



Département de Physique

Faculté des Sciences, Université M'hamedBougara de Boumerdès

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité :

Sciences des matériaux/couches minces

Présenté par :

Bourahla Meriem

Intitulé :

**Elaboration et caractérisation de couches minces
d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées
par voie sol-gel.**

Soutenu publiquement le /06/2017, devant le jury composé de :

Remerciements

Premièrement, je remercie- Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser se travail.

Cette thèse à été réalisée au sein de laboratoire université m'hamed bougara, Boumerdés.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à mon encadreur « Mr. Guerfi Tarek » pour son aide tout au long de mon travail

Je tien à remercier les membres de jury :

J'exprime mes profonds remerciements à mes parents qui m'ont enseigné la patience, la politesse, le sacrifice et qui ont toujours été là pour moi.

J'adresse mes remerciement à Melle. Amrouch Samah pour son aide ainsi qu'a tout ceux qui ont d'une manière ou d'une autre, contribuer a la réussite de ce travail et qui n'ont pas pu être cités ici.

A tous un grand merci

DéDicaCe

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents...

Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là, et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon cœur.

...Mes frères, mon fiancé et ma sœur pour leurs encouragements et leurs soutiens.

...Mon encadreur Guerfi Tarek

...Tous mes chers amis

...Tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Résumé :

Ce travail vise à préparer et à étudier les propriétés des nanoparticules d'oxyde d'étain SnO₂ qui appartiennent à la famille importante de films d'oxydes transparents qui combinent une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans la gamme visible. Parmi les nombreux procédés de dépôt de film, le procédé sol-gel présente divers avantages tels que le faible coût, des couches d'oxyde multi-composants transparentes de différentes compositions sur divers substrats, la simplicité, un excellent contrôle de la composition, une bonne homogénéité et une faible température de cristallisation.

Dans ce contexte nous avons déposé des couches minces SnO₂ pur, à partir de différents concentrations de la solution précurseur ([Sn] = 0.4, 0.6, 0.8 mol/l) et de SnO₂:F dopé au fluor 5%, 10%, 15% et 20% sur des substrats en verre préalablement nettoyés. Les films transparents obtenus, ont subi un séchage à 120°C et 450°C pendant 10 minutes. Nous avons appliqué l'opération immersion-retirage et puis le séchage plusieurs fois : 5-7-9-11 fois dans le cas non dopé, et jusqu'à 20 fois dans le cas dopé. Les films obtenus sont traités finalement, à une température plus élevée (450 et 500°C) pendant 2h. Dans cette perspective, nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution, le nombre de couches, les températures de séchage et de recuit en utilisant multiple méthodes de caractérisation. Les propriétés morphologiques et structurales des films ainsi que les propriétés optiques et électriques qui en résultent ont été déterminé en fonction de ces paramètres. L'analyse des spectres (DRX) montre que la formation et la cristallisation de la phase SnO₂ dépend fortement de la température de séchage. Pour un séchage à 120° les films obtenus sont amorphes alors que pour un séchage effectué à 450°C des films très bien cristallisées ont pu être obtenus avec une structure tétragonale et une orientation préférentielle suivant le plan (110). Les spectres de transmission dans l'UV-visible démontrent une grande transparence dans le domaine du visible, et l'analyse morphologique par Microscope à force atomique montre que la majorité des échantillons considérés, possèdent une morphologie sphérique des nanocristallites. La rugosité mesurée des films élaborées et très faibles et par conséquent la surface est très lisse.

Mots clés : Oxyde SnO₂, Sol-Gel, Dip-coating, Couches minces nanocristallines.

Abstract

This work aims at the preparation and study of the properties of nanoparticles of tin oxide SnO_2 that belongs to the important family of transparent oxide films that combine low electrical resistance with high optical transparency in the visible range. Among many methods of film deposition, the sol-gel process has various advantages such as cost effectiveness, thin, transparent multicomponent oxide layers of many compositions on various substrates, simplicity, excellent compositional control, homogeneity and lower crystallization temperature. In this context, we have deposited using dip-coating technique on cleaned glass substrates a thin SnO_2 layers using different precursor solutions concentrations ($[\text{Sn}] = 0.4, 0.6, 0.8 \text{ mol/l}$) and 5%, 10%, 15% and 20% fluorine-doped $\text{SnO}_2:\text{F}$. The transparent films obtained were dried at 120°C and 450°C for 10 minute and the coating and drying procedure have been repeated many times : 5-7-9-11 for the undoped case and up to 20 times in the doped case. Finally obtained films were treated at a higher temperature (450°C and 500°C) for 2 h. In this perspective, we studied the influence of the concentration of the precursor solution, the number of layers, the drying and annealing temperatures on the formation of the SnO_2 films. The morphological and structural properties of the films as well as the optical and electrical properties that result were studied using X-ray diffraction technique (DRX), AFM microscopy, UV-visible transmission spectra and measure of resistivity by four point technique. DRX spectra show that the crystallization and the formation of SnO_2 phase is strongly a drying temperature dependant. For a drying at 120°C the obtained films are amorphous however a drying at $450\text{-}500^\circ\text{C}$ allows a well crystallized tetragonal structure with preferred orientation along the plane (110). Transmission spectra demonstrate great transparency in the visible domain, and morphological analysis by atomic force microscope shows that the majority of the samples considered possess a spherical morphology of the nanocrystallites.

Keywords: SnO_2 oxyde, Sol-Gel, dip-coating , nanocrystalline thin films.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂	
I.1) Les oxydes transparents conducteurs.....	3
I.2) propriétés générales de SnO ₂	3
I.2.1. Propriétés structurales et structure cristalline.....	3
I.2.2. Structure électronique (propriétés électriques)	4
I.2.3. Propriétés optiques	7
I.3) Applications de l'oxyde d'étain SnO ₂	7
I.3.1. Capteurs de gaz à semi-conducteurs	7
I.3.2. Piles au lithium.....	9
I.3.3. Vitrage à isolation thermique	10
I.3.4. Cellules photovoltaïques	10
Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel	
II.1-Introduction	14
II.2) La pulvérisation cathodique (sputtering).....	14
II.3- Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D)	16
II.4- La pyrolyse par pulvérisation	17
II.5- Le procédé sol-gel	19
II.5.1- Principes physico-chimiques	20
II.5.1. 1. Les précurseurs.....	21
II.5.1.2- Mécanismes réactionnels	23
II.5.1.3- Formation du film (La transition sol- gel)	24
II.5.1. 4- Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions	25
II.5. 1. 5. Influence de séchage	28
II.5. 2) Application de la méthode Sol- gel au dépôt de couches minces.....	29
II.4.2.1- Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces	29
II.5.2.2- Densification des couches minces.....	33
Chapitre III : Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique	
III.1- Introduction.....	38

III.2- La diffraction des rayons X.....	38
III.2.1- Le principe.....	39
III.2. 2- Détermination des paramètres de maille	40
III. 2.3- Détermination des contraintes et de la taille des grains	41
III. 2.3.1- Détermination des contraintes	41
III.2.3.2. Détermination de la taille des grains.....	41
III.3- La microscopie à force atomique (AFM).....	42
III.3.1- Généralités.....	42
III.3.2- Principe de fonctionnement.....	42
III.4- La spectroscopie UV-Visible	45
III.4.1- principe de fonctionnement.....	46
III.5- La méthode de quatre pointes. Mesure de résistivité.....	48
Chapitre IV : Procédure expérimentale d'élaboration des films, Résultat et discussion	
IV.1-Introduction.....	51
VI.2- Procédure expérimentale d'élaboration des films.....	51
IV.2.1- Procédure de nettoyage des substrats.....	51
IV.2.2- Préparation des solutions	52
VI.2.2.1) préparation de la solution SnO ₂ non dopé.....	52
IV.2.2.2) préparation de la solution SnO ₂ dopée au Fluor.....	52
IV.2.3- Le procédé de tirage	53
IV.2.4- Mesure de l'épaisseur.....	54
IV.3- Résultat et discussion.....	54
IV.3.1- Analyse structurale : Analyse par DRX.....	54
IV.3.1.1- Films de SnO ₂ non dopé.....	55
IV.3.1.2- Films de SnO ₂ dopés.....	62
IV.3.2- Propriétés optiques	64
IV.3.2.1- Spectres de transmission des couches SnO ₂ non dopées.....	65
IV.3.2.2. Spectres de transmission des couches SnO ₂ dopées au fluor.....	70
IV.3.3- Propriétés électriques	73
IV.3.4- Analyse microscopique	73
IV.3.4.1- Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	73
CONCLUSION GENERALE	78

Introduction générale :

Beaucoup d'attentions ont été accordées aux oxydes transparents et conducteurs (OTC) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Ces OTC ont été intégrés dans plusieurs domaines optoélectroniques.

Le dioxyde d'étain (SnO_2), obtenu en forme massive est une poudre blanche particulièrement fine. En couches minces c'est un matériau qui appartient à la famille des oxydes transparents et qui devient conducteur avec un dopage approprié (OTC). Le contrôle de ses propriétés physique est très important afin de pouvoir l'utiliser dans plusieurs applications, notamment dans les capteurs de gaz, Piles au lithium, ou encore dans les cellules photovoltaïques.

Le SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique il présente une sensibilité élevée à la détection des gaz inflammables ou toxiques comme (CO , CO_2 , NO ,...)

Dans la fabrication des piles au lithium le graphite est remplacé par le SnO_2 à cause de la haute capacité spécifique et son faible coût.

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain est utilisé en raison de sa bonne transmission optique et sa conductivité électrique importante en tant que couche transparente conductrice, il permet la collecte des électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium.

Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de couches minces du SnO_2 . Nous citons la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation et la méthode Sol gel. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces d'étain.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde d'étain (dopée, non dopées) à l'aide de méthode la sol-gel par la technique trempage-tirage (dip-coating) puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches afin d'étudier les propriétés structurales, optiques, et électriques de nos couches.

Le manuscrit comprend quatre chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Le premier chapitre sera consacré à l'état de l'art des OTC et en particulier le SnO_2 et ses applications.

Le procédé sol- gel sera exposé de façon générale, puis une application plus précise aux dépôts de couches minces par trempage - tirage sera décrite dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation utilisées pendant cette étude.

Et dans le quatrième chapitre nous présentons la description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde d'étain par le procédé sol- gel, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus et la discussion des résultats.

Chapitre I :
Propriétés générales de l'oxyde d'étain
SnO₂

I.1) Les oxydes transparents conducteurs :

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle c'est en 1907, quand Bädeker [1-2] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où les nombreux travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: In₂O₃, SnO₂, ZnO, Cd₂SnO₄, CdSnO₂. Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents les scientifiques ont eu recours au dopage le SnO₂ est dopé l'Sb [2-3] ou au F [4-5] ou l'In [6-7] etc...

l'interprétation physique des données à ce comportement original quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux a permis d'orienter, l'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [8]. avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux.

I.2) propriétés générales de SnO₂ :

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n. SnO₂ est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère.

I.2.1. Propriétés structurales et structure cristalline :

Le dioxyde d'étain (SnO₂) ou (oxyde stannique) 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 [9].

En 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par Daubree et Deville [10]

Le dioxyde d'étain, est un composé chimique de formule SnO₂. La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (Figure.I.1). La maille élémentaire est généralement (tétraogonal) quadratique (a = b = 0,475 nm et c = 0,318 nm) et contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois

Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P4₂/mmn) donnée par (u ; u ; 0), (1-u ; 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2) et (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2) avec u = 0.31. L'étain occupe la position 2a: (1/2 ; 1/2 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0). Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [2-11].

Dans des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [7]. Cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [2-12].

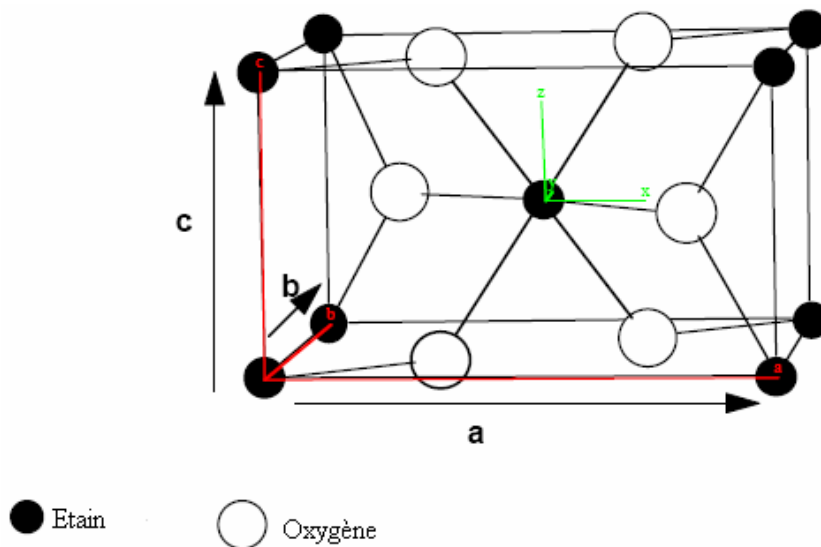
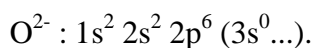
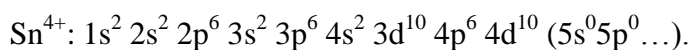


Figure. I. 1. Maille élémentaire du SnO₂ [2-11].

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [13].

I.2.2. Structure électronique (propriétés électriques) :

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite $E_g = (3,6- 4,0 \text{ eV})$ [14]. Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8 sont :



Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

Pour comprendre les propriétés électro-optiques du SnO₂ il faut connaître la structure de bandes électroniques.

Sur le diagramme correspondant au SnO₂ (Figure. I. 2), on trouve

- ✓ Une large bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3,6 et 4 eV à 20°C).
- ✓ Une bande de valence (BV) : Le plus haut niveau de cette bande est un état p de l'oxygène.
- ✓ Une bande de conduction (BC) : plus bas niveau de cette bande est un état s de l'étain.
- ✓ En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

Les derniers niveaux cœurs sont les états Sn 4d_{5/2} et Sn 4d_{3/2} qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV.

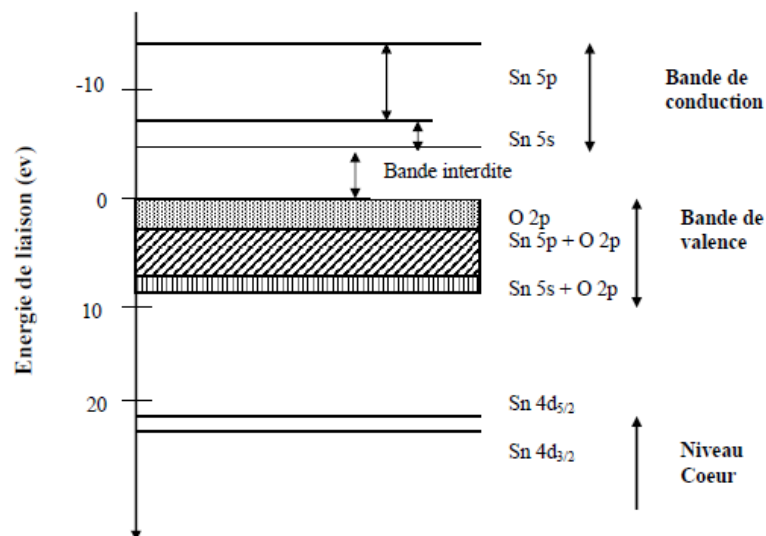


Figure. I. 2. Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂ [2].

La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques. 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 semiconducteur 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 (Figure. I. 3). La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn⁺² vers les sites de Sn⁺⁴. Les données expérimentales suggèrent que la cause de la nonstoechiométrie dans SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.

Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

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

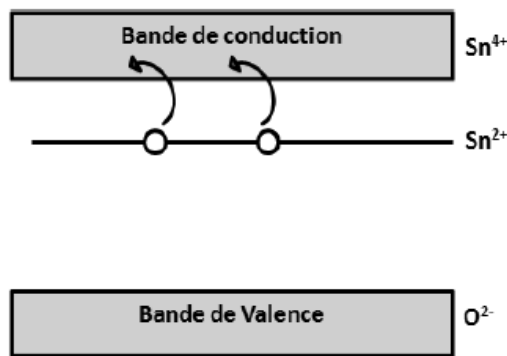


Fig. I. 3 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO₂ en présence de cations Sn²⁺ [8].

La figure I.4 montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semiconducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.

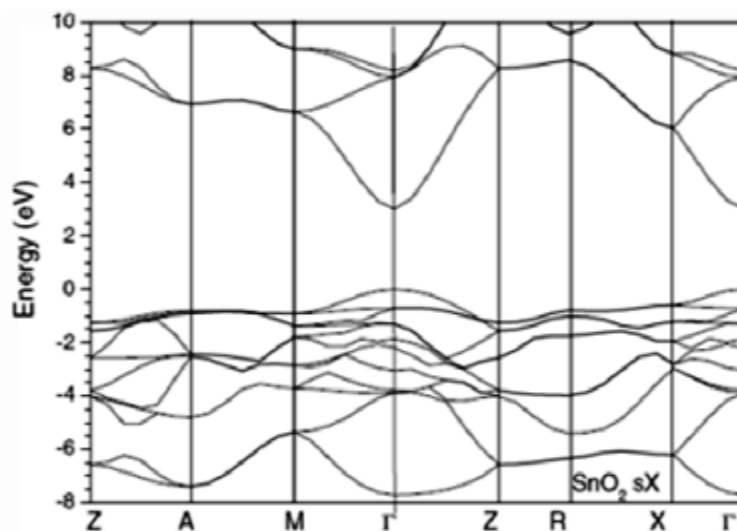


Figure I. 4 : Structure de bande SnO₂ cristallin rutile [2].

I.2.3. 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 propriétés optiques du SnO₂ assujetti à l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur.

Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=hf=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm).

Énergie de gap des nanoparticules de SnO₂ variée entre 3.5 eV et 4.1 eV selon les auteurs [15-16].

I.3) Applications de l'oxyde d'étain SnO₂ :

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

La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n et la forte réflectivité dans la région infrarouge, permettent un grand nombre d'applications sous forme des poudres ou couches mince, du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications : cellules photovoltaïques, domaine électroniques et optiques, notamment, dans la conception nanocristallines à base de colorant. Le dioxyde d'étain est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [17].

I.3.1. Capteurs de gaz à semi-conducteurs :

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé

Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [18]. Yamazoe et son équipe [19] résumant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO₂, ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz. SnO₂ est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [20].

Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (figure I.5).

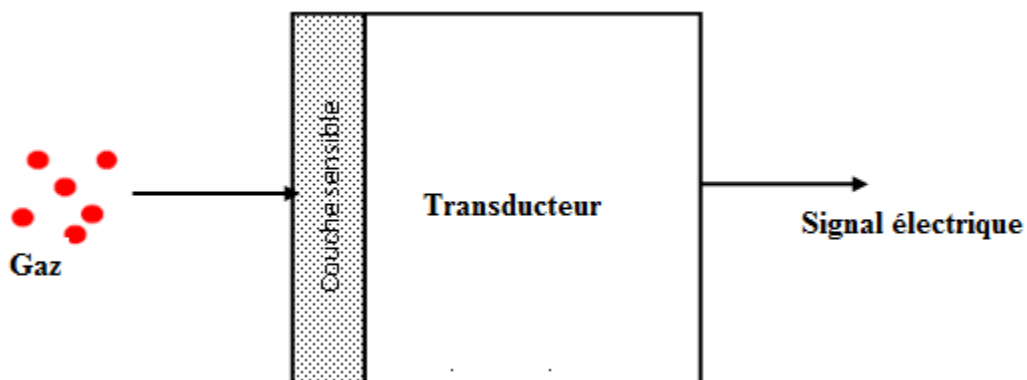


Figure I.5 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz[21]

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO₂ est présenté à la *figure I.6* pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [22].

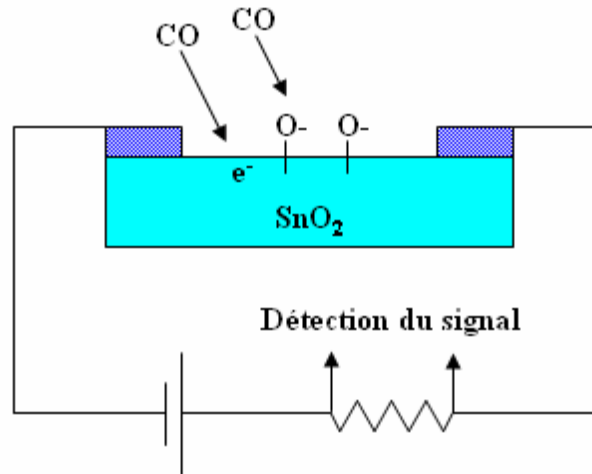


Figure I.6. Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂ [21]

I.3.2. Piles au lithium :

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. Depuis 1983, de nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries [23] en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative).

Pour la fabrication de ces sources d'alimentation miniaturisées qui sont des piles à accumulation au lithium qui est depuis longtemps utilisée 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, l'anode est composée de carbone graphite, les deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide contenant des ions mobiles lorsque la batterie est en charge, les ions du lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, créant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes ces électrodes sont constituées par des matériaux qui jouent un rôle primordial pour la performance des batteries. Des recherches sur de nouveaux matériaux sont en cours afin d'augmenter la capacité de stockage d'énergie et écourter le temps de charge de la batterie.

Durant les années 1990, un grand intérêt a été donné à SnO₂ pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de la haute capacité spécifique, un faible coût. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte Li₂SnO₃ / LiMn₂O₄ ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO₂ [24].

Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO₂ est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge. Le groupe du chimiste James Tour, a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO₂). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. Il a été conclu enfin que le composé SnO₂/graphène peut être utilisé comme anode pour les batteries du lithium-ion.

I.3.3. Vitrage à isolation thermique :

Dans les années 70, pour une meilleure isolation thermique, par le procédé du double vitrage, on insère entre deux vitres une épaisseur d'air mobile, cette méthode a été abandonnée quelques années plus tard en raison des joints qui finissent par céder à la différence de pression.

Une autre méthode, pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorption et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures.

Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible coût de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physiques intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge.

I.3.4. Cellules photovoltaïques :

La conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque, a été découverte en 1839 par un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux.

En 1954, Chapin, Pearson et Prince Ces chercheurs américains travaillant pour les laboratoires Bell découvrent que les diodes PN au silicium génèrent un potentiel sous éclairement et développent un panneau solaire affichant un rendement de 6 %. A partir de

Chapitre I : Propriétés générales de l'oxyde d'étain SnO₂

1980, la commercialisation des cellules photovoltaïques pris son essor avec des rendements qui augmentent régulièrement, celle à base de silicium dépassent les 20% [25].

Une cellule solaire est composé d'une jonction PN l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type N, l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type P. En présence de lumière les photons interagissent avec leurs atomes, au point d'exciter des électrons qui vont alors se diriger vers une électrode. Ils laissent derrière eux des trous qui se comportent, de manière extrêmement simplifiée, comme des charges positives. Ils sont donc eux aussi récoltés par une électrode, ce qui donne naissance à une différence de potentiel entre les deux bornes de chaque entité électronique (que l'on mesure en volts). Une cellule photovoltaïque produit ainsi du courant électrique continu.

Les oxydes métalliques, constituent dans les cellules solaires une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la transformation des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches doivent posséder une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique.

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO₂ est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [24-26].

Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6eV. Dopé au fluor, le SnO₂ présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [27].

Utilisé en tant que couche métallique dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi-conducteur (SnO₂/SiO₂/N-Si), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [28].

Références:

- [1] K. Bädeker, ann. Phys. (Leipzig) 22 (1907) 746.
- [2] K. TAWOUS, thèse de magister, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [3] Jianrong Zhang and Lian Gao, J. Solid. St. Chem 177 (2004) 1425-1430.
- [4] R. Tala- ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, J. Solar Eng. Mater & Solar cell (2005) 1-11.
- [5] A. Tibercio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. J. Phys. III France 2 (1992) 1287-1303.
- [6] Frederic Parret, Thèse de Doctorat, Université –Toulouse – France (2006).
- [7] M. Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1999).
- [8] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, France (2002).
- [9] T. Taouririt, Thèse de Master, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, Université Med Khider Biskra, (2014)
- [10] N. Boufaa, Thèse de magister, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2012
- [11] Mr. A. MAIZIA, thèse de magister, Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂) Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, 2013
- [12] M, Frédérie Parret, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2006).
- [13] 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).
- [14] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst. Growth 259 (2003) 282-285.
- [15] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem. Solids, 23, 1557. 1962.

- [16] Reimann .K, and Steube. M, Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂, Solid State Commun. 105, 649. 1998.
- [17] G. Heiland, Sensors and Actuators, 2 (1982), 343.
- [18] Tagushi N., Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [19] N. Yamazoe et N. Niura, Chemical Sensor Technology, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier.4 (1992), 19.
- [20] C. Matei Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonman and M. Lumbreras, Journal of the European Ceramic Society, vol 27 issue 1, (2007), 207-213
- [21] H. SEFARDJELLA , Thèse de Doctorat, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [22] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France (2009).
- [23] Francesca Di Lupo, Claudio Gerbaldi, Giuseppina Meligrana, Silvia Bodoardo, Nerino Penazzi Int. J. Electrochem. Sci, 6(2011)3580 - 3593
- [24] Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Sensors and Actuators B 98 (2004) 239–246
- [25] M.K.Nazeerudin, F.De Angelis, S.Fantacci, journal, 127 (ACS), 16835-16847
- [26] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86
- [27] R.Tala-Ighil M.Boumaour, K.Melhani, F.Ait Amar et A.Iratni, Revue des énergies renouvelables vol 11 n°2(2008)277-280
- [28] Zerdoum et A. Gueddim, Rev. Energ. Ren. : Zones Arides (2002) 87-93

Chapitre II :

Techniques de dépôt usuelles et procédé

Sol-gel

II.1-Introduction :

Plusieurs équipes ont manifesté leurs intérêts ces dernières années aux recherches sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....). Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt. Ce chapitre est un aperçu général sur quelques techniques de dépôt utilisées pour la synthèse ou l'élaboration de couches minces de SnO₂.

La méthode sol-gel permet d'élaborer une large variété d'oxydes sous différentes configurations films minces, poudres ... etc. Ce procédé est très attractif, car il donne la possibilité de mise en forme diversifiée des matériaux. Il est utilisé dans plusieurs domaines technologiques, l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Cette méthode a l'avantage d'utiliser la chimie douce, et on obtient des matériaux très purs et stoechiométriques. La solution – gélification consiste à une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par une somme de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

II.2) La pulvérisation cathodique (sputtering) :

Pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants on peut utiliser la pulvérisation cathodique. Cette méthode connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [1-2].

Nous distinguons deux pulvérisations dans cette méthode pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple on produit un vide de 10⁻⁶ torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma et dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (O₂ ou N₂). Suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron.

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes d'une cible du matériau à déposer par l'intermédiaire d'un plasma, L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir.

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

Ce plasma est visible par l'émission des photons dû à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupéré un électron. Ces ions Ar^+ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent des atomes et des ions dans toutes les directions de l'enceinte et une partie sera déposés sur un substrat placé au dessous de la cible et forme ainsi la couche (figure II-1). Les ions du plasma ont une énergie suffisante pour arracher les atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation.

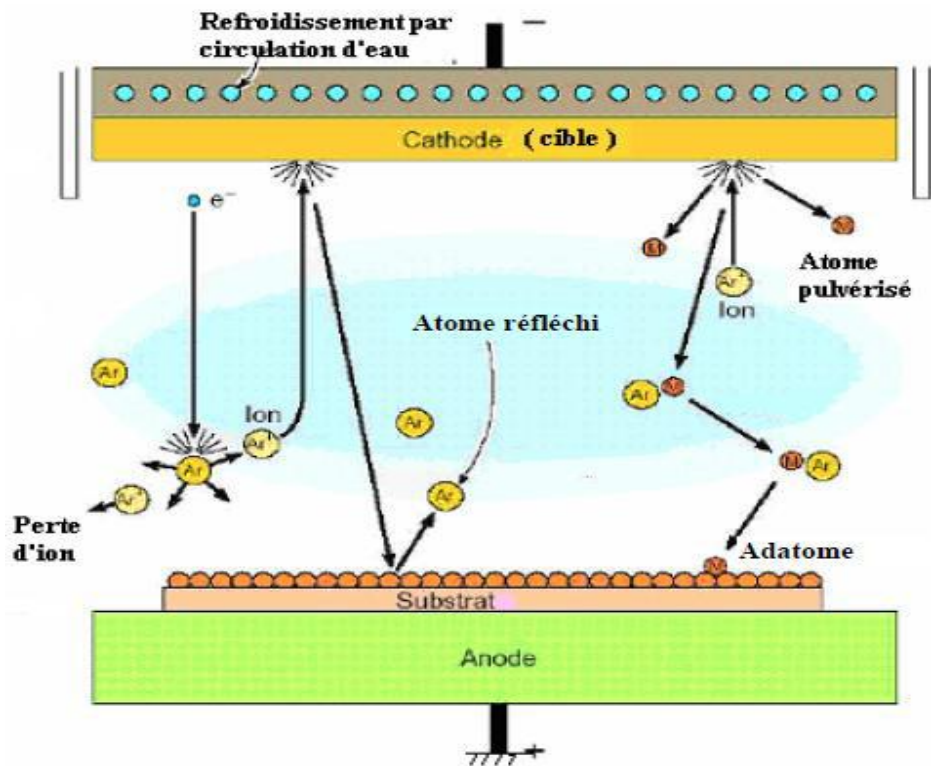


Figure II-1: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [3].

Le système de pulvérisation DC qu'on vient de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF).

Les problèmes rencontrés par ce procédé sont la faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt lors d'une pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF: l'effet magnétron.

II.3- Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D) :

Le dépôt chimique en phase vapeur ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD) consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat [4-5]. Cette technique est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison) permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. L'appareillage est constitué d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur incluant un système de chauffage et un régulateur de pression.

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs.

Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétraméthylétain) ou bien des chlorures stanniques (SnCl_4 ou SnCl_2) dans le réacteur CVD (Figure II-2). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est introduit parallèlement dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

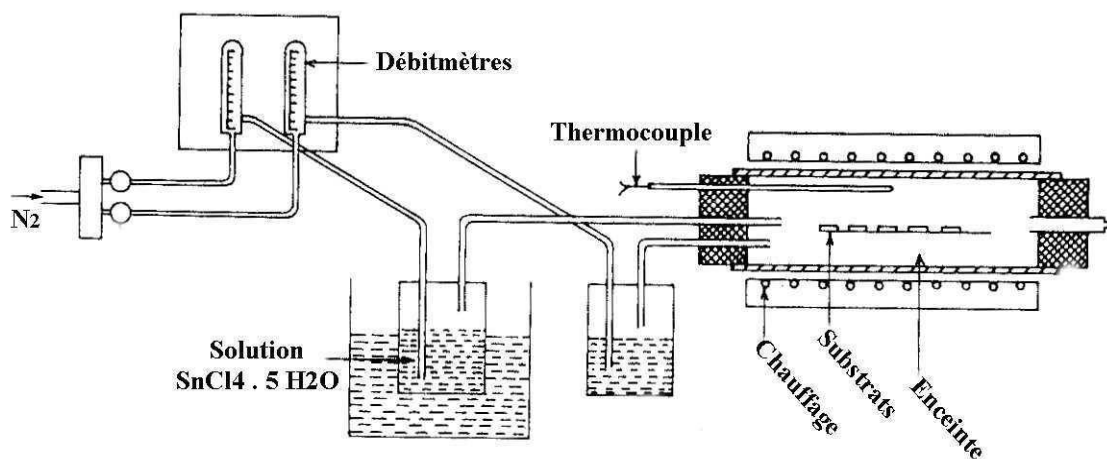


Figure II-2 : Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [6-7].

II.4- La pyrolyse par pulvérisation :

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, pour préparer les couches minces et épaisses. Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). La pyrolyse par pulvérisation ou spray pyrolyse consiste à projeter à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé une solution contenant les éléments que l'on veut déposer. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

La (figure II-3) propose un schéma expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre (375°C-500°C) $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ [10], ($\text{SnCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) à 400°C [8-3].

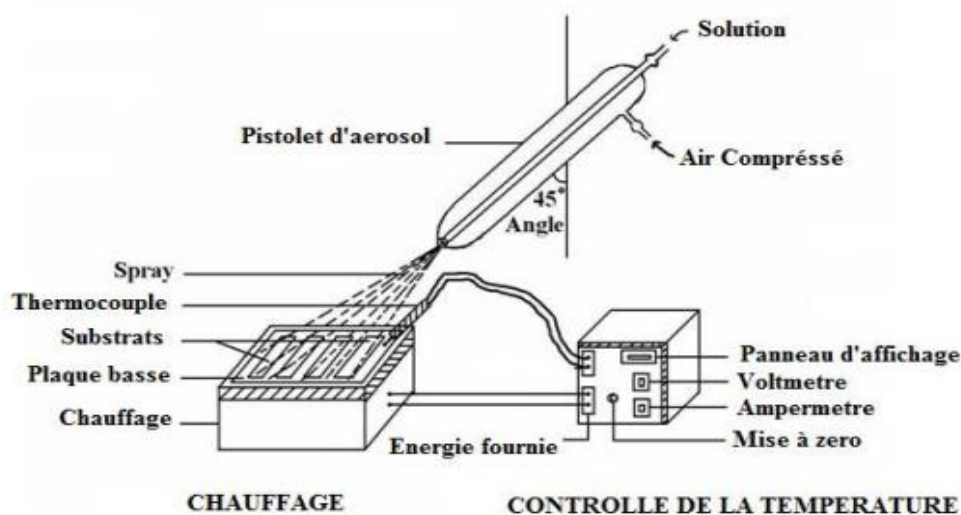


Figure II-3: Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [8-3].

Des films SnO_2 uniformes sont obtenus à partir du SnCl_2 avec des températures de dépôt de 370°C. Les films déposés par spray pyrolyse sont reproductible pour des températures de substrats variant entre 375°C et 500°C [3-9].

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution
- Un générateur de gaz vecteur

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

a. Système de chauffage :

Le système de chauffage est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K, déposé sur le substrat du dépôt.

b. Système de pulvérisation :

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relié d'un générateur d'azote.

La buse Le système de pulvérisation est constituée d'une solution liquide et d'un gaz (gaz vecteur d'azote) Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz. Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse.

C-Principe de la méthode spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte (ou une chambre de réaction) sous un certain vide, environ, de 50 torrs. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat.

Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives, dissous dans un solvant aqueux. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Quelques techniques incluent le préchauffage de la solution qui peut, quelques fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

II.5- Le procédé sol-gel :

Les bases du procédé sol-gel ont été découvertes en 1845 par J. J. Ebelmenl mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du XXème siècle [10]. La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939.

Le sol-gel compte parmi les voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique. Il est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Elle se fait par réaction d'hydrolyse et de condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...) c'est la polymérisation du précurseur qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors a l'état Gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de Xérogel. Enfin un traitement thermique conduit à la densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (figure II.4)

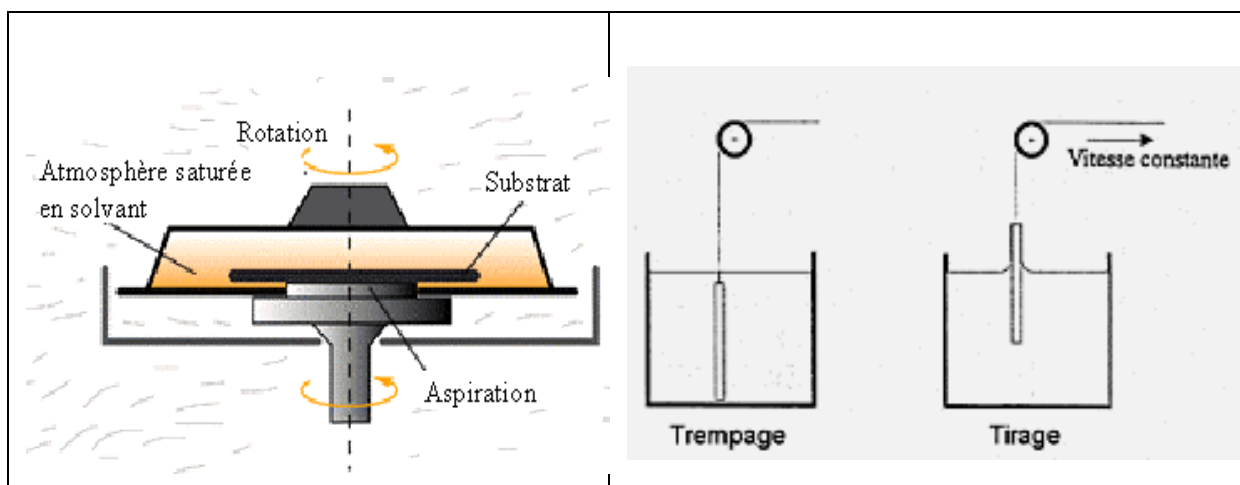


Figure II.4 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating [3].

II.5.1- Principes physico-chimiques :

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires.

Dans le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes:

(1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique-recuit.

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification » :

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) ne soient pas surpassées par la gravitation (restent supérieures aux forces de gravitation). L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [11].

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau: aquagel ou hydrogel, alcool: alcogel) sont emprisonnées dans le réseau solide [12]. La phase « gel » donc est un réseau solide, amorphe, tridimensionnel interconnecté, Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Or, selon les conditions de préparation, du type de précurseur et la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

Gel physique :

Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [12-13], le gel est dit *colloïdal* ou gel physique.

Les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol sous l'effet d'une agitation. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol).

Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules [14].

Gel chimique :

Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques supcolloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique* ou gel chimique.

Les particules sont liées par des liaisons chimiques, l'état sol est irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

La transition du « Sol » au « Gel » se produit lorsque les espèces présentes en solution s'associent pour former une matrice poreuse imbibée de solvant [12-15]. Dans les conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un solvant, le résultat est la formation d'agglomérats séparés et denses, on les appelle des précipités. L'association des espèces dépend fortement de la nature du solvant d'où la nécessité de les choisir judicieusement. La cohésion de la matrice est assurée par des liaisons de nature électrostatique (Répulsion Coulombienne et Van Der Waals) ou par des liaisons chimiques entre les précurseurs de départ [14].

II.5.1. 1. Les précurseurs :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il existe deux types principaux de précurseurs chimiques (produits de départ) ont été utilisés: des sels

métalliques ou un alcoolate (les alcoxydes de métaux de transition de formule $M(OR)_n$: où M est un métal et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) [16].

Un des intérêts de ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Selon ces deux types de précurseurs, on peut distinguer alors deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques.

II.5.1. 1.1. Voie inorganique (minérale ou colloïdale):

On l'appelle aussi la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC), obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie mène principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

II.5.1.1.2. Voie métallo-organique ou polymérique :

Appelée aussi La Polymérisation d'Entité Moléculaire (PEM), obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [16].

Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$, M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Zn, Al, Sn, Ce, Ti....) et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} (OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné). $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH.

Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure II.5.

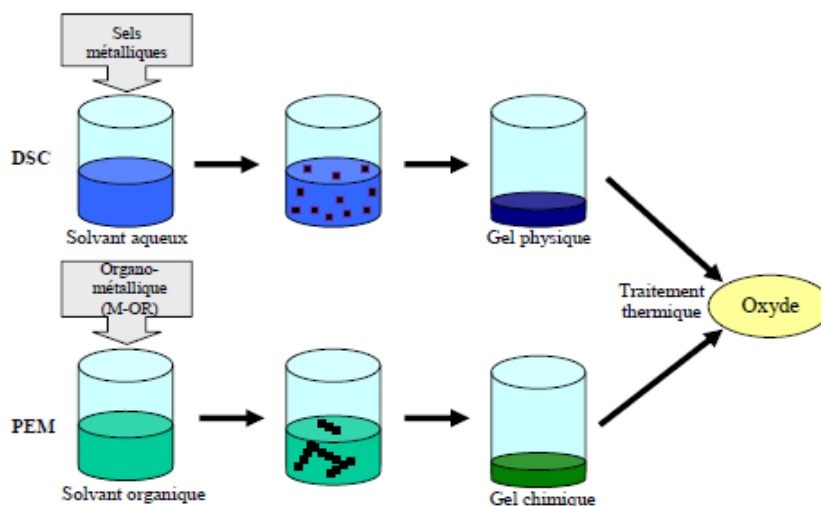


Figure II.5: Principe de « Sol-Gel » [17]

Dans les deux voies, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II.5.1.2- Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse :

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse intervient tout d'abord, puis la condensation.

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :



La (figure II.6) montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

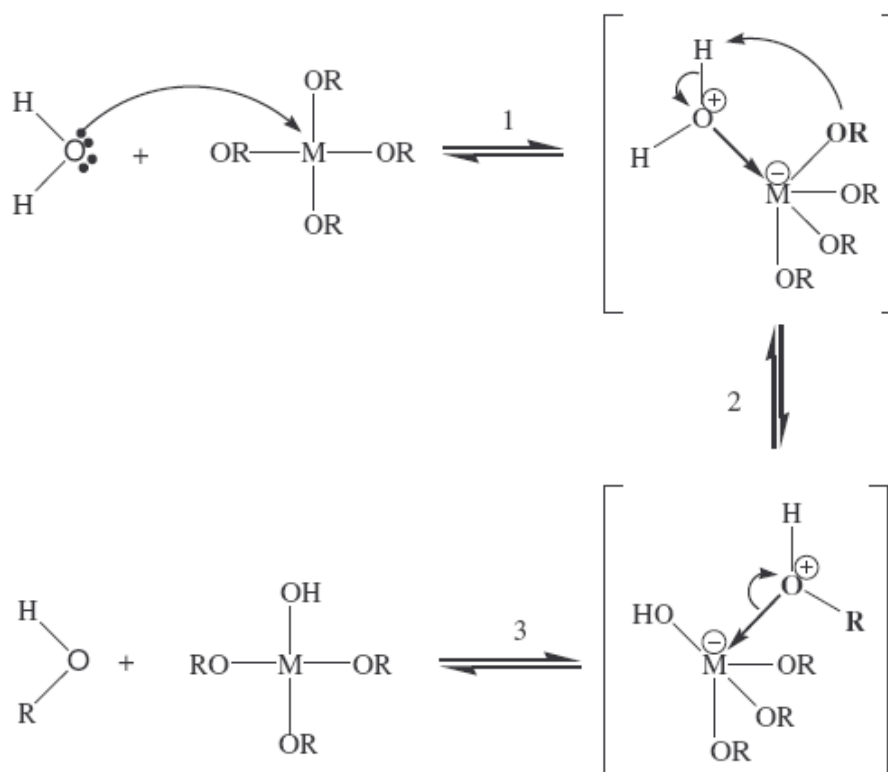


Figure. II.6 : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques [18]

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

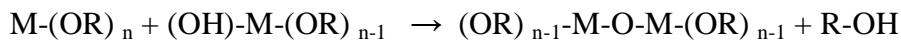
L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

La condensation :

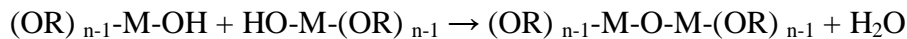
Les produits hydrolysés mènent à la gélification du système. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydroxy M-OH ou rarement alcoxy (M-OR) en espèces M-O-M. La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools R-OH.

Deux étapes de réactions peuvent parvenir après l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître :

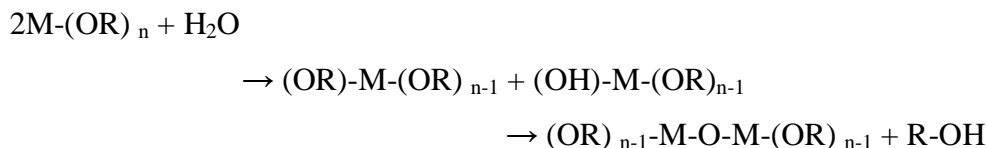
1) Réaction de déalcoolisation :



2) Réaction de déshydratation :



Mattox résume ces différentes étapes aux réactions :



II.5.1.3- Formation du film (La transition sol- gel) :

Une fois le liquide déposé sur le substrat il subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synthèse : solvant, eau,... etc., cette étape constitue la transition sol- gel.

Cette épreuve entre évaporation et gélification permet le contrôle de la porosité des dépôts par ajustement des cinétiques d'évaporation (volatilité du solvant, température de séchage) et de condensation (réactivité entre espèces en solution).

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol- gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

II.5.1. 4- Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions :

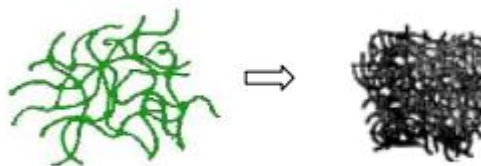
Les cinétiques relatives aux réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques conditionnent la morphologie finale du matériau hybride. Ces cinétiques sont influencées par plusieurs paramètres de synthèse comme le caractère acide ou basique du catalyseur [19-20] la teneur molaire en eau par rapport à celle de l'alcoxyde métallique hydrolysable, [20-21] la nature du milieu de réaction, [20-22] la température de réaction[20, 23-24], pH et la structure du précurseur (nature du métal et des ligands). Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

On va présenter le rôle de chacun de ces paramètres sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique.

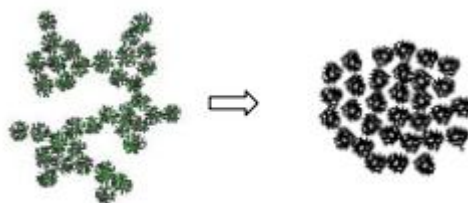
II.5.1.4.1- Rôle du pH :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).



Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux.

II.5.1.4.2-Rôle du rapport stœchiométrique H_2O/M :

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau.

La concentration initiale en eau peut être définie par le rapport molaire H_2O/M ou $H_2O/R'xM(OR)_n-x$.

Aelion [25] a étudié l'hydrolyse de tétraéthoxysilane en présence de différents catalyseurs. Il a montré que cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et indépendante de celle-ci sous catalyse basique.

D'autres études ont confirmé que la concentration en eau a bien un effet sur la cinétique du procédé Sol-Gel sous catalyse acide comme le montrent les courbes de la figure II-6. Nous pouvons constater que le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite. Cette valeur de minimum varie en fonction de la dilution du milieu, mais il est toujours observé pour un rapport $H_2O/TEOS > 4$, donc pour une quantité d'eau permettant l'hydrolyse complète de l'alcoxysilane.

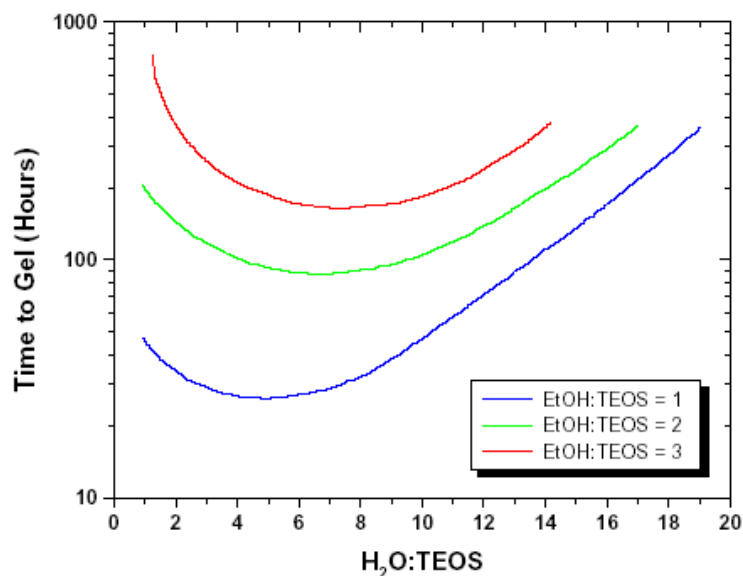


Figure II-7 : Influence de l'eau et de l'éthanol dans la vitesse de gélification d'une solution de TEOS sous catalyse acide [25-26]

« La valeur du rapport molaire H_2O/M sera ajustée pour contrôler les cinétiques d'hydrolyse et/ou de condensation »

Brunet a étudié par RMN haute résolution du ^{29}Si la formation des différentes espèces au cours de l'hydrolyse et de la condensation, notamment en faisant varier le rapport $w = H_2O/Si$ à pH constant. Ainsi à pH = 3, il a montré que pour $w = 0.5$, l'hydrolyse était très difficile, et il n'y a pas apparition d'espèces entièrement hydrolysées. Ces dernières n'apparaissent que pour $w > 1$. Il a aussi montré qu'en présence d'un excès d'eau ($w = 8$), l'hydrolyse est rapide et complète, tandis que la condensation est plus lente et difficile. Les structures obtenues sont fortement branchées, ou cycliques (ou cage).

Avec des matériaux analogues, Sakka [27] a confirmé ces résultats pour une étude de la viscosité des systèmes étudiés.

II.5.1.4.3- Rôle de la nature du milieu de réaction :

La nature du milieu de réaction a une influence sur l'état des interactions existantes entre le précurseur inorganique, le précurseur hydrolysé et le polymère. Dans le cas de l'élaboration d'un matériau hybride O/I, la miscibilité initiale des deux phases organiques et inorganiques est un élément clef pour l'obtention d'une morphologie homogène. Dans le cas d'une synthèse en solution, le premier rôle du solvant est de rendre le système initial homogène. l'alkoxysilane est insoluble dans l'eau ce qui explique qu'un solvant tel que l'éthanol soit utilisé comme co-solvant afin de retarder ou limiter la séparation de phase qui intervient lors des réactions d'hydrolyse et de condensation. De la même manière, la miscibilité de la composante organique (polymère, oligomère, ...) avec l'eau et le précurseur inorganique doit également prise en compte.

Artaki[22] a étudié l'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur. Pour cela, il a choisi différents solvants qu'il a classés en trois catégories :

- _ les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide)
- _ les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile)
- _ les solvants aprotique et apolaire (dioxanne)

Les premiers types de solvant peuvent abaisser la vitesse de condensation en désactivant le nucléophile via des interactions hydrogène et à cause de leur moment dipolaire élevé qui tend à stabiliser la charge négative $-SiO^-$

Un solvant aprotique, polaire ne désactive pas forcément le nucléophile à cause de l'absence d'atomes H et donc de l'absence de liaisons hydrogène. Quand au dioxane sans moment

dipolaire ni protons capables de désactiver le nucléophile, celui-ci conduit à des réactions de condensation plus rapides.

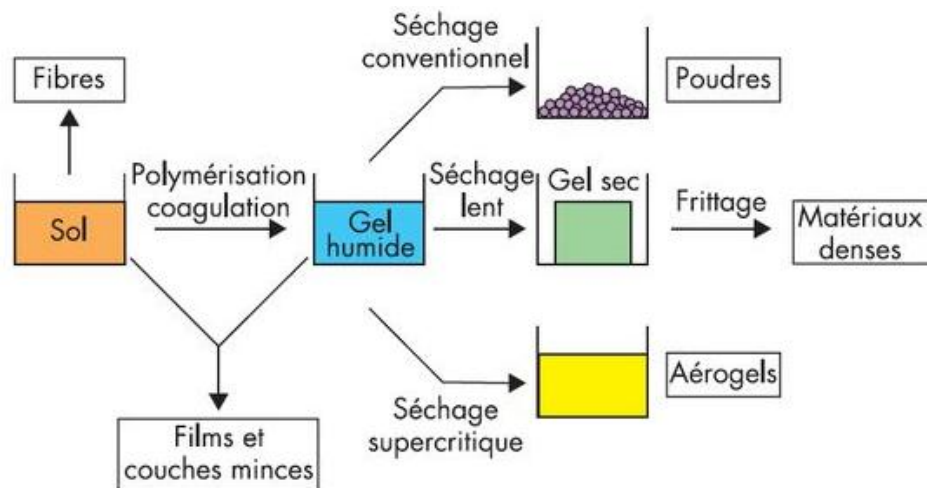
II.5. 1. 5. Influence de séchage :

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :



- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.



Structure d'un aérogel

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ».

II.5. 2) Application de la méthode Sol- gel au dépôt de couches minces

II.4.2.1- Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces :

Parmi les méthodes de dépôt de couches par voie sol-gel, trois permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, il s'agit du "spin-coating", du "meniscus-coating" et du "dip coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Elles sont utilisées à température et pression ordinaires et permettent des films homogènes (dont l'épaisseur est contrôlée).

II.5.2.1.1- Méthode de la tournette ou Spin-coating :

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de quelques cm² suivant l'enceinte de bâti de dépôt.

Le procédé spin-coating consiste à déposer une goutte d'une solution (gélifiée) au centre d'un substrat tournant. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution.

La méthode de spin coating est utilisée pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 µm [28]. Cette technique est réalisée en quatre étapes principales :

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat :

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. La quantité de solution versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité de sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

2^{ème} étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up) :

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off) :

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin- off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin – up ».

4^{ème} étape : évaporation :

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante. Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer [29]. Il est clair que les étapes 3 et

4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). L'évaporation peut déjà prendre place en partie lors de ces deux derniers étapes.

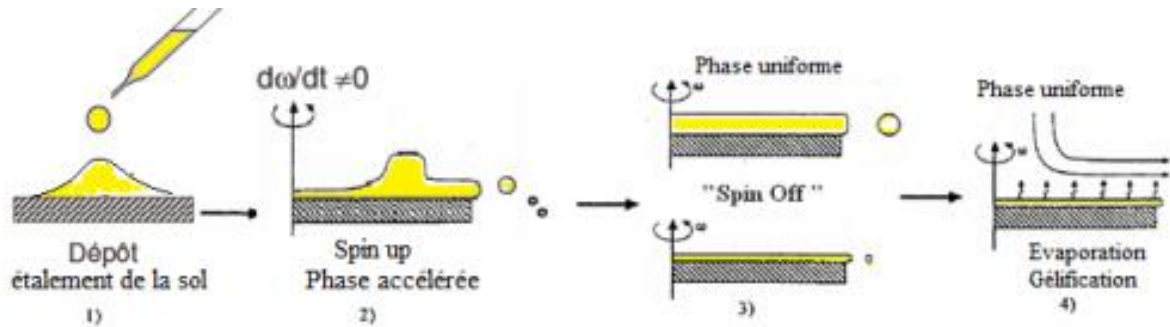


Figure II.8: Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [30]

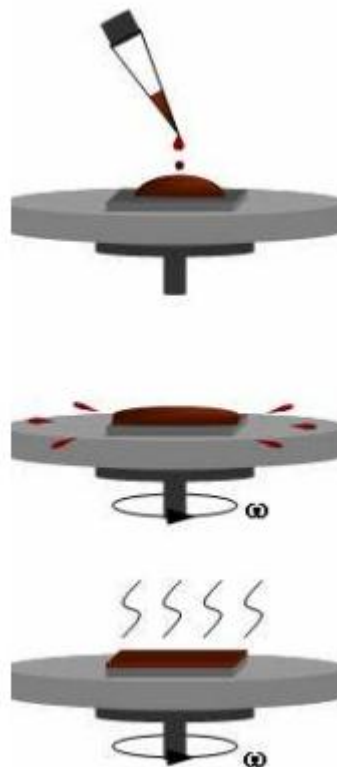


Figure II-9 : Principe du dépôt par spin-coating

Une fois le mouvement de rotation est arrêté, l'utilisation des couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée.

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération) [31].

II.5.2.1.2- Trempage–Tirage (Dip-coating):

L'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer après un certain temps d'immersion à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

Scriven décrit le procédé en cinq étapes [32] :

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- l'écoulement
- et l'évaporation.

Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool /eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion.

Les schémas suivants (figures : II.10 et II.11) présentent l'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating ainsi que les principales étapes de la méthode.

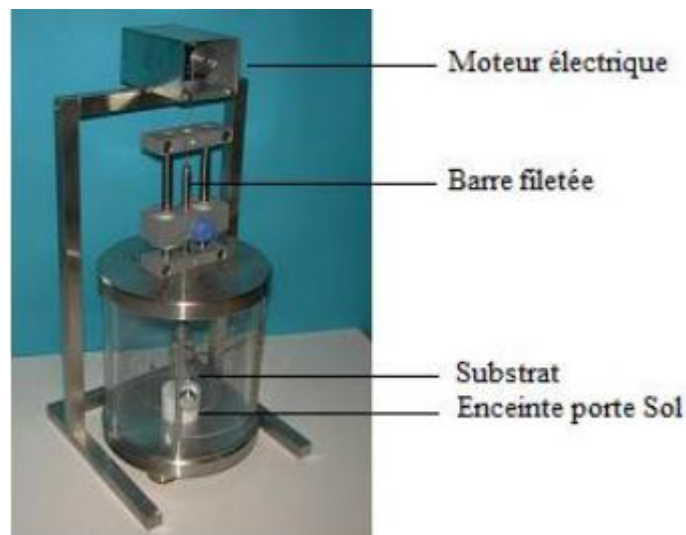


Figure II.10: Photographie d'appareil du dip coating

[Université Claude Bernard Lyon 1-CNRS]

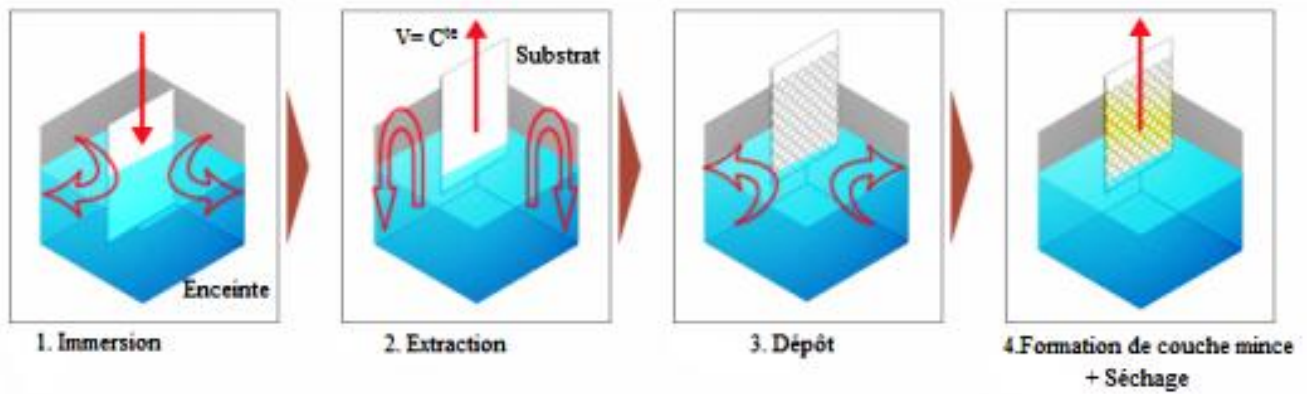


Figure II.11: Etapes principales de la méthode du dip coating [33].

II.5.2.1.3- Etalement a l'aide d'une barre (Barre-coating) :

Elle s'appelle aussi: meniscus-coating ou enduction laminaire. Est une méthode de préparation de revêtements sur des surfaces courbes ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par l'intermédiaire d'un applicateur poreux sur la surface de l'objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l'applicateur poreux et la surface de l'objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l'objet. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue. Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour le revêtement d'objets tels que écrans plats, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides.

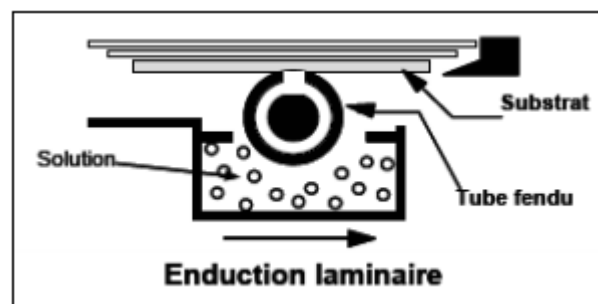


Figure II.12: Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [34].

II.5.2.2- Densification des couches minces :

Cette étape de dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à des températures entre 200C et 2000C, il a pour

but d'éliminer la quasi-totalité des solvants [35-6]. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit qui est destiné à le transformer en un film dense.

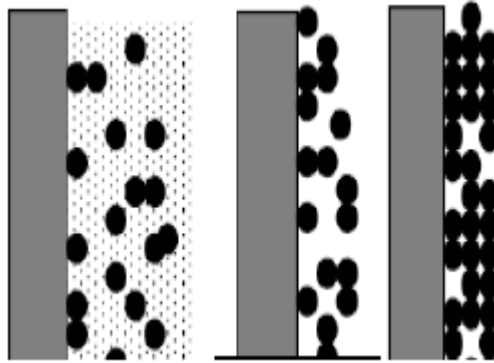


Figure II.13: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [35-6].

II.5.2.2.1- Le séchage des couches minces :

Le séchage du film déposé est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, Lors du dépôt sur un substrat l'évaporation du solvant est un aspect important. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Elle correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. La durée du séchage pour l'ensemble film/substrat est de 15 min à 100 °C. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires [36-6]. Ces forces entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa et induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé [24]. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent se refermer complètement.

Ensuite, un traitement thermique permet l'élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température (> 300 C°).

II.5.2.2.2- Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [15]. Après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont

Chapitre II : Techniques de dépôt usuelles et procédé Sol-gel

généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

Références

- [1] S. RAHMANE, thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [2] J. L. Vossen, W. Kern (eds.), Thin Film Processes, Academic Press, New York, (1978).
- [3] H. SEFARDJELLA, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Skikda, (2015).
- [4] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films 186 (1990) pp 107-112.
- [5] T. KACEL, thèse de Magister, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas-setif, (2007).
- [6] S. LAGHRIB, thèse de doctorat, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.
- [7] Dieguez, Romano-rodriguez, Morante, Nellie, Sangatelli, Sberveglieri, Journal of the Electrochemical Society, (1999).
- [8] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 1, (2003), 45 – 54
- [9] V. DELA Garza-Guadarrama, Sanchez-Juarez, Tiburcio-Silver, Ortiz, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, journal of materials science letters 20, (2001), 219–221
- [10] S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 16-25.
- [11] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [12] M. MAACHE, thèse de doctorat, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014.
- [13] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11-16.
- [14] J. Jolivet, Concepts de base de la physico-chimie des colloïdes, Proc. GRECO, CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).
- [15] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [16] <http://www.icmpe.cnrs.fr>
- [17] M. Henry, Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs minéraux, Proc. GRECO CNRS Sol-Gel, Bombannes, France (1987).

- [18] S. Sallard, Thèse de doctorat, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Ecole Normale Supérieure de Cachan,2004.
- [19] Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., Hydrolysis of ethyl silicate. Journal of American Chemical Society 1950, 72, (12), 5705-5712.
- [20] HOUEL Amélie, REVETEMENTS POLYESTERS HYBRIDES ORGANIQUES – INORGANIQUES PAR VOIE SOL-GEL,2011
- [21] Kaufmann, V. R.; Avnir, D., Water consumption during the early stages of the sol-gel tetramethylorthosilicate polymerization as probed by excited state proton transfer. Journal of Non-Crystalline Solids 1988, 99, (2-3), 379-386.
- [22] Artaki, I.; Zerda, T. W.; Jonas, J., Solvent effects on the condensation stage of the sol gel process. Journal of Non-Crystalline Solids 1986, 81, (3), 381-395.
- [23] Chen, K. C.; Tsuchiya, T.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica. Journal of Non-Crystalline Solids 1986, 81, (1-3), 227-237.
- [24] Curran, M. D.; Stiegman, A. E., Morphologie and pore structure of silica xerogels made at low pH. Journal of Non-Crystalline Solids 1999, 249, (1), 62-68.
- [25] L. C. Klein; Sol-Gel processing of silicates, Ann. Rev. Mater. Sci. (1985) 15; 227- 248.
- [26] Benoît DIDIER,thèse de doctorat , Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice Etude Structure-Propriétés ,L'UNIVERSITE DE SAVOIE,2005.
- [27] - S. Sakka and K. Kamiya; The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films, J. Non-Cryst. Sol. (1982) 48; 31- 46.
- [28] J. Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 (1998).
- [29] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993-97.
- [30] E.I. Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [31] L.E. Scriven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1998) 717-29.
- [32] L.E. Scriven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 27, (1992), 731.
- [33] S. Rabaste, thèse de doctort, Universite claud bernard - lyon 1 (2003)
- [34] P. Gastaldo, thèse de l'université de Grenoble (1999).
- [35] L.C. Klein, Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes, Noyes Publication, New Jersey.
- [36] A. Barnard, P. Zapol et L. A. Curtiss, Journal of Chemical Theory and Computation, 1(1),p.107,2005.

Chapitre III :
Techniques de caractérisation structurale,
optique et morphologique

III.1- Introduction

Les propriétés structurales englobent la topologie de surface des couches de SnO₂, ainsi que la microstructure et la structure cristallographique de ces couches.

Dans ce paragraphe nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. Pour l'étude de la morphologie de surface on a utilisé l'AFM, et la spectrophotométrie UV-VIS, ($\lambda=0.19-3 \mu\text{m}$) pour la détermination de la transmittance, et la proféломètre pour des mesures des épaisseurs des films. Et pour Les propriétés électriques (conductivité, résistivité...) nous avons utilisé la technique de quatre pointes.

III.2- La diffraction des rayons X :

La découverte des rayons X a été faite par W.RONTGEN en 1895. Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux. Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström.

Du fait de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, la diffraction des rayons X est une méthode particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des propriétés micro et nanostructurales des xérogels et des couches minces. Cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de la maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites.

Production de RX :

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé par effet Joule. Ils sont accélérés par un champ électrique créé par une différence de potentiel V entre une cathode constituée par le filament et une anode constituée par la cible. De l'énergie cinétique des électrons, seule une petite partie (<1%) est transformée en rayons X, le reste se retrouvant principalement sous forme de chaleur. Pour évacuer cette chaleur un refroidissement de l'anticathode est nécessaire. Notons également que les électrons sont concentrés sur la cible par un wehnelt et que l'ensemble est placé dans une enceinte sous vide secondaire (10^{-7} torr) constituant le tube à rayons X [1].

Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M) des atomes de l'anode (anticathode), leur désexcitation produit l'émission de photons X. Les cibles les

Chapitre III : Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique

plus communes utilisées dans les tubes à rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de 8,04 KeV et 17,44 KeV [2], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1,54Å et 0,71Å respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies K_{α} qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K. Leur longueur d'onde est fixée par la nature de l'anticathode. Les raies K_{α} sont en effet constituées d'un doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dont les longueurs d'onde sont très proches.

III.2.1- Le principe :

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatiques produit par un générateur à anticathode en Cuivre (Cu) sur l'échantillon à analyser. L'anticathode est excitée par une tension optimale d'émission de 20 à 45 KV. On utilise un filtre ou un monochromateur pour sélectionner la raie K_{α} du Cuivre (Cu) de longueur d'onde $\lambda=1.54\text{Å}$.

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [3] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3-1)$$

d_{hkl} représente la distance entre les plans inter réticulaire

θ : angle d'incidence des rayons x par rapport a la surface de l'échantillon

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

n : est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure (III.1).

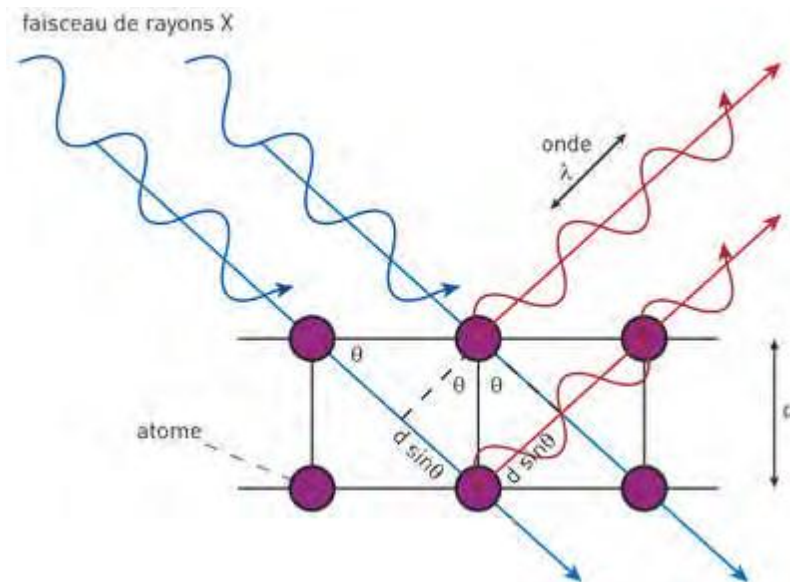


Figure. III.1. Représentation des conditions de Bragg dans un cristal [4].

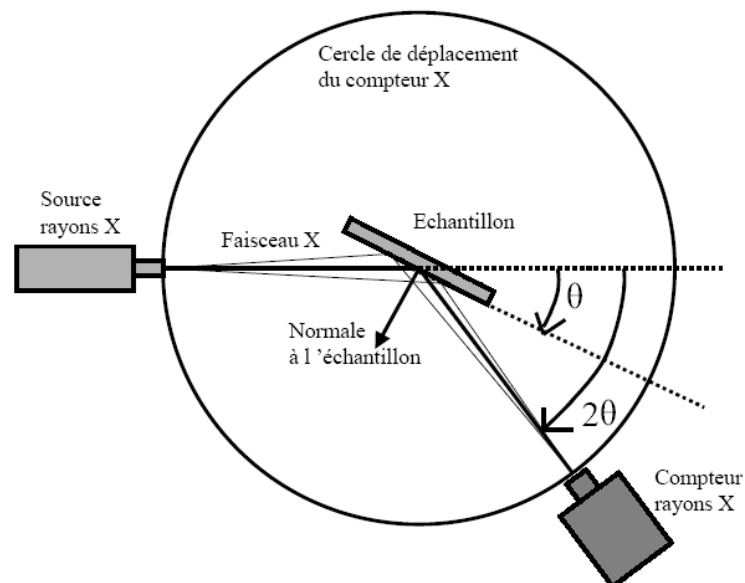


Figure III.2: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre [5].

III.2. 2- Détermination des paramètres de maille :

L'estimation doit être précise car les variations de paramètre engendrées par le dopage par exemple ou les impuretés ou bien les défauts peuvent être faibles. Lors de la synthèse d'échantillons dopés, l'estimation du paramètre de maille est l'une des méthodes permettant de vérifier que le dopage a été effectif.

Si l'échantillon présente des défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles (2θ) dus à une modification des distances interréticulaires (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet

éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif. La détermination des intensités relatives de diffraction des raies permet de remonter sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

III. 2.3- Détermination des contraintes et de la taille des grains :

III. 2.3.1- Détermination des contraintes :

Les contraintes, sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [6].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), aux déformations (ϵ_{kl} [Pa]) par les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (3-2)$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux comme SnO_2 n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films TCO.

III.2.3.2. Détermination de la taille des grains :

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : Ils sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites.

La relation de Scherrer (3-3) permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3-3)$$

où : D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure III.10); en anglais FWHM (Full width half maximum).

Θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

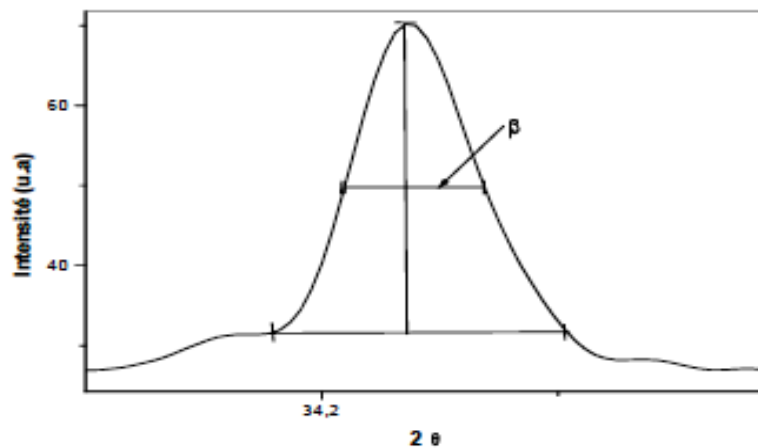


Figure III.3: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.3- La microscopie à force atomique (AFM) :

III.3.1- Généralités :

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [7]. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de la surface des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique. Comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minéraux, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

III.3.2- Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique trouve ses racines dans les travaux de Tabor et Israelachvili [8] concernant la mesure des forces "intermoléculaires" de surface. Il s'agit de mesurer l'interaction s'exerçant entre deux corps en fonction de leur distance de séparation. La figure (III.5) montre le schéma de principe de l'AFM.

Chapitre III : Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique

L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe (jusqu'à 10 nm de rayon et 10 µm de hauteur), cette pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier (en anglais cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Cette force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier d . La force F , est donnée par la loi de Hooke :

$$d = K_c F \quad (3-4)$$

avec K_c , est la raideur du micro-levier.

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction (ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique) entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe.

Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photodétecteur (voir la figure III.4).

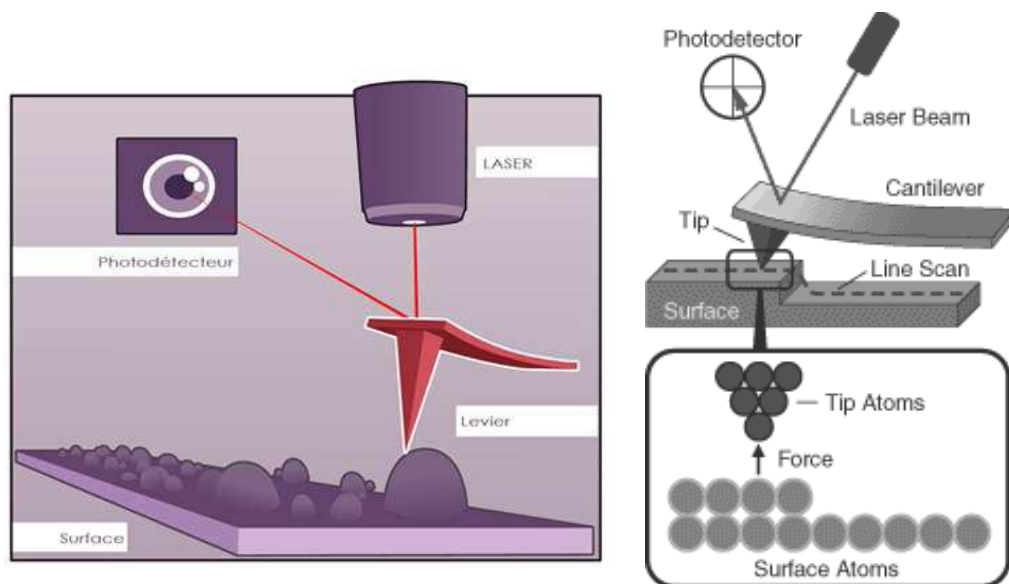


Figure III.4 – Schéma d'un Microscope à Force Atomique (AFM) (<http://www.cnrs.fr>)

Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique.

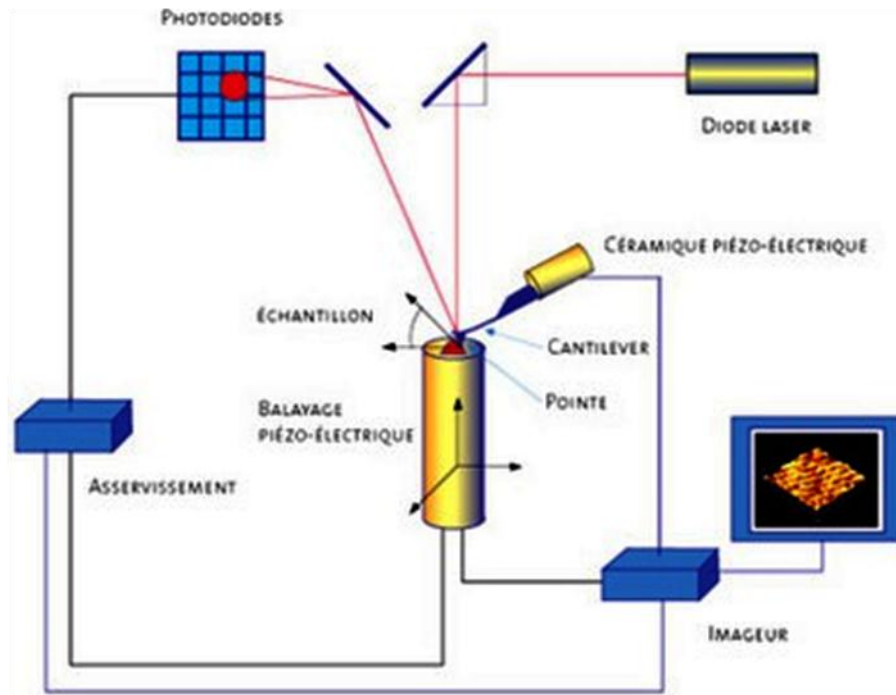


Figure. III.5. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface du substrat, lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces. Il existe trois modes d'opération en AFM :

1. le mode contact
2. le mode non-contact qui consiste en une oscillation de la pointe à la surface de l'échantillon sans jamais rentrer en contact avec celui-ci
3. le mode tapping (ou contact intermittent) qui correspond à une oscillation de la pointe qui rentre en contact intermittent avec l'échantillon.

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm). La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. En contact deux modes d'imagerie sont possibles :

Chapitre III : Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique

1. Le mode hauteur : ou mode à force constante, la déflexion de microlevier est maintenu constante. Les lignes d'équiforces sont interprétées comme la topologie de l'échantillon : le contraste de l'image est du uniquement au déplacement en z.

2. Le mode force : ou mode à force constante : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du microlevier est enregistré, ce mode donne aussi des informations topologiques.

La morphologie de surface des couches élaborées est analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) du laboratoire d'Optique Appliquée- Université de Sétif. Le microscope AFM en mode contact «tapping» opérant est équipé de pointes en silicium dont le rayon de courbure est environ 20 nm. Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité Rms (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$Rms = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(z-z_m)^2}{n-1}} \quad (3-5)$$

Zm est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Zi est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

III.4- La spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des films élaborés ont été déterminées à partir les mesures de transmission et d'absorption. La matière émet et absorbe continuellement de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Chaque domaine de fréquence correspond à un domaine d'énergie d'interaction. Pour l'étude des couches minces, nous nous limiterons à la gamme spectrale allant du visible à l'Infra-Rouge (IR) moyen. La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour l'études des propriétés spectroscopique et optique les échantillons transparents.

Lorsqu'un matériau reçoit un flux de rayonnement électromagnétique (Φ), plusieurs interactions sont possibles. Une partie Φ_r du rayonnement Φ est réfléchi sur le corps, et aussi la diffusion, Une autre partie Φ_a est absorbée par le corps, Et une dernière partie Φ_t transmise au travers du matériau.

La loi de conservation de l'énergie impose que la somme de ces trois flux soit égale au flux incident d'après la relation suivante [9.10]:

$$\Phi = \Phi_r + \Phi_a + \Phi_t \quad \text{ou} \quad 1 = \frac{\Phi_r}{\Phi} + \frac{\Phi_a}{\Phi} + \frac{\Phi_t}{\Phi} \quad (3-6)$$

Par définition, les facteurs de réflexion, d'absorption et de transmission sont égaux à :

$$R = \frac{\Phi_r}{\Phi} \quad A = \frac{\Phi_a}{\Phi} \quad T = \frac{\Phi_t}{\Phi}$$

Les facteurs R, A, T sont donc des grandeurs spectrales et directionnelles. Les valeurs de ces facteurs sont exprimées le plus souvent en pourcentage et on parlera usuellement de transmission (T(%)), de réflexion (R(%)) et d'absorption (A(%)).

III.4.1- principe de fonctionnement :

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations de faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur (figure III.6). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).

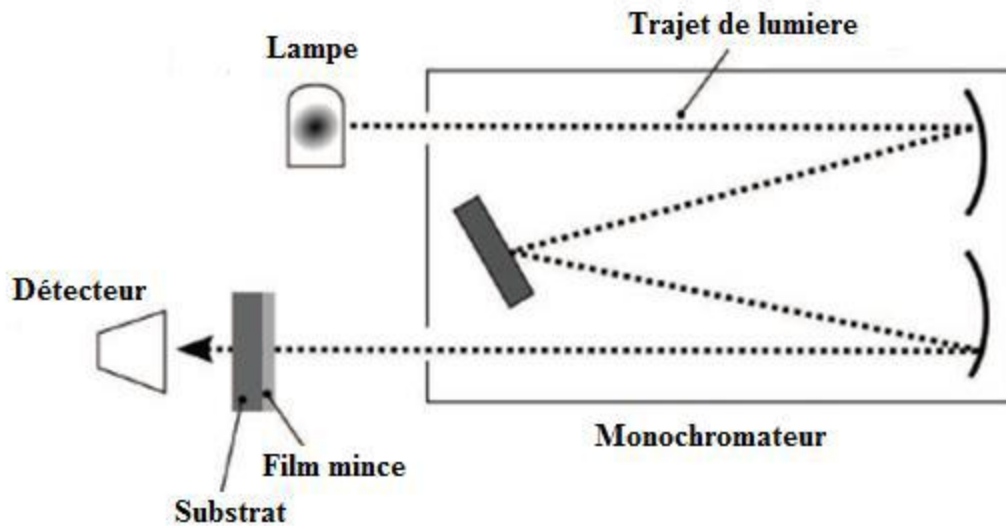


Figure III.6: Principe des mesures de transmission UV-visible [5]

La figure III.7, montre un spectre de transmission d'une couche du SnO₂ recuit à 600°C pendant 20 min.

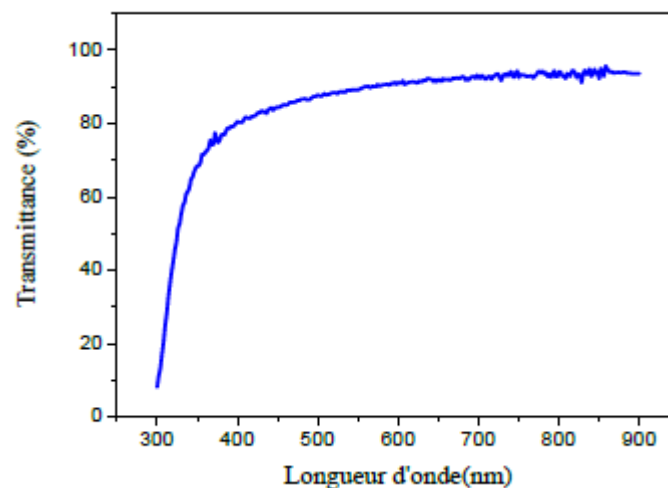


Figure III.7: Spectre de transmission d'une couche SnO₂ recuite à 600° pendant 20 min [5]

La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la valeur du gap optique.

Le coefficient d'absorption α est donné par la relation (3-7) [5-11]

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \right] \quad (3.7)$$

Pour le cas des couches transparent, on néglige le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption sera donné par la relation (3. 8) [5-12] :

$$\frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.8)$$

Par ailleurs pour le calcul du gap, nous avons utilisé la relation de Tauc dans l'approximation d'un gap directe [5-12-13].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.9)$$

$h\nu$: est l'énergie du photon

E_g : correspond au gap optique

A : est un paramètre dépendant de la nature du matériau

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, puis par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha h\nu=0$), nous permet de déduire E_g . La pente de la figure III. 8, montre le gap optique d'une couche mince de SnO_2 .

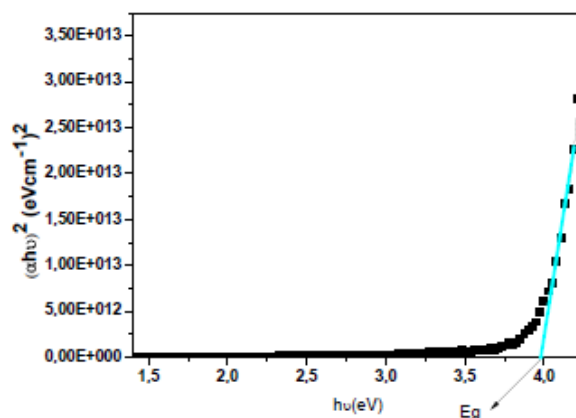


Figure III.8: Gap optique d'une couche mince de SnO_2 recuite à 600°C pendant 1h. [5]

III.5- La méthode de quatre pointes. Mesure de résistivité :

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Cette méthode est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or.

Cette méthode nous donne instantanément la valeur de la résistance R_s (résistance surfacique).

La sonde du dispositif est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure III-9)

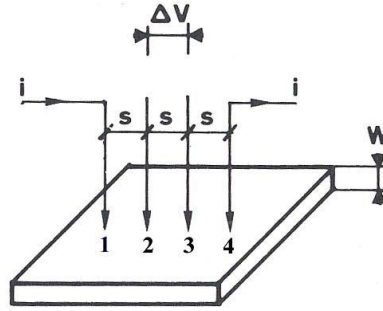


Figure III-9 : Méthode des quatre pointes [14]

Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [10-15]. Dans la configuration des 4 pointes alignées, une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures (1 et 4) tandis que les deux pointes internes (2 et 3) permettent la mesure de la différence de potentiel ΔV . Lorsque la distance s entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e. $e \ll s$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{\Delta V}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad [10] \quad (3-10)$$

ρ : la résistivité de la couche

d : est l'épaisseur de la couche

I : le courant imposé (A)

ΔV : représentant la chute de potentiel mesurée (V)

K : est un coefficient $K = \frac{\ln 2}{\pi}$

Le rapport $\frac{\rho}{d}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_s est le rapport entre la tension ΔV et le courant I .

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \quad (III-11)$$

Donc :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad [5].$$

R_s : est la résistance carrée.

Références

- [1] Collectif d'auteurs, "Métallographie et Techniques d'Analyse", Ed PYC livres, Paris (1998).
- [2] L.C.Feldman, J.W.Mayer, Fundamentals of surface and Thin Film Analysis (1936).
- [3] R.W. James, Optical principles of the diffraction of X-rays, London (1958).
- [4] F.MEDJALDI, thèse de magister, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$), UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE,2012
- [5] H. SEFARDJELLA, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Thèse de Doctorat en Sciences, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [6] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, Maroc (2007).
- [7] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [8] J.N. Israelachvili, D. Tabor, Proc. Roy. Soc. London A, 331, p.19, 1972.
- [9] J. Ph. Perez, Optique géométrique et ondulatoire, Ed Masson, Paris (1988).
- [10] M. MAACHE, thèse de doctorat, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014.
- [11] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, Applied Surface Science 252 (2006) 5361–5364
- [12] M. Girtan, A. Bouteville, G. Rusua, M. Rusu, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials Vol. 8, No. 1, 2006, p. 27 – 30
- [13] Suhua Luo, Jiyang Fan, Weili Liu, Miao Zhang, Zhitang Song, Chenglu Lin, Xinglong Wu and PaulKChu, Nanotechnology17 (2006) 1695–1699
- [14] K. DAOUDI thèse de doctorat ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1, (2003).
- [15] E. Karmazsin, Thermoconductivité du solide, Techniques de l'ingénieur, Vol P1300 (2001) 1.

Chapitre IV :

***Procédure expérimentale d'élaboration des
films, Résultats et discussion***

IV.1-Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions précurseurs. Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X, l'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission optique de nos couches, les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la résistivité électrique ρ par la méthode des quatre pointes et l'analyse microscopique par AFM.

VI.2- Procédure expérimentale d'élaboration des films :

IV.2.1- Procédure de nettoyage des substrats :

La préparation des substrats est une étape essentielle dans notre travail, cette étape nous permet l'obtention des couche minces propres et sans des impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique. La propriété et l'état de surface des substrats est très importante car elle détermine les qualités d'ancrage, d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Il faut bien nettoyer les substrats par-ce-que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pourquoi l'étape de préparation des substrats ne doit pas être négligée.

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface $7.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Nettoyage à l'acide Nitrique (0.4 mol/l), Trempage pendant 24h dans l'acide Nitrique.
- Rinçage avec l'eau distillée
- Passage au bac à ultrasons pendant 15 minutes à 70°C dans un bêcher rempli de l'acétone
- Rinçage avec l'eau distillée
- Passage au bac à ultrasons pendant 15 minutes dans un bêcher rempli de l'éthanol 96%
- Séchage avec un papier joseph.

Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière dans du papier Joseph.

IV.2.2- Préparation des solutions :

Les solutions de SnO₂ et de SnO₂ dopée fluor sont préparées à partir des précurseurs commerciaux: le chlorure d'étain SnCl₂·2H₂O et le fluorure d'ammonium (NH₄F). Ces derniers sont mélangés à l'éthanol absolu C₂H₅OH ou le méthanol (CH₃OH) comme solvant.

VI.2.2.1) préparation de la solution SnO₂ non dopé :

Nos échantillons non dopés ont été élaborés dans les conditions suivantes : La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est réalisée à partir du sel d'étain (SnCl₂·2H₂O) sous forme de poudre et de l'éthanol (C₂H₅OH) comme solvant, on a préparé encore une autre solution avec le méthanol (CH₃OH) comme solvant.

IV.2.2.2) préparation de la solution SnO₂ dopée au Fluor :

La solution de SnO₂ dopé au fluor a été préparée par la méthode représentée dans la Figure. IV. 2

Les schémas des figures suivantes (Figure. IV. 1) et (Figure. IV. 2) illustrent les principales étapes de préparation SnO₂ pur et SnO₂:F dopée au Fluor respectivement

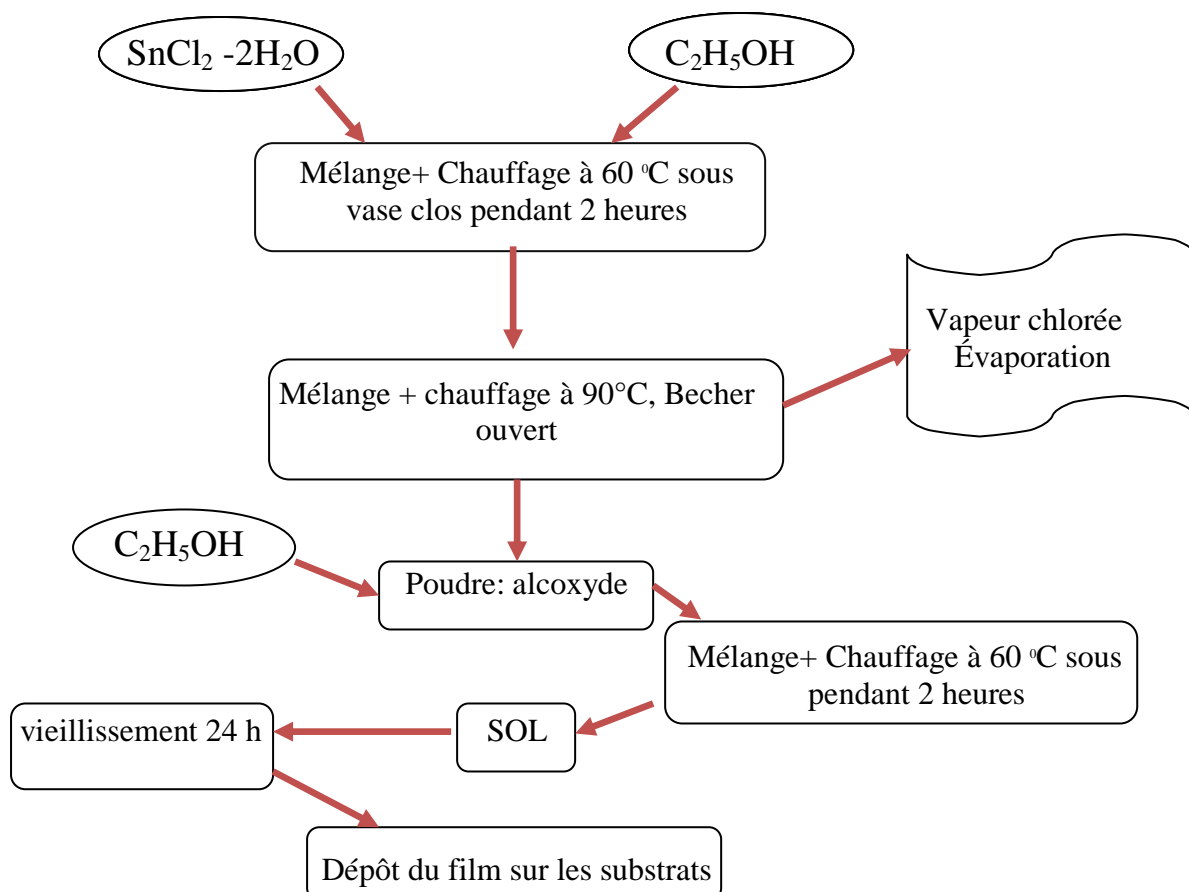


Figure .IV. 1 : Préparation de la solution non dopée

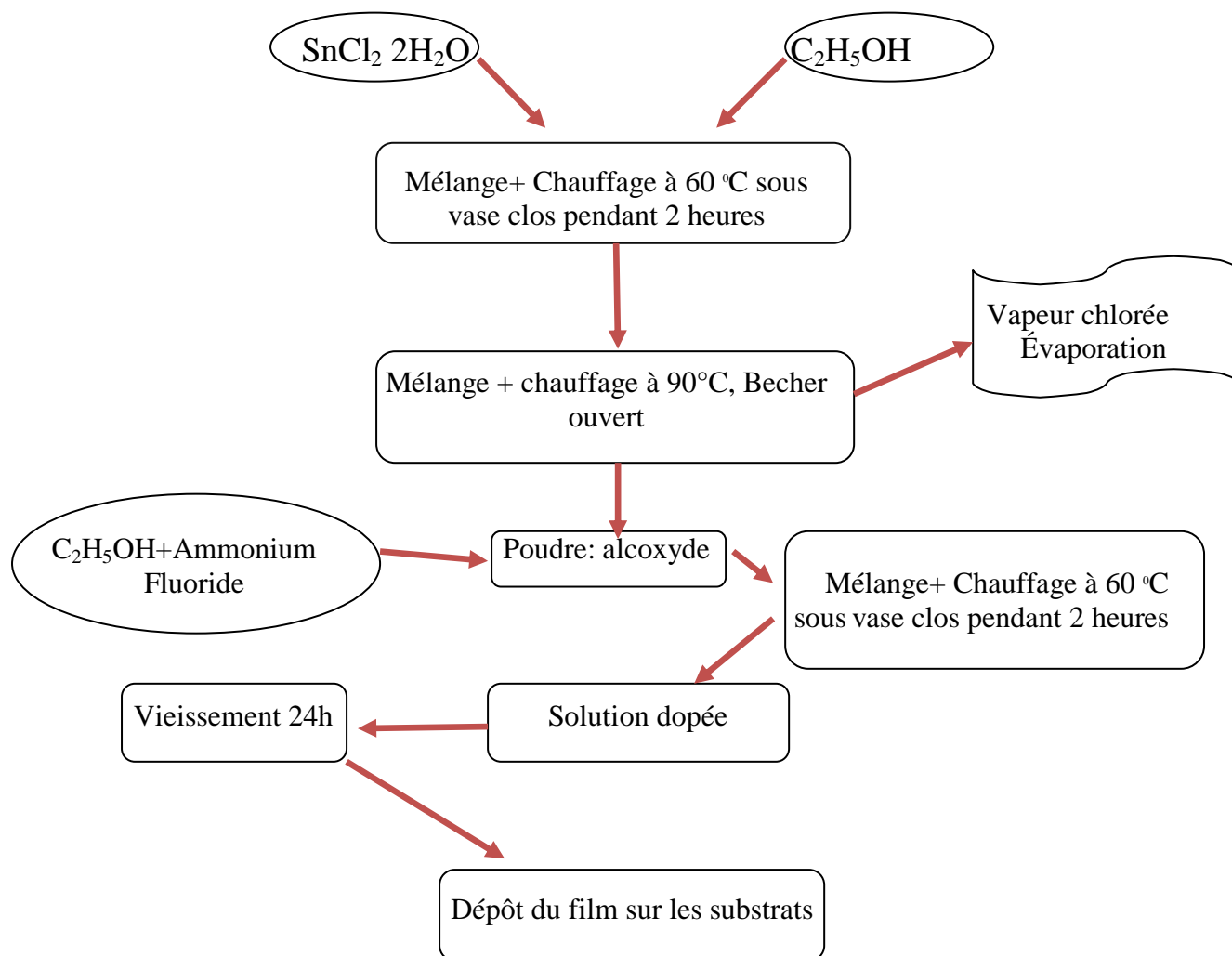


Figure. IV.2 : Préparation de la solution dopée au Fluor

IV.2.3- Le procédé de tirage :

Le dépôt des films à partir des solutions se fait par la méthode de dip-coating.

Les substrats que nous avons préparés sont d'abord, plongés dans la solution, ensuite après un court instant (30 s) , retirés doucement à vitesse constante de 1.25 mm.s^{-1} . Notons que le dépôt se fait sur les deux faces du substrat.

L'étape de tirage est l'une des étapes les plus importantes car elle va dicter les caractéristiques ultérieures du film. Il faut éviter tout effet de convection de l'air autour de l'appareillage de tirage car la qualité du dépôt est liée aux conditions relatives à la température et au taux d'humidité.

Le séchage des films (élimination des liants organiques, des vapeurs d'alcool et d'eau contenue dans les pores), et la densification (obtention d'un matériau le plus proche possible

Chapitre IV : Procédure expérimentale d'élaboration des films, Résultat et discussion

du verre en réduisant au maximum la porosité). Pour ces deux étapes, la température et le temps du séchage (450°C pendant 10 min), et la température et le temps du recuit (450°C et 500 °C pendant 1h). le nombre de couches appliquées est de 5, 7, 9 et 11 couches pour le SnO₂ non dopée et 20 couches pour le SnO₂ dopée au fluor. En effet, nous pouvons superposer plusieurs couches en répétant l'opération immersion-retirage que nous avons effectué après le séchage de la couche précédente. Ceci nous permet d'obtenir des épaisseurs plus importantes. Dans ce travail nous avons appliqué l'opération immersion-retirage jusqu'à 11 fois pour la solution non dopé et 20 fois pour la solution dopée, dans le but d'obtenir des épaisseurs importantes.

IV.2.4- Mesure de l'épaisseur :

L'épaisseur du film est obtenue en appliquant la méthode de différence de masse [1] où l'épaisseur du film e , la différence de masse Δm et la surface du film sont reliés par la relation (4.1) :

$$e = \frac{\Delta m}{2 \times L \times l \times \rho_{th}} \quad (4.1)$$

avec :

$$\rho_{th}(\text{SnO}_2) = 6.95 \text{ g/cm}^3$$

Δm : est la différence de masse entre le substrat vide et le substrat après le recuit

L : la longueur de film

l : la largeur du film

IV.3- Résultat et discussion :

IV.3.1- Analyse structurale : Analyse par DRX

Les mesures de la structure cristalline des différents films obtenus par l'analyse de rayon X a été faite avec un diffractomètre Philips X'pert. Les spectres de diffraction ont été obtenus avec la radiation $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$)

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X des films minces a pour objet la détermination des propriétés cristallographiques du matériau qui le constitue, c'est-à-dire la nature du réseau, taille des cristallites, paramètres de maille et la contrainte. Pour étudier la

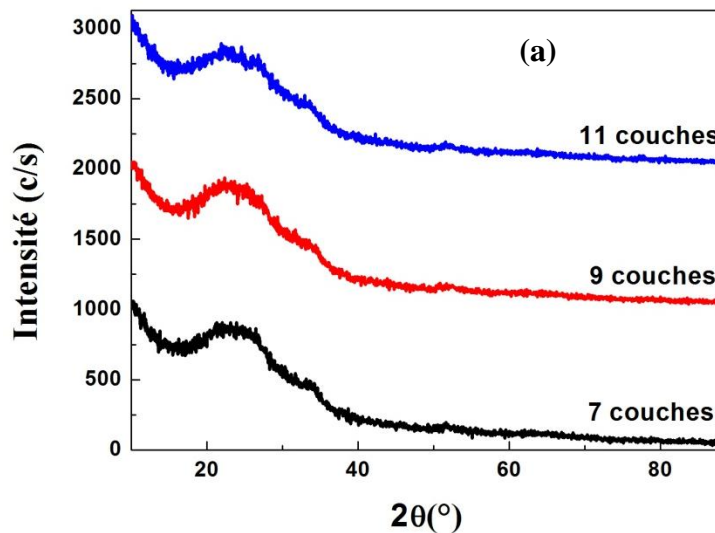
structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier (JCPDS 41-1445) [2] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) a permis de confirmer la structure (rutile tétragonale) de nos dépôts. Cette structure est spécifique des dépôts de SnO₂.

Tableau IV.1 : La fiche J.C.P.D.S. de la structure tétragonale de SnO₂
avec les paramètres ($a=4.738$ et $c=3.187$) [2]

θ	2θ	(hkl)	θ	2θ	(hkl)	θ	2θ	(hkl)
13,2932	26,5864	110	28,9169	57,8338	002	41,829	83,658	222
16,9377	33,8754	101	30,9444	61,8888	310	43,5982	87,1964	330
18,9747	37,9494	200	32,3635	64,727	112	44,8606	89,7212	312
19,4874	38,9748	111	32,9815	65,963	301	45,4438	90,8876	411
21,3054	42,6108	210	35,638	71,276	202	46,666	93,332	420
25,8756	51,7512	211	39,344	78,688	321	48,0316	96,0632	103
27,3786	54,7572	220	40,5849	81,1698	400	/	/	/

IV.3.1.1- Films de SnO₂ non dopé :

La Figure. IV.3 (a et b) représente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de SnO₂ qui a subi au séchage à 120°C pendant 10 min et recuit à 450°C et à 500°C respectivement pendant 1h.



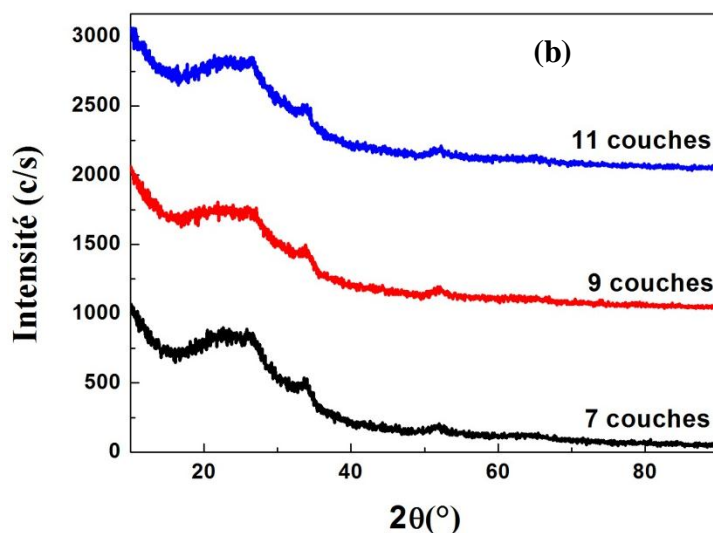


Figure IV. 3. Spectre de diffraction de rayons X des films de SnO₂ obtenus par superposition d'un nombre de couches séparés par un séchage à 120°C pendant 10 min et recuit final a) recuit à 450°C-1h, b) recuit à 500°C-1h ([Sn]=0.4mol/l)

Le spectre de la diffraction X d'une couche mince de SnO₂ (séchage à 120°C pendant 10 min) montre qu'il n'y a pas de pics de diffraction, ce qui signifie que le séchage à 120°C puis le recuit postérieur à 450-500 °C ne permet pas la formation de la phase SnO₂ (pas de formation des cristallites de SnO₂ de taille appréciable).

On constate aussi la présence d'une bosse située entre $2\theta=17^\circ-37^\circ$ caractérisant la structure amorphe du verre.

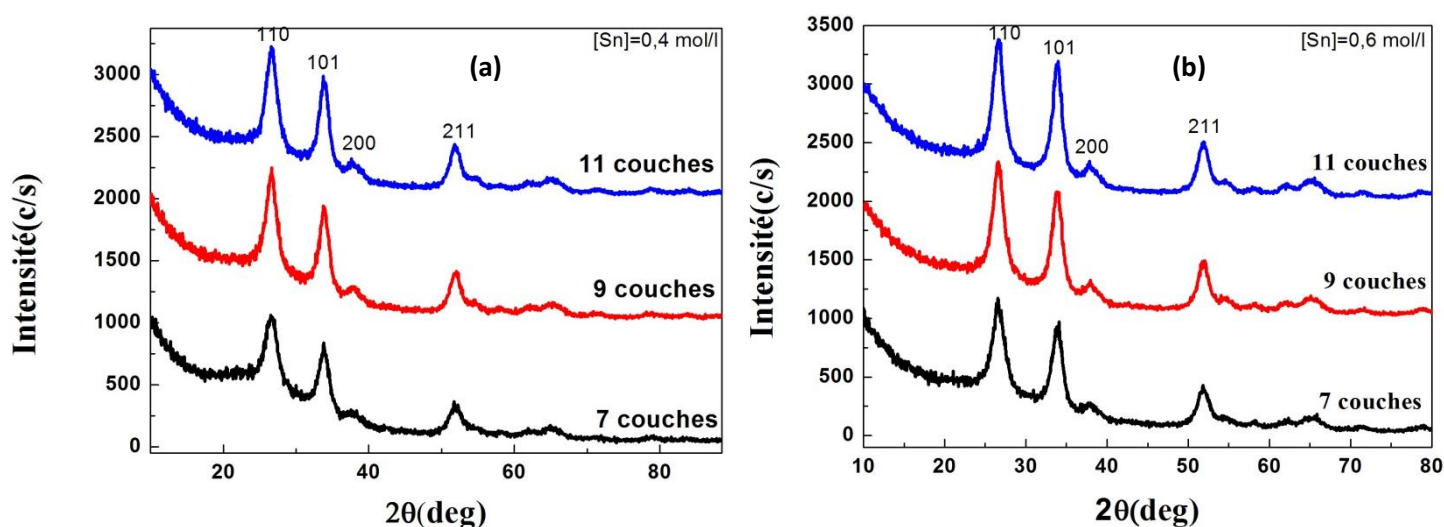


Figure. IV.4. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons non dopées Séchage à 450°C pendant 10 min et recuites à 450°C pendant 2h.
a) solution de départ [Sn]=0.4mol/l, b) [Sn]=0.6mol/l

Le spectre de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ non dopées avec séchage à 450°C pendant 10 min et recuit à 450°C pendant 2 heures obtenus pour les deux solutions [Sn]=0.4mol/l, [Sn]=0.6mol/ (Fig. IV.4.(a et b)) confirme la structure téragonale de la phase SnO₂ et présente plusieurs pics, à 2θ=26.52° correspondant au plan SnO₂ (110), 2θ=33.82°, 37.57° et 51.72° correspondants aux plans SnO₂ (101), (200), (211) respectivement. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu par plusieurs auteurs [3-7]. Dans ces échantillons la texture est suivant la direction [110], à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (110).

L'analyse de diffraction est un outil très important pour étudier la croissance cristalline d'une couche mince. Il nous permet de calculer la taille des cristallites qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique (électrique, optique,...) des matériaux.

Les tailles des grains ont été évaluées à partir de la largeur à mi-hauteur β (mesurée en 2θ) du pic de diffraction à l'aide de la formule de Scherrer [8] :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (4.3)$$

Où λ = 1.54056Å

θ est l'angle d'incidence.

D'après la relation (4. 3) les Valeurs a et c sont calculé de la manière suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (4.3)$$

$$hkl = 110 \longrightarrow a = \sqrt{2} \times d_{110} \quad (4.4)$$

$$hkl = 101 \longrightarrow c = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{1}{a^2}}} \quad (4.5)$$

Le tableau IV-2 représente les valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des grains, et les paramètres de maille « a » et « c » de SnO₂ non dopé obtenus à 450°C. Après la

Chapitre IV : Procédure expérimentale d'élaboration des films, Résultat et discussion

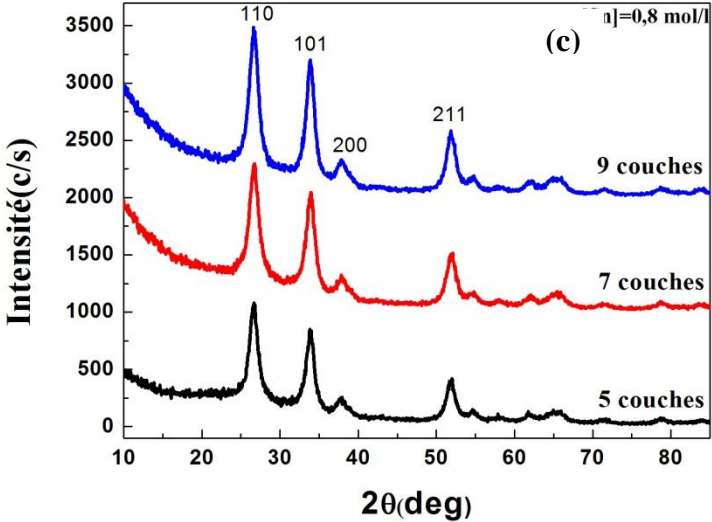
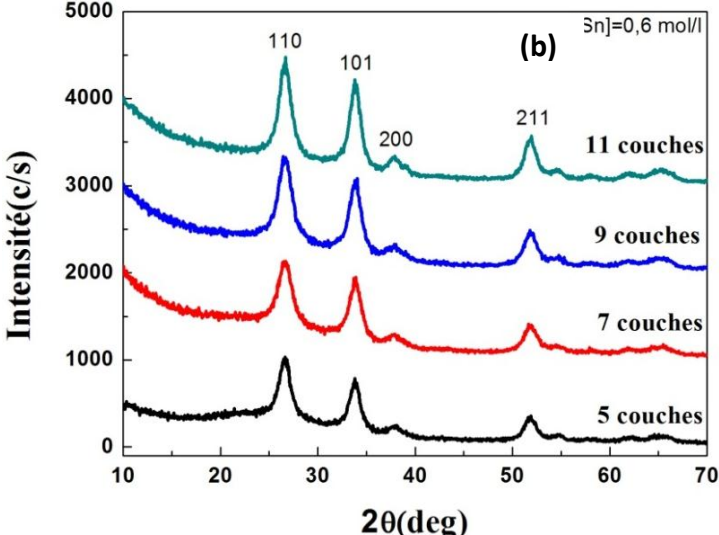
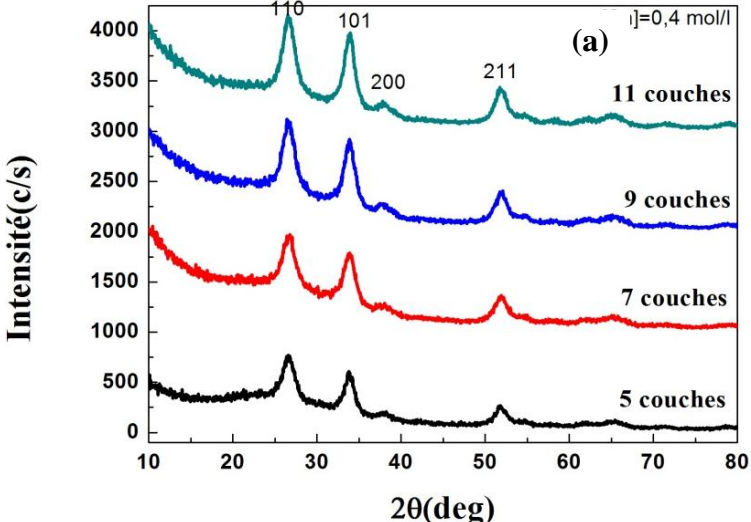
comparaison entre la valeur théorique des paramètres de mailles et les résultats obtenus dans les échantillons on remarque une déviation dans les deux paramètres a et c de la maille. Ce qui nous laisse conclure que nos échantillons ont des contraintes extensives et compressives suivant que les paramètres calculés sont supérieurs ou inférieurs aux valeurs de la littérature. La déformation ε est :

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (4.6)$$

Tableau IV-2 – Valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des grains, et les paramètres de maille « a » et « c » de SnO₂ non dopé à 450°C.

	Nombre de couche	2θ(°)	FWHM (rd)	Taille des Cristallites (nm)	a (Å°)	c (Å°)	ε (%)
[Sn]=0.4 mol/l	7	26.525	0.03379	4.215	4.7485	3.1897	0.062
	9	26.675	0.02685	5.307	4.7222	3.2044	0.533
	11	26.625	0.0294	4.846	4.7309	3.2086	0.658
[Sn]=0.6 mol/l	7	26.575	0.02736	5.207	4.7397	3.1530	-1.066
	9	26.625	0.02749	5.183	4.7309	3.1754	-0.376
	11	26.625	0.02568	5.548	4.7309	3.1752	-0.376

Les diagrammes de diffraction de rayon X des couches minces de SnO₂ non dopées obtenus à 500°C pour différente concentration est illustré sur les figures suivantes :



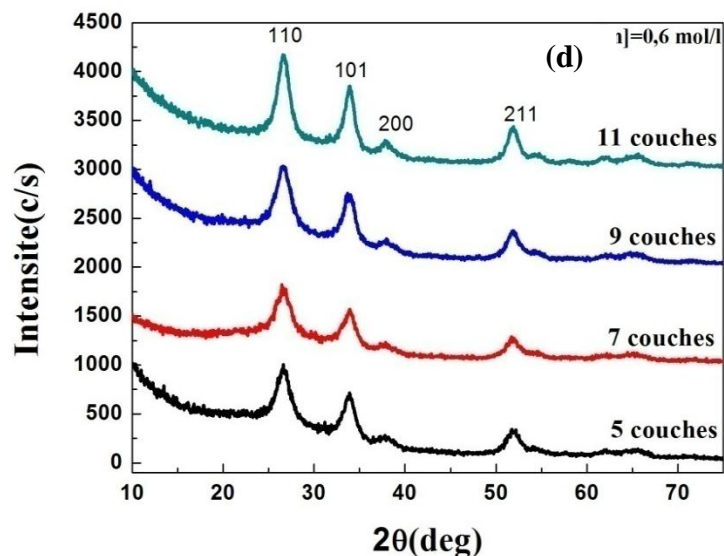


Figure. IV.5. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons non dopés Séchage à 450°C pendant 10 min et recuit à 500°C pendant 2h. (a) [Sn]=0.4mol/l-éthanol (b) [Sn]=0.6mol/l-éthanol, (c) [Sn]=0.8mol/l -éthanol, (d) [Sn]=0.6 mol/l- méthanol.

La figure (IV .5 (a. b. c)), représente un diffractogramme de rayons X (XRD) pour la couche SnO₂ non dopée élaboré à 500°C, il indique une forte orientation suivant le plan (110). Les autres pics comme (101), (200) et (211) figurent également. A l'exception du pic(110) qui reflète l'orientation préférentielle dans les films d'oxyde d'étain de structure cristalline tétragonale [4], les autres pics ont une intensité moindre ce qui montre l'aspect d'une texture poly-cristallin de nos films.

Les diagrammes de SnO₂ dans lesquels on a utilisé le méthanol comme un solvant dans la solution suivant le même schéma que celui des échantillons déposé à 500°C non dopé (figure IV .5. (d)), tous les films élaborés présentent une phase pure de SnO₂, et présentent tous une orientation préférentielle selon le plan (110).

D'après le spectre de diffraction des rayons X des échantillons non dopés (Figure. IV.4(a, b)) (Figure IV.5 (a, b, c)) et (Figure. IV.6) on trouve que l'intensité des pics augmente en fonction de nombre de couche et en fonction de la molarité.

On remarque aussi que l'intensité des pics à température de recuit 500°C moins que l'intensité des pics à 450°C.

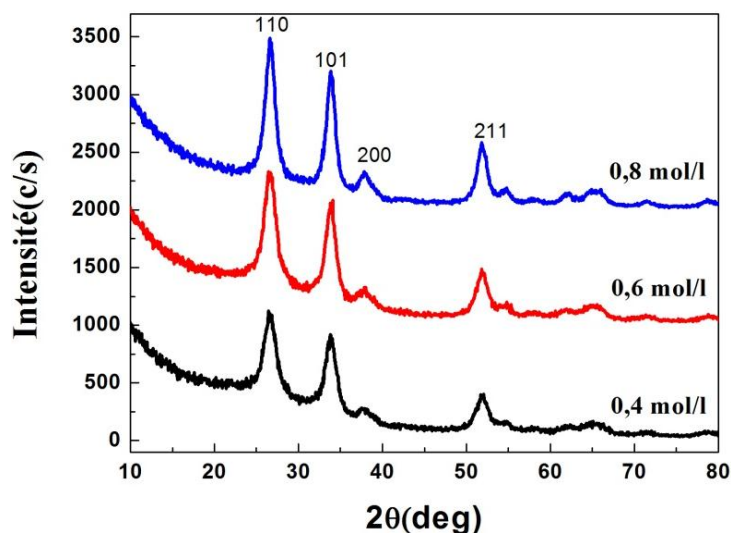


Figure. IV.6. Comparaison des spectres de diffraction des rayons X, des couches minces obtenues pour 09 couches, en fonction de la concentration [Sn].

Dans le tableau IV-3 on résume les valeurs les valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des grains, et les paramètres de maille « a » et « c » de SnO₂ non dopé à 500°C.

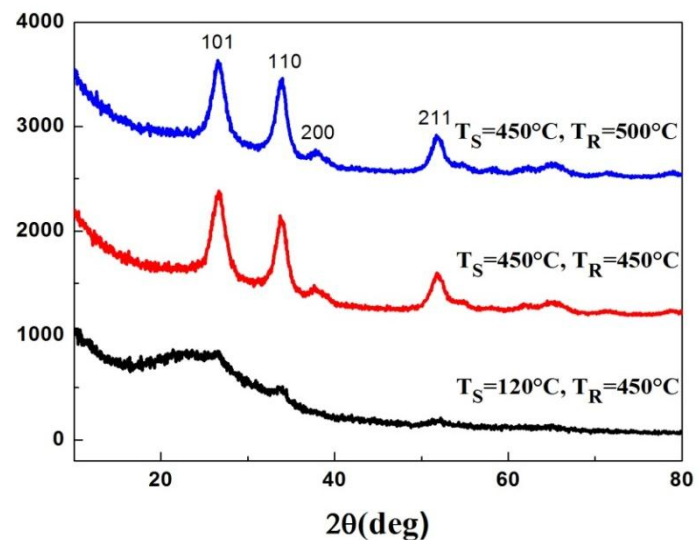
Tableau IV-3 -Valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des grains, et les paramètres de maille « a » et « c » de SnO₂ non dopé obtenus à 500°C.

	Nombre de couche	2Θ(°)	FWHM (rd)	Taille des Cristallites (nm)	a (Å°)	c (Å°)	ε (%)
[Sn]=0.4 mol/l (Ethanol)	5	26.585	0.025628	5.559	4.737	3.198	0.345
	7	26.775	0.02559	5.569	4.704	3.189	0.062
	9	26.425	0.027408	5.196	4.766	3.184	-0.094
	11	26.525	0.02878	4.949	4.748	3.170	-0.533
[Sn]=0.6 mol/l (Ethanol)	5	26.635	0.02152	6.621	4.729	3.194	0.219
	7	26.675	0.028618	4.979	4.722	3.184	-0.094
	9	26.425	0.02515	5.663	4.761	3.153	-1.066
	11	26.675	0.023459	6.074	4.722	3.197	0.313
[Sn]=0.8 mol/l (Ethanol)	5	26.685	0.019879	7.168	4.720	3.197	0.313
	7	26.725	0.023104	6.168	4.713	3.187	0
	9	26.625	0.023025	6.188	4.730	3.188	0.031

[Sn]=0.6 mol/l	5	26.625	0.02501	5.697	4.730	3.181	-0.188
(Méthanol)	7	26.475	0.032836	4.337	4.757	3.167	-0.627
	9	26.625	0.03272	4.354	4.730	3.215	0.878
	11	26.575	0.02522	5.649	4.739	3.172	-0.470

D'après le tableau 2 et après la comparaison entre les valeurs on remarque que la taille des cristallites varie entre 5 et 7 nm et augmente avec l'augmentation de la concentration. Ceci nous confirme la nanocristallinités de tous films obtenus et que e procédé suivi ainsi que la concentration ou la molarité joue un rôle important dans la taille des cristallites.

Figure IV.7. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons préparé par la solution [Sn]=0.4 mol/l (11 couches) représente l'effet de la température de séchage et du recuit sur la cristallinité de la phase



A partir de diagramme DRX des échantillons de la température de séchage à 120°C (10 min) et recuit a 450°C pendant 1h, séchage à 450°C (10 min) et recuit à 450°C pendant 2h, et séchage à 450°C(10 min) et recuit à 500°C pendant 2h nous a permis de constater que la température de séchage, la durée de temps et la température de recuit influe fortement sur la qualité de cristallisation et de l'orientation cristallographique des couches obtenues.

IV.3.1.2- Films de SnO₂ dopés :

Le diagramme suivant représente la diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopées au Fluor (SnO₂:F) à la température 500°C pour différents rapports molaires [F]/[Sn]

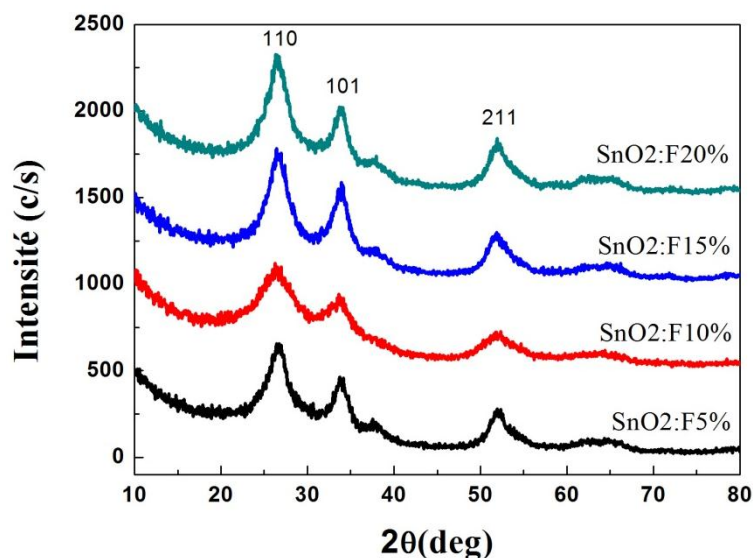


Figure. IV.8. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons SnO₂ :F pour quatre valeurs de fluor 5%,10%,15% et 20% .

La figure IV.8, représente un spectre de diffraction des rayons X pour la couche SnO₂ dopée au Fluor élaboré à 500°C, On observe les mêmes pics que le spectre de DRX de SnO₂ non dopée, donc les couches minces de SnO₂ :F dopées au fluor déposées sur des substrats de verre se cristallisent aussi dans le réseau tétragonal. De plus Ils présentent tous une orientation préférentielle plus ou moins prononcée selon le plan (110), et on remarque que l'intensité du pic (110) augmente avec l'augmentation de la concentration du fluor en solution.

Dans le tableau IV-4 sont présentés les valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des cristallites, et les paramètres de maille « *a* » et « *c* » de SnO₂ dopé au Fluore obtenus à température de recuit à 500°C.

Tableau IV-4 – Valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, la taille des grains, et les paramètres de maille « a » et « c » de SnO₂:F à température de recuit 500°C.

	2θ(°)	FWHM (rd)	Taille des Cristallites (nm)	a (Å°)	c (Å°)	E	Nombre de Couches
5%	26.735	0.04199	3.394	4.711	3.213	0.815	20
10%	26.235	0.06387	2.229	4.800	3.201	0.439	20
15%	26.435	0.04069	3.500	4.764	3.170	-0.533	20
20%	26.335	0.04645	3.065	4.782	3.165	-0.690	20

La figure IV.9 représente la taille des cristallites en fonction de la concentration de fluor dans la solution :

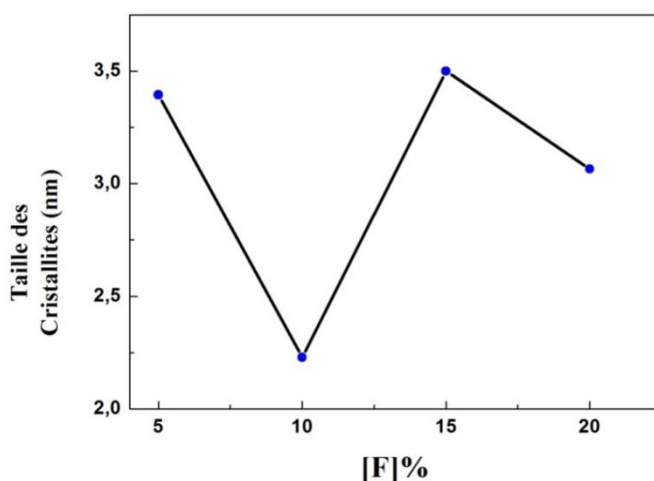


Figure IV.9. La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de fluor

On constate tous les films conserve leurs caractère nanocristallins et que la taille des cristallites a diminué par rapport aux films non dopées et varie entre 2.22 et 3.5 nm .

IV.3.2- Propriétés optiques :

La transmission de nos couches minces du SnO₂ a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible-Optizen 2120 UV.

IV.3.2.1- Spectres de transmission des couches SnO₂ non dopées

Les spectres de transmission pour les couches minces de SnO₂ déposées sur les substrats de verre par dip coating a température de recuit 450 °C, sont reportes sur la figure IV.10. Les mesures sont obtenues dans la gamme de longueur d'onde λ (200 nm-1100 nm). Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm–800 nm) avec une valeur de transmission autour de 80-95% cela est expliqué par la haute transparence et l'homogénéité de la surface des films élaborés.

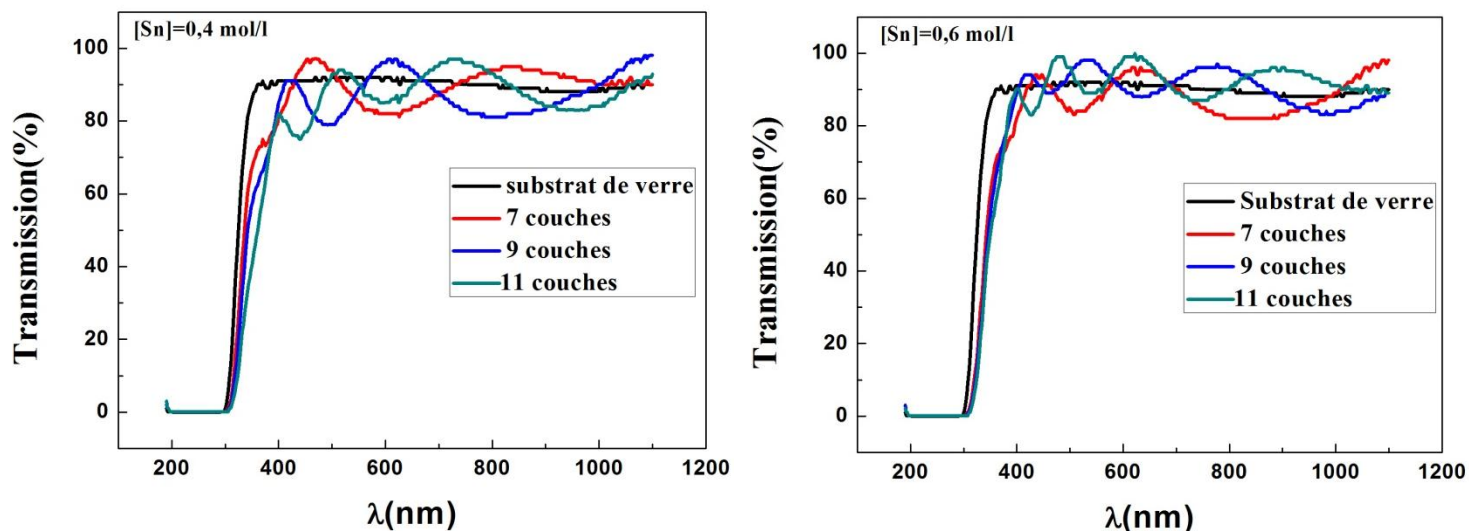


Figure IV.10. Les spectres de transmission pour les couches minces de SnO₂ non dopées (température de recuit 450°C) pour différent concentration

IV.3.2.1.1- Le gap optique :

Le gap optique correspond au seuil d'absorption fondamentale au cours de l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et il est déterminé à partir des spectres de transmission [9].

La méthode pour déduire la valeur du gap est détaillée dans le chapitre III. L'énergie de la bande interdite (E_g) est déduite de la formule de Tauc [10-11] :

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

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $((\alpha h\nu)^2 = 0)$, la valeur du gap optique E_g pour une série de quatre échantillons SnO₂ préparés pour différents concentration, comme le montre l'exemple de la figure IV.11

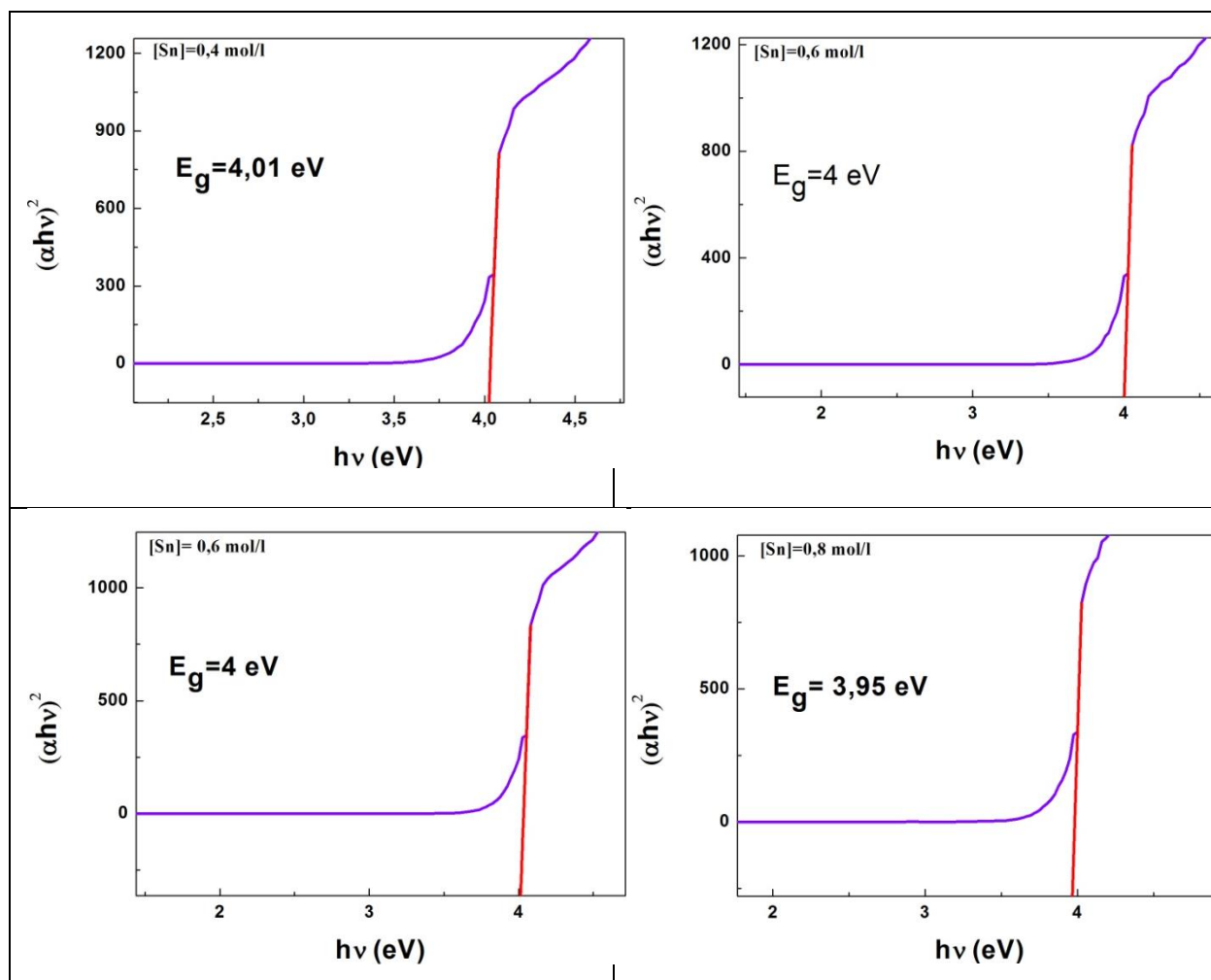


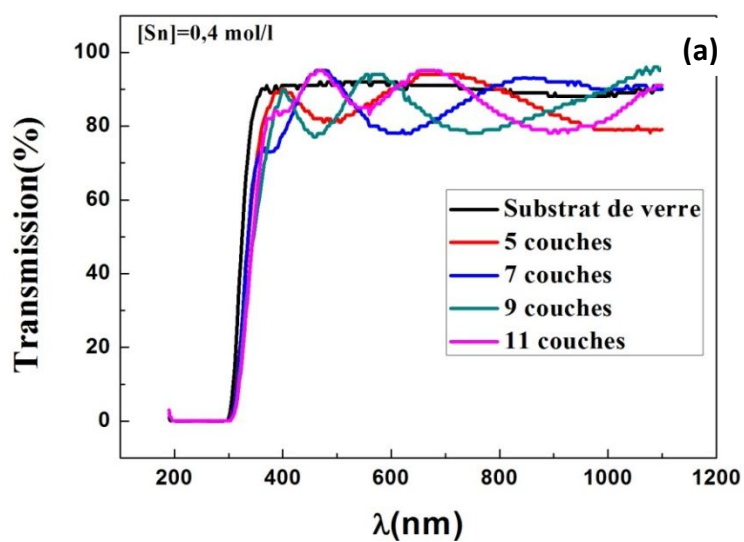
Figure IV.11. : le gap de couches SnO_2 non dopée déterminé par la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique.

Dans le tableau IV.5 résume les valeurs de la transmission des couches à $\lambda=500 \text{ nm}$ et l'énergie de gap pour différentes concentration et température de recuit 450°C .

Tableau IV.5 .Valeurs de la transmission à $\lambda=500$ nm et l'énergie de gap pour différents concentration

concentration	Nombre de couche	Transmission ($\lambda=500$ nm)	E_g (eV)
0.4 mol/l	7	94.03	4.03
	9	79.072	4.00
	11	93.023	4.00
0.6 mol/l	7	85.003	4.01
	9	94.081	4.00
	11	96.049	3.94

Les spectres de transmission des couches SnO₂ pur à température de recuit 500° pour différente concentrations est illustré sur les figures suivantes :



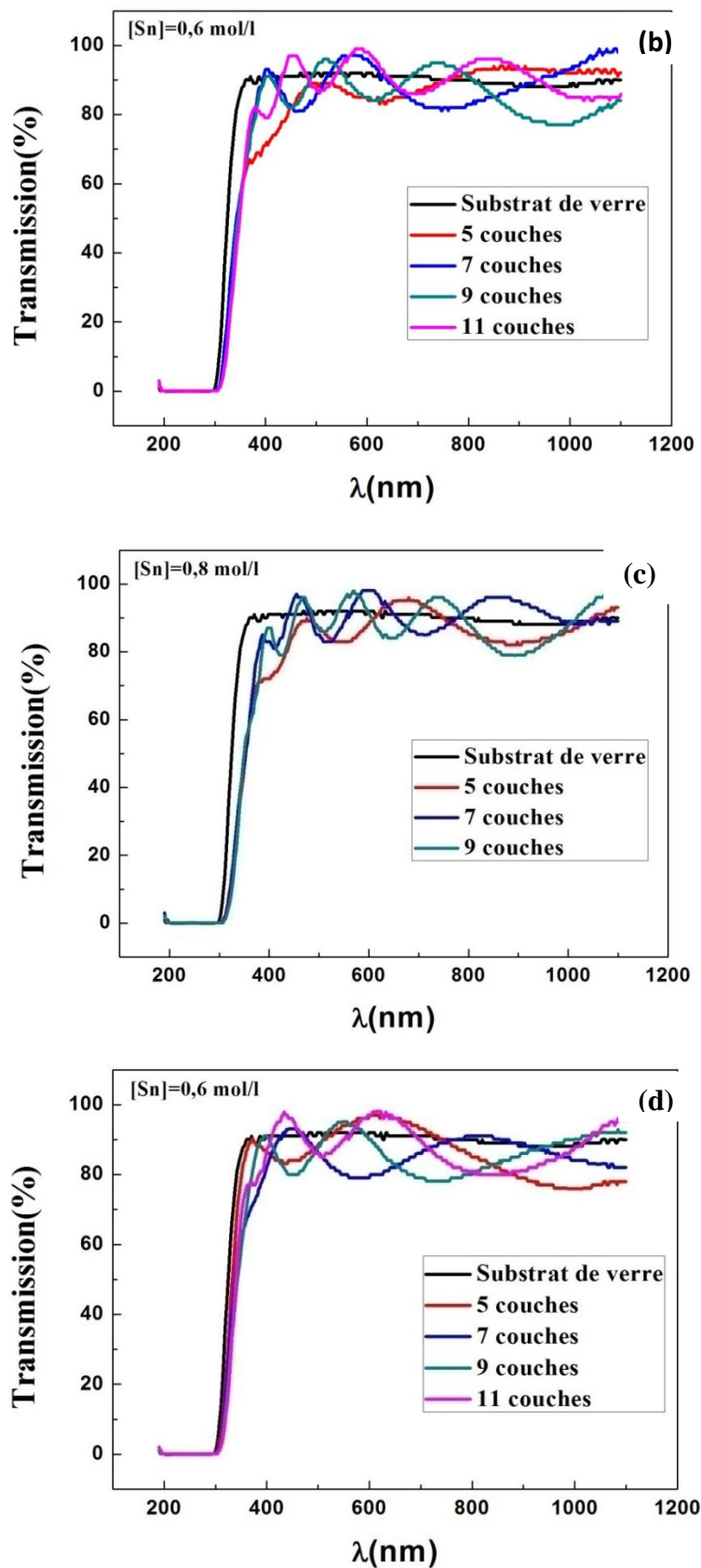


Figure IV.12. Les spectres de transmission pour les couches minces de SnO_2 non dopées à température de recuit 500°C pour différent concentration a) $[\text{Sn}]=0.4 \text{ mol/l}$ -éthanol, b) $[\text{Sn}]=0.6 \text{ mol/l}$ -éthanol, c) $[\text{Sn}]=0.8 \text{ mol/l}$ -éthanol, d) $[\text{Sn}]=0.6 \text{ mol/l}$ - méthanol

Le tableau suivant résume les valeurs de la transmission à $\lambda=500$ nm et l'énergie du gap à température de recuit à 500°C

Tableau IV.6. Valeurs de la transmission à $\lambda=500$ nm et l'énergie du gap pour différentes concentrations et différentes épaisseur (nombre de couches)

Concentration	Nombre de couche	Transmission ($\lambda=500$ nm)	Eg (eV)
0.4 mol/l	5	82.031	4.04
(Ethanol)	7	92.057	4.02
	9	83.055	4.02
	11	91.04	4.01
0.6 mol/l	5	89.072	4.00
(Ethanol)	7	86.03	4.04
	9	94.002	3.99
	11	87.075	4.00
0.8 mol/l	5	87.034	3.97
(Ethanol)	7	85.032	3.97
	9	87.061	3.95
	11	86.058	4.00
0.6 mol/l	5	88.095	4.05
(Méthanol)	7	86.091	4.02
	9	88.01	4.00
	11	86.058	4.00

L'énergie du gap de tous les films varie entre 3.94 et 4.05 eV valeurs nettement dans le domaine par rapport à la valeur de 3.6 eV pour les échantillons SnO₂ massifs. Cette augmentation du valeur du gap d'énergie s'explique par l'effet du confinement quantique du à la taille nanométriques des cristallites. Il est bien connu que les effets quantiques deviennent de plus en plus importants quand la taille des structures est réduite. Le confinement quantique dans les semiconducteurs résulte : du confinement géométrique des électrons et des trous en tant que «particules d'onde» agissant indépendamment ou liées en paires connues sous le nom d'excitons [12, 13].

IV.3.2.2. Spectres de transmission des couches SnO₂ dopées au fluor :

La figure IV.13, représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction de la concentration de fluor. Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm).

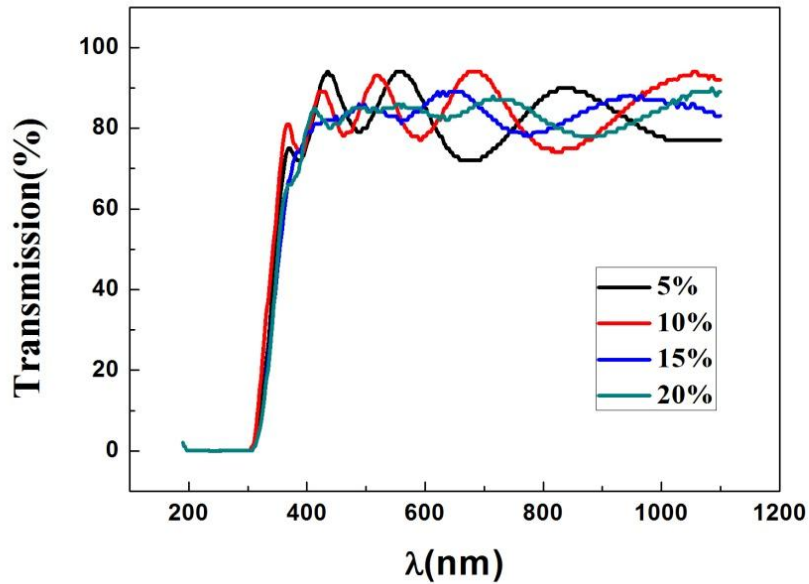


Figure IV.13 : Spectres de transmission des dépôts en fonction de la concentration de fluor

IV.3.2.2.1- Gap optique des couches SnO₂:F

Pour une série de quatre échantillons SnO₂:F préparés pour différents concentration, et représentent l'extrapolation linéaire de la courbe de transmission, les valeurs du gap sont reportées dans le tableau III.2.

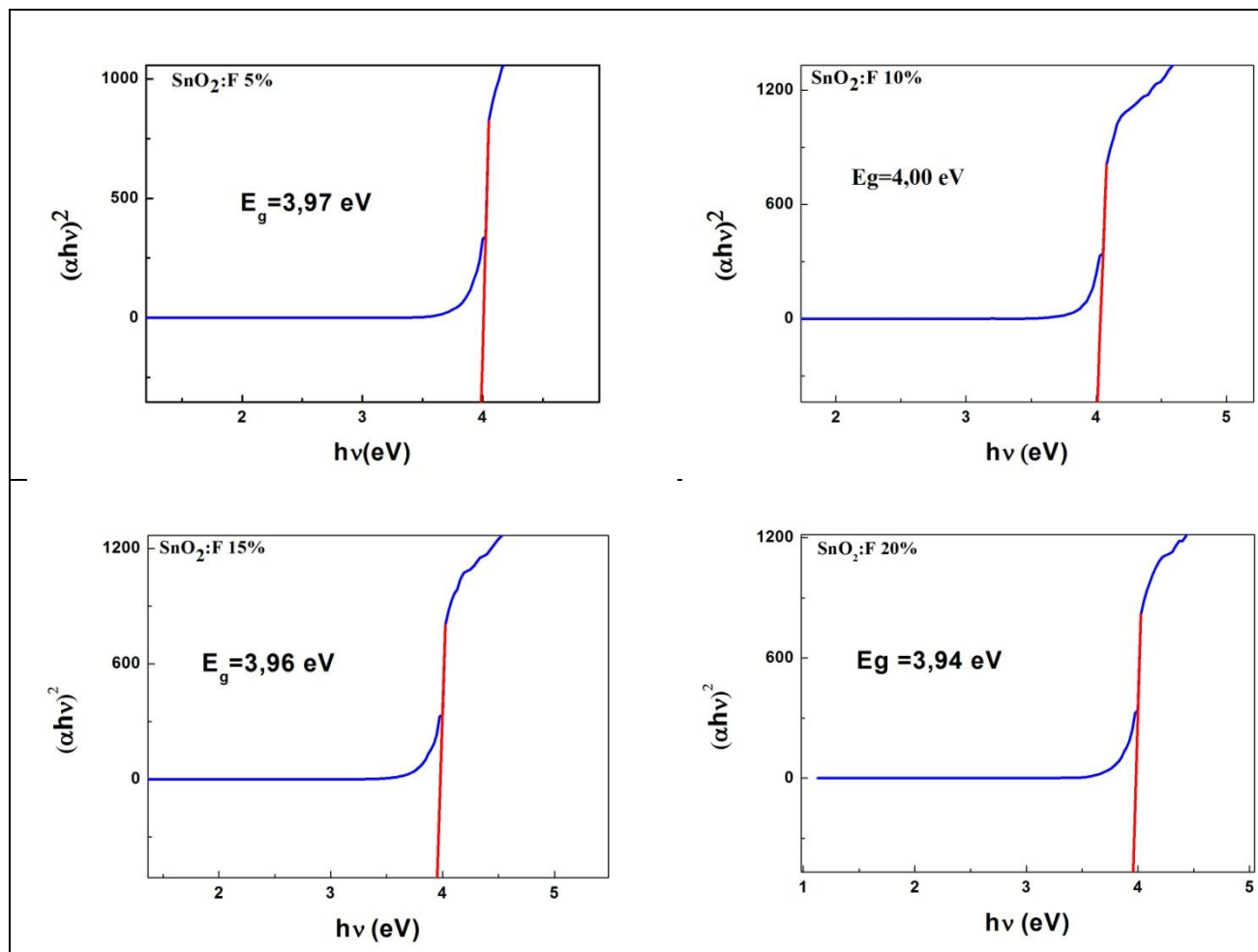


Figure IV.14 : le gap de couches SnO_2 dopé au fluor 5%-10%-15%-20% déterminé par le tracé de T_{auc} de la partie linéaire de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique

Nous obtenons un gap $E_g = 3.94 \sim 4$ eV ces valeurs sont comparables avec celles données dans le chapitre I (la valeur théorique de gap optique 3.6-4 eV)

Le tableau IV.7 présente les valeurs de la transmission à $\lambda = 500$ nm et l'énergie de gap de Sn_2F .

Tableau IV.7. Valeurs de la transmission à $\lambda=500$ nm et l'énergie de gap pour différents concentration de fluor

	Nombre de couche	Transmission ($\lambda=500$ nm)	Eg (eV)
5%	20	80.081	3.97
10%	20	89.028	4.00
15%	20	85.092	3.96
20%	20	85.048	3.94

Sur la figure IV.15, nous avons rapporté la variation du gap optique des films SnO₂ dopés pour différents concentration de dopage.

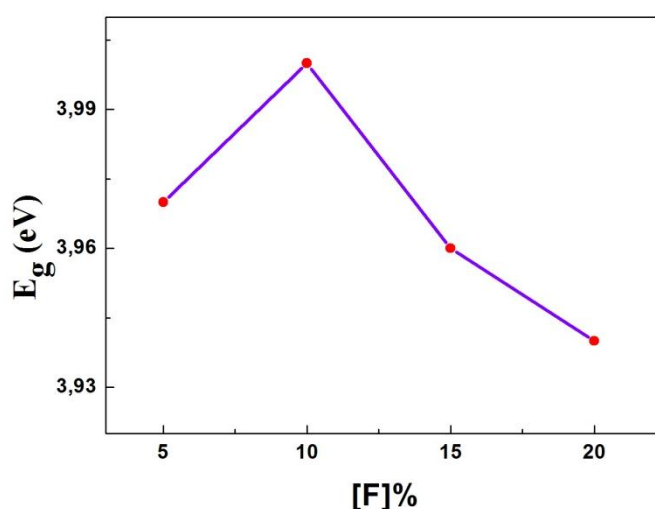


Figure IV.15 : La variation d'énergie de gap en fonction de la concentration de dopage des couches minces SnO₂dope fluor

Le gap des couches minces SnO₂ dopées fluor diminue avec la concentration de dopage et le gap optique des couches dopées reste inférieur à celle de SnO₂non dopé (~4eV) cela est expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain par le fluor conséquence d'un dopage effective.

Pour le mode d'incorporation du fluor le rayon ionique du fluorure F⁻ est petit (1,33Å) et le fluor se substitue mieux aux ions O²⁻ provoquant beaucoup plus d'impuretés et moins de défauts structuraux.

IV.3.3- Propriétés électriques :

Mesure de la résistivité :

La méthode utilisée pour calculer la résistivité, c'est la méthode de quatre pointes. Cette méthode nous a permis d'avoir des valeurs plus précises de la résistivité de nos échantillons. Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées d'une distance S en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre à quatre pointes.

Les mesures de la résistance surfacique (carré) réalisées sur nos échantillons par la méthode de quatre pointes sont reportées dans le tableau IV.8

Nous déduisons la résistivité à partir de la valeur mesurée de la résistance surfacique (carré) en connaissant l'épaisseur d du film :

$$\rho = R_s \cdot d$$

Tableau IV.8 . représente la résistance surfacique en fonction de dopage et la résistivité

	R_s ($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	La résistivité $\rho \times 10^{+3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Epaisseur (nm) moyenne
5%	$6.70 \times 10^{+5}$	0.07102	1060
10%	$1.25 \times 10^{+8}$	13.25	1060
15%	$3.67 \times 10^{+6}$	0.38902	1060
20%	$1.45 \times 10^{+8}$	15.37	1060

Nous avons constaté que la résistivité de tous les films préparés par dip-coating reste importante, ceci peut s'expliquer par le fait que le fluor est difficile à déposer sur le substrat en verre et aussi par sa très haute diffusivité à haute température.

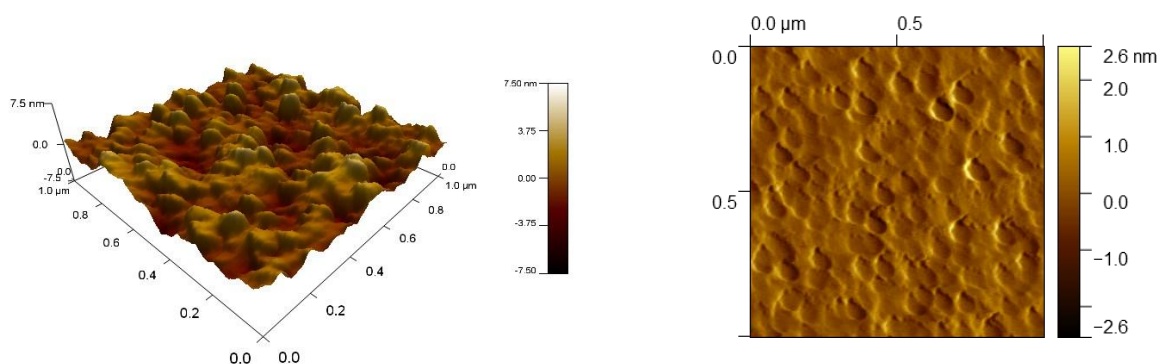
IV.3.4- Analyse microscopique :

IV.3.4.1- Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) :

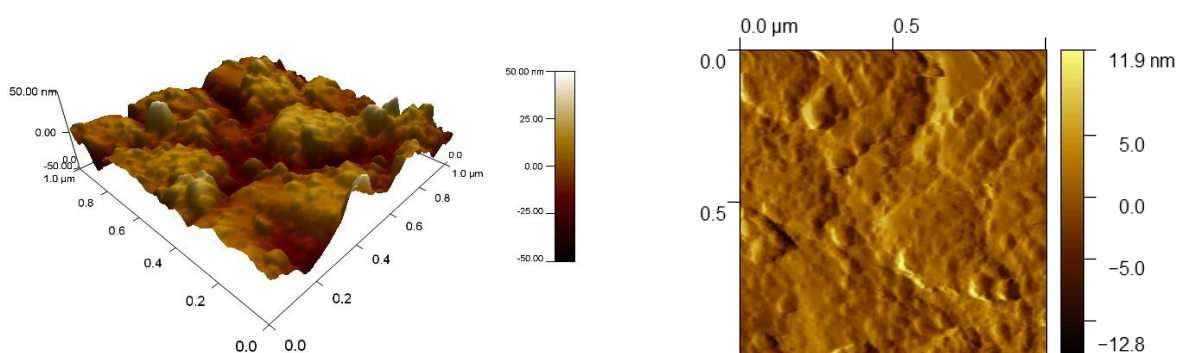
La morphologie de la surface des couches minces de SnO₂ avec différentes concentrations déposées sur verre a été caractérisée aussi par le microscope à force atomique (AFM) en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D), la figure IV.16 montre les images AFM des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé pour différent concentration. La rugosité moyenne de nos films est présentée dans le tableau IV.9

Chapitre IV : Procédure expérimentale d'élaboration des films, Résultat et discussion

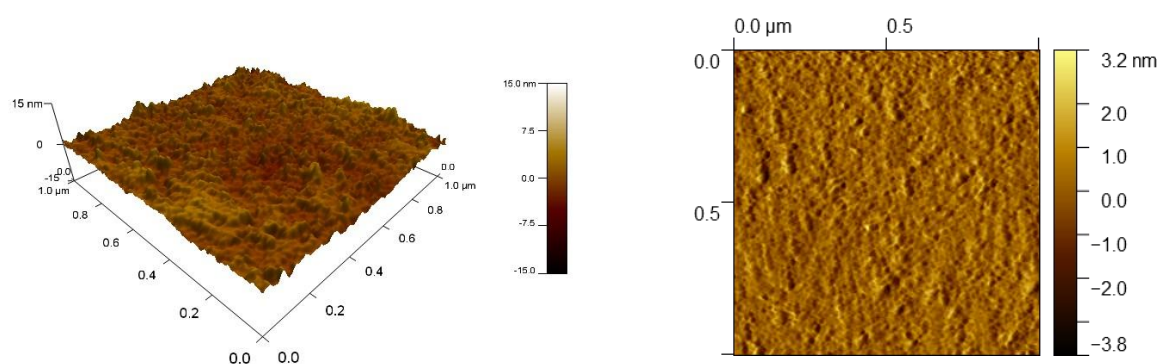
L'observation des différentes images montre bien qu'on est en présence d'une structure uniforme très lisse et que la majorité des échantillons considérés, possède une morphologie sphérique des cristallites.



(a)



(b)



(c)

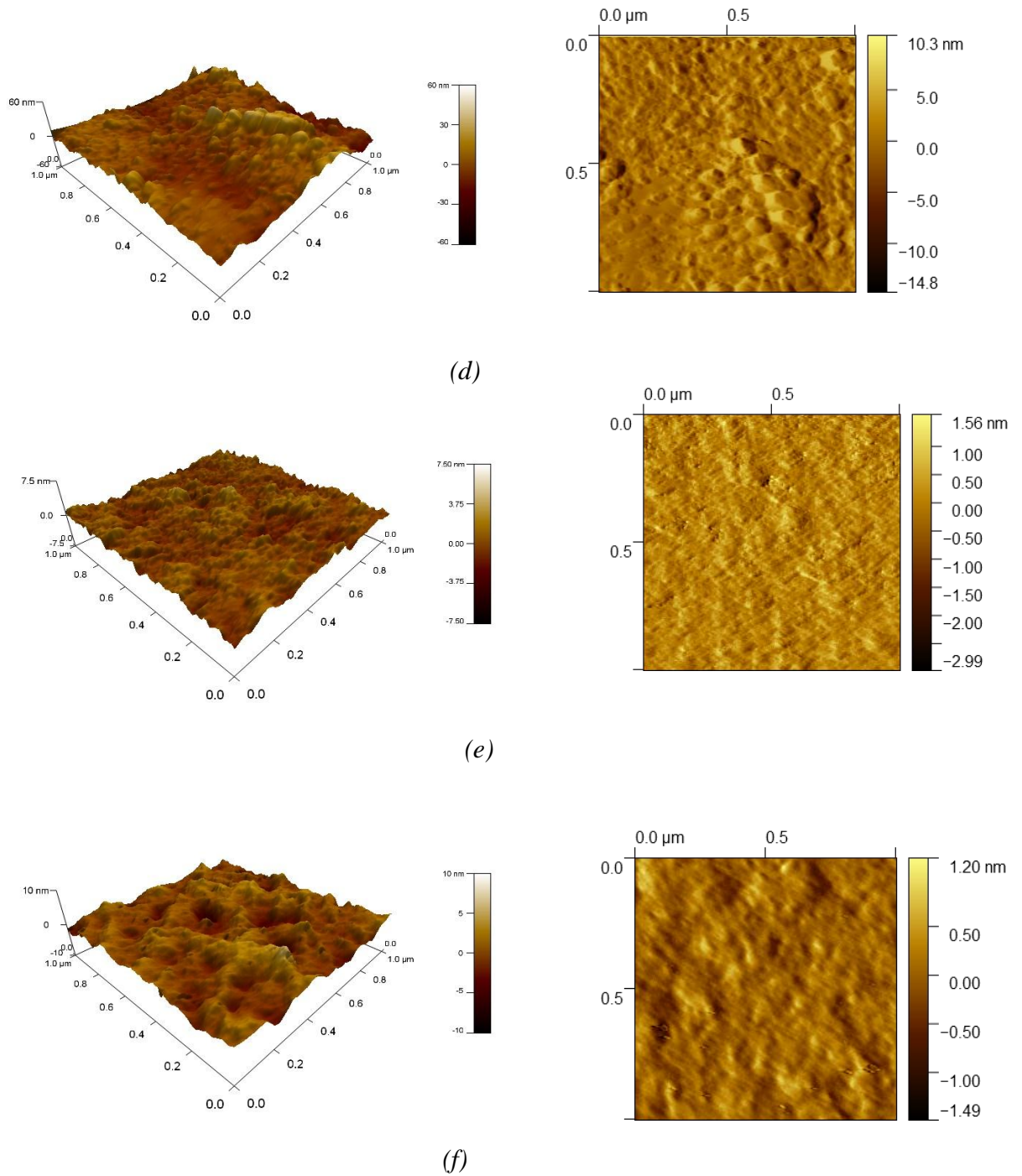


Figure IV.16 – Topographies de la microscopie AFM en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) des couches de SnO₂ (09 couches) non dopé élaborées à partir de différentes concentrations: a) 0,4mol/l-éthanol ; b) 0,6mol/l-éthanol ; c) 0,8mol/l-éthanol d) 0,6mol/l-méthanol e) SnO₂: F 5% ; f) SnO₂: F 20%.

Tableau IV.9: Influence de la molarité sur la rugosité des films SnO₂ déposées par dip coating.

La concentration	Rugosité (nm)	Taille des grains (nm)
0.4 mol/l-éthanol	0.292	5.19
0.6 mol/l-éthanol	1.17	5.66
0.8 mol/l-éthanol	0.477	6.18
0.6 mol/l- méthanol	1.35	4.35
SnO ₂ :F 5%	0.238	3.39
SnO ₂ :F 20%	0.157	3.06

On peut constater d'après les analyses AFM qu'un minimum de rugosité est obtenu une faible granulométrie et que lorsqu'on augmente la molarité, nous notons un accroissement de la taille des grains.

La figure IV.17 donne le profil de rugosité de la surface d'un film mince [Sn]=0.4 mol/l (09 couches) obtenus à température de recuit 500°C-2h

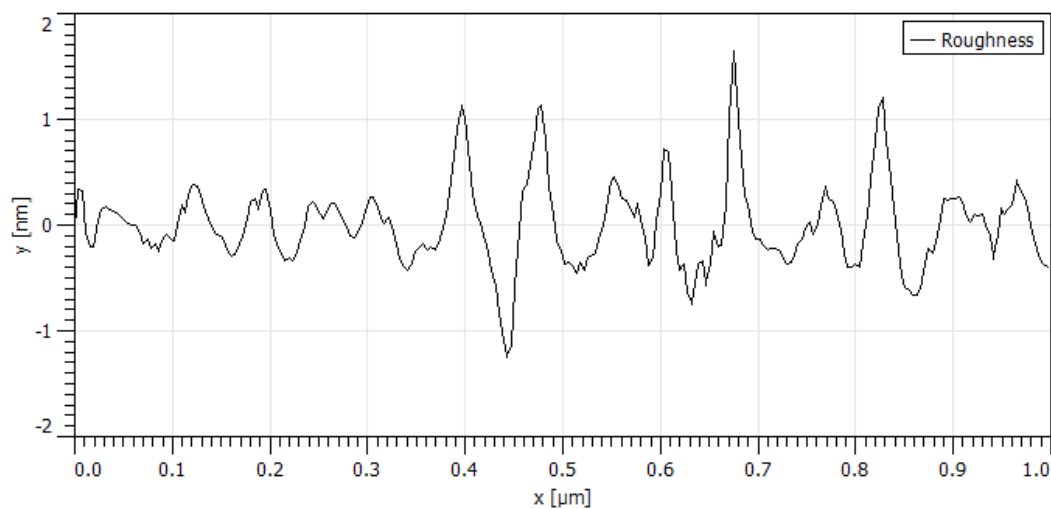


Figure IV.17. Profil de la rugosité de la surface d'un film [Sn]=0.4 mol/l (09 couches) non dopé obtenu après un recuit de 500°C-2h.

Références :

- [1] V. B. Patil, G. S. Shahane, L. P. Deshmukh, “Studies on photoelectrochemical (PEC) cells; A correlation between electrochemical and material properties”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol .80, pp.625-632, 200
- [2] JCPDS 41-1445
- [3] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B* **66** (2000) 40.
- [4] T. N. Soitah, C. Yang , L. Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing* **13** (2010) 125–131
- [5] S. C. Lee, J.H. Lee, T.S. Oh, Y.H. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **75** (2003) 481–487
- [6] V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, *Appl. Surf. Science*, **256** (2010) 6586–6591
- [7] Ramesh H. Bari^{1*}, Sharad.B. Patil¹, Anil.R. Bari, *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems* vol. 7, NO. 2, June 2014
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, 2nd ed, Addison- Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [9] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, and C.H. Bhosale, Solventdependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(11), p. 1439-1444
- [10] H.SEFARDJELLA, thèse de doctorat, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015
- [11] J. Tauc, and A. Menth, *Journal of Non-Crystalline Solids* **8** (1972) 569.
- [12] Yoffe, A. D. *Adv. Phys.* **42**, 173–266 (1993).
- [13] B. L Evans. P. A.Young,. *Proc. R. Soc. Lond. Ser.A* **298**, 74–96 (1967).
- [14] THESE DE DOCTORAT, A.DOUAYAR, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL ,2013.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration de couches minces de semi-conducteur de type oxyde métallique : l'oxyde d'étain SnO_2 et l'oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ sur un substrat en verre. L'objectif était la réalisation des couches minces d'oxyde d'étain, élaborées par la technique sol-gel et dip-coating et l'étude des propriétés physiques qui en résultent : structurales, morphologiques, optique et électriques. Cette étude entre dans le cadre de la science des matériaux domaine des couches minces.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, les propriétés optiques par un spectrophotomètre UV-visible, les propriétés électriques par la méthode des quatre pointes, et la morphologie de la surface par le microscope à force atomique (AFM).

L'analyse par les rayons X des échantillons de SnO_2 montre que le séchage à 120°C ne permet pas la formation de SnO_2 c'est-à-dire qu'il n'y a pas de formation des cristallites de SnO_2 de taille appréciable et la structure est amorphe. Elle montre aussi que les échantillons de SnO_2 avec séchage à 450°C et le recuit à 450°C et à 500°C sont tous cristallisés. Nous avons observé que tous les échantillons cristallisent sous la structure tétragonal avec une orientation préférentielle dans direction (110), et l'intensité des pics augmente en fonction du nombre des couches et de la concentration de la solution. Les tailles de grains calculées à partir de l'équation de Scherrer varient entre 4.21 et 7.16 nm dans le cas non dopé et de 2.22 jusqu'à 3.50 dans le cas dopé au fluor selon les conditions d'élaborations, on remarque que : quand on augmente la concentration la taille des grains augmente.

L'analyse par spectroscopie UV-visible montre que la transmission des couches varie respectivement entre 80 et 95%. Le gap optique de nos films est dans l'ordre de valeurs rapportées dans la littérature.

L'analyse morphologique par Microscopie à force atomique montre bien qu'on est en présence d'une structure uniforme et que la majorité des échantillons considérés, possèdent une morphologie sphérique des cristallites et lorsque la molarité augmente, la taille de cristallites augmente. La rugosité mesurée reste très faible et par conséquent les surfaces de tous les films préparés sont très lisses.

Nous pouvons conclure dans ce travail que les films SnO_2 obtenus avec un recuit à 450°C et à 500°C , présentent une bonne transparence optique, Nous venons donc de voir qu'il est possible de déposer avec cette technique sol-gel des couches minces qui possèdent des propriétés intéressantes qu'on peut procéder à leur application dans plusieurs domaines.

ملخص

يهتم هذا العمل بتحضير و دراسة خصائص الجسيمات النانومترية لأكسيد القصدير SnO_2 باستعمال تقنية محلول-هلام و طريقة الترسيب بالغمس-السحب. اخترنا هذه الطريقة الجديدة لكونها بسيطة و اقتصادية بإعطاء ترسبات عالية الجودة .

في هذا الإطار قمنا بتحضير رقائق متجانسة و شفافة لثنائي أكسيد القصدير SnO_2 نقيًا بمختلف تراكيز $(0.4, 0.6, 0.8) \text{ mol/l}$ و مطعما بالفليور بنسب 5% , 10% , 15% , 20% على مسند من الزجاج . قمنا بتحضير عدة رقائق بأكسيد القصدير النقي تحتوي على 5-7-9-11 طبقة و 20 طبقة من أكسيد القصدير المطعم بالفليور. تجفف الشرائح الشفافة المحصلة في درجة حرارة 120 درجة مئوية لمدة 10 دقائق بعد كل ترسيب و تعالج أخيرا عند درجة حرارة أعلى (450 و 500) درجة لمدة ساعتين. في هذا المنظور قمنا بدراسة تأثير كل من تركيز المحلول, عدد الطبقات, ودرجة حرارة التجفيف و درجة حرارة المعالجة وهذا باستخدام طرق تحليل متعددة. تم تقييم الخواص المورفولوجية والبنوية لهذه الشرائح وفقا للوسائط آفة الذكر وتأثيراتها على الخصائص الضوئية والكهربائية. أظهرت قياسات انعراج الأشعة السينية (DRX) أن تجفيف العينات عند 120 درجة لا تسمح بتشكيل SnO_2 أي ليس هناك تشكيل البلورة من SnO_2 . بينما تجفيف العينات عند 450-500° درجة تسمح بتشكيل SnO_2 معافضية الاتجاه نحو (110) . أطيف النفاذية الضوئية تظهر شفافية عالية في المجال المرئي, والتحليل المورفولوجي بواسطة AFM أظهرت أن غالبية العينات لديها مورفولوجيا كروية للحبيبات.

كلمات مفاتيح: أكسيد SnO_2 , محلول-هلام, الغمس-السحب, البنية البلورية النانوية