


Figure II-10 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [16]

Un exemple de réactions pouvant se produire entre l'oxygène et les réactifs cités précédemment sont présentés ci-dessous :



L'utilisation d'une telle technique avec des composés chlorés peut engendrer un dopage non intentionnel par le chlore lors de la croissance du film. Le chlore agit comme un donneur d'électrons et peut donc modifier fortement les propriétés électriques des films. De plus, pour ce type de précurseur, il est nécessaire de travailler à haute température (500°C), ce qui peut conduire à une altération du substrat et exclure son utilisation sur des substrats thermiquement sensibles comme les polymères ou certains masques utilisés pour la micro lithographie.

Afin de palier ces différents problèmes, il est possible de travailler à l'aide de précurseurs organométalliques dont les températures de décomposition sont plus faibles. Dans ce cas, il est possible de former de films dont la structure serait du type SnC_xO_{2-x} et dont les propriétés seront différentes de celles de l'oxyde d'étain. Quel que soit le cas, le contrôle des caractéristiques des films d'oxydes formés par CVD passe par le contrôle permanent de la température du substrat.

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

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

L'intérêt de cette technique est multiple :

- Tout d'abord, les gammes de température utilisées en PACVD sont toujours inférieures à 150 °C permettant le dépôt sur une large gamme de substrats.
- De plus, les dépôts sont obtenus en voie "sèche", c'est-à-dire par des procédés en phase gazeuse. Ceci permet d'éliminer toutes les étapes de séchage (comme dans le cas d'un dépôt par électrolyse).

Enfin, cette technique est industriellement envisageable puisque les vitesses de dépôt sont relativement élevées (entre 20 et 150 nm.min⁻¹) [17,18].

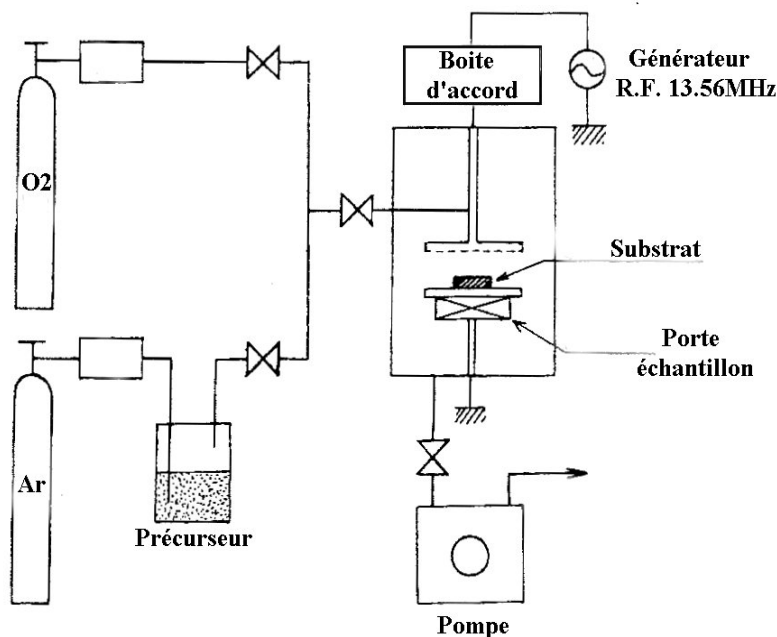


Figure II.11 : Schéma d'une installation de PACVD [17].

Composition Ar/O₂ (50-50%), température du substrat: 400°C. Le dépôt de couches d'oxydes métalliques par LECVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition) peut être rattaché à la technique plasma. En effet, la production d'espèces réactives se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser [19].

II.2.2 Techniques de dépôts en solution :

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

a- 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 [20]. 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) [21].

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

a.1. Le dépôt par tirage ou Dip-Coating :

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple SnCl₄ en solution dans l'eau ou l'éthanol) puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation de l'étain. Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température <100°C). L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue [22].

Les couches d'oxyde ainsi formées subissent finalement un recuit sous air à des températures proches de 600°C. L'intérêt d'une telle technique est le contrôle très précis de l'épaisseur du dépôt.

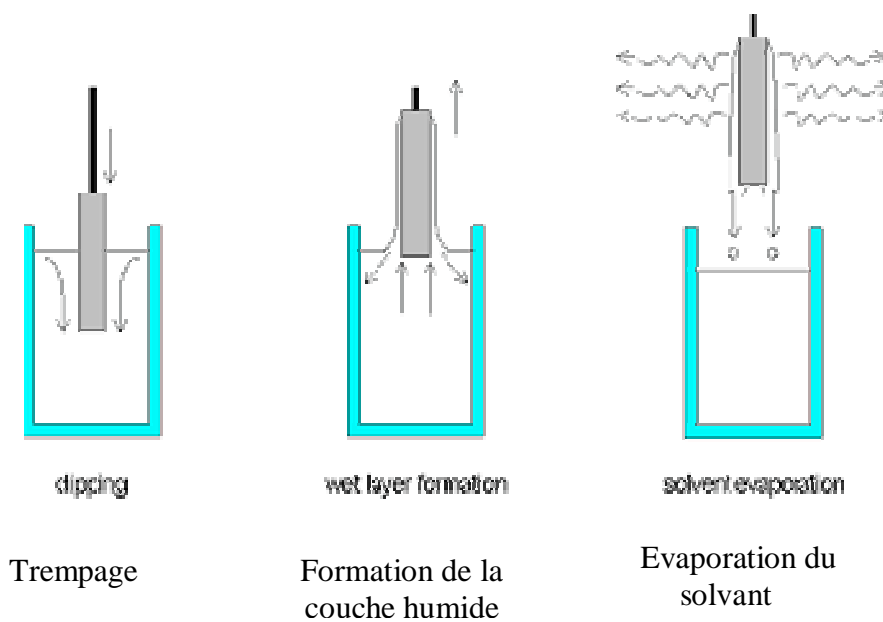


Figure II-6: Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

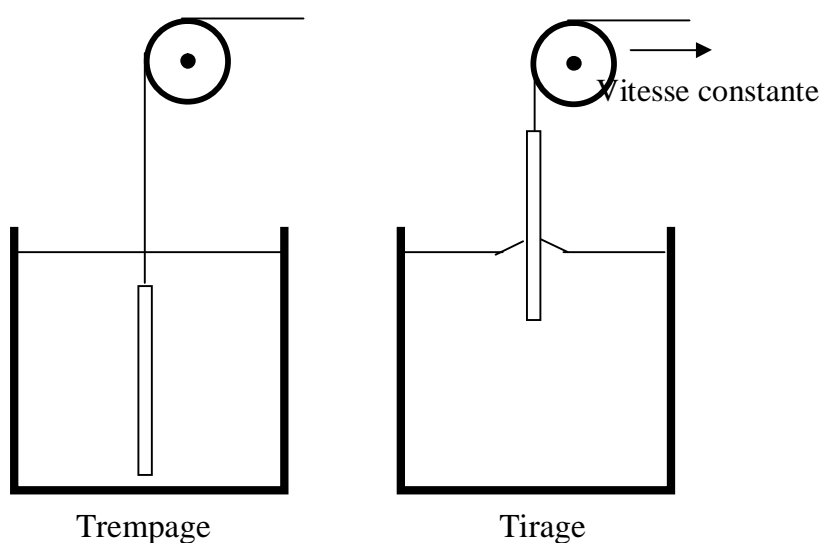


Figure II-7 : Dépôt de couches minces par Trempage–Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

La figure II-8 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [23]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

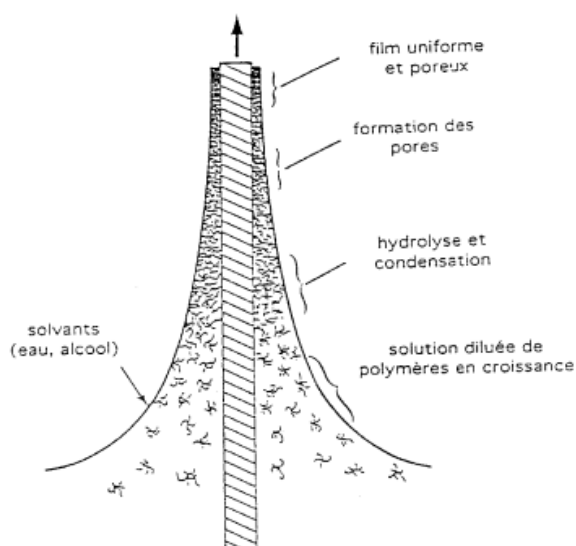


Figure II-8 : Schéma de la formation de la couche par la méthode du Trempage- Tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [24]

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

- La viscosité du sol.
- La pression.
- La force de traction.
- La force de gravitation.
- La résultante des forces de tension superficielle.
- Le gradient de tension de surface.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h). En présence d'un liquide *Newtonien* de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat (v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation :

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{II.1})$$

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{lv} [25]:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. .

a.2. Centrifugation ou spin coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat [26]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm². Cette méthode de dépôt peut être décomposée en trois phases, phases schématisées sur la figure II-9 :

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

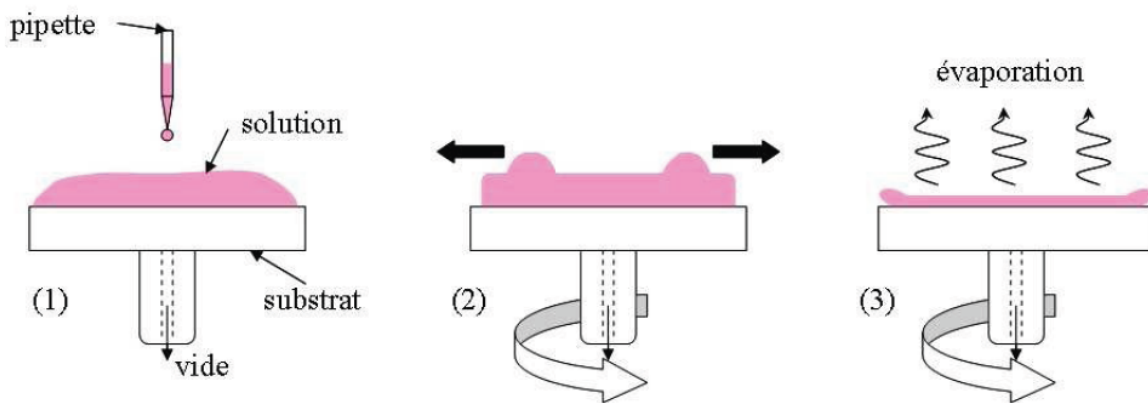


Figure II-9 : Schéma illustratif du dépôt par spin- Coating.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé: Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [27]: l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

- c une constante.
- e la vitesse d'évaporation.
- η la viscosité de la solution.
- ω la vitesse de rotation.
- ρ la densité de la solution.

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

II.3 Spray pyrolyse :

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 [28], et dans la production des piles solaires [29]. La figure II-11, présente le schéma de principe de cette technique.

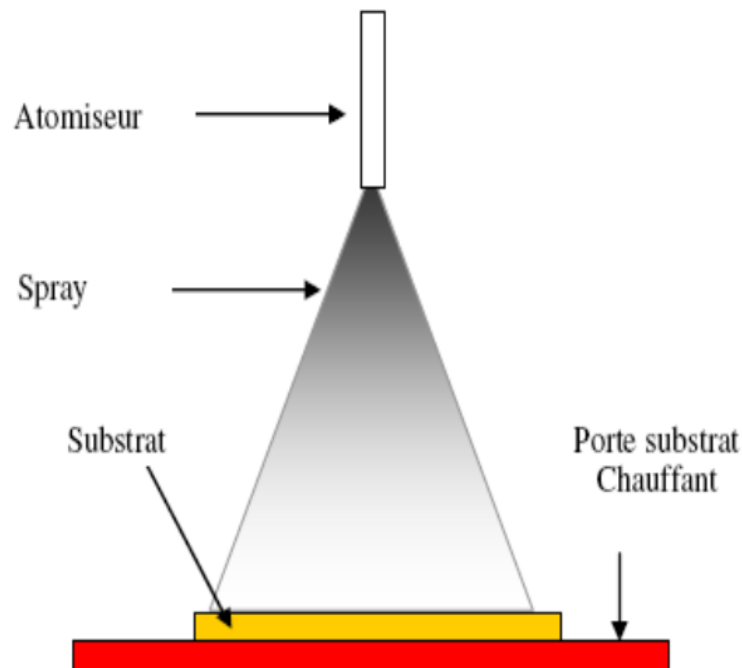


Figure II-11 : Principe de technique spray pyrolyse.

II.3.1 Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [30]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [31], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [32]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

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

a. Solutions de départ (source) :

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [33].

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) [34-35]. 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 [33].

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 [32].

b. Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [30-33]. 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) [36-37], ultrasonique [35], par gravitation [32]... 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 [37].

c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600 °C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [38]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

II.3.2 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

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

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

a- Influence de la température du substrat:

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

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

La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant

la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracker structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

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

b- Influence de la solution du précurseur:

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [39], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur.

c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse:

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

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

1) atomisation de la solution du précurseur:

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

- La technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [40].
- L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [41]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [42]. 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-12.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-12.b).

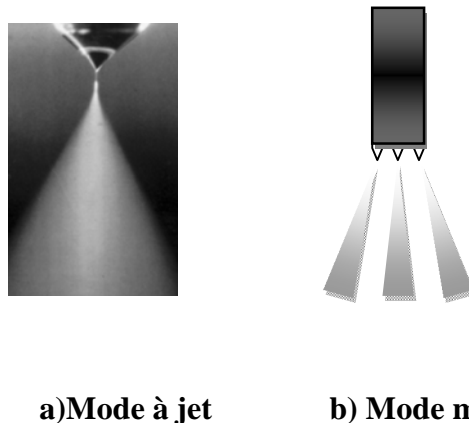


Figure II-12: Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.

2) Transport d'aérosol:

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂ [43]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques.

En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-13, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

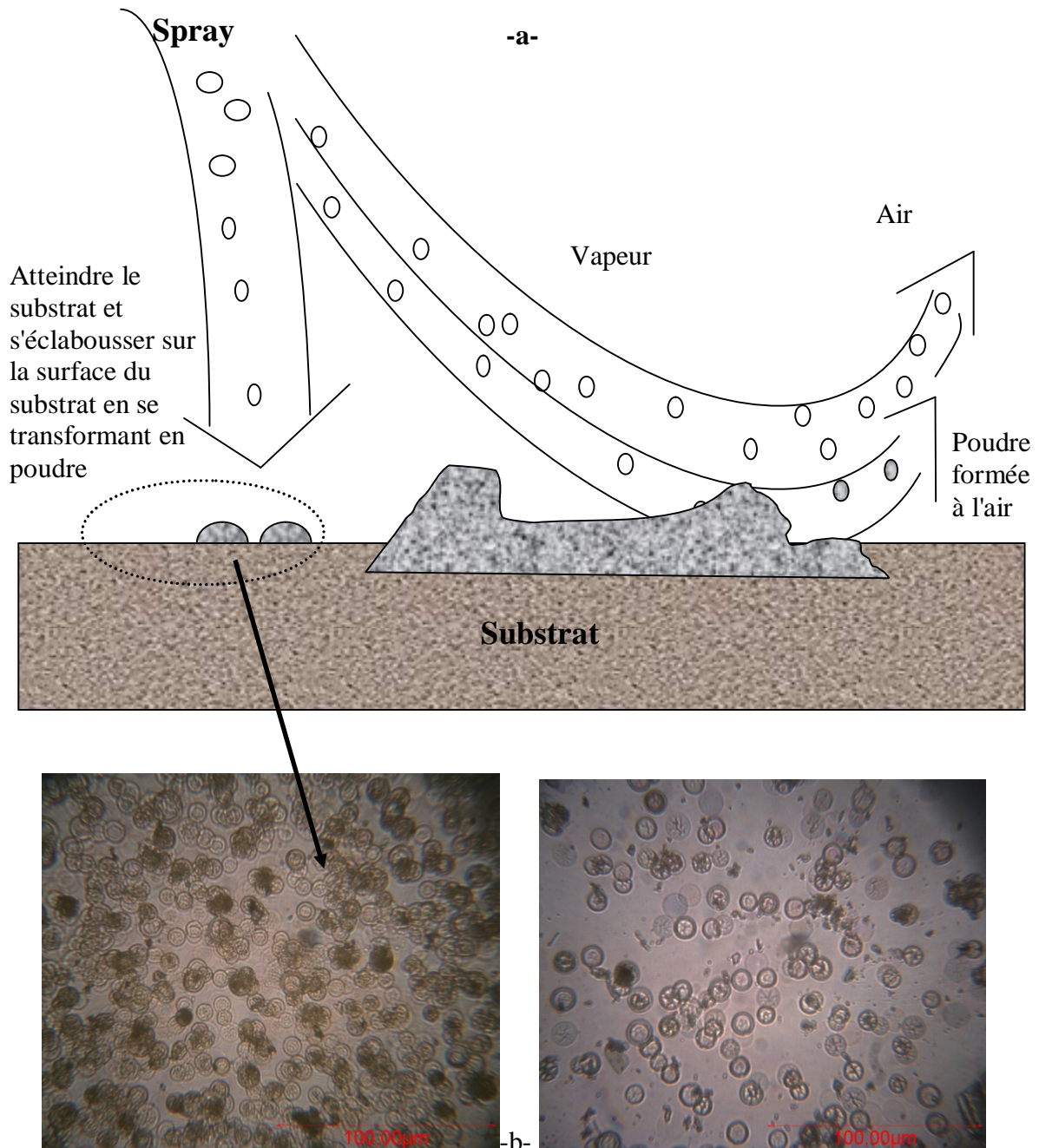


Figure II-13 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux (b).

3-Décomposition du précurseur:

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

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [44].

- Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-14).
- 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.

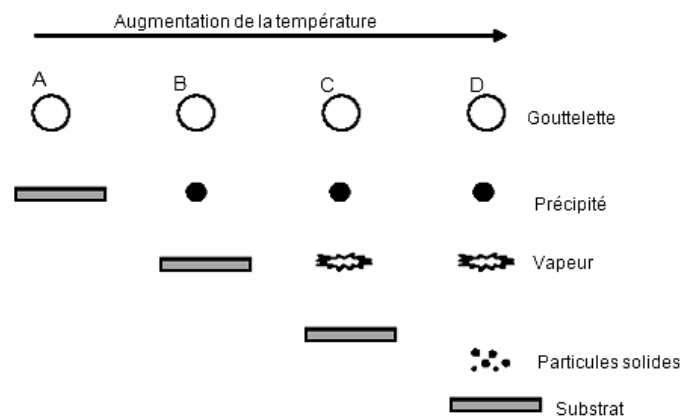


Figure II-14 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

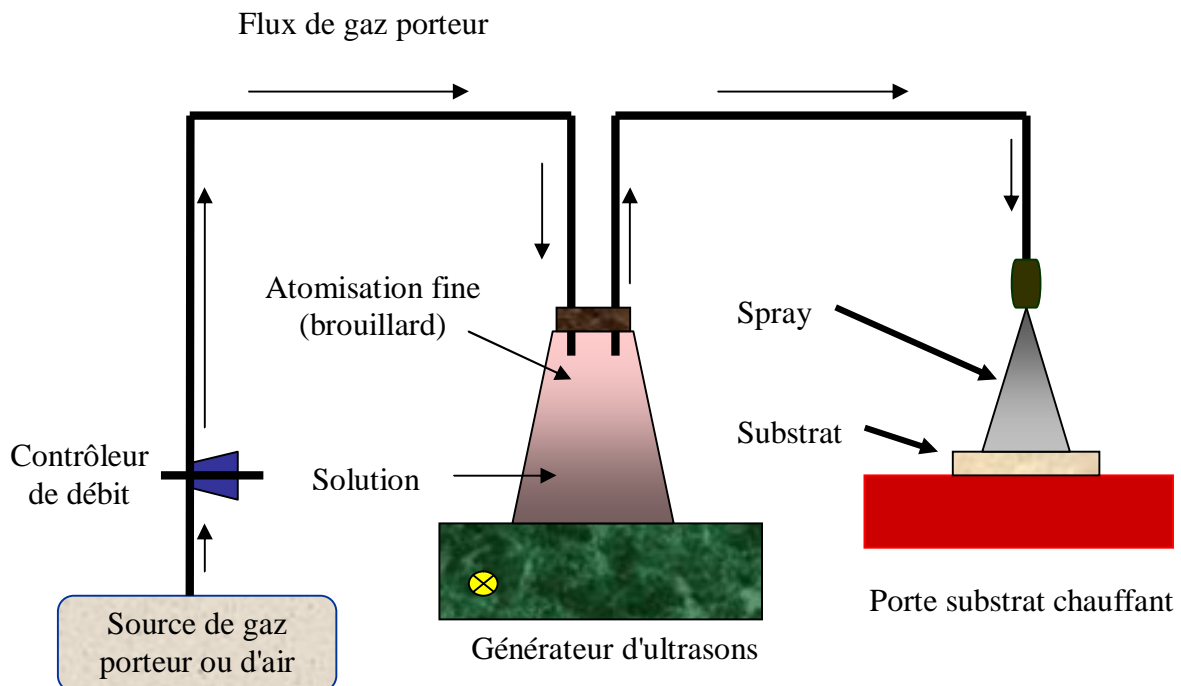
Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut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

II.4 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) [45].

II.4.1 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-15**.



a : Schéma de principe de la technique utilisée.

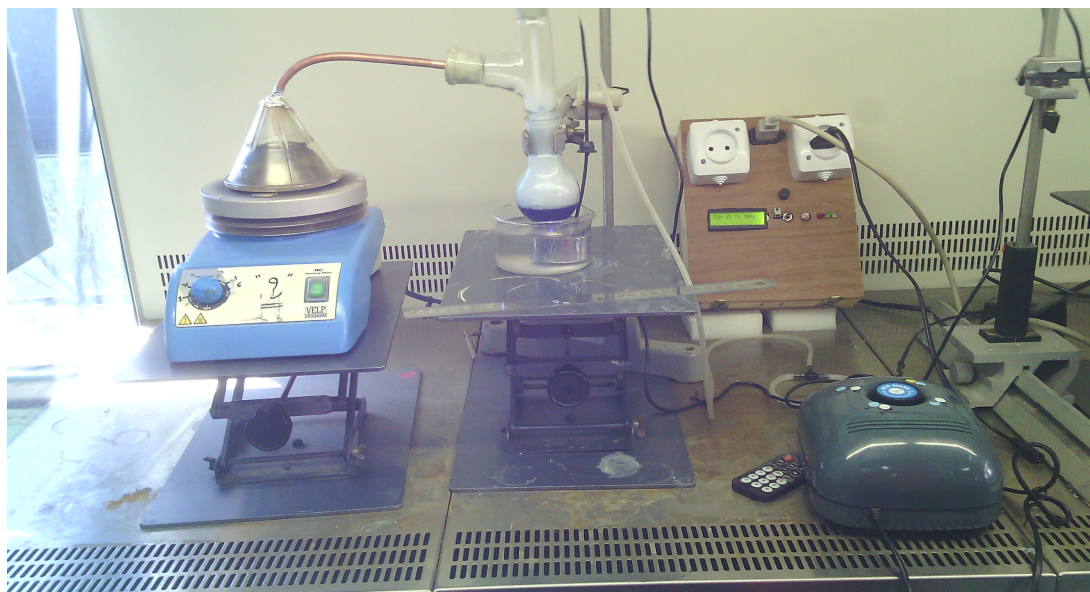


Figure II-15: Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

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 350°C.

II.4.2 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 2 MHz: il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé le Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 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 Cobalt.

III.1 Préparation des substrats :

III.1.1 Choix du substrat de dépôt :

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

i). Substrats en verre :

Les substrats sont des lames de verre (L=2.6 cm, 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).

ii). Substrats en silicium:

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

III.1.2 Nettoyage des substrats :

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

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

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

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

III.2 Préparation des solutions :

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans d'éthanol de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, avec une concentration de (0.3M). En plus de la couche mince SnO_2 non dopée, nous avons préparé une séries de couches dont l'une est dopées en **Cobalt**. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.



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

- **Chlorure d'étain (II) hydraté :**

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

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

La masse molaire $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow M 237,93= \text{g/mol}$.

III.3 Paramètres modulables de déposition :

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [46]. 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 [47], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

Les avantages de technique de Spray pyrolytique par ultrasons :

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

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

Les inconvénients de technique de Spray pyrolyse par ultrason :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [48]. 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.

Références :

- [1] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [2] 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).
- [3] H. Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [4] W.A. Bryant, *J. Mater. Sci*, 12,1285, (1977).
- [5] K. Wasa, M. Kitabatake et H. Adachi, *Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials*, William Andrew publishing, (2004).
- [6] J. Aronovich, A. Ortiz et R. and Bube, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 994, 1979.
- [7] Mc Clanahan E.D, Laegreid N, *Sputtering by particle bombardment III*, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [8] Maissel L., Glang R, *Handbook of thin film technology*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [9] P. Schaaf, *Prog. Mater Sci.*,vol. 47, p.1, 2002.
- [10] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [11] O.Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [12] F. Javier, M. L.Yusta, Hitchman and S. H. Shamlan, *J.Mater. Chem*, 7, PP. 1421-1427, 1997.
- [13] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, PP. 204-213, 1997.
- [14] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. *Chemical Materials*, 10, Page 2389 (1988).
- [15] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* 186 (1990) 259-262.
- [16] P. Schaaf *Prog. Mater Sci.* 47 p1-161, (2002).
- [17] Y. Farber, F. Khonsari-Arefi et J. Amouroux., Thin film deposition of conductive tin oxide from tetramethyltin in a low pressure glow discharge diode reactor; *Thin Solid Films*, 241, page 282 (1994).
- [18] C. Oehr et H. Suhr; Thin films prepared from tetramethyltin; *Thin Solid Films*, 155, page 65 (1987).
- [19] C. Wan et al., Conductance response of Pd: SnO₂ (110) model gas sensors to H₂ and O₂; *Sensors and Actuators, B*, 2, page 305 (1990).

- [20] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar; Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec and M. Kosec, *Journal of Non Cristal.Solids*, 167, Pp. 227, 1994.
- [21] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, *Materials Letters*, 17, Pp. 346, 1993.
- [22] T. Racheva et G. Critchlow., SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process; *Thin Solid Films*, 292, page 299 (1997).
- [23] C. J. Brinker., *Fundamentals of Sol-gel thin films formation*; New York (1988).
- [24] C. J. Brinker et al., *Thin Solid Films* 201, 97 (1991).
- [25] R. P. Spiers et al., *Ch. Eng. Sciences* 29, 389 (1974).
- [26] C. J. Brinker, A. J. Hurd et al., *J. Ceram. Soc. Japan* 99, 862 (1991).
- [27] D. Meyerhofer., *J. App. Phys.* 49, 3993 (1978).
- [28] J.M.Mochel , *US Patent* 2, 564 (1951) p.707.
- [29] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, *US Patent* 3, 143 (1964) p84.
- [30] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [31] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiN_x et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [32] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, pp.690, (1971).
- [33] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [34] A. Zozime, C. Vermeulin, *Revue phys. Appl.* 23, 1825-1835, (1988).
- [35] 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).
- [36] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf.Sci.* 167, 243-246, (2000).
- [37] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, 573-579, (2002).
- [38] 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).
- [39] C.H Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1439(1998).
- [40] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag.*, 14, 184(1882).
- [41] J. Zeleny, *Phys. Rev.*, 3(2), 69(1914).
- [42] J. M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1005(1994).

- [43] W. M. Sears and M.A. Gee, Thin Solid Films, 165(1), 265(1988).
- [44] J. C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem. Soc., 122(4), 585(1975).
- [45] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002)
- [46] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [47] 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).
- [48] J. Garnier , Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques , Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009)

CHAPITRE III

Techniques de caractérisation

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

August Von Kotzebue

I-Introduction :

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

II- Profilométrie :

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

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche [1].

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.

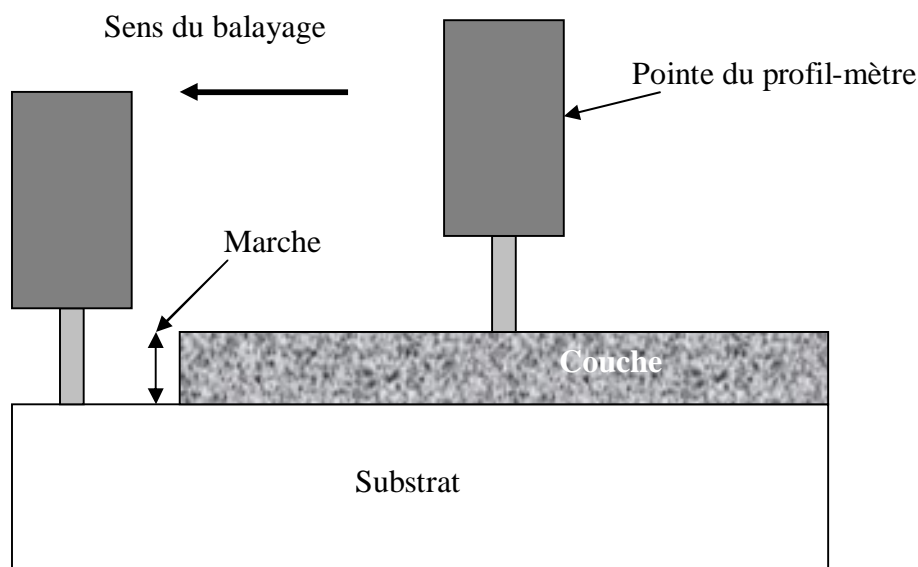


Figure III-1 : Schéma d'une mesure de l'épaisseur.

III- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie Infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique 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 nombres d'ondes qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} . Cette gamme de nombre d'onde correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge (**figure III-2**) 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 recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon [5].

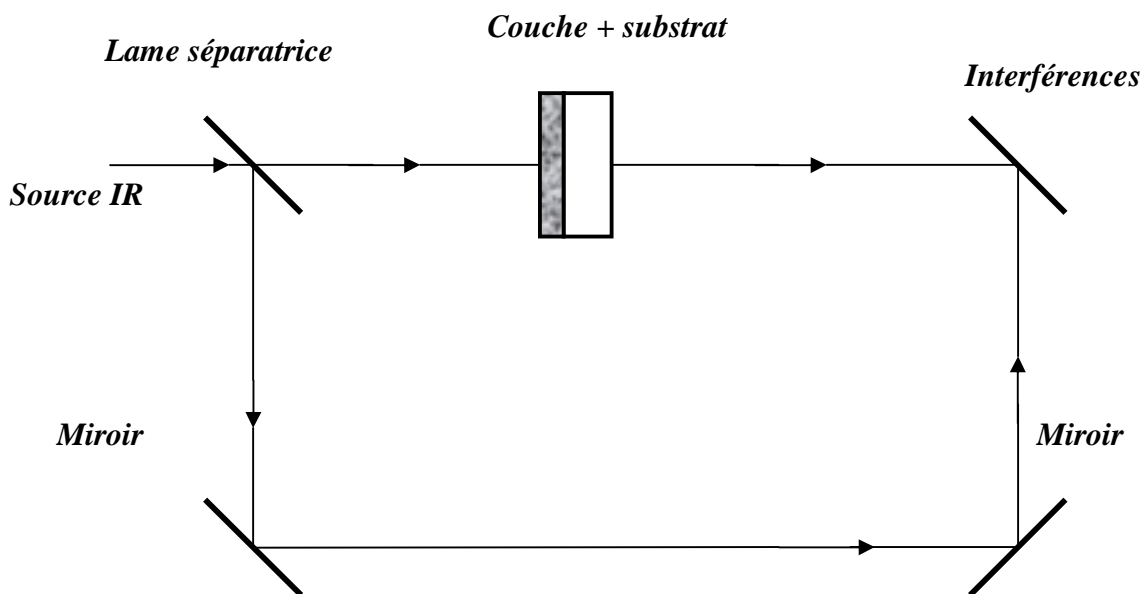


Figure III-2 : Fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (cm^{-1}). La **figure III-3**, représente un de nos spectre d'une de nos films.

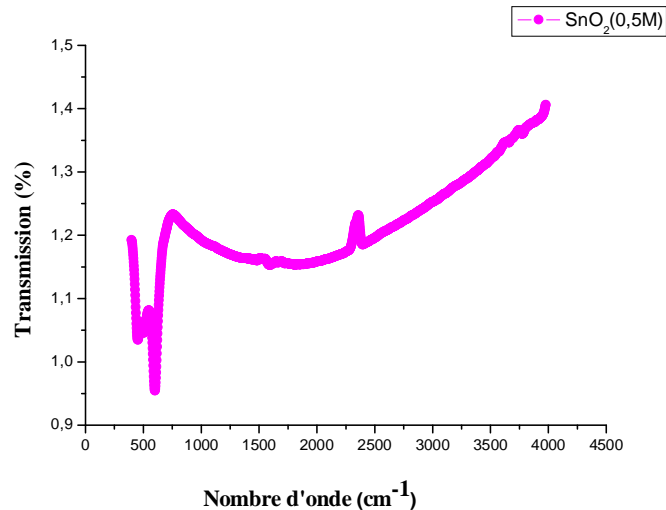


Figure III-3: Spectre de transmission infrarouge des films d'Oxyde d'étain SnO_2 (0.5M/L).

IV- La spectroscopie UV –Vis-NIR :

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

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques [6].

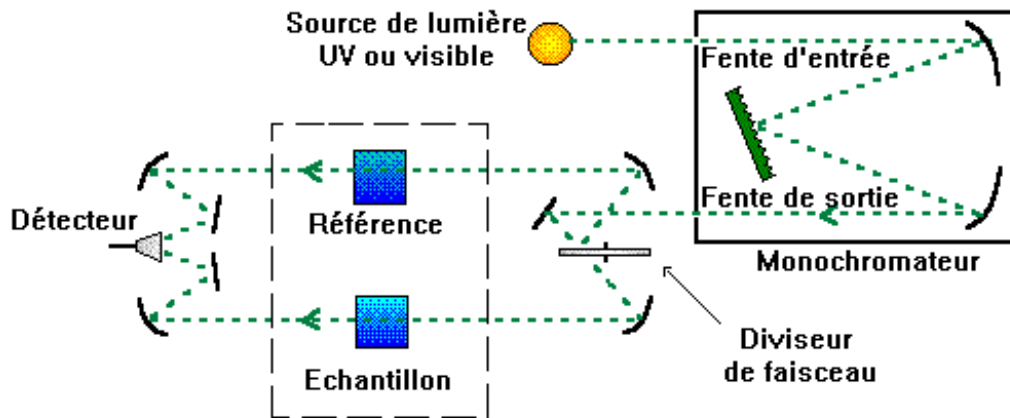


Figure III-4: Représentation schématique du spectrophotomètre UV- Visible-NIR.

La figure III-5 représente le spectre obtenu par spectrophotomètre UV- Visible d'une couche mince de SnO_2 (0.5M/L).

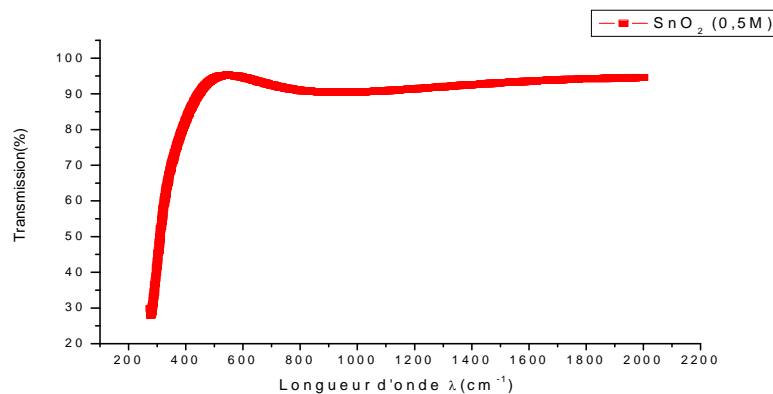


Figure III-5 : Spectre de transmission de couche mince de SnO_2 (0.5M).

a) Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [2] :

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

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

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

par la formule :

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

b) Détermination de la largeur de la bande interdite:

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [3-4] :

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

A : est une constante,

E_g : est le gap optique [eV],

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

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du Photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et en prolongant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g (**figure III-6**) :

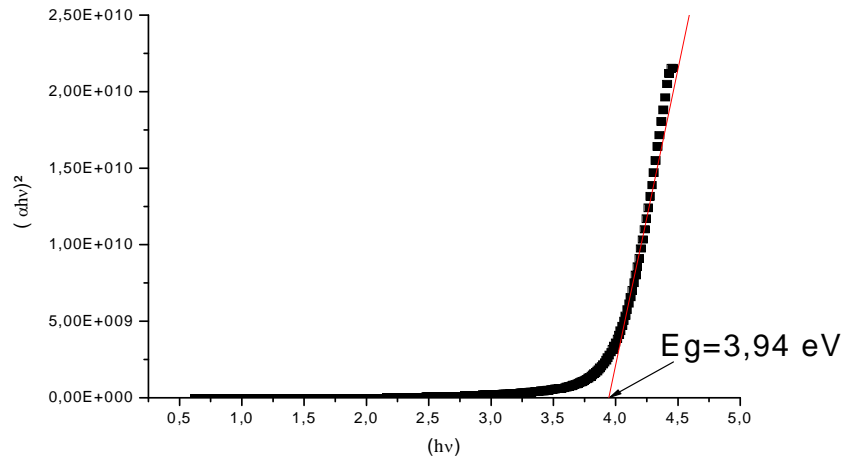


Figure III-6 : Détermination d'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

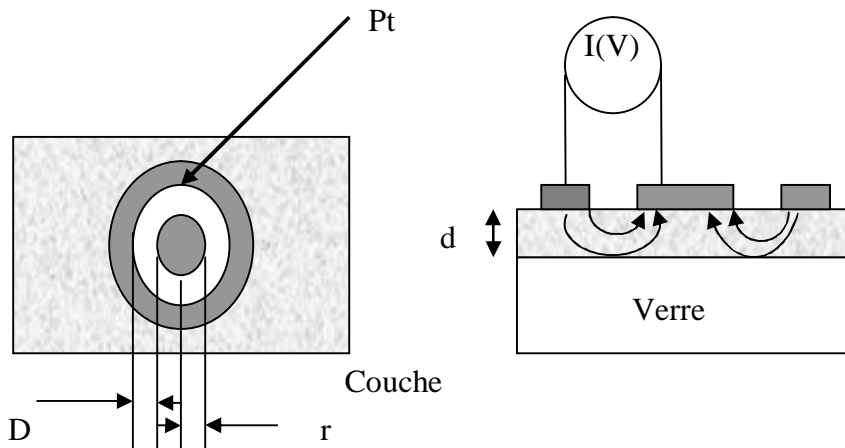
V- Mesures électriques :

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

$R = \frac{\rho L}{S}$ avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) 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.



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

Dans notre cas, nous avons :

$$\rho_v = 2\pi \frac{d \cdot r \cdot R}{D} = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R$$

Et nous avons $U = R \times I \Rightarrow R = U/I$ d'où :

$$\rho_v = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Avec : $r = 1.53\text{mm}$ et $D = 1.7\text{mm}$.

Références :

- [1] <http://pagesperso-orange.fr/smart2000/tressillage.htm>.
- [2] [Http://WWW.Profilometrie.Fr./Dektak/Dektak 3/Mesure/Couches.html](Http://WWW.Profilometrie.Fr./Dektak/Dektak3/Mesure/Couches.html).
- [3] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202, (2001).
- [4] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275, (2002).
- [5] K. LAGHA-MENOUER, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂SnO₂-ZnO par APCVD, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, p129, 2011.
- [6] F.MEDJALDI, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), p120, 2012.

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

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

Bhartrhari

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 électrique; des dépôts des films minces de l’oxyde d’étain (SnO₂) purs avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

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 cobalt 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 cobalt de nos films de SnO₂ ; nous avons préparé une série d’échantillons de SnO₂ avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d’optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à 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 _{Co} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Fréquence Ultrasons (kHz)	Epaisseurs (Å)	
				Substrat de verre	Substrat de silicium
0.1	450	06	45	7042	5261
0.3				7723	5989
0.5				5919	3169
0.7				8456	7414

Tableau IV-1: Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO₂ purs.

IV-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 SnO₂ à différentes molarités.

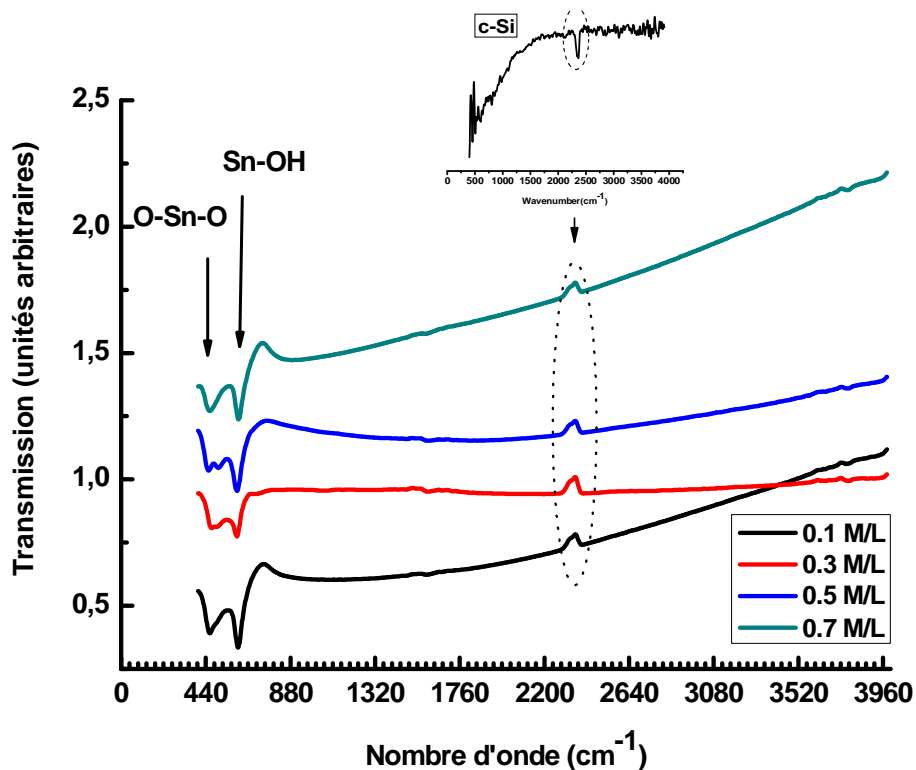


Figure IV-1 : Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

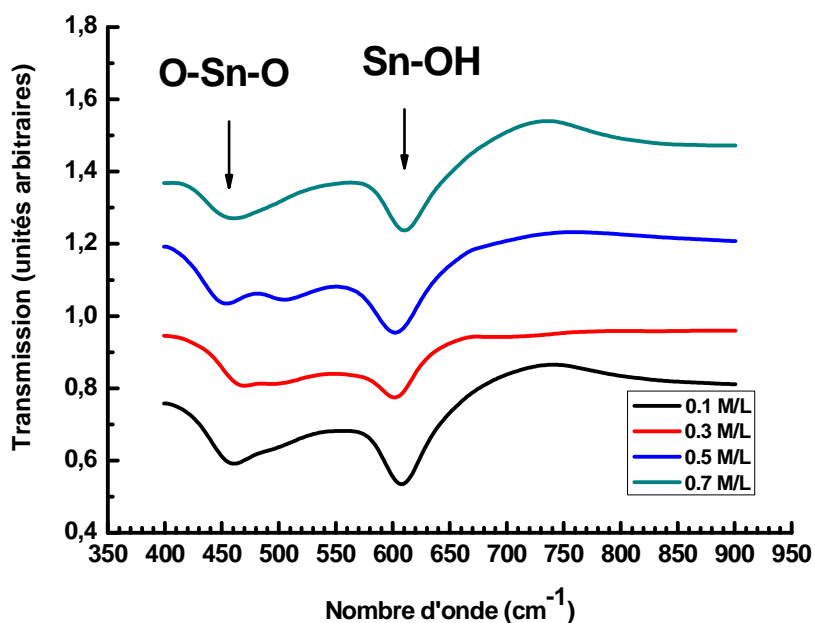


Figure IV-2 : Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

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

Fréquences (cm^{-1})	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO_2	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	[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	

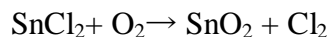
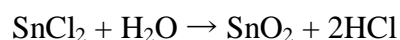
Tableau IV-2 : Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.

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

Le pic d'absorption autour de 610 cm^{-1} est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O et celui autour de $450-460\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux modes de vibrations de Sn=O, qui sont aussi les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [6, 7]. Cela nous suggère que les atomes de Sn et les atomes d'oxygène s'intègrent bien en formant la matrice cristalline SnO_2 .

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre

part [8], indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur SnCl_2 et du dioxygène est lente. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux réactions possibles dans notre réacteur sont donc :



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

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



où : Vo^\cdot : Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Les bandes autour de 500 et 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.

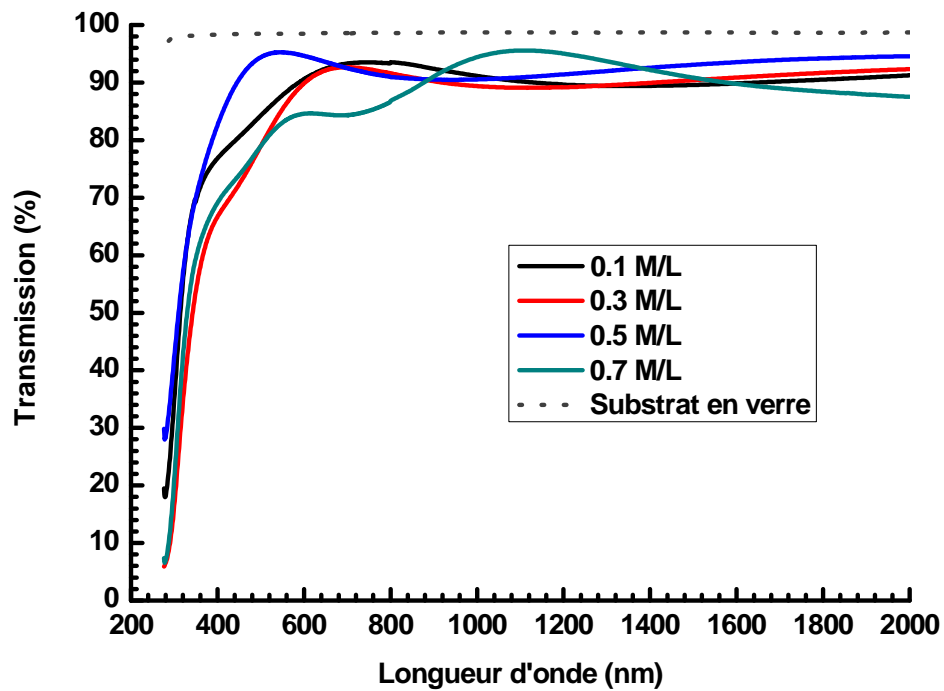


Figure IV-3 : Spectres de transmission optique de nos films de SnO₂ à différentes molarités.

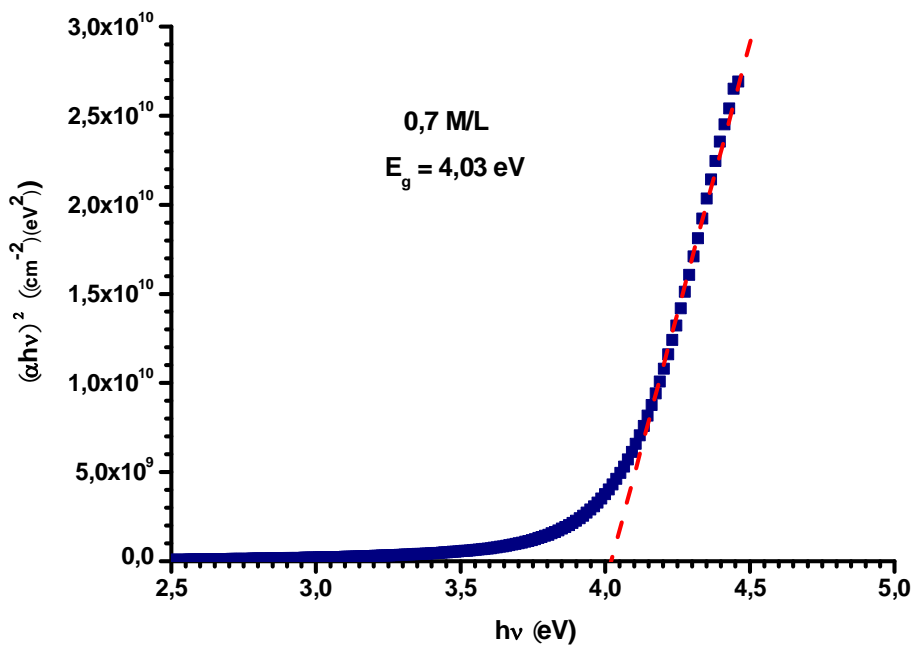


Figure IV-4 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

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

Tableau IV-3: Valeurs du gap optique.

La méthode pour déduire la valeur du gap est représentée sur la figure IV-4. Le graphique de représente l'extrapolation linéaire $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = 0$ 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 Eg en fonction de la molarité.

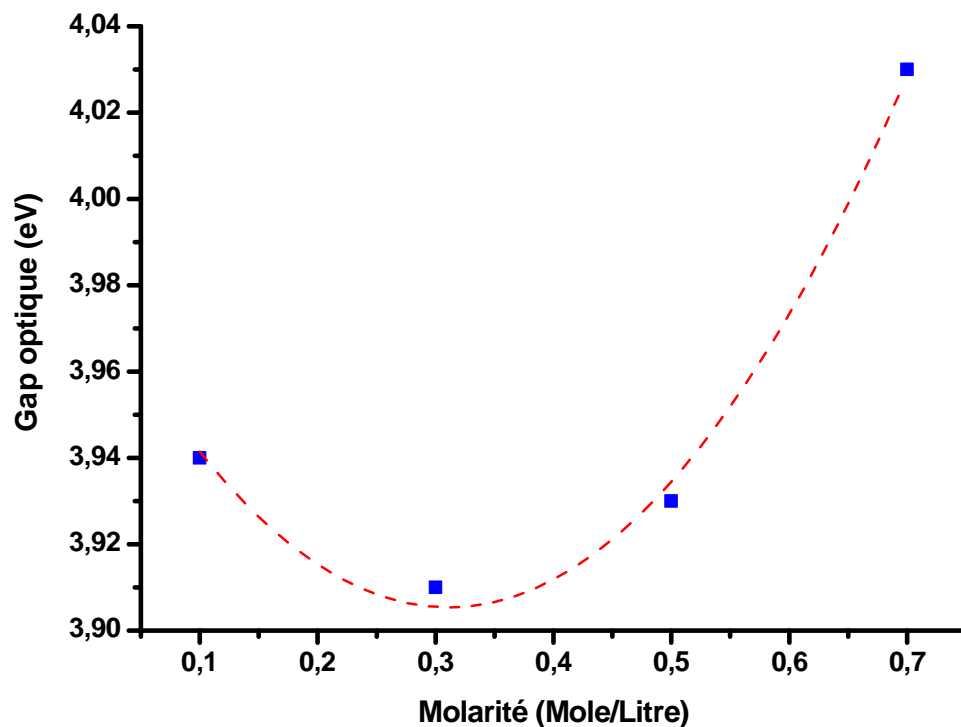


Figure IV-5: Variation du gap optique en fonction de la molarité.

IV-3- Mesures électriques:

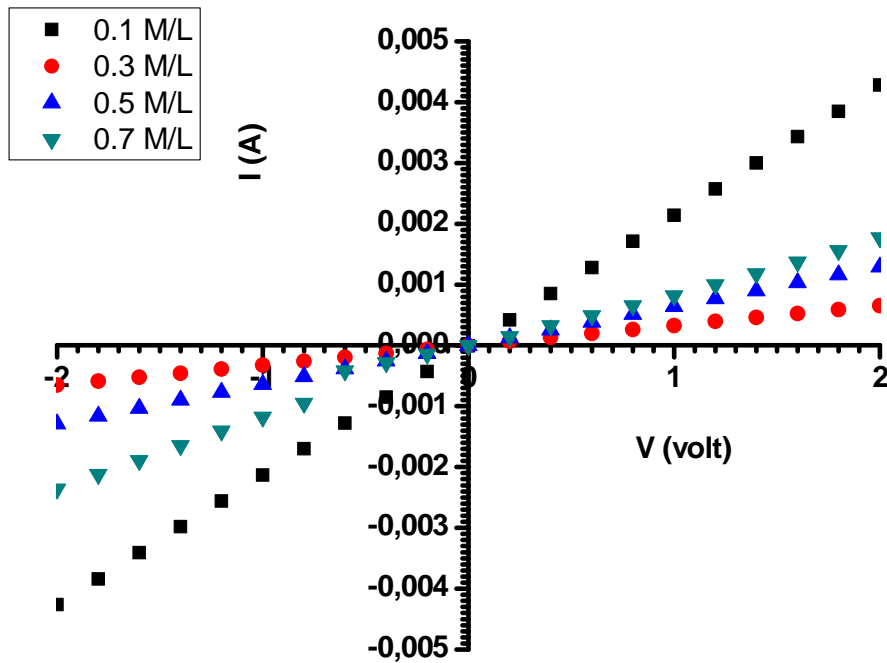
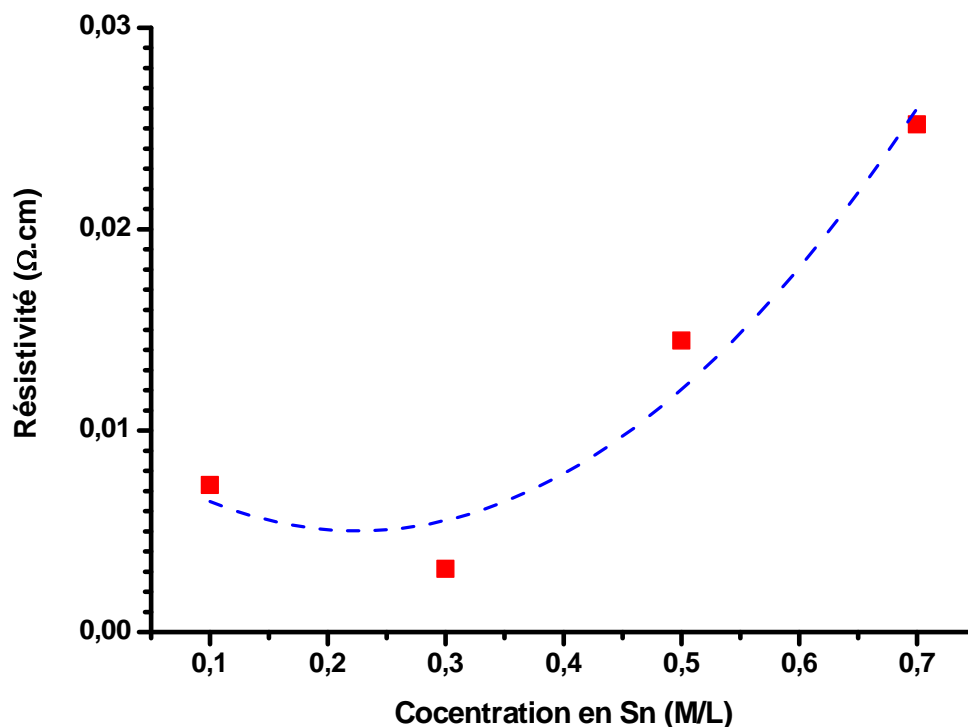


Figure IV-6: Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

C (Mol/L)	d () 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.



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

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

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

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 45 kHz à 2 MHz. Les autres paramètres optimisés ont été gardés.

2^{ème} partie : Dopage au cobalt

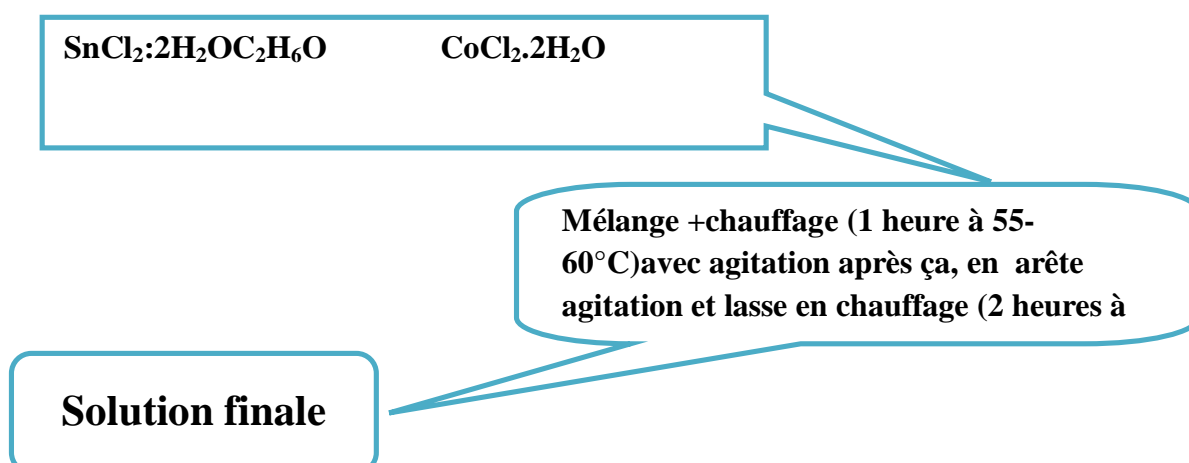
Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos films de SnO₂ dopés Co, préparés pour cette étude.

C _{Co} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	06 min	400	335
1			380	310
3			250	260
5			280	250
7			250	350
9			430	400

TableauIV-5 : Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

Préparation des solutions de SnO₂ dopées :

Les solutions de SnO₂ dopées cobalt sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂·2H₂O), d'éthanol (C₂H₆O) et du chlorure de cobalt (CoCl₂·2H₂O), par la procédure suivantes (figure IV-8):



FigureIV-8 : Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Co.

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

Masse molaire des quantités (M) :

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

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

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

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

Le dopage (D) :

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

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

Détermine m_1 et m_2 :

On a : $n = C \cdot V$

$n = m/M$

$$m = C \cdot V \cdot M$$

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

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

$$0.01 = \frac{m_2}{237.71} \times \frac{1.69225}{225.63} \rightarrow m_2 = 0.01784475 \text{ g}$$

C_{Co} (at%)	Non dopé	1	3	5	7	9
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	1.69225					
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	0	0.017844	0.053534	0.089223	0.124913	0.160602

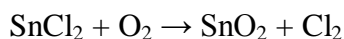
Tableau IV- 6: Quantités du chlorure d'étain etcobalt pour différents dopages.

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 :



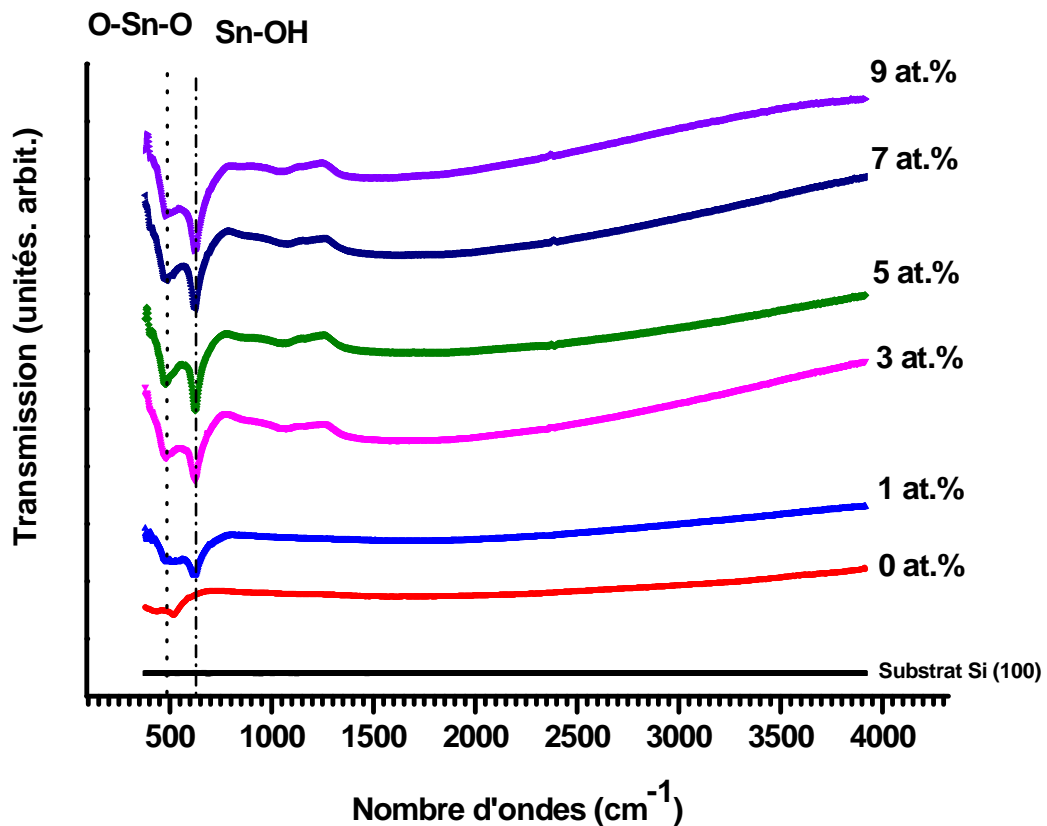
Paramètres de dépôt:

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 = 6min
- Température de substrat : T = 450°C

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

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



FigureIV-9 : Spectres typiques d'absorption infrarouge de nos échantillons de SnO₂ :Co.

Les bandes autour de 540 et 620 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations antisymétriques Sn-O-Sn et Sn-OH [9]. 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 cobalt CoO. De très faibles bandes d'absorptions apparaissent autour de 1100 et 1300 cm⁻¹ qui sont basiquement dues à la vibration de la liaison C-H, résultant de la réaction du CO₂ et H₂O atmosphérique, ceci a été rapporté par d'autres groupes de recherches [10]. Nous ne remarquons pas sur les spectres FTIR d'autres signatures liées à l'addition du Co, ce qui indique que nos films sont bien homogènes dans le contenu chimique et que le SnO₂ dopé Co qui domine [11, 12].

IV-5- Mesures optiques :

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ sur la figure IV-10. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 90%.

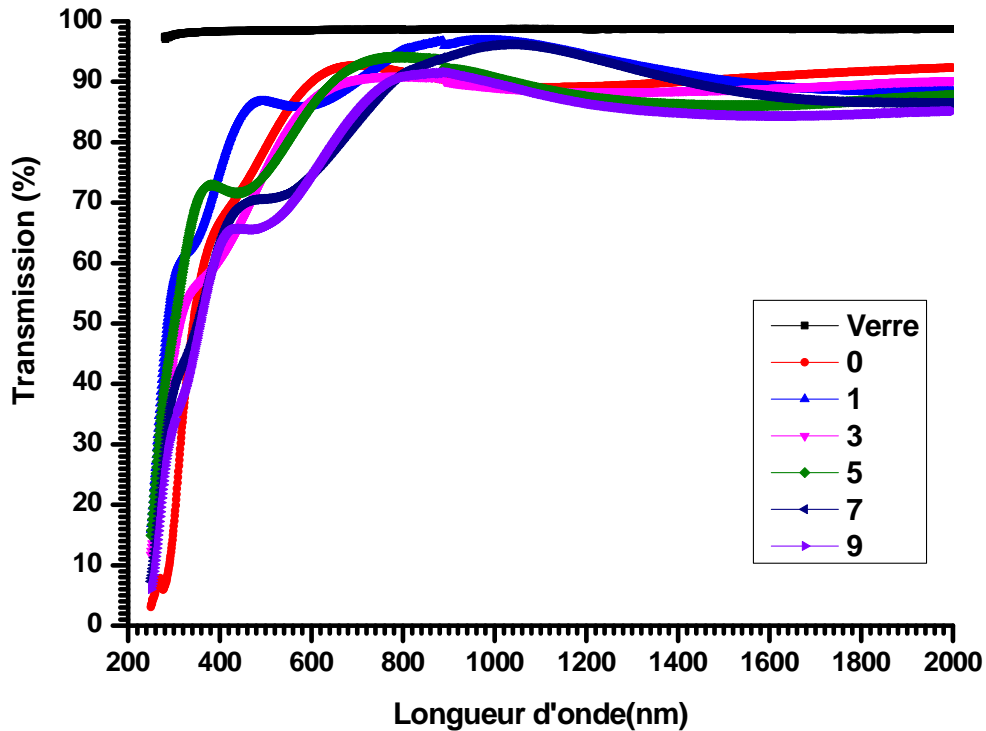


Figure IV-10 : Spectres de transmission des films de $\text{SnO}_2:\text{Co}$.

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[13]:

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

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.

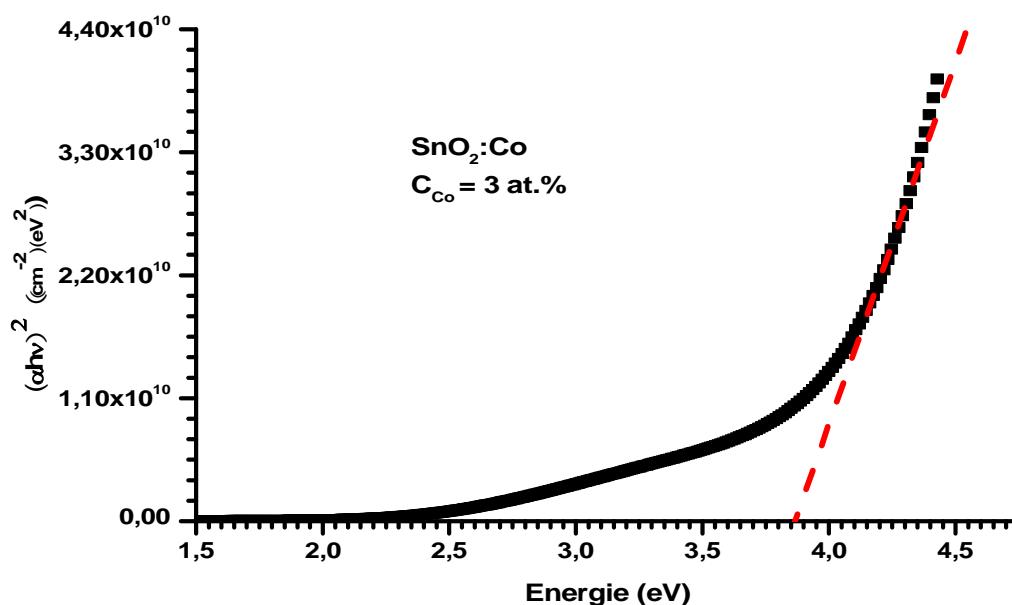


Figure IV-11 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de $\text{SnO}_2 : \text{Co}$.

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

C_{Co} (at.%)	Substrat Verre (nm)	E_g (eV)
0	400	3.940
1	380	3.891
3	250	3.86
5	280	3.645
7	250	3.612
9	430	3.556

Tableau IV-7: Valeurs du gap optique.

Après calcul de E_g , nous observons une diminution systématique de E_g avec C_{Co} suggère une substitution uniforme des ions de Sn ($Sn^{4+}(0.58 \text{ \AA})$) par ceux des ions de Co 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) [14, 15]. Nous pouvons aussi dire que la diminution de la largeur de la bande interdite avec C_{Co} suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel d'étain. Par ailleurs, l'introduction des ions Co^{2+} 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 cobalt 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 Co^{2+} 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 [16-18].

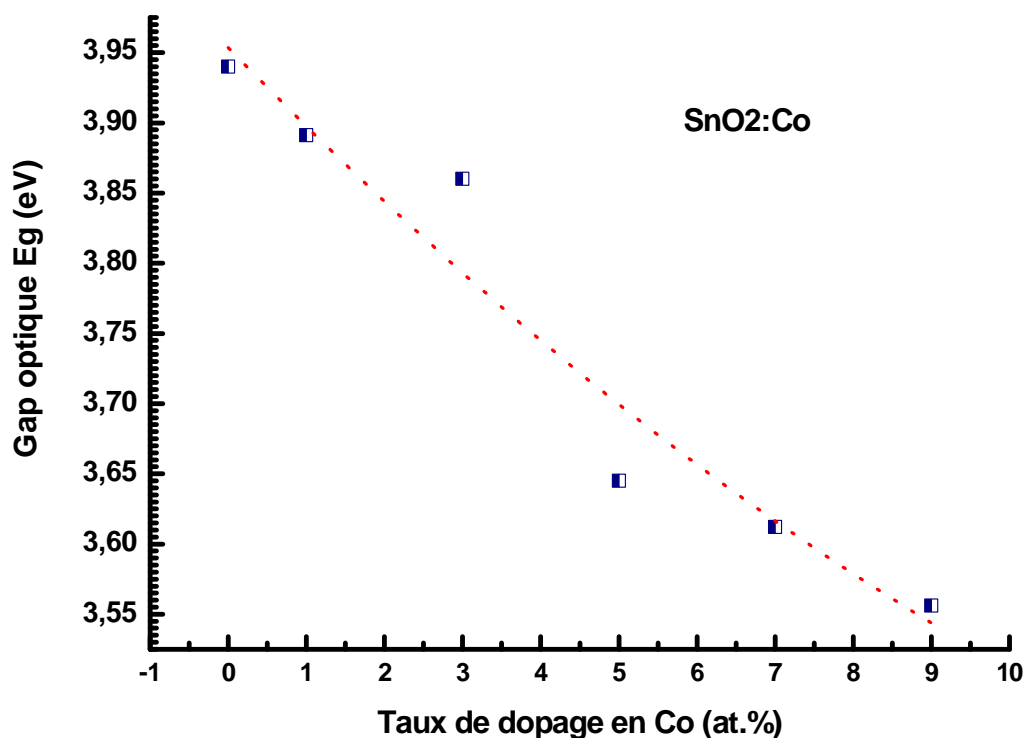


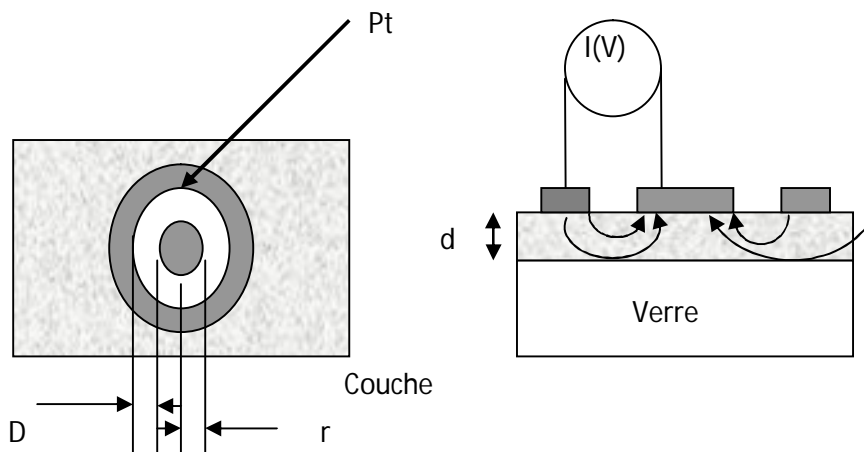
Figure IV-12 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage au cobalt.

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:

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



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

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

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

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.

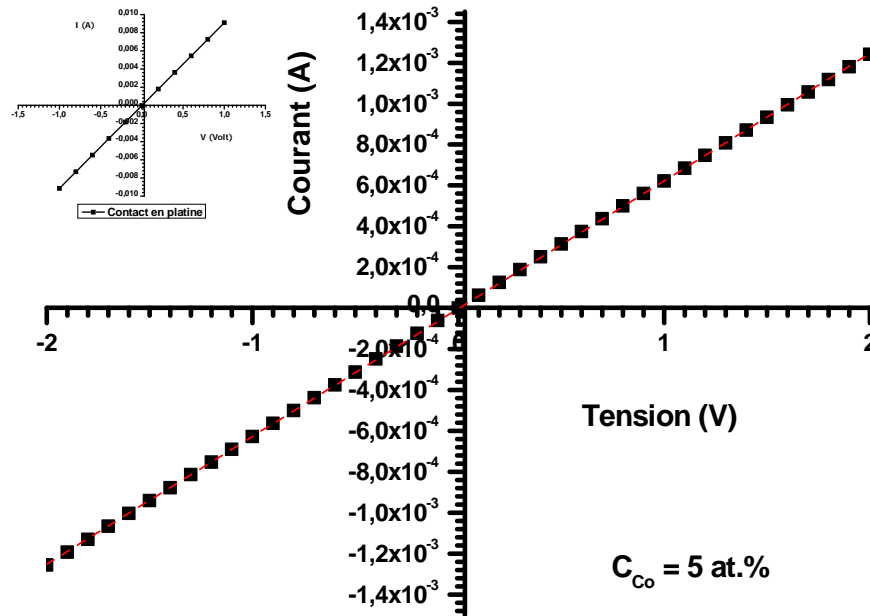


Figure IV-13 :Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Co} (at.%)	Substrat Verre (nm)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	400	1520
1	380	19,65
3	250	0,95
5	280	0,258
7	250	0,255
9	430	386,17

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

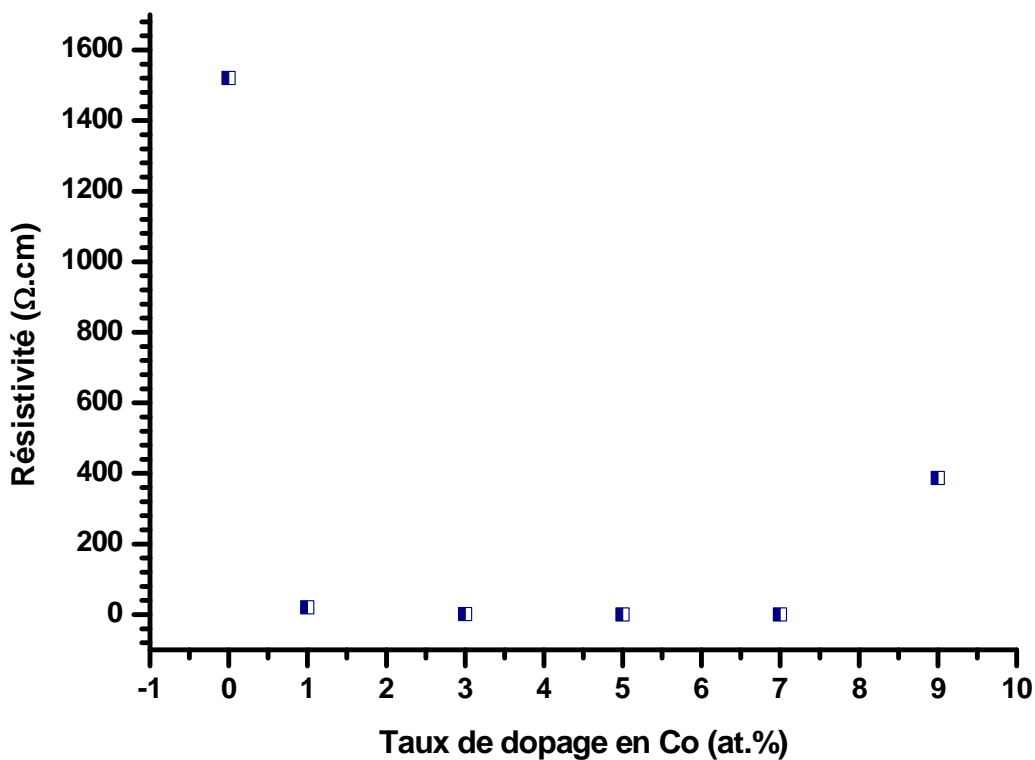


Figure IV-14 : Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage au cobalt.

La figure IV-14, présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux dopage au cobalt. Nous remarquons une diminution de la résistivité électrique jusqu'au taux de dopage au cobalt autour de 7 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 SnO_2 augmente la probabilité de collisions des électrons libres [19]. 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.

Références :

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) paris, France. Doctorat 2009.
- [2] BibliothèqueOmnica.
- [3] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 510 (2006) 95-101.
- [4] ArankumarLgashetty. 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] L.M. Fang, X.T. Zu, Z.J. Li, S. Zhu, C.M. Liu, W.L. Zhou, L.M. Wang, J. Alloys Comp. 454 (2008) 261.
- [11] L. S. Chuah, M. Y. Yaacob, M. S. Fan, S. S. Tneh, Z. Hassan, Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun. 4(10), (2010) 1542 .
- [12] D. A. Popescu, F. B. Verduraz, Catal. Today 70, (2001) 139.
- [13]- R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum.,: 16, 1214 (1983).
- [14]Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) p10600.
- [15] R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.
- [16] X. Liu, S. Chen, M. Li, X. Wang, Thin Solid Films 515 (2007) 6744–6748.
- [17] M. Sub ramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) 3776–3782.
- [18] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, Thin Solid Films 518 (2010) 5257–5264.].
- [19] H. Yang, X. Zhang, A. Tang, Nanotechnology 17 (2006) 2860–2864.] .

CONCLUSION

**« Connaître les autres, c'est sagesse. Se connaître soi-même, c'est sagesse supérieure.
Imposer sa volonté aux autres, c'est force. Se l'imposer à soi-même, c'est force
supérieure ».**

Lâotse

CONCLUSION

Une des applications du SnO₂, sont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) apportent une solution intéressante pour pallier le problème du désaccord d'impédance et permettre une injection de spin efficace dans un semi-conducteur. La recherche sur les semi-conducteurs magnétiques a connu un essor considérable durant ces quatre dernières années. Un comportement ferromagnétique à température ambiante a été reporté pour TiO₂, SnO₂, ZnO substitué avec un métal de transition 3d (généralement le Co). Cependant, l'origine intrinsèque du ferromagnétisme dans ces composés est encore sujette à débat.

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

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR de tous nos films, montrent bien la présence de la bande d'absorption stretching autour de 540 cm⁻¹ attribué aux modes de vibrations Sn-O-Sn et la bande d'absorption autour de 600 cm⁻¹ indiquant les modes de vibrations Sn-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_{Co} suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel d'étain.

La résistivité minimale est de l'ordre de 0.25 Ω.cm pour C_{Co} autour de 5 et 7 at.% et augmente à partir de 9 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 cobalt, présentant de bonnes propriétés optoélectroniques.