



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

Mémoire

Présenté par

HATTABI Ismail

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité : Génie des Matériaux

Sujet :

*INFLUENCE DU TAUX DE DOPAGE PAR L'ANTIMOINE Sb SUR LES
PROPRIETES OPTIQUES DU SnO₂ PREPARE PAR SPRAY PYROLYSE
ULTRASONIQUE*

Soutenu le ... Juin 2014

Devant le jury :

Mr B. Benrabah	M.C.A	President
Mr A. Kadari	M.C.A	Examineur
Mr M. A. Bezzerrouk	M.A.B	Co-directeur de Mémoire
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

Remerciements

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Baghdad Rachid**, Professeur à l'université de Tiaret d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail*

*Je tiens à exprimer profonde reconnaissance pour mon oncle Monsieur **MIHOUB Youcef**, Maître de conférences à l'université de tiaret pour ses qualités humaines et ses compétences professionnelles et son soutien moral, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **B. Benrabah** maître de conférences à l'université de Tiaret d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.*

*Je remercie Monsieur **A. Kadari** Maître de Conférences à l'Université de Tiaret pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements à Monsieur **M. A. Bezzerrouk**, maître assistant à l'université de Tiaret pour les efforts qu'il a donnés au sein du Laboratoire de physique, ainsi que pour sa gentillesse.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **H. Boussmaha** et 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 **Mr le chef du département** de physique à l'université Tiaret pour son aide ainsi que tous **les enseignants** du département pour leurs aides et leurs encouragements.*

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

*J'adresse mes sincères remerciements à **mes proches** pour leur encouragement et pour leur soutien et leur présence à mes côtés.*

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

*Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements **toutes les personnes** qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

A tous un grand merci.

Chapitre I**Propriétés physico-chimiques du SnO₂**

Fig.I. 1 Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas	16
Fig.I. 2 Structure de bande du silicium. Le minimum de la bande de conduction	17
Fig.I. 3 maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [5]	19
Fig.I. 4 Diagramme énergétique de SnO ₂ . [4]	19
Fig.I. 5 Diffraction RX des poudres de SnO ₂ : Sb en fonction de la teneur en antimoine [3]. Films déposés par Dip coating suivi d'un recuit à 480°C pendant 1h.	23
Fig.I. 6 Spectres de transmission de films de SnO ₂ dopés à l'antimoine; Influence du taux de dopage [10]. Films déposés par dip coating puis recuit sous O ₂ à 500°C pendant 30min.....	24
Fig.I. 7 Films de SnO ₂ dopés Sb déposés par pyrolyse par spray à 415°C Le dopage à l'antimoine	25
Fig.I. 8 Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO ₂ . [15]	27
Fig.I. 9 Evolution de la charge électrique de différentes couches :	28
Fig.I. 10 Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain.	29
Fig.I. 11 Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz. [6]	29
Fig.I. 12 Schéma de principe d'une électrode Si-TCO	30
Fig.I. 13 Caractéristique courant tension d'une cellule SnO ₂ :Sb-nSi [12]	32

Chapitre II**Synthèse des couches minces du dioxyde d'étain**

Fig.II. 1 Méthodes générales de dépôt des couches minces	37
Fig.II. 2 Représentation schématique Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.	38
Fig.II. 3 Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [5].	39
Fig.II. 4 Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique réactive "Sputtering"	39
Fig.II. 5 Représentation schématique d'une cathode magnétron.....	40
Fig.II. 6 Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.	40
Fig.II. 7 Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating	41
Fig.II. 8 Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating	42
Fig.II. 9 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.	42
Fig.II. 10 Schéma d'une installation de PACVD [15].	43
Fig.II. 11 Principe de la pulvérisation ultrasonore.	45
Fig.II. 12 Variation du diamètre moyen des gouttelettes d'aérosol en fonction de la fréquence du signal ultrasonore au sein du liquide (eau).	45
Fig.II. 13 Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.	46
Fig.II. 14 Les différents modes de croissance des couches minces.	48
Fig.II. 15 Aspect schématique d'une structure colonnaire.	49
Fig.II. 16 Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD. D'après [26].	50
Fig.II. 17 photographie de la technique spray pyrolyse ultrasonique (Système de pulvérisation ultrasonore). ..	52
Fig.II. 18 Schéma de l'appareillage utilisé au laboratoire.	53

Chapitre III Méthodes de caractérisations des échantillons élaborés

Fig.III. 1 Schéma d'une mesure d'épaisseur.	60
Fig.III. 2 Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique)bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_V$),.....	64
Fig.III. 3 Spectre typique de transmission optique.....	66
Fig.III. 4 Méthode de détermination du gap optique.....	70

Chapitre IV Résultats et discussion

Fig.IV. 1 Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.....	74
Fig.IV. 2 Modes de vibrations des liaisons Sn-O.....	74
Fig.IV. 3 Spectres de transmission optique de nos films de SnO ₂ à différentes molarités.....	76
Fig.IV. 4 Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique..	77
Fig.IV. 5 Variation du gap optique en fonction de la molarité.....	78
Fig.IV. 6 Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.	78
Fig.IV. 7 Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.	79
Fig.IV. 8 Protocole d'élaboration de couches minces de SnO ₂ : Sb.....	80
Fig.IV. 9 Spectres typiques de diffusion Raman de nos échantillons de SnO ₂ : Sb.	82
Fig.IV. 10 Spectre typique de diffusion Raman d'une couche mince de SnO ₂ pure.....	83
Fig.IV. 11 Spectres de transmission des films de SnO ₂ : Sb.	84
Fig.IV. 12 Exemple d'extrapolation de la partie linéaire du spectre vers l'axe des énergies.	85
Fig.IV. 13 Variation du gap optique en fonction du taux de dopage à l'antimoine.....	86
Fig.IV.14 Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.	87
Fig.IV. 15 Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage à l'antimoine.	88

Listes des tableaux

Tableau 1 Récapitulatif des caractéristiques électriques, optique et physico-chimiques de couches d'oxyde d'étain dopées au fluor et à l'antimoine. (*) : Le taux de dopage est mesuré dans les solutions de départ.....	26
Tableau 2 Choix des couches TCO [25].	31
Tableau 3 <i>Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO₂ purs.</i>	73
Tableau 4 Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.....	75
Tableau 5 Valeurs du gap optique.....	77
Tableau 6 Valeurs de la résistivité.	79
Tableau 7 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.	80
Tableau 8 Quantités du chlorure d'étain et antimoine pour différents dopages.	81
Tableau 9 Valeurs du gap optique.....	85
Tableau 10 Valeurs de la résistivité de nos couches minces.	87

Chapitre I

Propriétés physico-chimiques du SnO₂

<i>I.1 introduction</i>	14
<i>I.2.Définition et types d'un semi-conducteur</i>	14
I.2.1.Description	14
I.2.2.Structure électronique des semi-conducteurs.....	15
I.2.2.1.Principe de la structure en bandes.....	15
I.2.2.2.Notion de gap	16
I.2.2.3.caractéristique spécifique aux matériaux a gap directe	17
I.2.3.Types des semi-conducteur.....	17
I.2.3.1.semi-conducteur intrinsèque	17
I.2.3.2.semi-conducteur extrinsèque	18
<i>I.3.Le dioxyde d'étain</i>	18
<i>I.4.structure cristalline et électronique du SnO₂</i>	18
I.4.1.structure cristalline	18
I.4.2.structure électronique	19
<i>I.5.Propriétés optiques et électriques</i>	20
I.5.1.Propriétés optiques	20
I.5.1.1.Indice de réfraction du film	20
I.5.1.2.L'épaisseur de la couche	20
I.5.1.3. Energie gap du semi-conducteur	21
I.5.2.Propriétés électriques	21
I.5.2.1.Mesures électriques.....	21
<i>I.6.Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain</i>	22
I.6.1.Modifications cristallographiques	22
I.6.2.Modifications optiques	23
I.6.3.Modifications électriques.....	24
<i>I.7.Applications de l'oxyde d'étain</i>	26
I.7.1.Vitrage à isolation thermique.....	26
I.7.2.Electrodes.....	27
I.7.3.Piles au lithium	27
I.7.4.Les capteurs chimiques	28
I.7.5.Les applications photovoltaïques.....	30
<i>Référence</i>	33

Chapitre II **synthèse des couches minces du dioxyde d'étain**

<i>II. Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde d'étain</i>	37
<i>II. 1. Procédés physiques</i>	37
II.1.1. dépôt physique en phase vapeur (PVD)	37
II.1.2. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)	38
II.1.3. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	38
II.1.4. Pulvérisation cathodique réactive : sputtering	39
II.1.5. L'oxydation thermique	40
II.2. Procédés chimiques	41
<i>II.2. 1. Techniques de dépôts en solution</i>	41
II.2.2. Techniques de dépôts en Phase gazeuse	42
II.2.2.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	42
II.2.2.2. Le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD)	42
<i>II.3. spray pyrolyse</i>	43
II.3.1. Pulvérisation	44
II.3.2. La pyrolyse	45
II.3.3. Croissance et microstructure des couches minces obtenues par le procédé Pyrosol	46
II.3.4. Classification des modes de croissance	48
II.3.5. Microstructure des couches minces	49
II.3.6. Influence de la température de dépôt sur la microstructure	50
II.3.7. Mise en œuvre expérimentale du procédé Pyrosol	50
Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	52
<i>II.4. Préparation de nos échantillons</i>	54
II.4.1. Préparation des substrats	54
II.4.2. Préparation des solutions	55
<i>II.5. Paramètres modulables de déposition</i>	55
<i>Références</i>	57

Chapitre III	Méthodes de caractérisations des échantillons élaborés
<i>III.1. Profilometrie</i>	60
<i>III.2. Mesures électriques</i>	61
<i>III.3. Spectroscopie raman</i>	62
Généralités	62
Effet Raman	62
En résumé.....	64
Le spectre Raman	65
<i>III.4. Transmission optique</i>	65
Transmission et constantes optiques.....	65
Principe de la méthode	65
Traitement des spectres de transmission	66
Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur	67
Détermination du coefficient d'absorption optique α	69
<i>Références</i>	45
Chapitre IV	Résultats et discussion
<i>IV.1. Introduction</i>	73
<i>1ère partie, Optimisation de la concentration de la solution de SnO₂ pure</i>	73
IV.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR	74
IV.3. Mesures optique	76
IV.4. Mesures électriques.....	78
<i>2ème partie, Dopage à l'antimoine Sb</i>	80
Préparation des solutions de SnO ₂ dopées :	80
Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique ».....	81
Mise au point du protocole	81
IV.5. Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman	82
IV.6. Mesures optiques.....	84
I.V.7. Mesures électriques.....	86
<i>Références</i>	90
CONCLUSION	92

INTRODUCTION GENERALE

*"Mais le vice n'a point pour mère la science,
Et la vertu n'est pas fille de l'ignorance"
Agrippa d'Aubigné, les Tragiques*

Les nanomatériaux de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le SnO_2 a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique.

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entreprises ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques, allant de la microélectronique et les capteurs à gaz. Le dioxyde d'étain préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, le dioxyde d'étain Polly cristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [2-3].

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

Dans ce contexte, nous avons choisi le dioxyde d'étain comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés optoélectroniques [4 -5].

L'objectif de notre étude porte surtout sur l'optimisation des conditions de dépôt et la mise au point de la technique dite spray pyrolyse ultrasonique ainsi que la préparation de couches minces de SnO_2 dopé par l'antimoine.

Introduction général

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés du SnO₂ sous toutes ses formes.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces SnO₂.

Le troisième chapitre est dédié à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats d'analyse la composition et étude des propriétés électriques et optiques des échantillons élaborées.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats d'analyse expérimentale obtenus.

Références

- [1] M.A. Kastner, Phys. Today 46-1, 24 (1993).
- [2] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [3] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [4] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [5] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505- 1509.

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques du SnO₂

*"Les hommes ont une pente merveilleuse à s'imaginer qu'ils amuseront les autres
Par les mêmes moyens par lesquels ils sentent qu'ils peuvent être eux-mêmes amusés".
Paul de Gondi, cardinal de Retz, Mémoires*

1.1 introduction

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Le choix du SnO₂ est en rapport avec le fait que ce dernier s'avère le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes.

Durant ces dix dernières années, le nombre des études sur le SnO₂ a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inertes, facilement synthétisable, il résiste aussi à la corrosion chimique.

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisés pour déposer des films minces de dioxyde d'étain mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes. La morphologie des couches dépend fortement des techniques de préparation

1.2.Définition et types d'un semi-conducteur

1.2.1.Description

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de

contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors, etc.

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

I.2.2. Structure électronique des semi-conducteurs

I.2.2.1. Principe de la structure en bandes

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier :

La dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »

La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans

certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

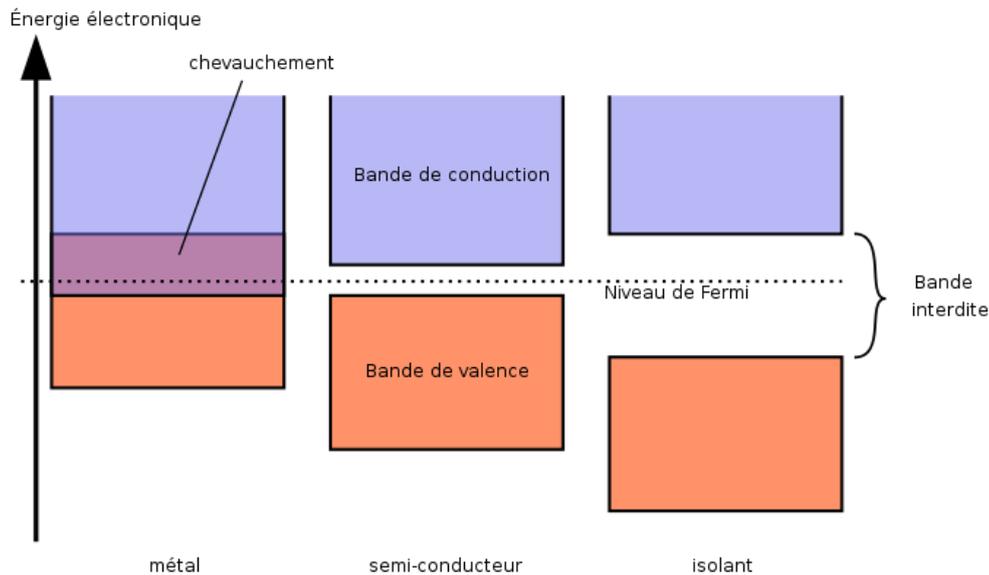


Fig.I. 1 Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie.

I.2.2.2. Notion de gap

La famille des matériaux semi-conducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : Diagramme E (Énergie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k).

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction lumière/matière), on privilégie les matériaux à gap direct. En effet, les extrema de bandes étant situés à des valeurs de k semblables, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs (rendement quantique interne) est supérieure grâce à la conservation de la quantité de mouvement (même vecteur d'onde k).

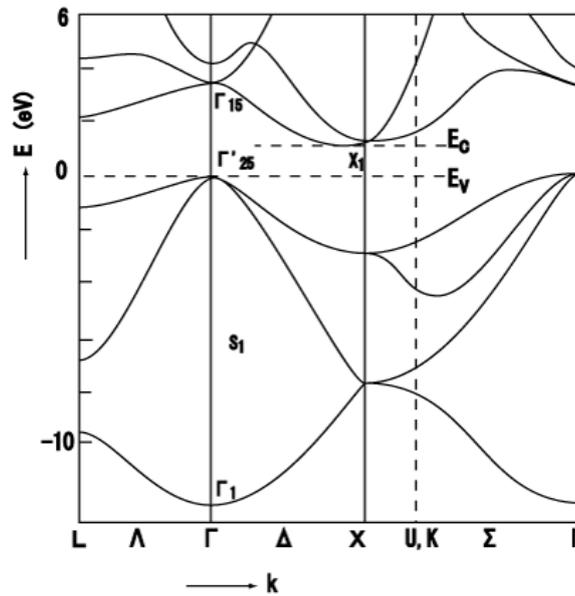


Fig.I. 2 Structure de bande du silicium. Le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe Δ , en $k \neq 0$, ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.

I.2.2.3. caractéristique spécifique aux matériaux a gap direct

Dans le domaine de l'optoélectronique, un paramètre essentiel à la compréhension des phénomènes de générations / recombinaisons de porteurs, est la notion de coefficient d'absorption. Celui-ci a deux caractères communs à l'ensemble des semi-conducteurs à gap direct. Il présente tout d'abord un comportement assimilable en première approximation à une marche d'escalier. Ainsi pour une énergie incidente inférieure à l'énergie de bande interdite, le matériau est "transparent" au rayonnement incident, et le coefficient d'absorption est très faible. À partir d'une valeur proche de l'énergie de bande interdite, ce coefficient présente une valeur constante aux alentours de $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. On parle ainsi de seuil d'absorption optique.

I.2.3. Types des semi-conducteur

I.2.3.1. semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur : il ne comporte aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défaut structurel ou impureté chimique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins et par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Ces semi-conducteurs ne conduisent pas, ou très peu, le courant, excepté si on les porte à haute température.

I.2.3.2. semi-conducteur extrinsèque

La formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci tend à créer des états accessibles à l'intérieur de ces bandes interdites, rendant le gap plus « perméable ». Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (nommés « impuretés ») à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques.

La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

I.3. Le dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain, ou oxyde d'étain (IV), est un composé chimique de formule SnO₂. Sa forme minérale est la cassitérite, qui est le principal minerai d'étain.

Il se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

I.4. structure cristalline et électronique du SnO₂

I.4.1. structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [1] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4/mnm. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O²⁻, tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en fig.I.3.

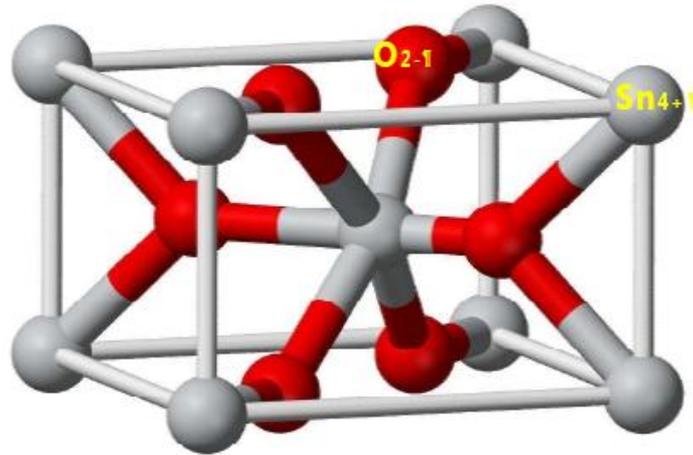
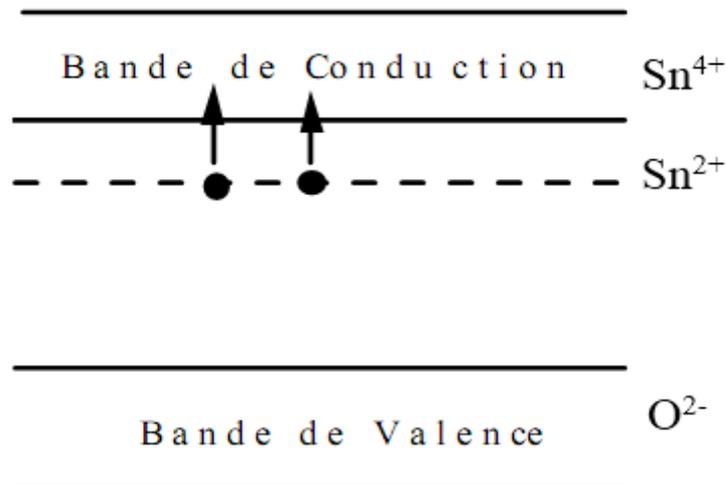


Fig.I. 3 maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [5]

I.4.2. structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (Fig.I.4).

Fig.I. 4 Diagramme énergétique de SnO₂. [4]

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki et al, ont mis en évidence dans SnO₂, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stoechiométrique. La densité de lacunes

(définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at.

La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en PO₂^{-1/6}. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier et al ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

1.5. Propriétés optiques et électriques

1.5.1. Propriétés optiques

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission. L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants :

1.5.1.1. Indice de réfraction du film

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant la relation suivante

(Valable dans le cas où l'on est à un minimum de transmission T_{\min} et pour une incidence normale de la lumière) :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{(M^2 + n_s^2)}}$$

$$\text{Avec : } M = \left(\frac{1 + n_s^2}{2} \right) + 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

Où n_s et n_c sont respectivement les indices de réfraction du substrat et de la couche et T_{\min} et T_{\max} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission. L'indice du substrat étant connu, nous pouvons donc remonter à la valeur de l'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde.

1.5.1.2. L'épaisseur de la couche

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes et par la formule :

$$e = \frac{M \cdot \lambda_1 \lambda_2}{2(n_c(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n_c(\lambda_2) \cdot \lambda_1)}$$

Avec : M représente le nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés.

$n_c(\lambda_i)$ l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i .

λ_i la longueur d'onde (nm).

Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

I.5.1.3. Energie gap du semi-conducteur

La largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à transmission directe est donnée par la relation suivante :

$$\alpha(h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où A est une constante, $\alpha(h\nu)$ est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde), ν est la fréquence d'absorption et E_g le gap optique (exprimé en eV). Le coefficient d'absorption a pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission par la formule suivante :

$$T = (1 - R)\exp(-a.e)$$

Avec la transmission T, le coefficient de réflexion R et e l'épaisseur de la couche (nm). Dans le cas où l'on considère R = 20% (valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain), le coefficient d'absorption est donné par la relation.

En traçant la courbe $\alpha(h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique [2].

I.5.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SnO₂ caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

I.5.2.1. 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 :

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

1.6. 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 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 [3]). 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 :

Substitution de l'étain :



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.

1.6.1. Modifications cristallographiques

Dans le cas du dopage par l'antimoine, la substitution de l'étain par l'antimoine peut s'accompagner d'une augmentation de la taille des grains [7,9]. Cette substitution (Fig.I.5) se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction RX de SnO₂ ce qui souligne que la maille n'est que peu affecté. En effet, dans le cas d'une modification plus importante de la maille, les spectres RX auraient montré un déplacement des valeurs de 2q des pics caractéristiques de SnO₂.

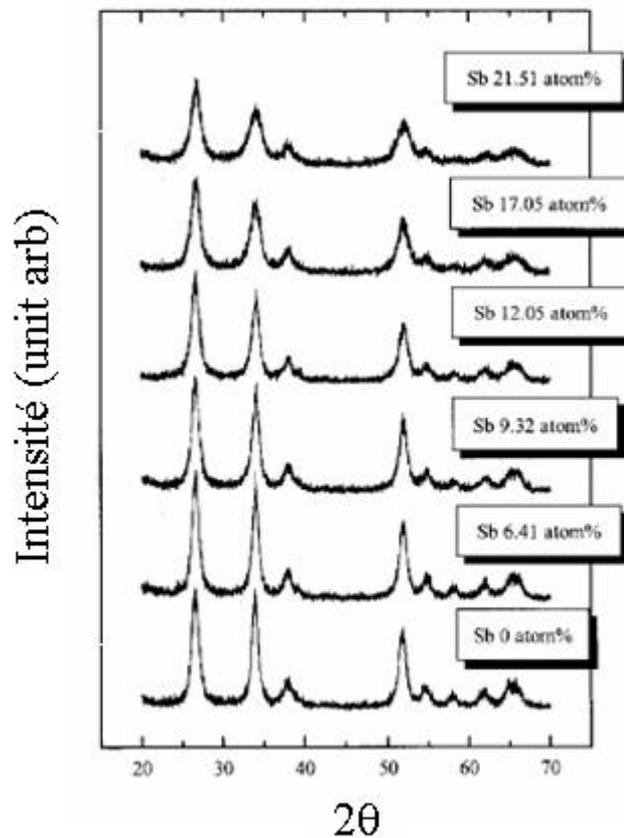


Fig.I. 5 Diffraction RX des poudres de SnO₂ : Sb en fonction de la teneur en antimoine [3]. Films déposés par Dip coating suivi d'un recuit à 480°C pendant 1h.

I.6.2.Modifications optiques

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. Terrier [10] a montré l'influence de l'augmentation de la teneur en fluor sur la transmission optique des films. La fig.I.6 représente les spectres de transmission de films d'oxyde de 200 nm d'étain dopés à l'antimoine et déposés par technique sol-gel. Le taux de dopage, défini par le rapport obtenu par XPS, est exprimé en pourcentage et varie entre 0 et 21%.

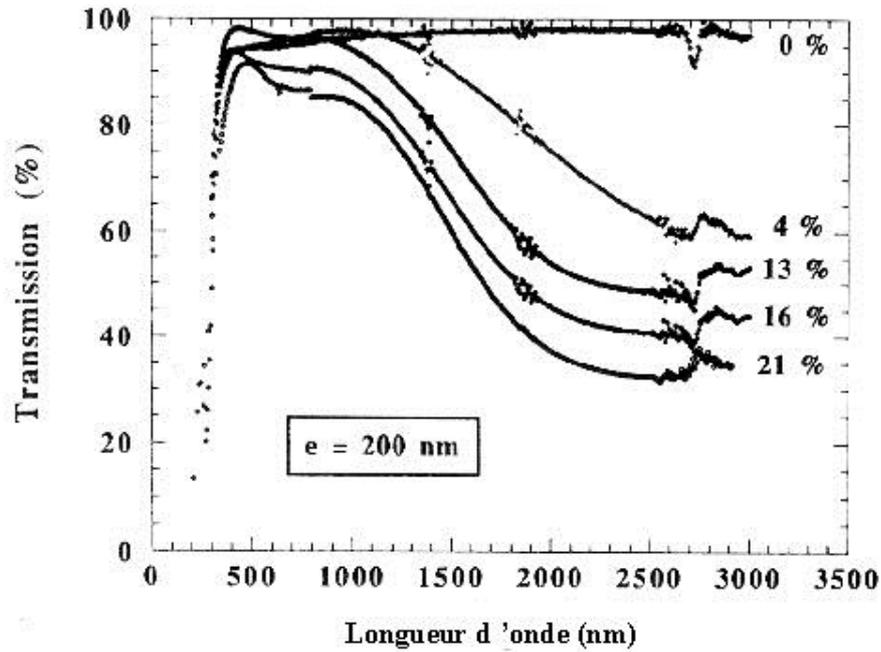


Fig.I. 6 Spectres de transmission de films de SnO₂ dopés à l'antimoine; Influence du taux de dopage [10]. Films déposés par dip coating puis recuit sous O₂ à 500°C pendant 30min

Les valeurs de transmission diminuent avec l'augmentation du taux de dopage des films : pour des valeurs supérieures à 15%, le maximum de transmission diminue de 95 à 85%. Cette évolution est encore plus flagrante dans le cas de films de 1000 nm d'épaisseur où la transmission passe de 85 à 65% entre un film non dopé et un film dont le taux de dopage est de 16%. Les auteurs signalent que la modification des courbes de transmission engendrées par l'augmentation du taux de dopage ne modifie pas de manière notable les valeurs de gap électronique. Cependant, la diminution de la transmission dans la région de l'infrarouge sera utilisée pour la production de vitrages à barrière thermique IR.

I.6.3.Modifications électriques

Cas de l'antimoine

Le dopage par l'antimoine peut engendrer une augmentation de la taille de grains [8] avec des valeurs variant de 460 à 600 Å. Cette variation structurale va provoquer des modifications de propriétés électriques. La diminution du nombre de joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs. Toutefois, si la teneur en antimoine continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs provoque une diminution de leur mobilité.(Fig.I.7)

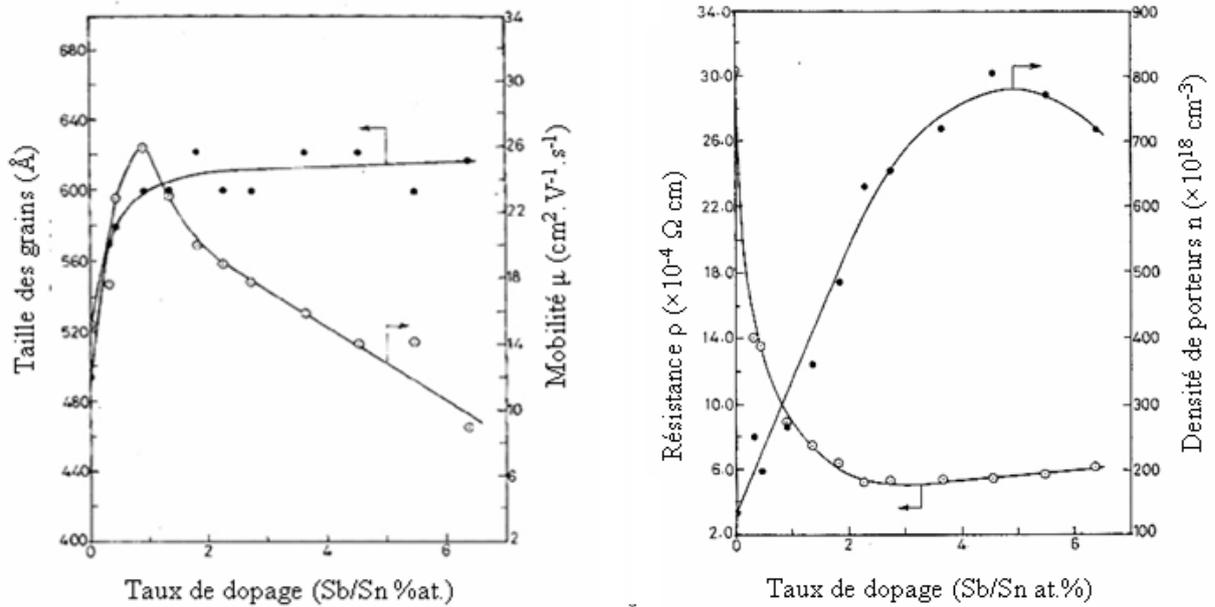


Fig.1. 7 Films de SnO₂ dopés Sb déposés par pyrolyse par spray à 415°C Le dopage à l'antimoine

Des couches de SnO₂ engendrent donc dans un premier temps une diminution de la résistivité (par l'augmentation de la densité et de la mobilité des porteurs de charges) puis une stabilisation à des valeurs proches de $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé. Différents auteurs ont réalisé des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine par des techniques différentes. Le tableau 1 résume les caractéristiques physico-chimiques, optiques et électriques des films obtenus [11-13].

Le tableau 1 illustre les différentes propriétés des films. Elles dépendent de la technique de dépôt utilisée, des précurseurs et des conditions opératoires. La complexité des mécanismes mis en jeu lors du dépôt des couches d'oxyde d'étain constitue un enjeu pour la maîtrise du procédé et des propriétés de la couche.

Dopant	Fluor						Antimoine			
Technique	Spray	Spray	Spray	Spray	CVD	Spray	Spray	Dip coating	Dip coating	Spray
Température (°C)	400	500	450	500	600	350	415	100 à 700	500	500
Taux dopage (% at. Rapport Sn)	70	0-180	5 à 20			0 à 40	0 à 5	0 à 15	0 à 24	
Lieu de mesure du taux de dopage	Solution	Solution	Solution			Couche	Solution	Couche	Couche	
Transmission (%)		90	85	90	80	85 à 60			95 à 85	90
Résistivité (Ω.cm)	4.10 ⁻⁴	7.10 ⁻¹ 7.10 ⁻³	10 ⁻³ à 6.10 ⁻⁴	3.4.10 ³	8.4.10 ⁻⁴	6.6.10 ⁻³ à 9.10 ⁻⁴	3.10 ⁻³ à 3.10 ⁻⁴	10 ⁵ à 10 ³	1 à 6.10 ⁻³	2.10 ³
Densité (cm ⁻³)	3.10 ²¹	3.10 ²⁰ 8.10 ²⁰	5.10 ²⁰	1,1.10 ²¹	4.10 ²⁰	37.10 ¹⁹ à 1.8.10 ²⁰	2.10 ²⁰ à 8.10 ²⁰		4 à 2.10 ²⁰	7.10 ²⁰
Mobilité (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)		2 18	5 20	19.2	77	29 43	10 26		2 0.1	18.5
Diamètre grains (Å)	<100						480 à 600	70		
Epaisseur (nm)		250 à 300	50 à 300		330			700	200	

Tableau 1 Récapitulatif des caractéristiques électriques, optique et physico-chimiques de couches d'oxyde d'étain dopées au fluor et à l'antimoine. (*) : Le taux de dopage est mesuré dans les solutions de départ.

1.7.Applications 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.

1.7.1.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. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des

couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [14].

Comme on peut le voir sur la fig.I.8, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [15].

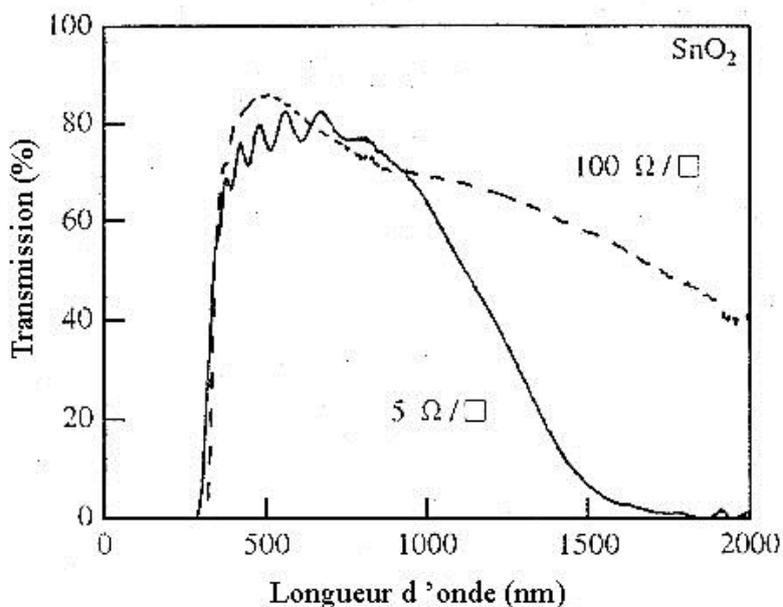


Fig.I. 8 Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO₂. [15]

I.7.2. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [16]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na₂SO₄ 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.

I.7.3. 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 dont l'oxyde d'étain, [17,18]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte Li₂SnO₃/LiMn₂O₄ [19] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO₂ [20]. Dans ce dernier cas, la fig.I.9 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.

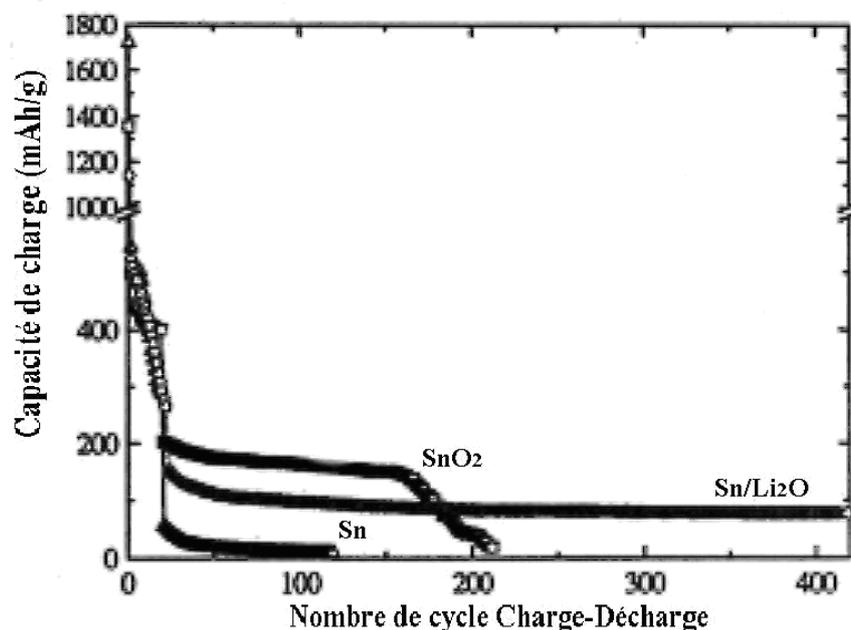


Fig.I. 9 Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO₂, Sn ou SnO₂ [20].

I.7.4. 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 [6].

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

La fig.I.10 présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé au laboratoire [21]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.

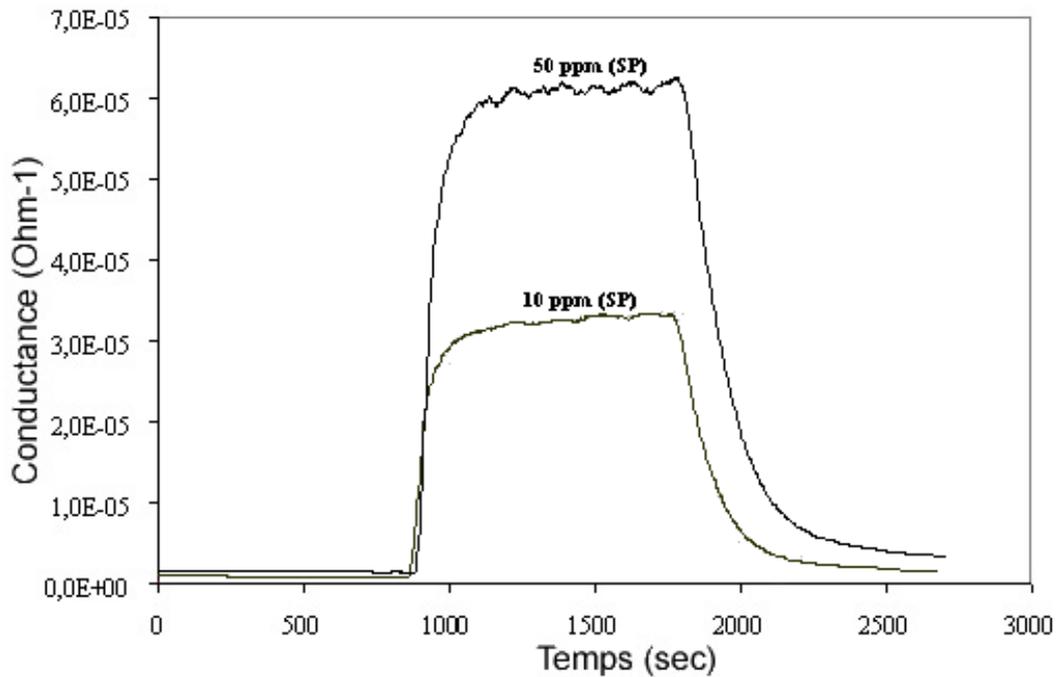


Fig.I. 10 Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain.
Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C [6]

De plus, les capteurs chimiques possèdent des sensibilités différentes suivant les gaz détectés [6]. Ainsi, comme on peut le voir sur la fig.I.11, les capteurs développés au laboratoire montrent une meilleure sensibilité à l'éthanol qu'au monoxyde de carbone, propane ou encore au sarin.

La sensibilité des capteurs vis à vis de différents gaz peut être modifiée par l'utilisation de dopants (généralement des terres rares [22] ou des métaux [23] afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules ou bien jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation.

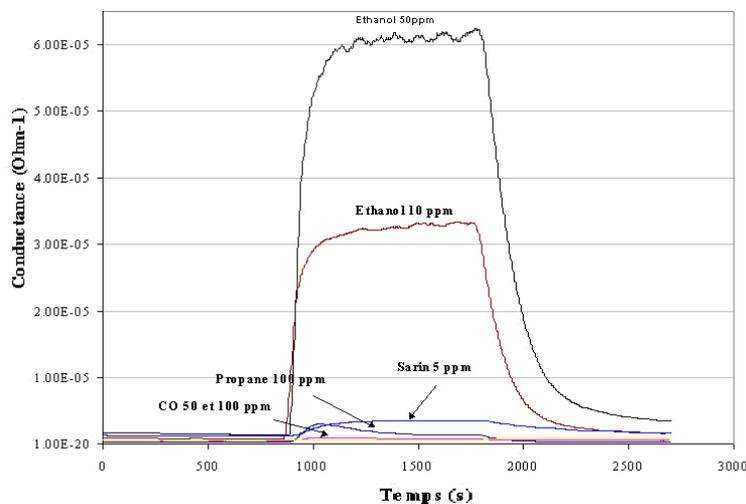


Fig.I. 11 Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz.[6]

I.7.5. Les applications photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction [24]), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

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. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et 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 (Fig.I.12). 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 (Transparent Conductive Oxyde).

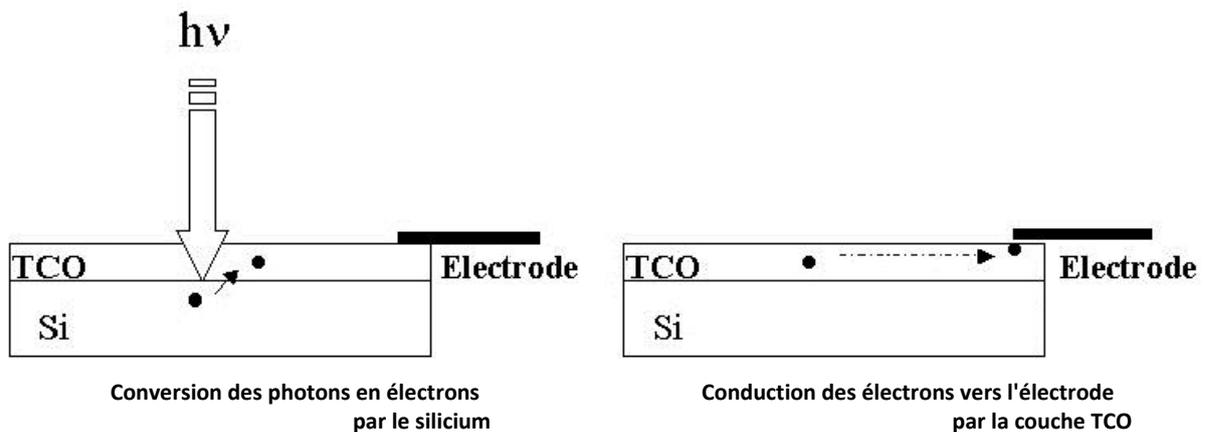


Fig.I. 12 Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

Tentons de voir la position de l'oxyde d'étain vis à vis des autres couches TCO qui sont actuellement utilisées. Le tableau 2 présente une correspondance entre les propriétés clef dans la réalisation de photopiles et les couches TCO répondant le mieux à ces propriétés :

Propriétés	Matériau
Meilleure transparence	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure conductivité	In ₂ O ₃ :Sn
Meilleur contact avec Si	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
Meilleure stabilité thermique	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure résistance mécanique	TiN, SnO ₂ :F
Meilleure stabilité chimique	SnO ₂ :F
Plus faible toxicité	ZnO:F, SnO ₂ :F
Plus faible coût de fabrication	SnO ₂ :F

Tableau 2 Choix des couches TCO [25].

Comme on peut le voir, les couches d'oxyde d'étain dopé fluor font partie des plus fréquemment référencées dans ce tableau. En effet, comme nous l'avons vu dans le tableau 2 et dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain dopé (à l'antimoine ou au fluor), peut présenter des densités de porteurs d'environ 10²⁰-10²¹ cm⁻³ et de fortes transmissions optiques dans le domaine de visible (supérieures à 90%). En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes [2,26] :

- **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.
- **Couche antireflet / anti-couleur**

La fig.I.13 montre un exemple de caractéristique courant tension d'une cellule d'oxyde d'étain dopé antimoine déposé sur du silicium type n (cellule SnO₂ : Sb-nSi) [12]. Une telle cellule fournit une puissance de 80 mW/cm² et a un rendement de 7.5%. Cependant, on peut remarquer que les valeurs de rendement obtenues restent très faibles par rapport à celles d'une photopile au silicium cristallin, qui est comprises entre 13 et 21%. Il est probable que l'existence d'une structure hétérogène et la qualité du contact électrique entre le silicium utilisé et la couche transparente de surface est responsables de la collecte d'électrons. De plus, certains travaux portent sur l'utilisation d'oxydes transparents conducteurs tels que CuInSe₂, In₂S₃ ou ZnO [27,28].

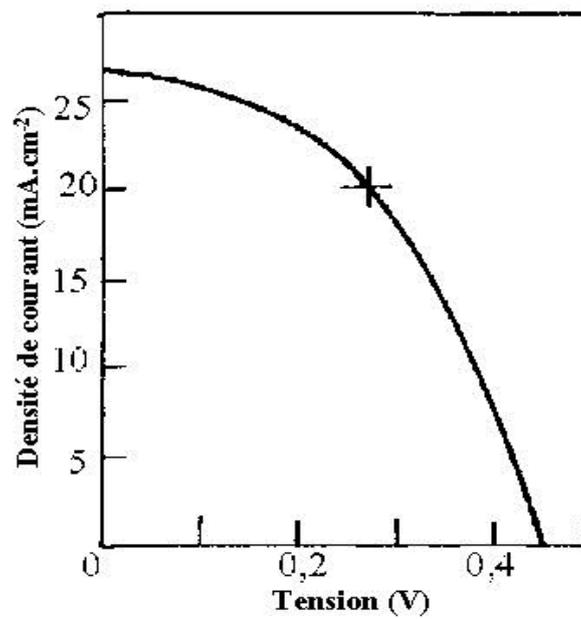


Fig.I. 13 Caractéristique courant tension d'une cellule SnO₂:Sb-nSi [12] .

Référence

- [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] A. Ricaud., *Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés* ; Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).
- [3] F. Arefi-Khonsari et al., Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition; *J. of Vacuum Science and Technology, A* 16(4), page 2240, (1998).
- [4] V. Kissine, S. Voroshilov et V. Sysoev., Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by RF Sputtering ; *Sensors and Actuators, B* 55, page 55 (1999).
- [5] S. Shirakata, A. Yokoyama et S. Isomura., Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition ; *Japanese Journal of Applied Physics, Vol35, Part 2, N°6A*, page 722 (1996)
- [6] 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).
- [7] J. I. Pankove., *Optical processes in semiconductors* ; Dover Publications (1953).
- [8] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale et V. Bhide., Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO₂ : Sb films ; *J. App. Phys*, 73 (11), page 7520 (1993).
- [9] D. Ju, J. Chung, D. You et S. Kim., Preparation of Sb/SnO₂ particles and their films utilizing the dip coating method; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, page 1827 (1998).
- [10] C. Terrier, J.P. Chatelon ET J.A. Roger., Electrical and optical properties of Sb: SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method; *Thin Solid Films*, 295, page 95 (1997).
- [11] H. Cachet, G. Folcher ET J. Bruneaux., Fluorine incorporation into sprayed SnO₂ films : from highly conductive towards nanocrystalline doped tin oxide ; *Proceedings of the 10th workshop on quantum solar energy conversion* (1998).
- [12] E. Bodeico., Spray-deposited SnO₂-nSi solar cells ; Article issu d'Internet : www.kenes.com/lse/Abstracts/Htm/0183.htm

[13] A. D. Souza, S. Monteiro, C. Santilli et S. Pulcinelli., Electrical and optical characteristics of SnO₂ thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions ; J. Mat. Science : Materials in Electronics, 8, page. 265 (1997).

[14] Joret et Prost., Vitrages à isolation thermique renforcée ; Techniques de l'ingénieur, BE 9080, Nov. (1999).

[15] D. Ginley, C. Bright., Transparent Conducting Oxides ; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 15 (2000).

[16] R. Kotz, S. Stucki ET B. Carcer., Electrochemical waste treatment using high over voltage anodes. Part1 : Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes ; J. Electrochemistry, 21, page 14 (1991).

[17] G. Goward, L. Nazar et W. Power., Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries ; J. Mat. Chem, 10, page 1241 (2000).

[18] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich et D. Schleich., Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes ; J. Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, page 1 (1998).

[19] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan ET R. Karthikeyan., Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries ; Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).

[20] S. Nam, Y. Yoon et al. Charge/discharge performances of Sn/LiO₂ layered structured tin oxides thin film for negative electrode; Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).

[21] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari et al. PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors; Sensors and Actuators, B 3574, page 1 (2000).

[22] P. Wei, G. Li, S. Zhao et L. Chen., Gas-sensing properties of Th/SnO₂ thin film gas sensor to tetramethylamine ; J. Electrochemical Society, 146(9), page 3536 (1999).

[23] G. Williams et G. Coles., The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique ; Materials Research Society Bulletin, Vol. 24, N°6, page 25 (1999).

[24] S. Shirakata, A. Yokoyama ET S. Isomura., Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction ; Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, page 77 (1993).

[25] R. Gordon., Criteria for Choosing Transparent Conductors; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 52 (2000).

[26] A. Laugier et J. A. Roger., Les photopiles solaires, du matériau au dispositif et du dispositif aux applications ; Technique et documentations (1981).

[27] J.F Guillemoles, P. Cowache et al. Solar cells with improved efficiency based on electrodeposited copper indium diselenide thin films; Advanced Materials, 6, N°5, page 379 (1994).

[28] J.F Guillemoles, P. Cowache et al. Indium based interface chemical engineering by electrochemistry and atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells; Proceedings, ICTMC 12, Taiwan (2000).

CHAPITRE II

Synthèse des couches minces du dioxyde d'étain

"Si c'est possible, c'est fait ; si c'est impossible, cela se fera"
Charles Alexandre de Calonne

II.Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde d'étain

Les couches minces ainsi que les nanostructures d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase vapeur ou en phase liquide, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.

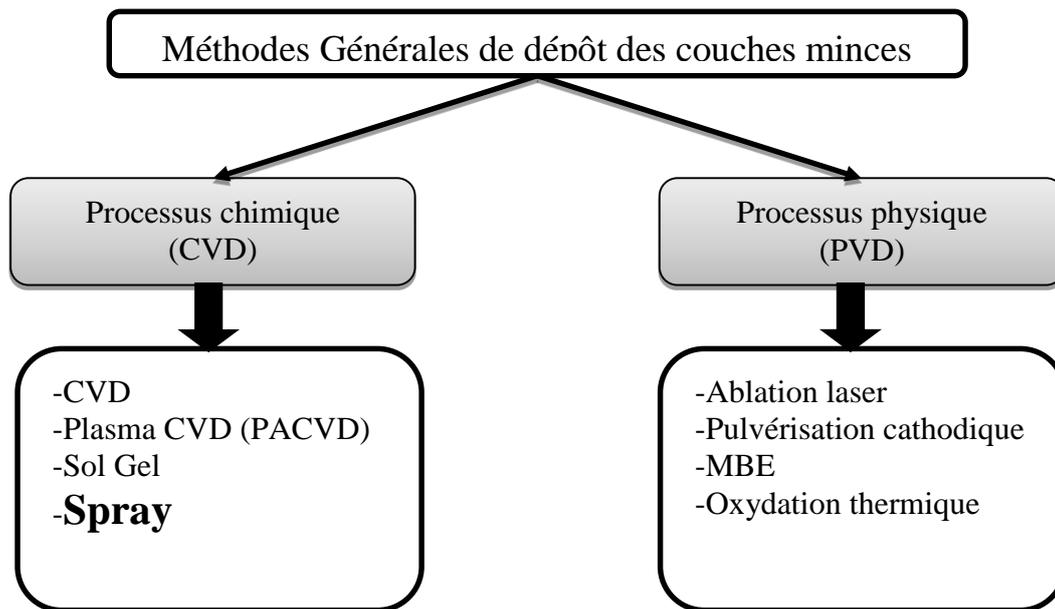


Fig.II. 1 Méthodes générales de dépôt des couches minces

II.1.Procédés physiques

Les méthodes PVD consistent à libérer de la matière à partir d'une source et par la suite elle est transférée au substrat. Ça s'explique par la solidification de la vapeur sur la surface du substrat, sans l'intervention d'aucune réaction chimique. Si une réaction chimique intervient avec la vapeur, et/ou avec le dépôt sur la surface du substrat, nous avons donc un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les quatre plus importantes méthodes (PVD) de dépôt des couches minces utilisées dans les laboratoires sont, l'oxydation thermique, (PLD) dépôt par laser pulsé, épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation d'une cible (sputtering). [1,2].

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

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou

à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporée le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [3].

II.1.2. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

L'ablation laser pulsé (PLD) est une technique très connue pour élaborer des matériaux en couches minces et nanostructures. Cette technique demande un vide très poussé. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques. Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

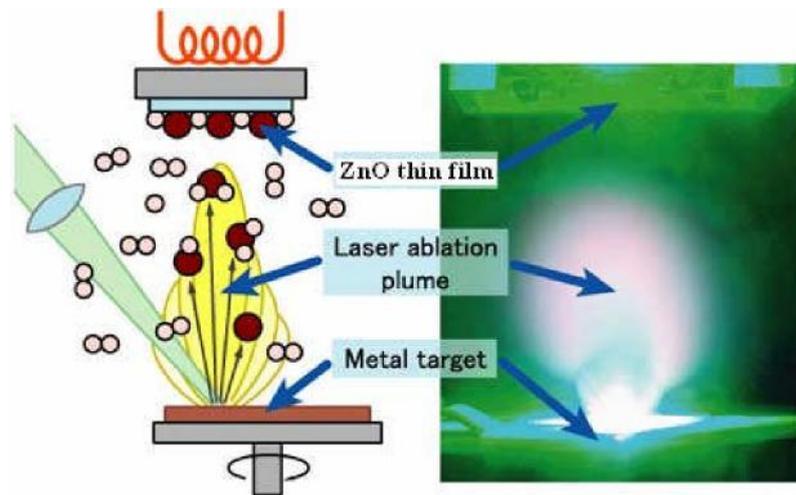


Fig.II. 2 Représentation schématique Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

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 (Fig.II.3). Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules [4].

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.

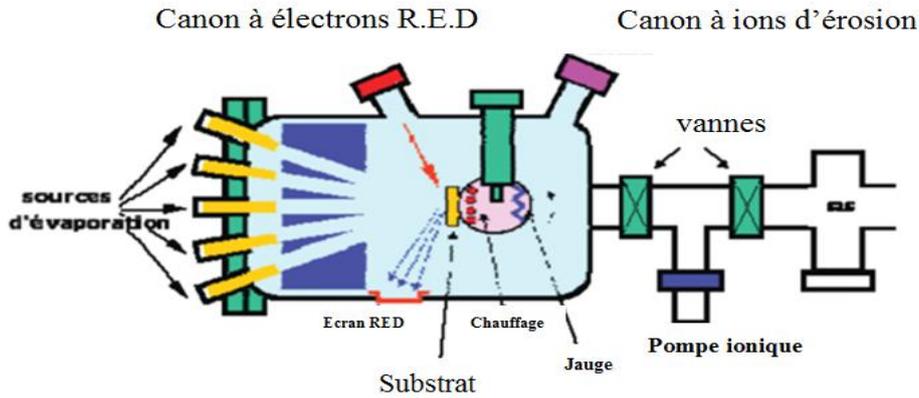


Fig.II. 3 Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [5].

II.1.4.Pulvérisation cathodique réactive : sputtering

La pulvérisation cathodique réactive est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes très énergétiques, neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. La fig.II.4, représente le schéma de principe du sputtering.

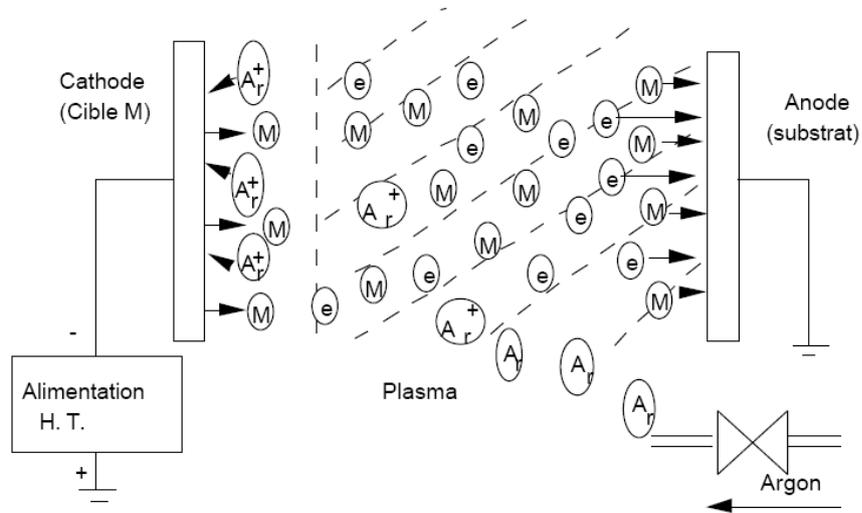


Fig.II. 4 Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique réactive "Sputtering"

Le système moderne de pulvérisation cathodique, utilise une configuration à magnétron (systèmes d'aimants), où un champ magnétique très fort est appliqué afin de concentrer le plasma près de la cible afin d'accroître la vitesse de dépôt.

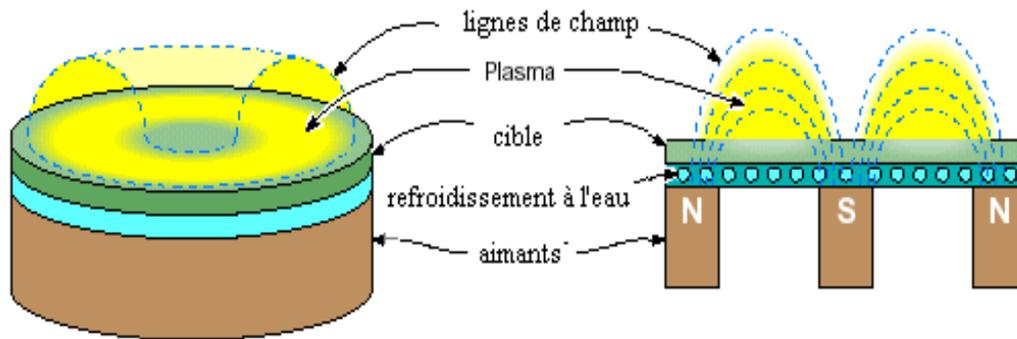


Fig.II. 5 Représentation schématique d'une cathode magnétron.

II.1.5.L'oxydation thermique

L'oxydation thermique suit essentiellement le mécanisme vapeur solide (V-S). Souvent la poudre de SnO_2 pure est placée dans une enceinte vide, où un vide poussé est mis dans la gamme entre 10^{-2} à 10^{-9} Torr. La poudre de SnO_2 est chauffée par une source de chaleur jusqu'au point de son évaporation. Le SnO_2 vaporisé se dépose sur les surfaces des substrats plus froids que la source. En faisant varier la température des substrats, la pression et l'atmosphère ambiante dans l'enceinte, nous pouvons produire des films minces de SnO_2 ainsi qu'une variété de nanostructures (Fig.II.6).

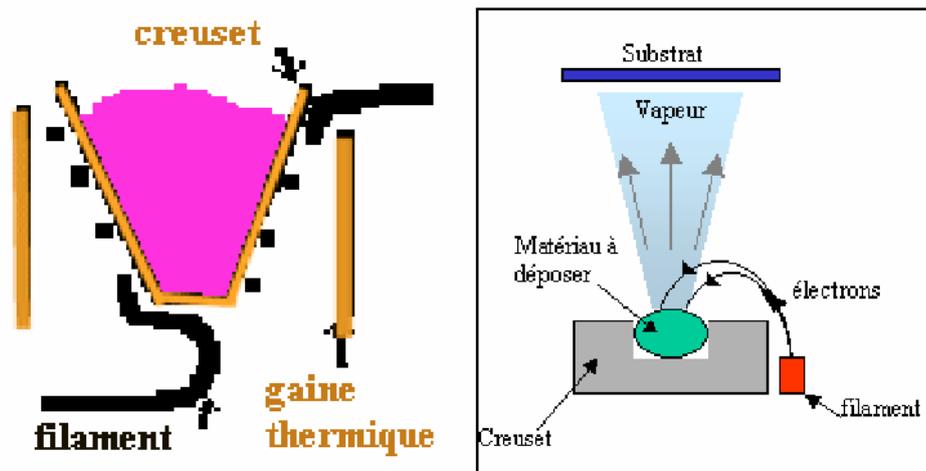


Fig.II. 6 Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

Un faisceau d'électrons, radiofréquence (RF) inductive et chauffage par une résistance sont généralement utilisés comme sources d'évaporation. La chaleur d'évaporation des sources comme le faisceau d'électrons et la RF inductive, est localisée sur le matériau source et ils sont souvent utilisés pour produire des films SnO_2 bien orientés. Le chauffage par une résistance n'est pas localisé et elle est souvent utilisée dans les fours. Comme exemple un four sous forme de tube est bien approprié pour la création d'un gradient de température spécifique sur sa longueur, qui est très intéressant pour l'élaboration de nanostructures [6-7].

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, 13, 14]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

II.2.1.Techniques de dépôts en solution

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

Dépôt par la synthèse Sol-gel

Les couches minces de SnO_2 [15-9], nanocristaux [10], nanocolonnes [11] avec des orientations cristallographiques préférées peuvent être synthétisées en utilisant la méthode sol-gel. "Sol" se réfère à une suspension colloïdale. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation solution-gélification. Brièvement, un Sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer le Sol, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé Gel. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

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

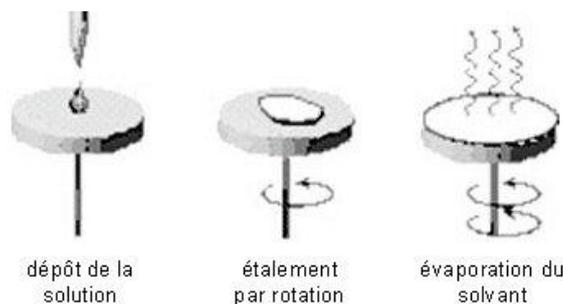


Fig.II. 7 Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating

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

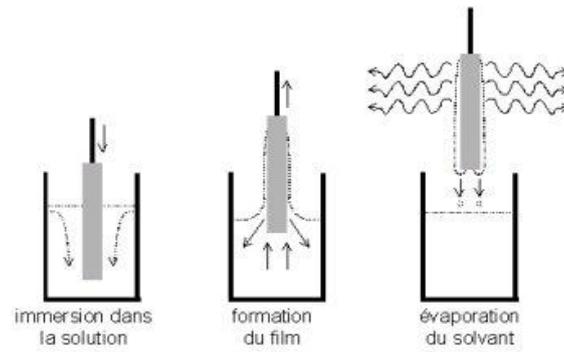


Fig.II. 8 Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating

II.2.2. Techniques de dépôts en Phase gazeuse

II.2.2.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés. Les plus connues des CVD pour élaborer du SnO_2 sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (LPCVD), (PECVD), la CVD laser (LCVD), la CVD métal-organique (MOCVD), MBE, et la (ALD), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactives...etc.

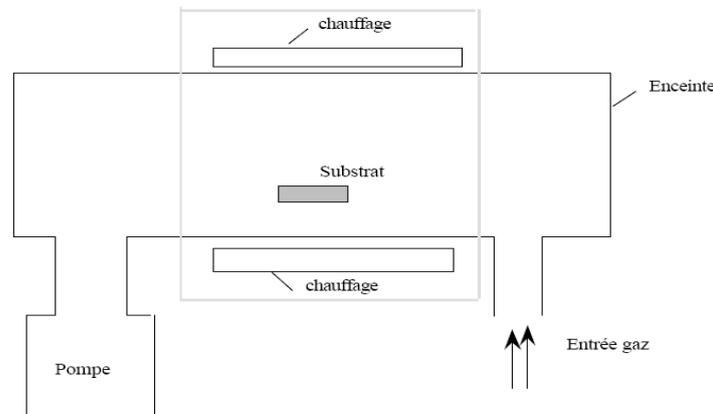


Fig.II. 9 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

II.2.2.2. Le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD)

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) [15-16].

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 au technique plasma. En effet, la production des espèces réactives se fait par une décomposition locale du précurseur sous l'influence du faisceau laser [30].

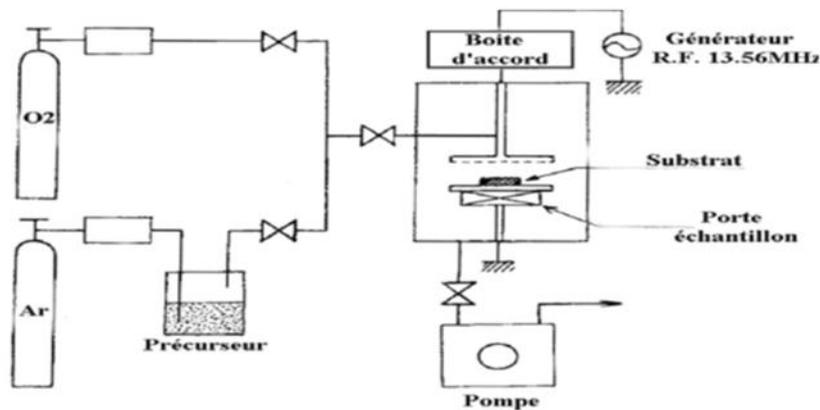


Fig.II. 10 Schéma d'une installation de PACVD [15].

II.3.spray pyrolyse

Cette technique est une modification de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), processus dans lequel un film de matériau solide est déposé sur un substrat de même nature ou sur un substrat de nature différente, grâce à la décomposition d'un gaz sur ou près de la surface du substrat [17]. On peut, soit chauffer l'enceinte et le substrat (réacteur à parois chaudes) soit ne chauffer que le substrat (réacteur à parois froides). La décomposition chimique peut être activée thermiquement, par un plasma (PECVD) ou par une irradiation avec des particules ou des photons d'énergie suffisante. Cette technique de dépôt a permis l'élaboration [18] :

- de films métalliques (Al),
- de films isolants ou de passivation (oxyde et nitrure de silicium, Al₂O₃, etc.),
- de films monocristallins de très grande pureté : épitaxie en phase vapeur de semi-conducteur élémentaire (Si) ou des composés binaires (GaAs, AlAs, CdTe, ZnTe, etc.), et de leurs alliages,

- de films poly cristallins de grande surface (cellules solaires silicium par exemple).

Le film obtenu peut être amorphe, poly cristallin ou monocristallin et ses propriétés dépendent en particulier :

- De la composition, de la pression et du flux du gaz utilisé pour le dépôt,
- De la nature chimique du substrat, de la préparation de sa surface et de sa structure.

Il faut en particulier tenir compte des phénomènes de reconstruction de surface car le nombre de sites d'adsorption dépend fortement de la structure cristallographique de surface et de son mode d'élaboration,

- de la température de dépôt (température de substrat).

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes :

La pulvérisation et la pyrolyse.

II.3.1.Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

La pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz-liquide (fig.II.11). C'est le procédé Pyrosol.

Lorsque l'amplitude des vibrations atteint $\lambda/2$, il y a éjection des gouttelettes de diamètre moyen $d = \lambda/2$ avec :

- $\lambda = (2\pi t/\delta f^2)^{1/3}$: longueur d'onde de vibration à la surface de liquide,
- t tension superficielle du liquide,

- δ densité du liquide, f

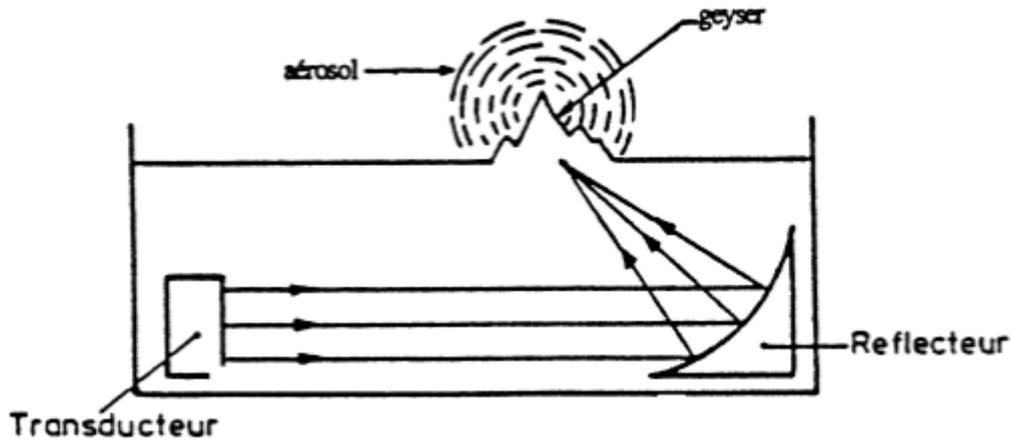


Fig.II. 11 Principe de la pulvérisation ultrasonore.

L'homogénéité de l'aérosol est meilleure que celle obtenue par pulvérisation pneumatique. Avec cette méthode le diamètre moyen des gouttelettes qui varie comme $f^{-2/3}$ est cinq à six fois plus petit (fig.II.12).

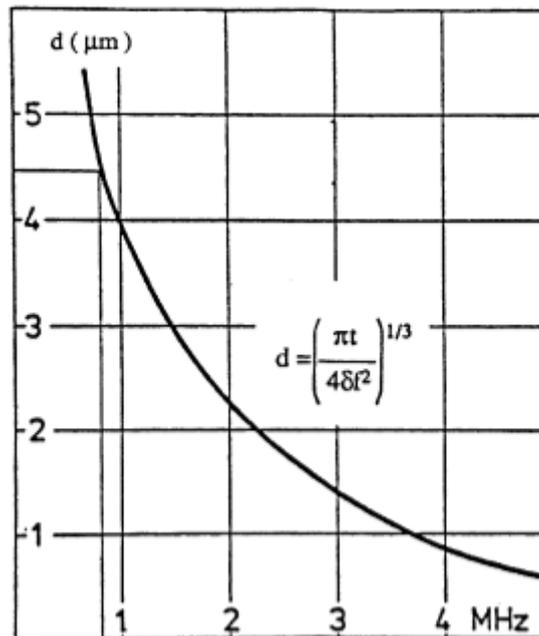


Fig.II. 12 Variation du diamètre moyen des gouttelettes d'aérosol en fonction de la fréquence du signal ultrasonore au sein du liquide (eau).

II.3.2. La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié [19] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (fig.II.13).

Schéma A la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [19, 20]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité.

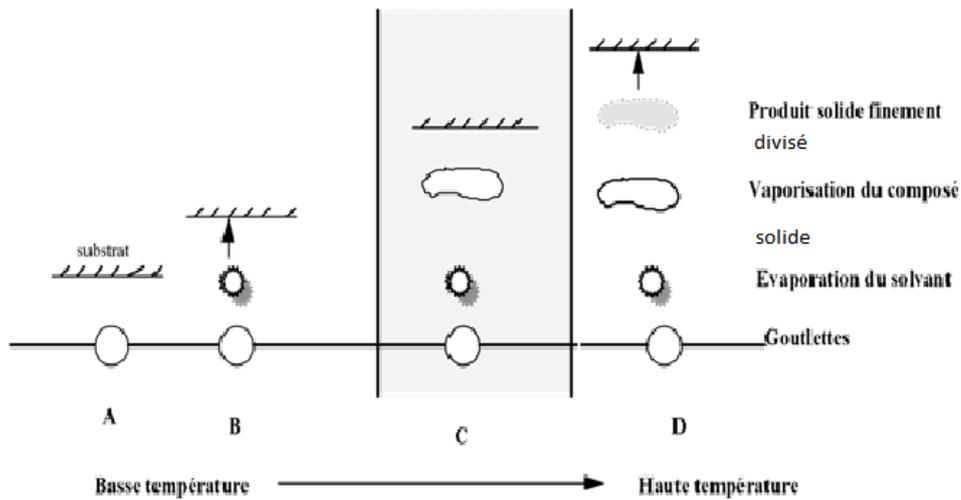


Fig.II. 13 Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

II.3.3.Croissance et microstructure des couches minces obtenues par le procédé Pyrosol

La microstructure des couches minces est étroitement liée aux conditions d'élaboration (procédé utilisé, température de substrat, nature du matériau...). Les couches présentent généralement plusieurs

types de défauts structuraux et chimiques : distorsion des liaisons atomiques et modification des nombres de coordination, dislocations, inhomogénéités de composition et impuretés, joints de grains...

Les étapes de formation d'une couche mince

La croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse, se décompose principalement en quatre étapes :

La condensation

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

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

La nucléation

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

C'est la nucléation.

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 [21].

La croissance

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

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

II.3.4. Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [22, 23] schématiquement illustrées sur la figure II.4 :

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 (fig.II.14a). 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.

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 (fig.II.14b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

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 (fig.II.14c).

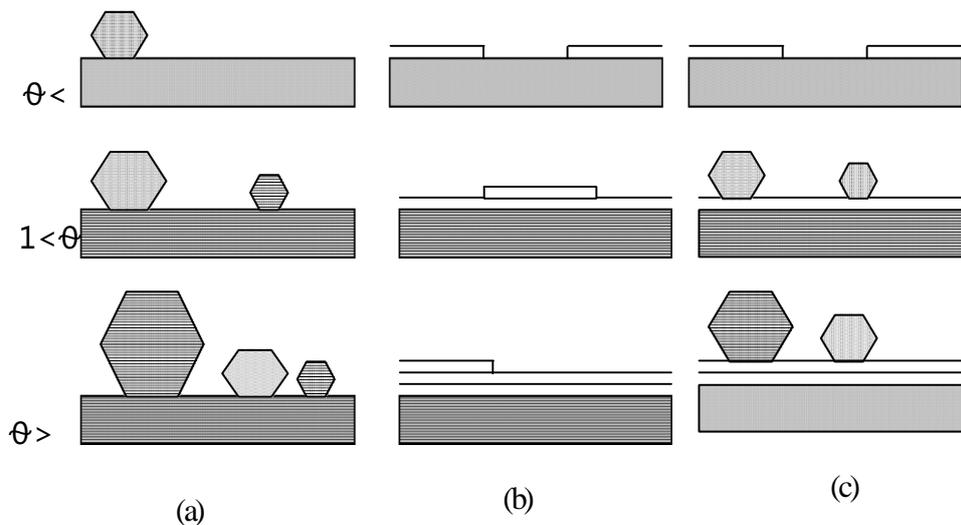


Fig.II. 14 Les différents modes de croissance des couches minces.

- A) la croissance en îlots,
- B) la croissance en couches,
- C) la croissance mixte.

II.3.5. Microstructure des couches minces

La mobilité des adatoms, la nature du substrat, les conditions d'élaboration..., sont des paramètres déterminants pour la croissance et le type de structure d'une couche. Suivant ces facteurs, généralement pour les dépôts par CVD deux types de structures sont observés :

Structure de type nodulaire

Ce type de structure est généralement observé pour les composés ayant un point de fusion faible. Ce dernier permet une meilleure autodiffusion de surface et une relaxation structurale importante. Il en résulte une microstructure de type nodulaire formée par un empilement d'amas de grains monocristallins plus ou moins sphériques.

Structure de type colonnaire

Dans ce cas, la faible mobilité des adatoms ne permet pas la diffusion vers des sites de nucléation favorables. Les particules incidentes se fixent là où elles arrivent et sont incorporées à la couche croissante.

Cette structure très fréquemment observée dans les matériaux en couches minces, se caractérise par une croissance en épaisseur plus importante qu'en surface, ce qui conduit à la formation d'un arrangement désordonné et instable de colonnes de matière dense entourées de zones moins denses. Les colonnes sont cylindriques, coniques ou paraboliques et leur longueur augmente avec la température du substrat et l'épaisseur de la couche (fig.II.15).

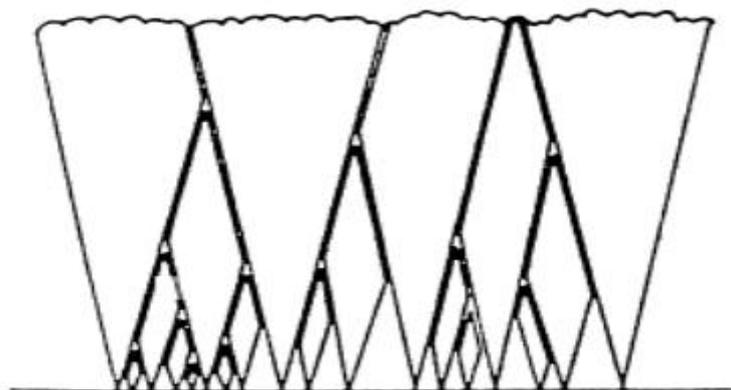


Fig.II. 15 Aspect schématique d'une structure colonnaire.

II.3.6. Influence de la température de dépôt sur la microstructure

La structure d'un dépôt en couche minces dépend fortement de la température de dépôt et du type d'élaboration. Le modèle empirique de croissance par évaporation sous vide proposé par Movchan et Demchishin [24], permet de corréler les microstructures observées avec la température réduite T/T_f (Température de dépôt/Température de fusion du matériau). Un modèle similaire concernant les dépôts par pulvérisation cathodique a été proposé par Thornton [25].

Pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), Pierson [26] propose un modèle structural équivalent aux deux modèles précédents, dans lequel on distingue trois structures principales selon la température de dépôts (fig.II.16).

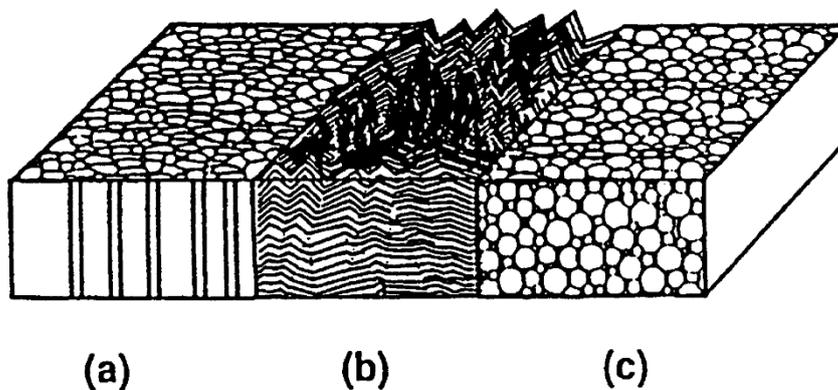


Fig.II. 16 Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD. D'après [26].

A basse température, on a une structure morphologique de type (a) constituée de grains de forme colonnaire, dont le sommet est recouvert d'une sorte de dôme aplati. Lorsque la température de dépôt augmente, on trouve une structure de type (b) en feuillets avec des grains plus facettés. Enfin, la structure haute température est constituée de petits grains de forme sphérique.

II.3.7. Mise en œuvre expérimentale du procédé Pyrosol

L'adaptation de la méthode Pyrosol à l'élaboration de couches de dioxyde d'étain ainsi que l'étude de l'influence de paramètres de dépôt comme la température, la nature du gaz et la pression dans le réacteur, ont été bien décrites par les travaux de B. Gautheron [27].

La mise en œuvre expérimentale du procédé Pyrosol implique trois étapes successives :

- le choix de la solution source,
- la production d'un aérosol par pulvérisation ultrasonore,
- le transport de ce dernier par un gaz vecteur,
- Sa pyrolyse au voisinage du substrat chauffé.

Choix de la solution source [27]

Le choix de la solution est primordial puisqu'il contribue pour une grande part à fixer les conditions de la réaction chimique qui déterminent elles-mêmes le processus de dépôt et la microstructure du film.

Ce choix passe par un compromis optimal entre le composé source proprement dit et le solvant. Il doit en particulier permettre :

D'obtenir : une bonne solubilité du composé source dans le solvant, une compatibilité optimale solvant-soluté et une bonne stabilité de la solution à température et pression ambiantes. Le composé source doit en outre être le plus volatile possible.

D'utiliser : des températures de sublimation du composé et d'évaporation du solvant suffisamment basses devant la température de la réaction, - de préparer des solutions à un coût raisonnable.

Système de pulvérisation

La pulvérisation de la solution source est réalisée par un générateur à haute fréquence. Ce dernier excite un transducteur placé à la base d'un pot de pulvérisation (fig.II.17).

Le débit d'aérosol généré est fonction de la pression de vapeur, de la viscosité et de la tension superficielle du liquide. il peut s'exprimer sous la forme empirique suivante [28] :

$$A^2 = c\beta \quad \text{avec } \beta = p/\eta t$$

A : débit d'aérosol,

c : constante,

p : pression du vapeur du liquide,

η : viscosité du liquide,

t : tension superficielle du liquide.

Toutes ces caractéristiques varient avec la température. Avec une température bien contrôlée, le débit d'aérosol dépend de la puissance acoustique d'excitation de la céramique, de la fréquence d'accord et du débit du gaz vecteur.

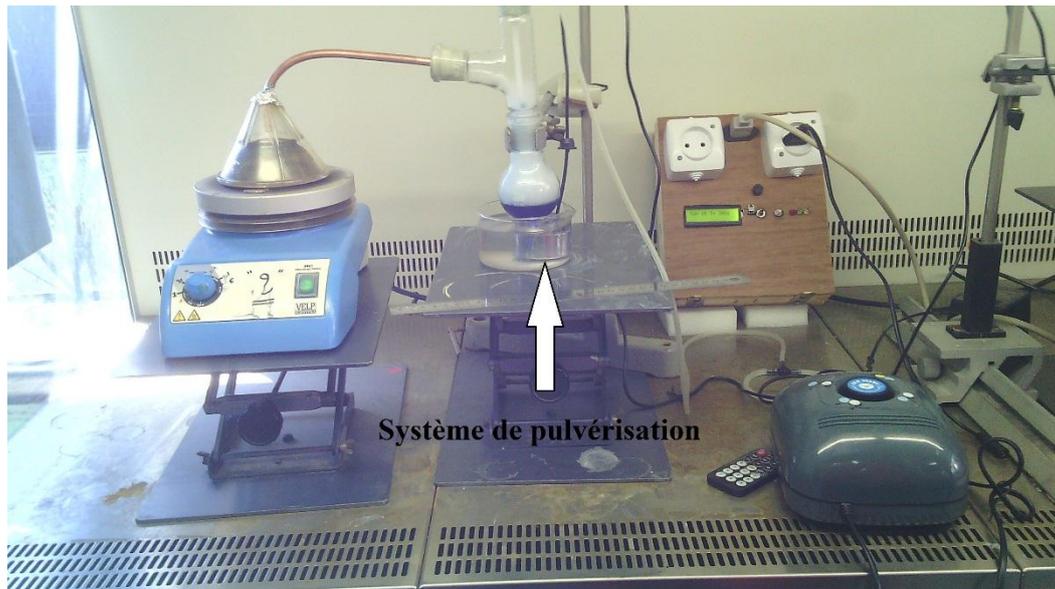


Fig.II. 17 photographie de la technique spray pyrolyse ultrasonique (Système de pulvérisation ultrasonore).

Transport de l'aérosol par le gaz vecteur

La nature et la qualité du gaz vecteur constituent des facteurs déterminants pour la microstructure et la cinétique de dépôt. La présence d'impuretés ou d'humidité non contrôlée peut modifier, d'une part, la microstructure des couches et, d'autre part, la nature et la vitesse des réactions mises en jeu. Le choix du gaz vecteur apparaît alors primordial et une étude détaillée des caractéristiques de l'atmosphère de dépôt doit être toujours envisagée.

Appareillage utilisé

La fig.II.18 donne une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé dans notre laboratoire pour l'élaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées. Cet appareillage se compose :

D'une zone de pulvérisation, comprenant un bain ultrason, une solution de précurseur

D'une zone de pyrolyse, comprenant une buse conique et d'une plaque chauffante.

Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition

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

Les principaux éléments du montage sont :

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

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

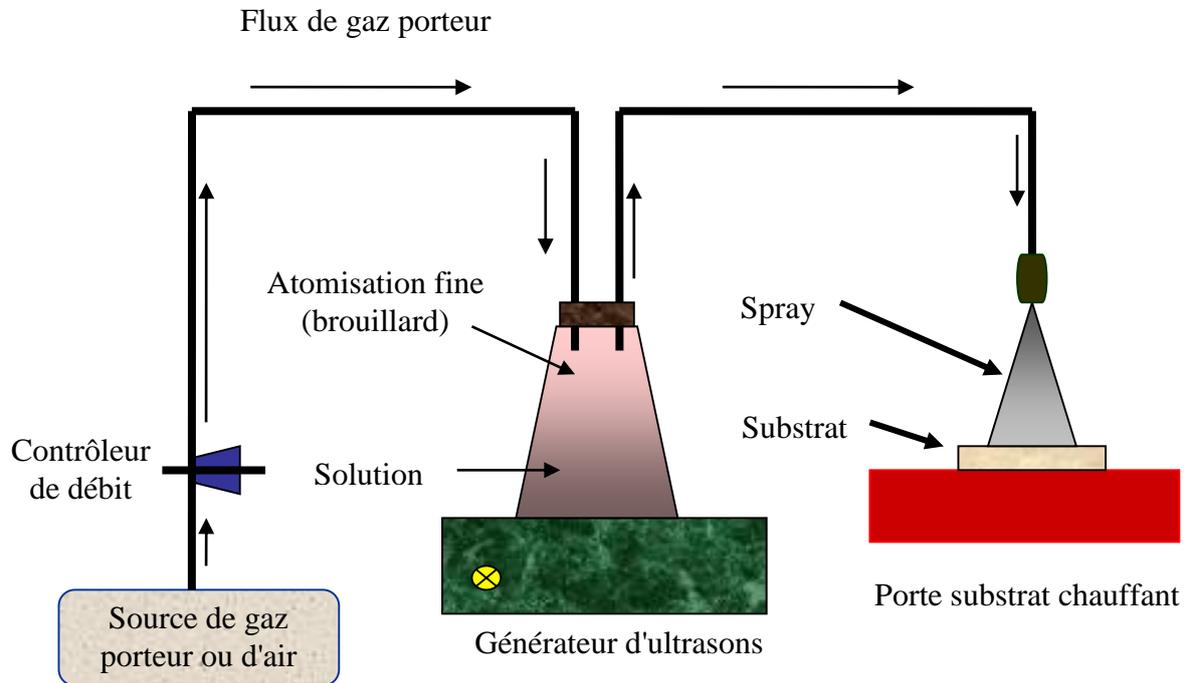


Fig.II. 18 Schéma de l'appareillage utilisé au laboratoire.

II.4.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 à l'antimoine.

II.4.1.Préparation des substrats

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 ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2} = -0,45 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 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.

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.

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'eau distillé
- Séchage avec du papier Josephson.

II.4.2.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 l'éthanol de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, avec une concentration de (0.3M) et ajoute quelque gouttelettes de HCl pour augmente la solubilité de la solution. En plus de la couche mince SnO_2 non dopée, nous avons préparé une séries de couches dont l'une est dopées a l'antimoine Sb. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

Chlorure d'étain (II) Di 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

La masse molaire $\text{SbCl}_3 \rightarrow M = 288.11 \text{ g/mol}$.

II.5.Paramètres modulables de déposition

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique, la variation des concentrations de la solution peut être employée pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [31]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après la référence [32], les paramètres les plus importants qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat.

Les avantages de la technique 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 la technique Spray pyrolytique par ultrason

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [33]. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu.

Références

- [1] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, Ann. Phys., C1, 153, (1997)
- [2] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [3] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [4] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [5] O. Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [6] Gao, P. and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2002. 106(49): p. 12653-12658.
- [7] - Song, J.H., X.D. Wang, E. Riedo, and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2005. 109(20): p. 9869-9872.
- [8] - Zhang, Y., B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, Applied Physics Letters, 2005. 86(13): p.1-3.
- [9] - Paul, G.K. and S.K. Sen, Materials Letters, 2002. 57(3): p. 742-746.
- [10] - Jáuregui-Rosas, S., O. Perales Pérez, W. Jia, O. Vásquez, et al. Research Society Symposium Proceedings. 2009.
- [11] - Ahn, S.E., J.L. Soo, H. Kim, S. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2004. 84(24): p. 5022- 5024.
- [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] 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
- [16] C. Oehr, H. Suhr, Thin films prepared from tetramethyltin, Thin Solid Films, 155, p. 65, 1987
- [17] : S. Audisio, Technique de l'Ingénieur, M 1660, (1985).
- [18] : K. Saminadayar, Cours de Physique des couches minces, Formation doctorale Microélectronique, 1997.

- [19] : J.C. Viguie et J. Spitz, J. Electrochem. Soc, 122 (1975), 585.
- [20] : J.C. Viguie, London 1972, Edité par B.N. Chapman and J.C. Anderson, Pergamon Press. LondonNew York, p-169.
- [21] : W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12 (1977), 1285.
- [22] : R. Kern, G. Le Lay et J.J. Metois, Current topics in Materials Science, Vol 3, Ed.Kaldise Amsterdam, North-Holand, (1979), 139.
- [23] : J.A. Venables, G.D.T. Spiller et M. Hanvucken, Reports on Progress in Physics. 47 (1984), 399.
- [24] : A. Movchan et Demachishin, Phys. Met. Metallogr. USSR, 28 (1969), 83.
- [25] : J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci, 7 (1977), 239.
- [26] : H.O Pierson, Noyes Publications, New-Jersey, (1991), USA.
- [27] : B. Gautheron, Thèse, Grenoble 1992.
- [28] E.L. Gershenzon, O.K. Eknadiosyants, Soviet Phys. Acoustics, 10 (Oct.-Dec 1964), 156.
- [29] : A.S. Tiburcio, Thèse, Grenoble, 1990.
- [30] C. Wan, R. McGrath, W. Keenan, S. Frank , LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen, Journal of Electrochemical Society, vol 136, N ° 5, 1989
- [31] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [32] 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).
- [33] J. Garnier , Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques , Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

CHAPITRE III

Méthodes de caractérisations des échantillons élaborés

*"La pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux
linéaments les propriétés des objets décrits par leur virtualité".*

Alfred Jarry

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

III.1.Profilometrie

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 profilometrie 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.

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.

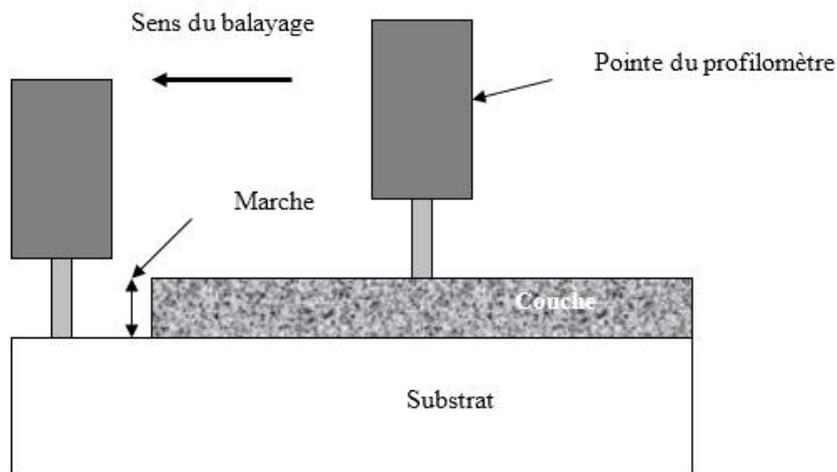


Fig.III. 1 Schéma d'une mesure d'épaisseur.

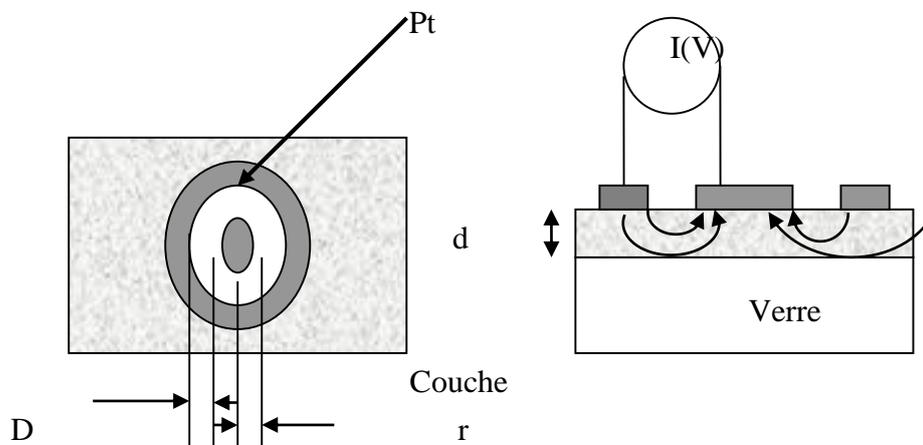
III.2. Mesures électriques

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

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

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.



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

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

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

III.3.Spectroscopie raman

Généralités

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

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

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

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

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

Effet Raman

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant.

Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , qui s'écrit sous la forme :

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Avec } Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_V t)$$

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

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

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_V$ et $\nu - \nu_V$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou

Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

En résumé

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

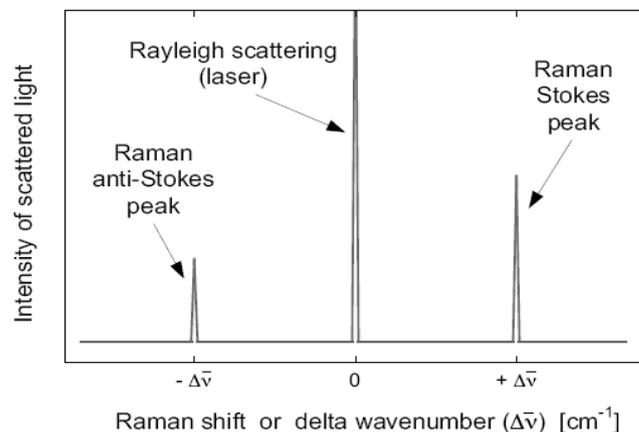
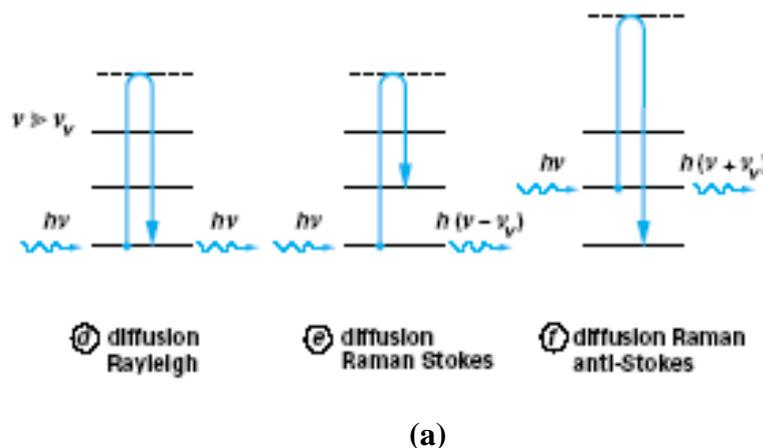


Fig.III. 2 Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_V$).

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est

indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [4].

Le spectre Raman

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

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [5]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

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

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

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

soit :

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

III.4. Transmission optique

Transmission et constantes optiques

L'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α optique ainsi que l'épaisseur d d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent (ex : dans notre cas le quartz).

Principe de la méthode

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de quartz. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Variant à double

faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceau : un faisceau de référence dans lequel sont disposés un substrat de quartz nu et un faisceau échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat.

Traitement des spectres de transmission

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [6].

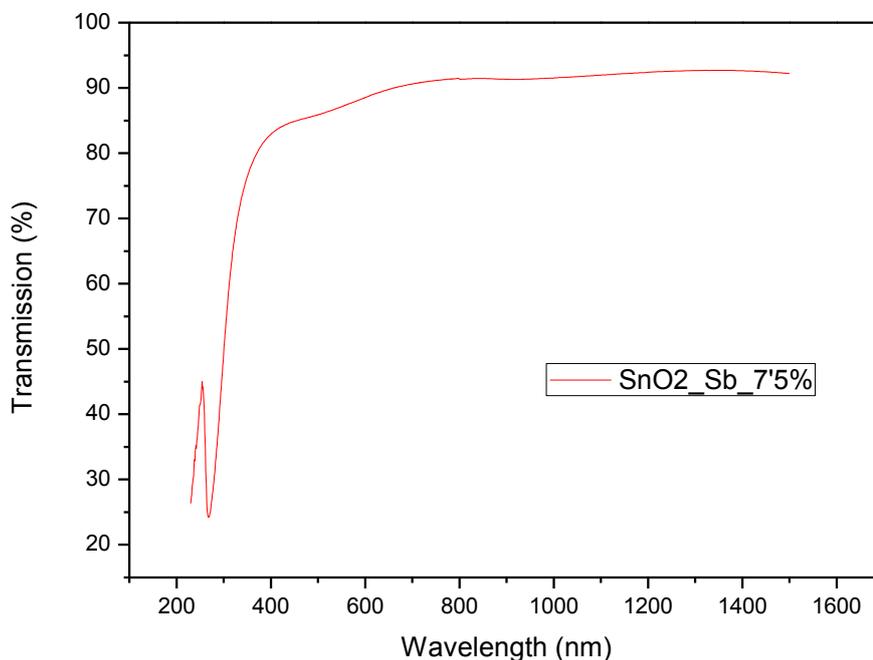


Fig.III. 3 Spectre typique de transmission optique

Sur ce spectre on distingue deux régions :

Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.

Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

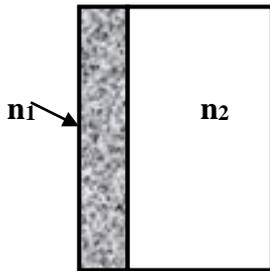
Dans notre cas, l'échantillon est assimilé à une couche mince semi transparente d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, qui est relié

au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha = 4\pi k / \lambda$. L'expression de la transmission du film dans la région de faible absorption s'écrit :

$$T_{film} = \frac{A' e^{-\alpha d}}{B - C \cos x e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}}$$

Où $A' = 8n_1^2 (n_2^2 + 1)$, $B = (1 + n_1)^3 (n_1 + n_2^2)$, $C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$, $D = (n_1 - 1)^3 (n_1 - n_2^2)$ et

$$x = 4\pi n_1 d / \lambda$$



Système: **couche + substrat**

L'équation se réduit alors dans la région de plus forte absorption à :

$$T_{film} = \frac{A'}{B} e^{-\alpha d}$$

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral considéré. Grâce à ces deux expressions, on pourra traiter avec des approximations convenables la zone de la transparence et la zone de forte absorption des spectres

Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur

Les extrema des franges d'interférences apparaissent à des longueurs d'onde telles que :

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{Pour un maximum ;}$$

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence. Pour déterminer l'ordre du premier maximum, on repère les positions de deux extrema successifs en supposant le produit $n_1 d$ sensiblement constant (la dispersion de l'indice étant faible dans cette zone). La différence est égale à $\frac{3\lambda_m}{2(\lambda_M - \lambda_m)}$ (avec $\lambda_M > \lambda_m$) nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre

de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos x = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2(1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M}\right)4n_2) + n_2^2 = 0$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré pour connaître l'indice de la couche.

On peut ainsi déterminer les valeurs de l'indice pour tous les extrema. En utilisant une méthode des moindres carrés, on peut alors ajuster les résultats expérimentaux à l'aide de la relation de dispersion :

$$n(\hbar\omega) = n_0 + n_1'(\hbar\omega - E_0) + n_2'(\hbar\omega - E_0)^2$$

Où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\mu m$ (transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) [6] :

$$T_\alpha = \frac{A'e^{-\alpha d}}{\left[(B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})(B + Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema :

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m}$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de n_0 et on procède par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devant rester constant, on impose ainsi aux paramètres n_1' et n_2' de varier dans le même sens que n_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\frac{n_0'}{n_0} = \frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \frac{d_0}{d'}$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur, sont déterminés avec une précision avoisinant le pour cent. Nous avons vérifié que la valeur de l'épaisseur déterminée optiquement était en accord avec la valeur obtenue à l'aide d'un profilomètre.

Détermination du coefficient d'absorption optique α

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme $Ke^{-\alpha d}$ où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcule alors K et on détermine α à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right)$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la réflexion :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Tauc et al [7], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{te} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}$$

Où $|M|^2$ est le carré des éléments de matrice des transitions supposés constants.

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie E_{04} pour laquelle le coefficient d'absorption vaut 10^4 cm^{-1} . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III-4).

$$\text{NB: } h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$$

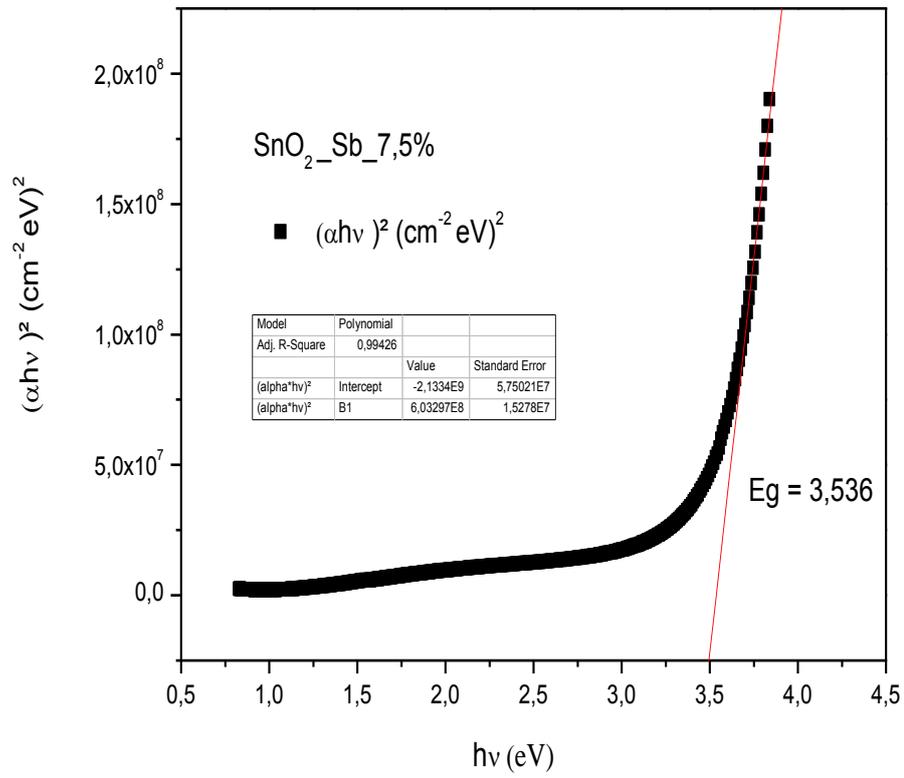


Fig.III. 4 Méthode de détermination du gap optique.

Références

- [1]**- G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik 43, 773. 1927: 45, 442.1927.
- [2]**- G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [3]**- C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature 121/3048, 501 (1928).
- [4]**- W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [5]**- S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [6]**- J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) 44, 993 (1983).
- [7]**- R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum.,: 16, 1214 (1983).

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

*"Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier".
Pierre Gilles-De Gennes, Prix Nobel de Physique en 1991, (1932-2007)*

IV.1.Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

1ère partie : Nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), Spectroscopie de diffusion Raman, optique (UV-Vis-NIR) et électriques ; des dépôts des films minces de l'oxyde d'étain (SnO_2) pures avec les molarités suivantes : 0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Mole/litre.

2ème partie : Dans cette deuxième étape nous avons pris en considération uniquement la molarité 0.3 M/L de la solution de SnO_2 et nous avons procédé au dopage par l'antimoine à différents taux de dopage variant de 0 à 12.5 at%.

1ère partie, Optimisation de la concentration de la solution de SnO_2 pure

Avant de procéder au dopage par l'antimoine de nos films de SnO_2 ; nous avons préparé une série d'échantillons de SnO_2 avec des concentrations de Sn (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 M/L). Ces échantillons ont été préparés dans le but d'optimiser la concentration de la solution en Sn. La température a été fixée à 450°C. Cette température a été choisie d'après d'autres études [1].

Nous avons résumé les conditions de dépôts de nos échantillons préparés pour cette étude sur le tableau 3.

C_{Sn} (At %)	T_s (°C)	Temps de dépôt (minutes)	Fréquence Ultrasons (kHz)	Epaisseurs (Å)	
				Substrat de verre	Substrat de silicium
0.1	450	60	45	7042	5261
0.3				7723	5989
0.5				5919	3169
0.7				8456	7414

Tableau 3 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons de SnO_2 purs.

IV.2. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

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

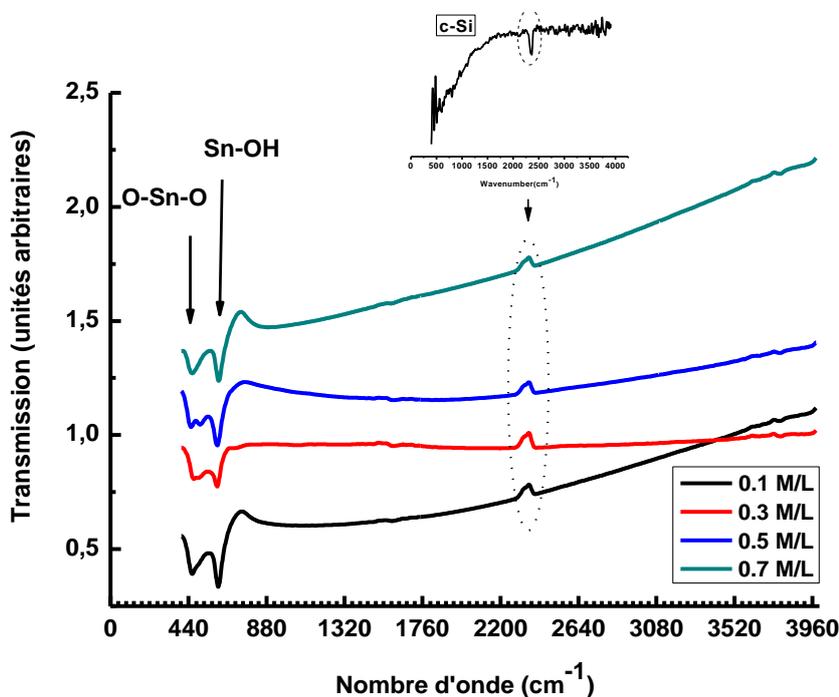


Fig.IV. 1 Spectres d'absorption infrarouge de nos films déposés à différentes molarités.

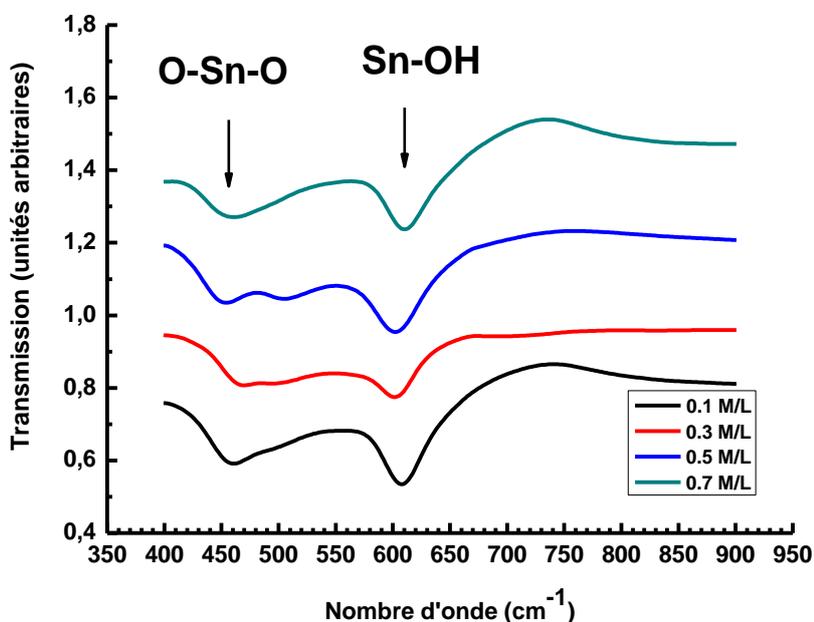


Fig.IV. 2 Modes de vibrations des liaisons Sn-O.

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 4, résume quelques modes de vibrations lié à notre dépôt de films de SnO₂.

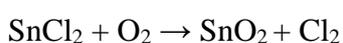
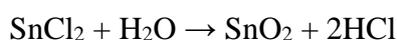
Nombre d'onde (cm⁻¹)	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO₂	[2]
512	Si monocristallin	[3]
470-550	Si-Cl	[4]
460-540, 535-600	Si-Cl₂	
535-450, 620-570	Si-Cl₃	
619, 665	Si-H	
625	Si-Si	[5]
737, 3200-3700	Sn-OH	[2]
1345-1450	Sn-O-Sn	
2350	Sn-C	

Tableau 4 Modes de vibration d'oxyde d'étain.

La bande autour de 2900 cm⁻¹ est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Méthanol). Par ailleurs, la bande entre 2300 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹ indique l'existence de molécules CO₂ de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à 1000 cm⁻¹.

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

Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant (eau) d'autre part [8], indiquent dans leurs travaux que la formation de l'oxyde d'étain à partir du précurseur SnCl₂ et du dioxygène est lente. Selon eux, un apport d'eau favorise la réaction. Selon la littérature, les deux réactions possibles dans notre réacteur sont donc :



Ces réactions ne sont donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé 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 : $\text{VO}^{\cdot\cdot}$: 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 2, nous suggère que nos échantillons ont une structure rutile sans aucune autre formation.

IV.3.Mesures optique

La fig.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.

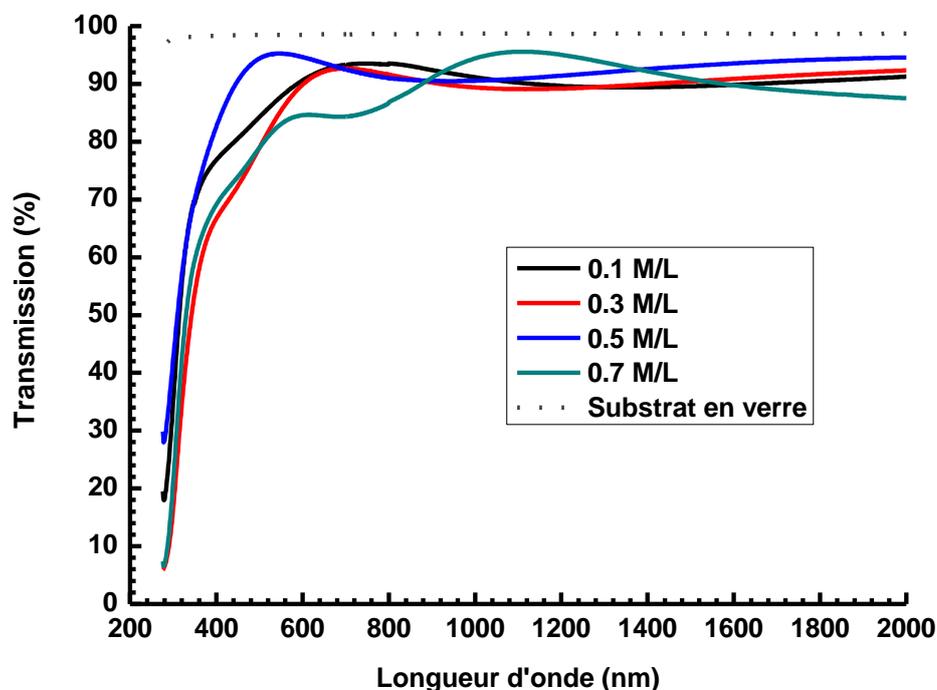


Fig.IV. 3 Spectres de transmission optique de nos films de SnO_2 à différentes molarités.

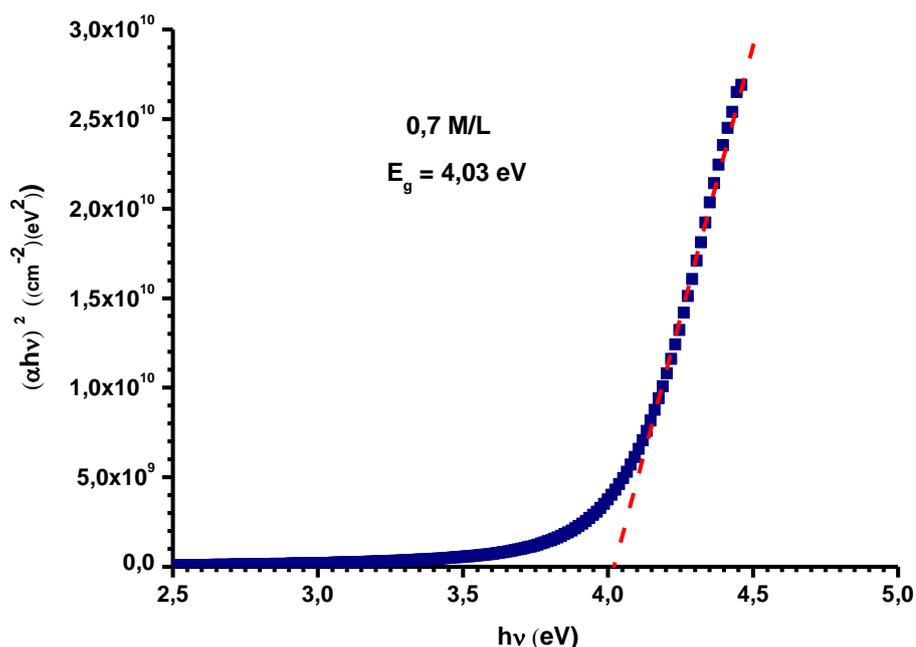


Fig.IV. 4 Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

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

Tableau 5 Valeurs du gap optique.

La méthode pour déduire la valeur du gap est représentée sur la figure 4. Le graphique 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 5. 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 à la formation d'un isolant transparent. La figure 5, représente la variation d' E_g en fonction de la molarité.

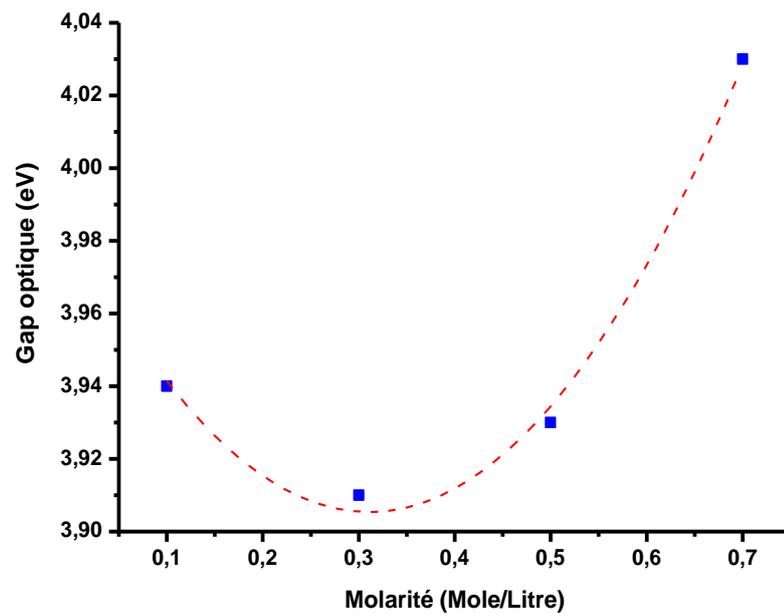


Fig.IV. 5 Variation du gap optique en fonction de la molarité.

IV.4.Mesures électriques

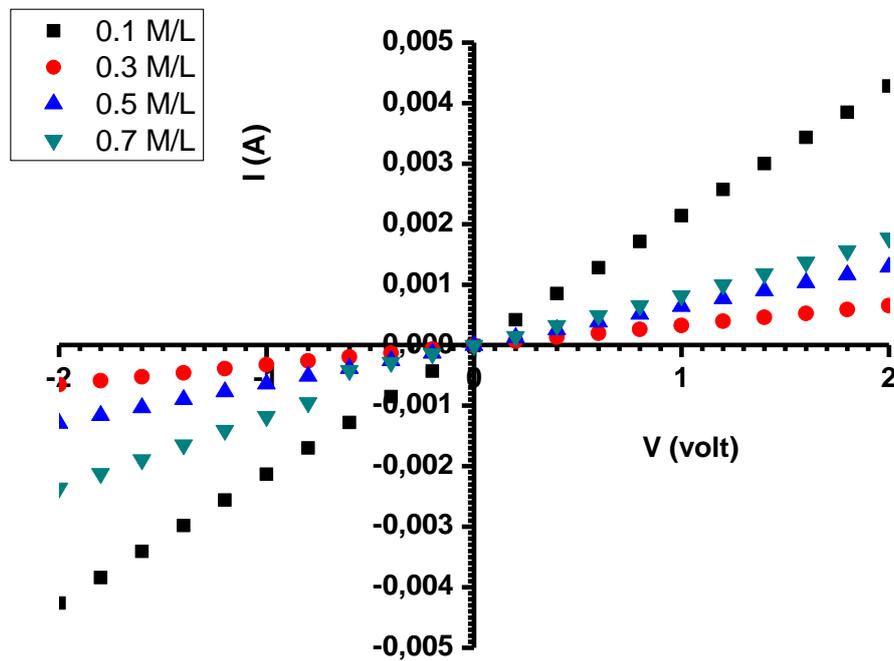


Fig.IV. 6 Mesures du courant en fonction de la tension appliquée de nos films.

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

Tableau 6 Valeurs de la résistivité.

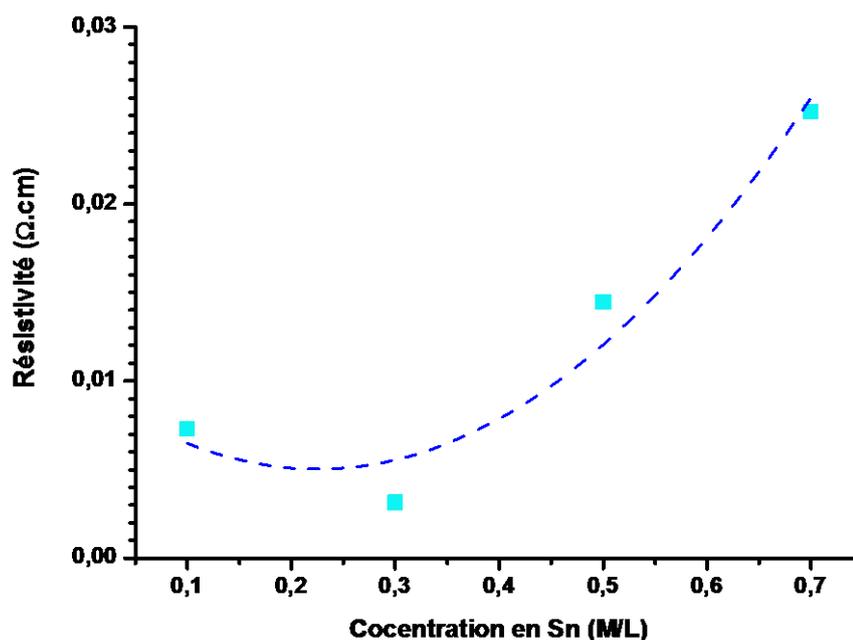


Fig.IV. 7 Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de Sn.

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

A partir de la solution de SnO₂ de molarité de 0.3 M/L, nous avons procédé au dopage par l'antimoine.

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 gardé.

2ème partie, Dopage à l'antimoine Sb

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

C _{Sb} (at%)	T _s (°C)	Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)	
			Substrat de verre	Substrat de silicium
0	450	5 min	400	335
2.5			520	430
5			700	670
7.5			480	420
10			730	680
12.5			850	700

Tableau 7 Résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

Préparation des solutions de SnO₂ dopées

Les solutions de SnO₂ dopées l'antimoine sont préparées à partir du chlorure d'étain (II) hydraté (SnCl₂ · 2H₂O), d'éthanol (C₂H₅-OH) et du trichlorure de l'antimoine (SbCl₃), par la procédure suivantes (figure 8) :

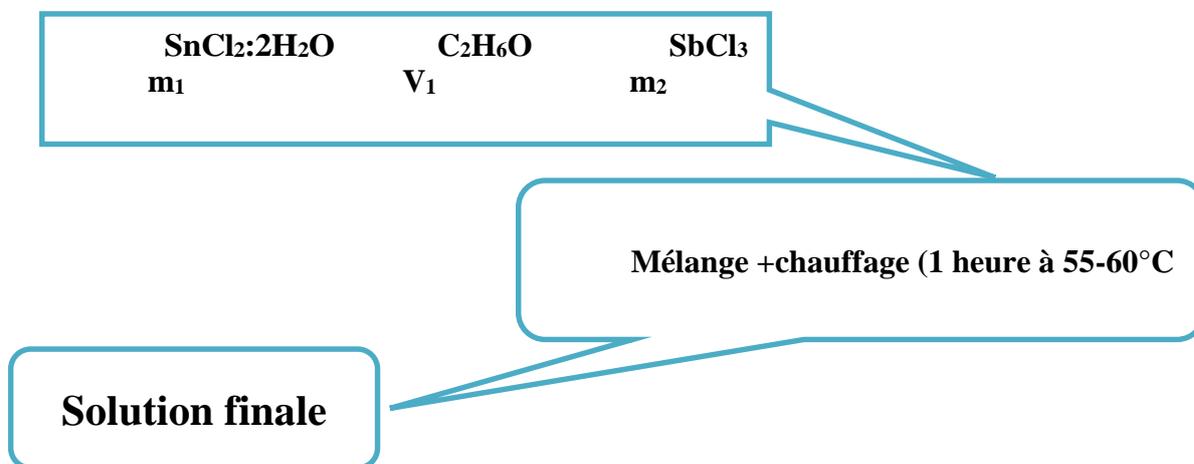


Fig.IV. 8 Protocole d'élaboration de couches minces de SnO₂ : Sb.

Détermination des quantités de SnCl₂ · 2H₂O et SbCl₃ :

Masse molaire des quantités (M) :

$M_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 225.63 \text{ g/mol}$ Et $M_{\text{SbCl}_3} = 228.11 \text{ g/mol}$.

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

Volume de éthanol (C₂H₆O) : $V = 50 \text{ ml}$.

Masse des quantités : $m_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = m_1$ et $m_{\text{SbCl}_3} = m_2$.

Le dopage (D) :

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

$$\text{Equation01: } D = \frac{m_d/M_d}{m_s/M_s} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2}{M_2} \times \frac{M_1}{m_1}$$

Détermine m_1 et m_2 :

$$\text{On a : } n=C.V \quad m=C.V.M$$

$$n=m/M \quad \left. \vphantom{n=m/M} \right\}$$

$$\text{Donc : } m_1 = 0.3 \times 0.05 \times 225.63 = 3.3844 \text{ g} \rightarrow m_1 = 3.3844 \text{ g}$$

On choisit D = Sb : 1 at% par exemple, pour déterminer m_2 :

$$0.025 = \frac{m_2}{228.11} \times \frac{225.63}{3.3844} \rightarrow m_2 = 0.08555 \text{ g}$$

C_{Sb} (At %)	Non dopé	1	3	5	7	9
SnCl₂ :2H₂O (g)	3.3844					
SbCl₃ (g)	0	2.5	5	7.5	10	12.5

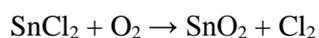
Tableau 8 Quantités du chlorure d'étain et antimoine pour différents dopages.

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 : $C = 0.3 \text{ mol / l}$

Débit de gaz porteur : $1.68 \text{ l / min d'air}$

Substrat : Verre et Si (100)

Espacement substrat - buse : $E = 5.5 \text{ cm}$

Temps de dépôt : $t = 5 \text{ min}$

Température de substrat : $T = 450^\circ\text{C}$

IV.5. Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman

Nous présentons sur la figure 9, les spectres de diffusion Raman de nos couches minces SnO₂ : Sb. La spectroscopie Raman est un outil très important pour la caractérisation des matériaux et nanomatériaux et une sonde qualitative pour déceler les défauts dans les solides. Par ailleurs, la spectroscopie de diffusion Raman nous indique parfaitement la structure rutile tétragonale du SnO₂ [9].

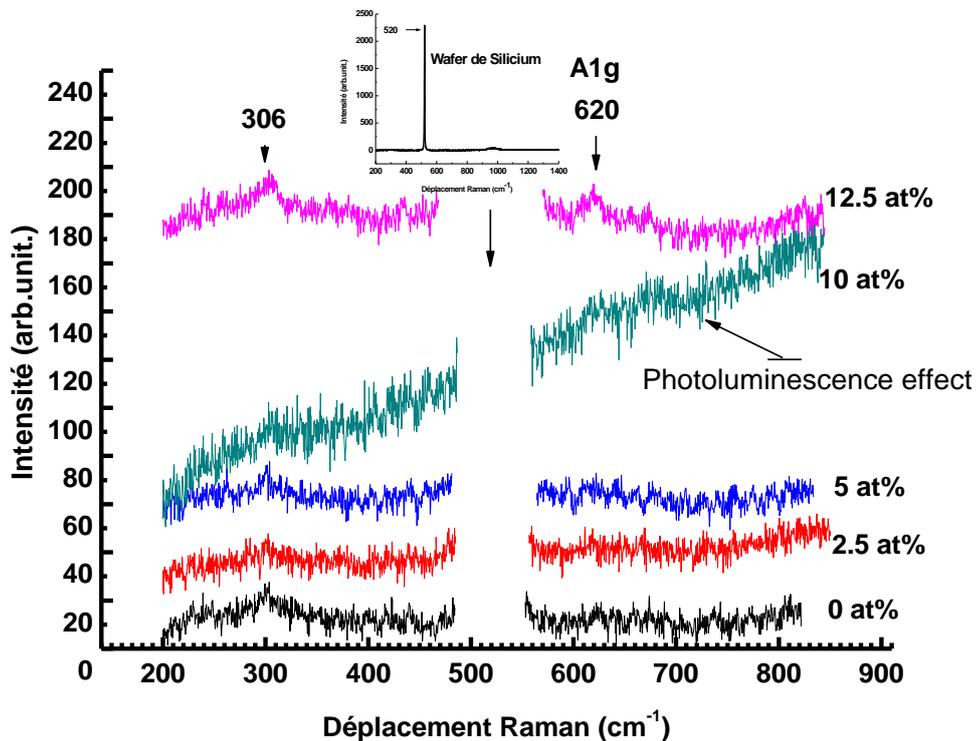


Fig.IV. 9 Spectres typiques de diffusion Raman de nos échantillons de SnO₂ : Sb.

Le SnO₂ a un volume de la cellule élémentaire formé par deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Les 6 atomes de ce volume donne au totale 18 branches pour les modes de vibrations dans

la première zone de Brillouin. La représentation mécanique pour les modes de vibrations normaux est donnée par l'équation [10] :

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 4\Gamma_5^+(E_u)$$

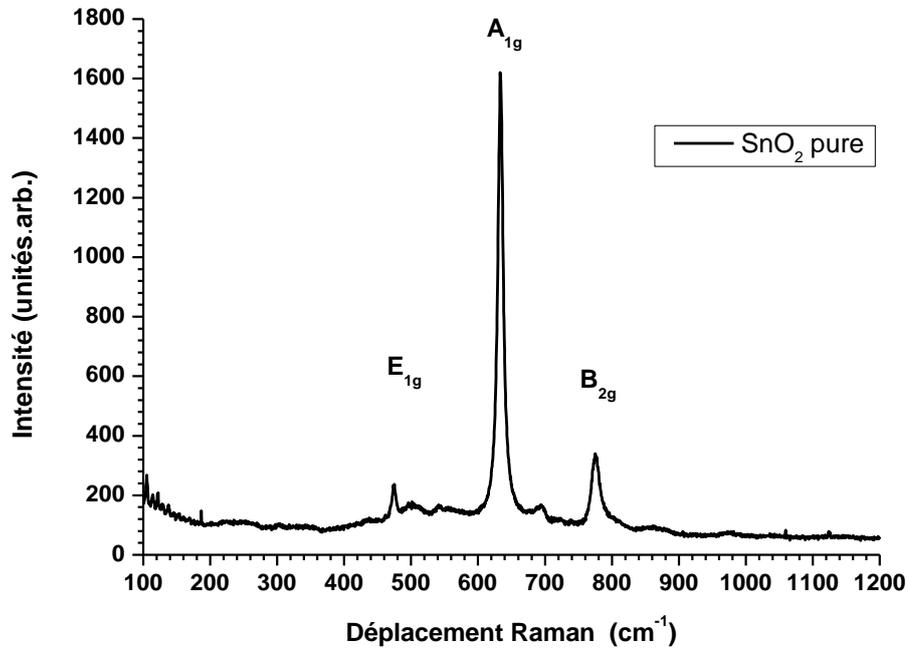


Fig.IV. 10 Spectre typique de diffusion Raman d'une couche mince de SnO₂ pure.

Les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , et E_g sont actifs en Raman. Nos spectres obtenus présentés sur la figure 10 présentent les bonnes caractéristiques de la structure rutile du SnO₂. La partie enlevée est causée par le pic intense du substrat de silicium située à 520 cm⁻¹. Le plus intense des pics observés est celui situé autour de 620 cm⁻¹ qui est attribué au mode A_{1g} . Par ailleurs celui observé autour de 300 cm⁻¹ est due au mode E_g . Ces modes sont liés aux contractions et l'expansion des modes de vibration des liaisons Sn-O [11].

IV.6. Mesures optiques

Nous avons tracé les spectres de transmission de nos films de SnO₂ : Sb sur la figure 11. La transmission moyenne reste la même avec une valeur autour de 90 %. La transmission moyenne a été prise dans le visible autour de 600 nm. Nous remarquons aussi qu'en augmentant le taux de dopage la transmission décroît. Cet effet est expliqué par l'absorption des photons créant ainsi des défauts dans le cristal [12].

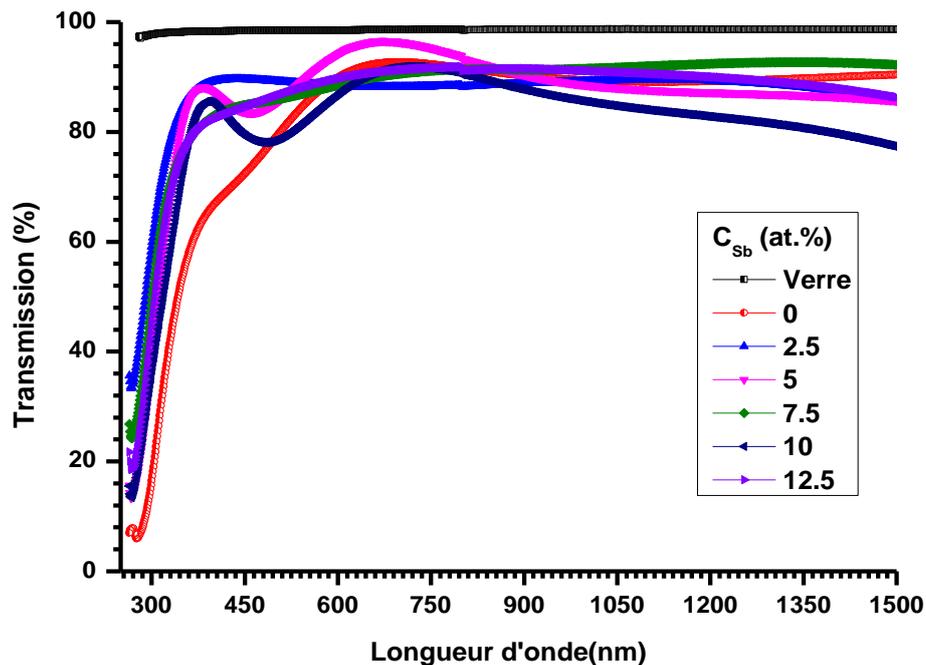


Fig.IV. 11 Spectres de transmission des films de SnO₂ : Sb.

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 $m=2$ est attribué aux transitions indirectes. 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 12.

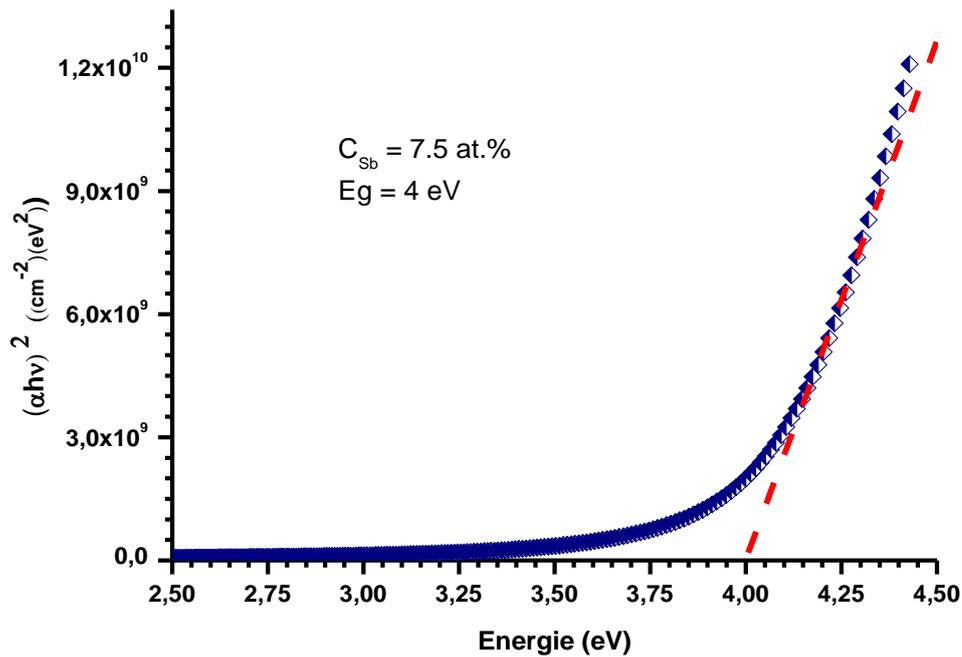


Fig.IV. 12 Exemple d'extrapolation de la partie linéaire du spectre vers l'axe des énergies.

Le tableau 9, résume les valeurs du gap optique déduites des spectres de transmission optique.

C_{Sb} (at. %)	Substrat Verre (nm)	E_g (eV)
0	400	3.940
2.5	520	3.983
5	700	3.993
7.5	480	3.730
10	730	3.520
12.5	850	3.550

Tableau 9 Valeurs du gap optique.

Après calcul de E_g , nous observons une diminution systématique de E_g avec C_{Sb} suggère une substitution uniforme des ions de Sn (Sn^{4+} (0.58 \AA)) par ceux des ions de Sb 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]. L'addition de ces dopants qui agissent comme des donneurs ionisés, introduisent des états profonds dans la bande interdite. Comme l'illustre la figure 13. L'incorporation de dopant en tant que donneurs d'électrons est donc similaire. La limite de la solubilité solide de l'antimoine dans le SnO_2 peut être une des raisons de ce phénomène.

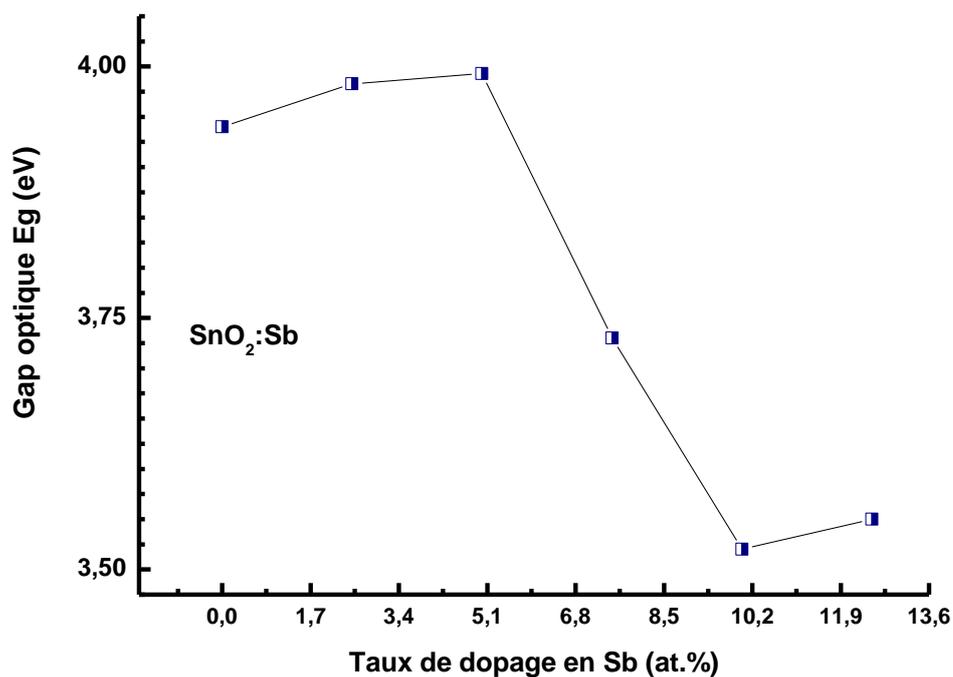


Fig.IV. 13 Variation du gap optique en fonction du taux de dopage à l'antimoine.

I.V.7.Mesures électriques

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

Nous avons représenté sur la fig.IV.14, un exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

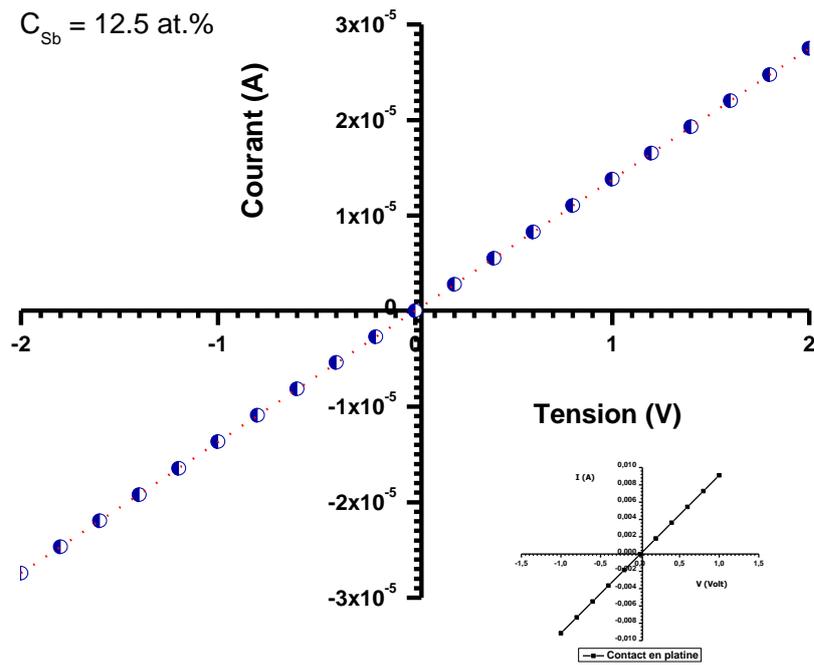


Fig.IV.14 Exemple de la variation du courant en fonction de la tension appliquée.

C_{Sb} (at. %)	Substrat Verre (nm)	ρ ($\Omega.cm$)
0	400	1520.00
2.5	520	2344.57
5	700	4550,60
7.5	480	340,61
10	730	13,79
12.5	850	34,48

Tableau 10 Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

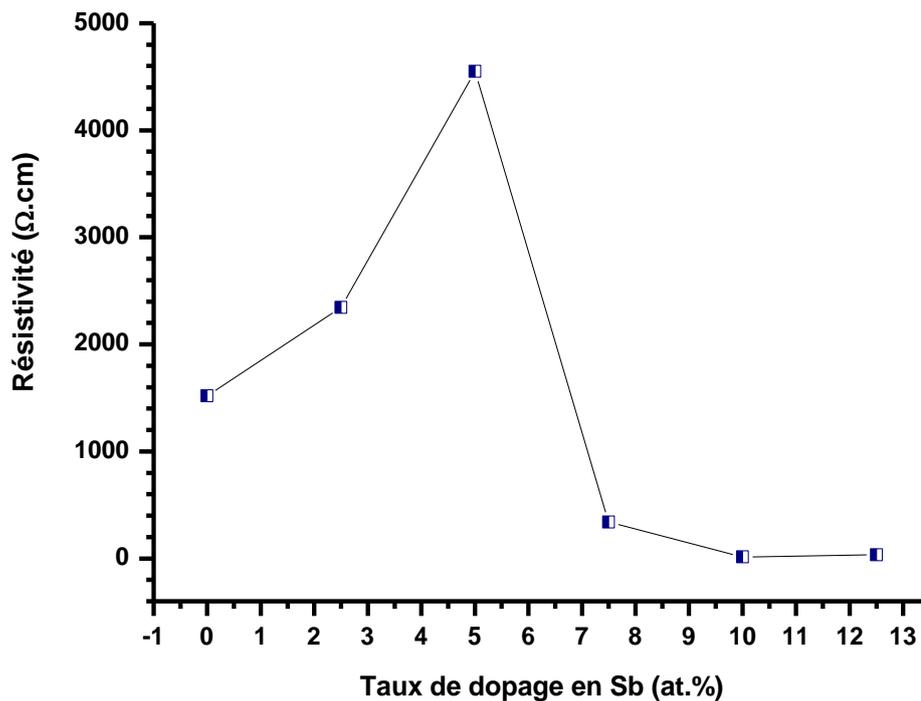


Fig.IV. 15 Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage à l'antimoine.

La fig.IV.15, présente la variation de la résistivité électrique de nos films en fonction du taux de dopage à l'antimoine. Nous remarquons un maximum de la résistivité électrique autour d'un taux de dopage à l'antimoine autour de 5 at.% et diminue avec le taux de dopage.

La conductivité/résistivité des films sont généralement contrôlés par la taille des grains et la diffusion aux joints de grains, des porteurs de charge, par la présence des dopants et leurs états de valence dans le réseau de l'oxyde d'étain. La conduction électrique dans les couches minces de SnO_2 est corrélée à la non-stœchiométrie [15] et les défaillances dues aux atomes d'oxygène lors des dépôts. La conductivité des films non-stœchiométrique sont influencés par la présence des vacances doublement ionisés servent comme donneurs. Les défauts de surfaces comme vides de l'oxygène dominent les propriétés électroniques et le comportement de l'adsorption des surfaces des métaux oxydés [16]. Chaque vacance (vide) d'oxygène laisse deux charges positives peut expliquer sur la base de deux états d'oxydation de l'antimoine Sb^{5+} et Sb^{3+} [17]. Quand le SnO_2 est dopé au Sb, un sel donneur est formé. Pour de faibles taux de dopage Sb^{5+} est dominant, les ions Sn^{4+} dans le réseau sont remplacés par les ions Sb^{5+} , puisque le rayon ionique du Sb est semblable à celui de l'étain.

Nous pouvons aussi ajouter que la mobilité des électrons, quant à elle, augmente avec le taux de dopage. Le phénomène le plus probable expliquant l'augmentation de la mobilité est une diminution de l'incorporation d'impuretés dans les couches. Cette diminution de défauts augmente la mobilité ainsi que le libre parcours moyen [18]. 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] Bibliothèque Omnic.
- [3] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 510 (2006) 95-101.
- [4] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 27(2004) 491-495.
- [5] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [6] H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [7] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [8] H. Cachet, A. Gamard, G.Campet, B. Jousseau, T.Toupance. Thin Solid Films, 388 (2001) 41-49.
- [9] Lin Tan, LihongWang, and YudeWang ; Journal of Nanomaterials ; Volume 2011, Article ID 529874, 10 pages doi:10.1155/2011/529874.
- [10] A. Dieguez, A.R. Rodriguez, A. Vila, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, Journal of Applied Physics 90(2001) 1550.
- [11] 11Jasneet Kaur, Jyoti Shah, R.K. Kotnala, Kuldeep Chand Verma ; Ceramics International 38 (2012) 5563–5570.
- [12] S. Haireche, A. Boumeddiene, A. Guittoumb, A. El Hdiy, A. Boufelfel ; Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 871-876
- [13] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum, : 16, 1214 (1983).
- [14] R. B. Bylsma, W. M. Becker, J. Kossut and U. Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.
- [15] Etin Kılıc, Alex Zunger, Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂, Physical Review Letters 88 (2002) 095501.
- [16] V.E. Henrich, P.A. Cox, Cambridge University Press, Cambridge, 1994. R. Schaub, E. Wahlstrom, A. Ronnaus, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, Science 299 (2003) 37
- [17] Koivula Risto, The effect of dopant's valence (+III and +V) on the anion/cation uptake properties of antimony-doped tin dioxide, Central European Journal of Chemistry 8 (6) (2010) 1179–1184

[18] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5257–5264.].

CONCLUSION

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

Des couches minces de SnO₂ dopé à l'antimoine Sb 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 de diffusion Raman de tous nos films, montrent bien la cristallinité de nos couches minces. Le plus intense des pics observés est celui situé autour de 620 cm⁻¹ qui est attribué au mode A_{1g} indiquant bien 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 CSb suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que l'atome interstitiel d'étain.

Nous remarquons un maximum de la résistivité électrique autour d'un taux de dopage à l'antimoine de 5 at.% et diminue avec le taux de dopage.

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