

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

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

KACEL TAWOUS

THEME

**Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et
étude des conditions de leur cristallisation**

Soutenu Publiquement le 01/07/2007

Devant la commission d'examen :

| | | | |
|---------------------|--------------------|------------------------|----------------|
| Président : | N. Benouattas | Professeur | (UFAS – Sétif) |
| Rapporteur : | H. Amardjia-Adnani | Maître de conférences | (UFAS – Sétif) |
| Examineur : | A. Boucenna | Professeur | (UFAS – Sétif) |
| Examineur : | A. Medjahed | Maître de conférences | (UFAS – Sétif) |
| Examineur : | M. Boumaour | Directeur de recherche | (UDTS - Alger) |

Remerciements

Tout d'abord, je suis très reconnaissante à ma directrice de thèse Madame H. Amardjia-Adnani, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir proposé le problème et accepté de diriger ce travail. J'ai beaucoup apprécié son soutien et je tiens à signaler que ses conseils se sont toujours révélés judicieux. Ses remarques constructives m'ont été très précieuses pour la rédaction de ce mémoire et je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

J'ai aussi un grand plaisir à remercier Monsieur N. Benouattas, Professeur à la même Université, pour avoir bien voulu juger ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury.

J'adresse également mes très vifs remerciements à Monsieur, A. Boucenna, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Comme je suis aussi très reconnaissante à Madame A. Medjahed, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir honorée le jury en qualité d'examinatrice.

Je remercie Monsieur M. Boumaour, Directeur de recherche de l'UDTS à Alger, pour avoir accepté de juger ce travail, et tout le personnel de l'UDTS, technicien, ingénieur, et chercheur.

Ma dette de reconnaissance va aussi à mes professeurs de l'Université Ferhat Abbas de Sétif pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon égard et leurs encouragements.

Ce mémoire n'aurait pas pu s'écrire sans l'appui moral de ma famille, de mes amis et de mes collègues, notamment Mr. M. Hemmous, Mr. M. R. Bekli et I. Chadou qui m'ont aidés à la conception du montage expérimental de Dip-Coating. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

A tous un grand merci.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---------------------------|----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| <i>Bibliographie.....</i> | <i>3</i> |

CHAPITRE I

L'OXYDE D'ETAIN ET LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SA DEPOSITION EN COUCHES MINCES

| | |
|--|-----------|
| <i>I. 1. Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC).....</i> | <i>4</i> |
| <i>I. 2. Le SnO₂ en films minces.....</i> | <i>4</i> |
| <i>I. 2. 1. Le SnO₂ : un oxyde transparent et conducteur.....</i> | <i>4</i> |
| <i>I. 2. 2. Oxyde d'étain cristallin.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I.2. 2. 1. Structure cristalline.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I. 2. 2.2. Structure électronique.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I. 3. Les techniques de dépôt usuelles.....</i> | <i>8</i> |
| <i>I. 3. 1. La pulvérisation cathodique (sputtering).....</i> | <i>8</i> |
| <i>I. 3. 2. Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D).....</i> | <i>9</i> |
| <i>I. 3. 3. La pyrolyse par pulvérisation.....</i> | <i>9</i> |
| <i>I. 3. 4. Le procédé sol-gel.....</i> | <i>10</i> |
| <i>Bibliographie.....</i> | <i>11</i> |

CHAPITRE II

LE PROCEDE SOL - GEL

| | |
|--|-----------|
| <i>II. 1. Principes physico-chimiques</i> | <i>12</i> |
| <i>II. 1. 1. Les précurseurs</i> | <i>12</i> |
| <i>II. 1. 2. Mécanismes réactionnels.....</i> | <i>13</i> |
| <i>II. 1. 3. Formation du film (La transition sol- gel).....</i> | <i>14</i> |
| <i>II. 1. 4. Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions</i> | <i>14</i> |
| <i>II. 1. 5. Influence de séchage.....</i> | <i>15</i> |
| <i>II. 2. Application de la méthode Sol- gel au dépôt de couches minces.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II. 2. 1. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II. 2. 1. 1. Centrifugation ou spin-coating.....</i> | <i>16</i> |
| <i>II. 2. 1. 2. Le dépôt par tirage (dip-coating).....</i> | <i>19</i> |
| <i>II. 2. 2. Choix des substrats.....</i> | <i>21</i> |
| <i>II. 2. 3. Densification des couches minces.....</i> | <i>22</i> |

| | |
|---|----|
| <i>II. 2. 3. 1. Le séchage des couches minces</i> | 22 |
| <i>II. 2. 3. 2. Le recuit des couches minces</i> | 23 |
| <i>II. 3. Avantages et inconvénients de la technique sol- gel</i> | 25 |
| <i>II. 4. Cas de l'oxyde d'étain</i> | 25 |
| <i>Bibliographie</i> | 27 |

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

| | |
|--|----|
| <i>III. 1. Ellipsométrie</i> | 28 |
| <i>III. 1. 1. Le principe de l'ellipsométrie</i> | 28 |
| <i>III. 1. 2. Types d'Ellipsomètre</i> | 29 |
| <i>III. 1. 2. 1. Ellipsomètre à extinction</i> | 29 |
| <i>III. 1. 2. 2. Ellipsomètre à modulation</i> | 29 |
| <i>III. 2. La diffraction des rayons X (DRX)</i> | 31 |
| <i>III. 2. 1. Production de RX</i> | 31 |
| <i>III. 2. 2. Principe de base</i> | 32 |
| <i>III. 2. 3. Loi de Bragg</i> | 32 |
| <i>III. 2. 4. Les méthodes expérimentales de diffraction des Rayons X</i> | 33 |
| <i>III. 2. 4. 1. Méthode de Debye- Scherrer ou méthode des poudres</i> | 33 |
| <i>III. 2. 4. 2. Méthode du cristal tournant</i> | 33 |
| <i>III. 2. 4. 3. Méthode de LAUE</i> | 33 |
| <i>III. 2. 4. 4. Diffractomètre Bragg- Brentano</i> | 35 |
| <i>III. 3. Spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS)</i> | 35 |
| <i>III. 3. 1. Modes d'analyse</i> | 37 |
| <i>III. 3. 1. 1. Analyse de surface</i> | 37 |
| <i>III. 3. 1. 2. Profil de concentrations (SIMS dynamique)</i> | 37 |
| <i>III. 4. Le spectrophotomètre IR</i> | 38 |
| <i>III. 4. 1. Spectre infrarouge</i> | 40 |
| <i>III. 4. 2. Principe de la spectrophotométrie infrarouge</i> | 41 |
| <i>Bibliographie</i> | 43 |

| | |
|---|----|
| CHAPITRE VI | |
| ELABORATION DES COUCHES, RESULTATS OBTENUS, ET | |
| DISCUSSION | |
| <i>IV. 1. Procédure d'élaboration</i> | 44 |
| <i>IV. 1. 1. Importance de la préparation des substrats</i> | 44 |
| <i>IV. 1. 2. Préparation de la solution de SnO₂ non dopé et la solution dopée à l'Indium</i> | 45 |
| <i>IV. 1. 3. Le procédé de tirage</i> | 45 |
| <i>IV. 2. L'adhésion des couches de SnO₂ au substrat</i> | 47 |
| <i>IV. 2. 1. Le mouillage</i> | 47 |
| <i>IV. 2. 2. Le coefficient d'étalement à l'équilibre</i> | 49 |
| <i>IV. 2. 3. Les notions de travail de cohésion et de travail d'adhésion</i> | 50 |
| <i>IV. 3. Résultats obtenus et discussion</i> | 51 |
| <i>IV. 3. 1. Analyse par ellipsométrie</i> | 51 |
| <i>IV. 3. 2. La diffraction des rayons X</i> | 53 |
| <i>IV. 3. 2. 1. Structure cristallographique</i> | 53 |
| <i>IV. 3. 2. 2. Texture</i> | 56 |
| <i>IV. 3. 2. 3. Paramètres de la maille</i> | 60 |
| <i>IV. 3. 2. 4. La taille moyenne des grains</i> | 63 |
| <i>IV. 3. 3. Résultats de la Spectrométrie d'Emission d'Ions Secondaires (SIMS)</i> | 64 |
| <i>IV. 3. 4. Caractérisation des dépôts par IR</i> | 67 |
| <i>Bibliographie</i> | 75 |
| CONCLUSION | 77 |

INTRODUCTION

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents, notamment grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières [1-2]. Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leurs champs d'application étant très vaste ; on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique [3], l'optoélectronique [2] [4], la conversion photothermique [5], la conversion photovoltaïque [6], etc... Parmi ces composés, le SnO₂ (pur ou dopé) [7]. En effet ce type de matériau permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [8-10].

Ce sujet de recherche entre dans le domaine de la conception de cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant. Pour ce faire, il est d'abord, question de réaliser un verre conducteur qui formera une électrode de la cellule. Dans cette optique, nous avons déposé des couches de SnO₂ dopées à l'Indium sur des lames en verre ordinaire du microscope, le rapport In/Sn est 0,2 (pourcentage atomique).

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir les films d'oxyde d'étain, mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes. Notons que les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoires et de la méthode d'élaboration. Une nouvelle technique de dépôt des films minces a été explorée : le procédé sol-gel. Ce procédé présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et pour un faible coût [11].

Nous avons d'abord, fait des essais pour maîtriser les conditions de dépôt par dip-coating de la méthode Sol-Gel, nous avons ensuite réalisé des dépôts homogènes et transparents. Nous avons monté et réalisé le montage de dip-coating au niveau de laboratoire de Dosages, Analyses et Caractérisation en Haute Résolution à l'Université Ferhat Abbas de Sétif. Nous avons réalisé des multicouches de 3, 5 et 7 couches. Les différents auteurs Chatelon [11], Terrier [12] et Hemissi et al. [13] ont élaboré des multicouches superposées en appliquant un prérecuit à 300°C entre les couches. En ce qui

nous concerne, après chaque couche nous avons effectué un séchage à 100°C pendant 10 min. Ceci ne nous a pas permis d'avoir des couches superposées. Les résultats obtenus sont intéressants bien qu'ils présentent des difficultés pour leurs interprétations, vu la structure nanocristalline des couches.

Cette thèse comprend quatre chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Dans le premier chapitre fait état des connaissances générales sur les oxydes transparents conducteurs, notamment l'oxyde d'étain, ainsi que différentes techniques d'élaboration.

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.

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 font l'objet du dernier chapitre.

Bibliographie

- [1] T. Karasawa, Y. Miyata, *Thin Solid Films* 223 (1993) 135-139.
- [2] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, *Appl. Surf. Sci* 208-209 (2003) 382-387.
- [3] Yi Hu, S.-H. Hou, *Mate. Chem. Phys* 86 (2004) 21-25.
- [4] Pietro Siciliano, *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 153-164.
- [5] Jianrong Zhang and Lian Gao, *J. Solid. St. Chem* 177 (2004) 1425-1430.
- [6] R. Tala- ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, *J. Solar Eng. Mater & Solar cell* (2005) 1-11.
- [7] A. Tibercio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. *J. Phys. III France* 2 (1992) 1287-1303.
- [8] Frederic Parret, Thèse de Doctorat, Université –Toulouse – (2006).
- [9] Mounir Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).
- [10] Briand Danick, Mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées, Université de Montréal (1997).
- [11] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [12] C. Terrier, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I, (1995).
- [13] M. Hemmissi, H. Adnani Amardjia, Jean Claude Plenet, Bruno Canut, Jean marc Plettier, (article en cours de parution dans la revue : les annales de chimie sciences des matériaux).

LE DIOXYDE D'ETAIN ET LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SA DEPOSITION EN COUCHES MINCES

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électroniques du dioxyde d'étain. Il est également question de différentes méthodes et les techniques d'élaboration du dioxyde d'étain en couches minces.

I. 1. Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)

La découverte des OTC remonte au début du vingtième siècle, quand Bädker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus, ensuite citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 . Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents les scientifiques ont eu recours au dopage de ces derniers : ITO le In_2O_3 dopés à Sn [2], le SnO_2 est dopé l'Sb [3-5] ou au F [6-7] ou l'In [8-9] etc... L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

I. 2. Le SnO_2 en films minces

I. 2. 1. Le SnO_2 : un oxyde transparent et conducteur

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) en films minces sont utilisés de nos jours dans un large domaine d'applications. L'oxyde d'étain en film mince est utilisé comme revêtement transparent et conducteur électrique sur les verres, leur résistivité pouvant atteindre les $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ lorsque le dépôt est dopé [10]. Ces couches ont une grande stabilité chimique [11] et mécanique et présentent généralement une réflectivité importante dans l'infrarouge si le matériau est suffisamment dopé.

De nombreuses applications sont envisageables :

- Electrodes pour différentes structures optoélectroniques tels que des dispositifs électroluminescents [12].
- Composants d'affichages à cristaux liquides.
- Electrode dans cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant.
- Films à réflectivité spécifique dans l'infrarouge pour des fours.
- Vitrages de bâtiment.
- Dans l'aéronautique et l'aérospatiale [13].
- Catalyseurs.
- Détecteurs de gaz toxique : NO et CO, etc...

De manière générale, les propriétés physiques (structurales, électriques, optiques ...) du SnO₂ dépendent fortement de la méthode et des conditions de dépôt.

I. 2. 2. Oxyde d'étain cristallin

I.2. 2. 1. Structure cristalline

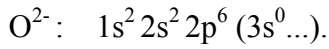
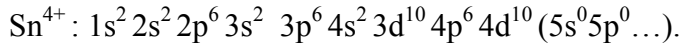
La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (Fig. I. 1). La maille élémentaire est généralement (tétraogonal) quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/mmm$) 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 est situé : $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [14].

Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [15]. Notons que cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [16].

I.2. 2.2. Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de $E_g = [3,6 - 4,0$ eV] [8]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO₂ est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations

électroniques de Sn^{4+} et O^{2-} , sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les suivantes :



Sur le diagramme correspondant au SnO_2 (Fig. I. 2), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon à peu près satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal puisque Jacquemin [17] trouve une bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3,5 et 4 eV à 20°C). Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain. Les derniers niveaux cœurs sont les états $\text{Sn } 4d_{5/2}$ et $\text{Sn } 4d_{3/2}$ qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV. Ceci est décrit de façon plus précise dans les paragraphes suivants.

Niveaux d'énergie de la bande de valence

En raison de la complexité de la bande de valence, plusieurs auteurs font l'hypothèse que le haut de cette bande serait dû aux états p de l'ion O^- , ce qui paraît tout à fait normal puisque sa couche externe $2p^6$ est pleine.

Les états p des quatre anions non équivalents dans le réseau se séparent sous l'effet du champ cristallin en un certain nombre d'états. Il est vraisemblable que l'éclatement des états p de l'oxygène dans le champ cristallin est plus grand que celui dû aux recouvrements O-O et Sn-O. Il faut donc considérer en premier l'éclatement dû au champ cristallin. Il sépare chaque état p de l'oxygène en trois états. En négligeant les recouvrements Sn-O, on peut considérer un élargissement des niveaux provoqué par l'interaction de deux atomes d'oxygène voisins les plus proches, et enfin, un éclatement encore plus faible dû à l'interaction de deux paires d'atomes d'oxygène voisines. Ainsi l'énergie de ces niveaux peut être représentée par une bande comprise entre 0 et 2 eV.

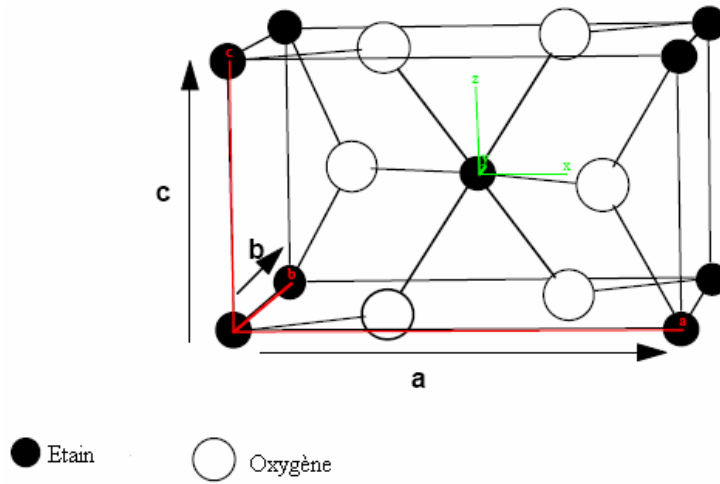


Fig. I. 1. Maille élémentaire du SnO₂ [14].

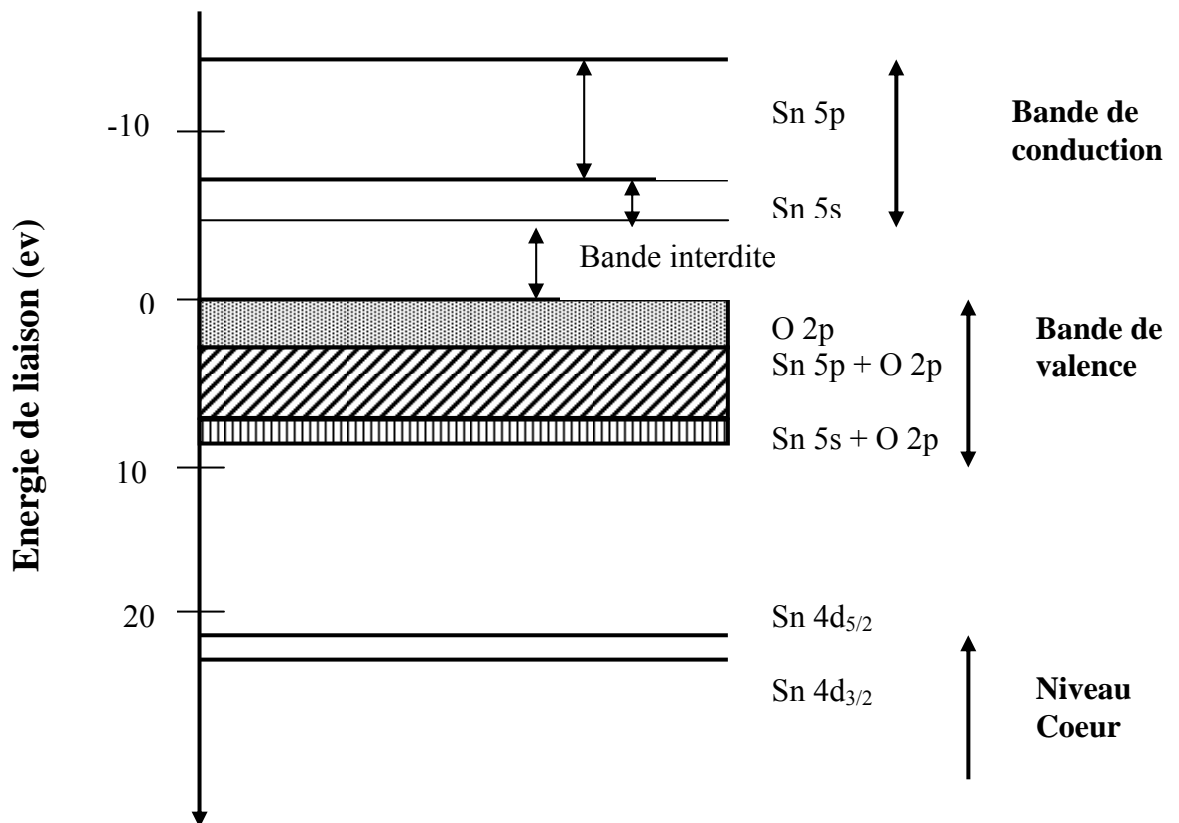


Fig. I. 2. Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂.

Niveaux d'énergie de la bande de conduction

Il est moins difficile de prévoir l'existence des états du bas de la bande de conduction en raison de la moins grande complexité de cette bande. La couche externe du Sn^{4+} est $4d^{10}$ tandis que le niveau d'énergie vide le plus bas est le niveau 5s (entre 3,6 et 7 eV) et plus haut dans cette bande, on trouve Sn 5p dont les niveaux d'énergie sont compris entre 7 et 14 eV.

L'effet de couplage entre les niveaux les plus bas de la bande de conduction et les plus hauts niveaux de la bande de valence entraîne à ce stade un élargissement des niveaux, correspondant à une hybridation possible entre ces niveaux, notamment entre les états de l'étain et de l'oxygène ionisés. Par conséquent un transfert des charges de l'oxygène vers l'étain serait possible, et dès lors la bande interdite serait franchie avec création de porteurs libres [18].

I. 3. Les techniques de dépôt usuelles

Les propriétés physiques d'un OTC ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les méthodes d'élaboration des couches minces d'OTC sont diverses : la pulvérisation cathodique, la technique CVD ou méthode chimique de déposition en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation, et la méthode sol-gel. Nous allons, dans ce qui suit, rappeler brièvement le principe de ces méthodes.

I. 3. 1. La pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue *DC*). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat à recouvrir. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera créée en alternatif (radio fréquence *RF*). La pulvérisation conduit à la formation de films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique a l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt [19].

Cette méthode permet l'obtention de dépôts homogènes, stoechiométriques ($\text{Sn/O}=0.5$), d'où une résistivité élevée ($10\Omega\cdot\text{cm}$) [18]. Seulement cette technique est difficile à mettre en œuvre dès que l'on veut augmenter les dimensions du substrat.

I. 3. 2. Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste évaporer le matériau à déposer sur un substrat [20]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [19].

Cette technique présente deux avantages importants : Simplicité de mise en œuvre et déposition des films de SnO_2 homogènes à des température relativement basses ($350\text{-}400^\circ\text{C}$) [20], mais l'inconvénient est la maîtrise de la concentration molaire du dopant pour un éventuel dopage des films [21].

I. 3. 3. La pyrolyse par pulvérisation

Le principe de cette méthode repose sur la décomposition d'un composé organo-métallique d'étain à haute température sous atmosphère d'oxygène. Le composé organométallique appelé source est placé à l'extrémité d'un tube en quartz porté à une température de 80 à 220°C . Les vapeurs sont entraînées par un gaz inerte à travers le tube vers une région de haute température (300 à 600°C) dans laquelle est placé le substrat. Un flux d'oxygène traversant cette région réagit chimiquement avec les vapeurs du composé organo-métallique conduisant à un dépôt de SnO_2 sur la face du substrat.

La pyrolyse est une technique de mise au point relativement simple qui permet d'obtenir des dépôts d'oxyde d'étain ayant une résistivité de $1,5$ à $3,2\cdot 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ avec un coefficient de transmission de 85 à 91% entre $0,4$ et $0,6\mu\text{m}$. L'inconvénient de cette méthode est le manque d'homogénéité sur les dépôts de grande surface [21].

I. 3. 4. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en l'hydrolyse et la 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. Le sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses (1-1000 nm) et ramifiée. En général, on utilise des alcoxydes métalliques. Ils ont pour formule générale $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordination et R un radical organique de type alkyl ($-C_nH_{2n+1}$). Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté obtenue soit par l'utilisation de produits très purs par leur préparation, soit par une distillation ultérieure. Le procédé sol-gel met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs. C'est l'hydrolyse qui débute la première, puis les deux processus (l'hydrolyse et la condensation) se produisent plus ou moins simultanément suivant le type de catalyse. La polycondensation (condensation entre les molécules $(OR)_{n-1}-M-O-M-(OR)_{n-1}$) conduit à la formation d'un réseau de liaisons M-O-M tridimensionnel (chaînes polymériques). L'ensemble de ces réactions conduit ainsi à la gélification, passage du sol au gel à basse température [19].

Le chapitre suivant présente le procédé Sol-Gel.

Bibliographie

- [1] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [2] S. Shukla, S. Seal, L. Ludwig, C. Parish, *Sensors and Actuators B* 97 (2004) 256-265.
- [3] J. Santos-Pena, T. Brousse, L. Sanchez, J. Morales, D.M. Schleich, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 232-234.
- [4] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 382-387.
- [5] Yi Hu, S.-H. Hou, *Mater. Chem. Phys* 86 (2004) 21-25.
- [6] R. Tala-ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, *J. Solar Eng. Mater. & Solar cell* (2005) 1-11.
- [7] Chi-Hwan Han, Bernard Jousseume, Marie-Claude Rascle, Thierry Toupance, Hubert Cachet, Vincent Vivier, *J. Fluorine. Chem.* 125 (2004) 1247-1254.
- [8] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, *J. Cryst. Growth* 259 (2003) 282-285.
- [9] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, Yin Xiang, *Thin Solid Films* 460 (2004) 324-326.
- [10] C. J. R. Gonzalez-Oliver and I.Kato, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 400.
- [11] D. Lakhdari ; D. Abdi ; H. Chettah ; H. Haffar ; H. Amardjia-Adnani ; M. Hemissi., *Sci. Tech.Développement, ANDRU, N° 2.*
- [12] Jianrong Zhang and Lian Gao, *J. Solid. St. Chem.* 177 (2004) 1425-1430.
- [13] C.M Lampert, *Solar Wind Technology* 4 (3) (1987) pp 347-379.
- [14] M. Gaidi, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).
- [15] M, Frédérie Parret, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).
- [16] Suito K., Kawai N. and Masuda Y., *Mat. Res. Bull.* 10, 677 (1975).
- [17] J. L. Jacquemin, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (Mars 1974).
- [18] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [19] Kaïs DAOUDI, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- LYON1, (2003).
- [20] L.I.Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* 186 (1990) pp 107-112.
- [21] Ahmed Abdenacer Guibadj, thèse de magister, U.H.B d'Alger (1988).

LE PROCEDE SOL - GEL

La méthode sol-gel permet d'élaborer une large variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes [1], films minces [2-4], poudres [5-6] 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. 1. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

II. 1. 1. Les précurseurs

Il sont de deux types : les alcoxydes métalliques et les sels inorganiques. Les alcoxydes métalliques sont la classe de précurseurs la plus utilisée, car leur réactivité peut être sur un large intervalle par le choix de leur coordinat (groupe organique attaché à l'atome métallique) [7]. Les alcoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alkyl C_nH_{2n+1} .

Pour la préparation d'oxydes les principales caractéristiques des alcoxydes sont :

- La possibilité d'une pureté élevée.
- Une bonne stabilité thermodynamique.
- Une solubilité élevée (grande variété de solvants, grand domaine de dilution).
- Un groupement OR labile : modulation de la sphère de coordination.
- Une hydrolyse aisée.

II. 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 [8].

L'hydrolyse

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 :

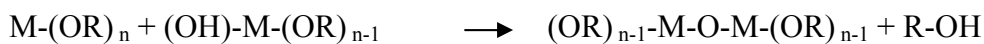


L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

La condensation

La seconde étape est la condensation. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître :

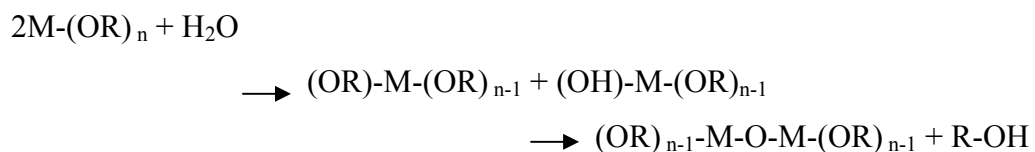
1) Réaction de déalcoolisation



2) Réaction de déshydratation



Mattox résume ces différentes étapes aux réactions [9]:



Le gel est constitué d'un réseau plus ou moins dense de liaisons M-O-M et contient les solvants à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Les réactions d'hydrolyse et de condensation tendent à se produire simultanément [10] et de nombreux facteurs (pH, température, nature du solvant, type de l'alkoxyde précurseur, rapport [eau / M-(OR)_n], ...) influencent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

Les systèmes sont considérablement plus complexes que les équations que nous venons de citer, surtout dans le cas de l'oxyde d'étain.

Yoldas [10]. a établi que la présence d'ions H_3O^+ dans la solution augmente l'hydrolyse, tandis que les ions OH^- augmentent la condensation.

Lorsque le réseau dans les trois dimensions commence à se former, la viscosité augmente brutalement et nous atteignons la transition sol-gel. Pour certains oxydes, comme la silice par exemple, la phase de condensation peut durer plusieurs jours ; pour l'oxyde d'étain ce phénomène est quasi spontané.

II. 1. 3. Formation du film (La transition sol- gel)

Le liquide déposé sur le substrat 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 compétition 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. 1. 4. Les paramètres qui influencent la cinétique des réactions

La température : c'est un premier paramètre qui intervient dans toute réaction chimique, elle influence les vitesses d'hydrolyse et la condensation dès la préparation du sol, puis durant le vieillissement ou le stockage. L'élévation de la température rend les réactions plus rapides.

Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [11]: ce choix est fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer ainsi que de réactivité de l'alcoxyde, Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus

elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

Le solvant [12] : les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs à de l'eau et éventuellement un catalyseur, tout ceci dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Le pH du sol (choix du catalyseur) [13-14] : étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II. 1. 5. Influence de séchage

L'étape suivante est un traitement thermique à basse température (20 à 200°C) qui a pour but de faire évaporer les solvants piégés dans le gel (alcool, eau) et de poursuivre les condensations entre les groupes présents dans la couche.

Le séchage s'accompagne d'une contraction et l'apparition de fissures qui fragilisent la structure du gel. Une pression capillaire se développe dans les pores fermés par le réseau en cours de liaisons, les solvants vont casser ce réseau pour pouvoir s'échapper lors de la densification.

C'est l'un des points critiques de l'élaboration. Certains auteurs ont mis au point des techniques particulières de séchage pour évacuer correctement les solvants et conserver des gels sous forme monolithique, ils obtiennent ainsi des matériaux peu denses : les aérogels [15].

Les xérogels

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

Les aérogels

L'aérogel est obtenu par condensation du sol à température ambiante et à pression atmosphérique, il est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée.

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

Le procédé sol- gel peut être adapté de façon à obtenir le gel sous diverses formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudres.

En jouant sur le rapport eau / alcoxyde : si ce rapport est faible, on obtient des fibres sinon le gel sera un bloc monolithique.

Par dépôt de la solution sur un support, on obtient un film mince dont l'épaisseur peut être de plusieurs centaines d'Angströms.

Dans la première partie de ce paragraphe, les différentes techniques de dépôts seront présentées, puis nous verrons que le choix du substrat peut être conditionné par l'utilisation ultérieure des couches minces élaborées. Enfin les deux étapes du traitement thermique, le séchage et le recuit, seront exposées.

II. 2. 1. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

II. 2. 1. 1. Centrifugation ou spin-coating [1]

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation un excès de liquide sur un substrat. 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 du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la Fig. II. 2.

Le dépôt de la solution, le début de la rotation, la rotation à vitesse constante et l'évaporation des solvants.

Un excès de liquide est distribué sur la surface pendant l'étape de dépôt. Dans la deuxième étape le début de la rotation, la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat, dans la troisième étape, la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme et la dernière étape c'est l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [16]. a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt, il donne l'épaisseur par la relation suivante :

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

avec

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

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

Puis retirés à vitesse constante du bain (de 20 à 83 mm/min) pour une bonne homogénéité. Cette étape de l'élaboration est très importante pour les caractéristiques finales de la couche mince puisque les différents échanges entre la phase liquide et l'atmosphère proche du ménisque sont nombreux.

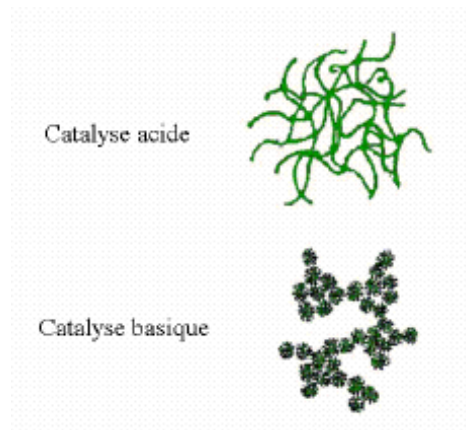


Fig.II.1. Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique [17].

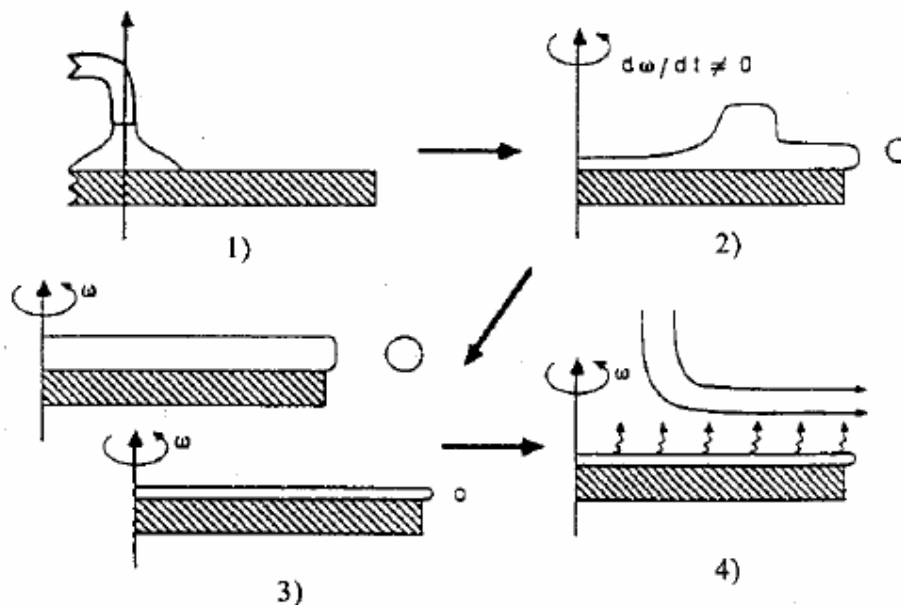


Fig. II. 2. Dépôt de couches minces par centrifugation [1].

II. 2. 1. 2. Le dépôt par tirage (dip-coating)

Les substrats sont trempés verticalement dans le SOL, maintenus quelques instants au repos pour favoriser un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

La Fig.II.4 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

L'épaisseur des couches

D'après Scriven [18], l'épaisseur du film déposé est liée à la position du plan séparant les nappes d'écoulement intérieure et extérieure. Une compétition entre six forces gouverne l'épaisseur du film et la position de la ligne d'écoulement [19] :

- la viscosité du sol.
- la pression.
- la force de tirage.
- la force de gravitation.
- la résultante des forces de tension superficielles.
- le gradient de tension de surface.

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée.

Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h est donnée par la relation suivante [17]:

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{II. 2}).$$

où

- v_0 est la vitesse de tirage.
- ρ est la densité.
- g est la constante de gravité.
- c est une constante qui est égale à 0,8 pour les liquides considérés comme newtoniens [20].

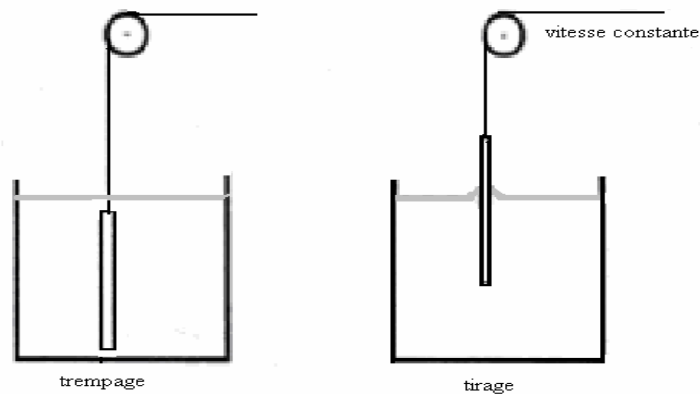


Fig. II. 3. Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

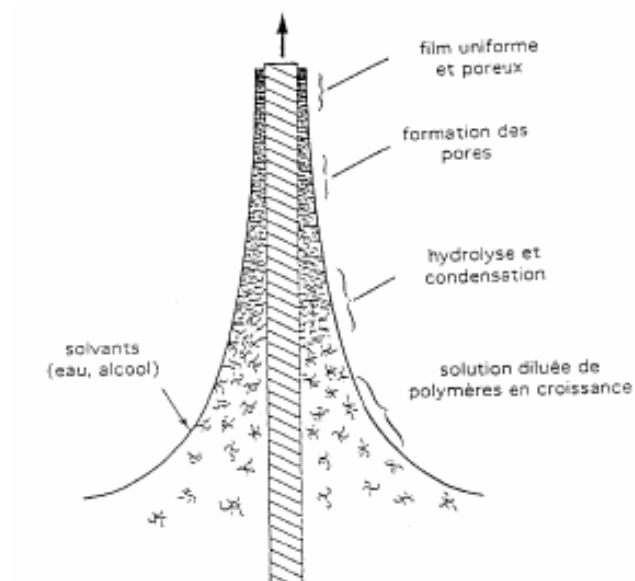


Fig.II. 4. De la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage
Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [21].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol- gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} , on obtient alors [22] :

$$h = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II. 3}).$$

Dans ces relations, nous pouvons conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé.

II. 2. 2. Choix des substrats [17]

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits.

Les lames de verre

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,513. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

Les lames de pyrex

Les lames de pyrex sont les substrats transparents. Le pyrex étant un verre borosilicaté, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632,8 nm.

Les lames de silice pure

Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1,457, toujours à une longueur d'onde de 632,8 nm.

Le silicium monocristallin (100)

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi compliquent parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée à étudier dans ce domaine de longueur d'onde.

II. 2. 3. Densification des couches minces

La densification est le dernier traitement des gels. Il est essentiel pour éliminer les espèces volatiles avant fermeture des pores et également pour éliminer des gradients de densité et de contraintes liés aux cinétiques d'évacuation des liants. Il est suivi par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C ; il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film dense. Les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention de couches minces de bonnes qualités.

II. 2. 3. 1. Le séchage des couches minces [17]

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires p induites à l'interface liquide- vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la Fig.II. 6.

La tension à la surface de séchage est donnée par l'équation de Laplace [17]:

$$p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II. 4}).$$

Où

- θ est l'angle de contact du ménisque s'éloignant et du pore vide.
- p est la tension superficielle du sol.
- r le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50MPa, même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 10 minutes à 100°C. Ceci a été appliqué après avoir attendu quelques minutes pour que les produits les plus volatils s'évaporent.

II. 2. 3. 2. Le recuit des couches minces [17]

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. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, 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 généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. 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 le 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 peut apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

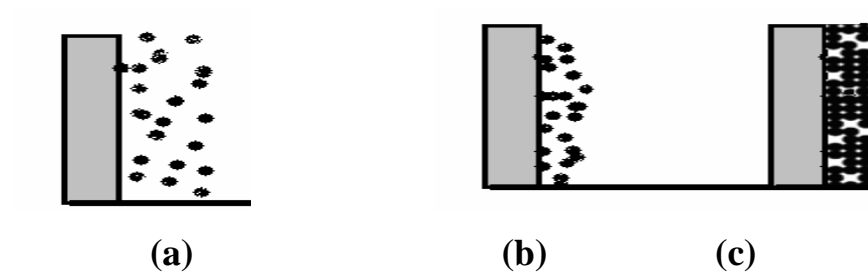


Fig.II. 5. Influence de traitement thermique sur la porosité des couches minces.

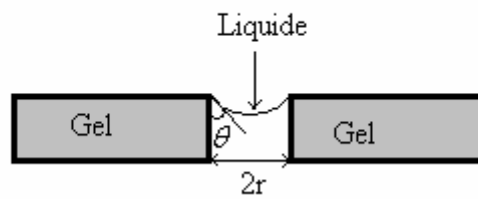


Fig.II. 6. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

II. 3. Avantages et inconvénients de la technique sol- gel

L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de citer les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.

L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses avantages tels que :

- pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- Dopage relativement facile.

Mais des inconvénients existent aussi, ils sont :

- Un coût élevé pour certains précurseurs.
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
- Des temps de l'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.

II. 4. Cas de l'oxyde d'étain [23]

La voie sol- gel est connue depuis un certain nombre d'années mais les premiers à élaborer des couches minces avec de bonnes qualités électriques et optiques à base d'ITO ('Indium Tin Oxyde) par la méthode sol- gel sont Arfsten et al, en 1984.

Des recherches ont déjà été conduites sur l'oxyde d'étain pour obtenir des gels massifs ou des couches minces. L'éventail des précurseurs initiaux est relativement large : l'alcoxyde d'étain ($\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$, $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ou $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$) et tous les produits permettant d'arriver à cet alcoxyde (comme le SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{OiPr})_4$ ou encore $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Sn}$).

Peuvent être ajoutés à ces produits de nombreux solvants tels que les alcools (méthanol, éthanol, propanol, et même isopropanol) ou les acétones (acétylacétone) ou encore des hydroxydes d'ammonium (NH_4OH). Pour déclencher l'hydrolyse, l'apport d'eau est nécessaire soit directement dans la solution, soit indirectement dans le gaz ambiant.

Pour influencer le pH ou la vitesse de gélification, divers additifs peuvent intervenir pour déclencher la réaction. Ce sont en général des acides (acide chlorhydrique), pour un $\text{pH} < 6$ ou des alcalins pour le pH basique, on peut aussi trouver du NH_4Cl .

Les travaux entrepris de façon générale sur l'oxyde d'étain depuis une dizaine d'années ont pour but de trouver le meilleur compromis possible entre une bonne transmission optique et une bonne conductivité électrique. Ils ont aussi pour objectif l'étude des propriétés structurales de cet oxyde en fonction de la température, l'étude des pertes de masse, des caractéristiques cristallines et des liaisons OH.

Ces différentes approches donnent un matériau assez semblable au niveau morphologique et tous les auteurs retrouvent la même structure cristalline : l'oxyde d'étain tétragonal (ou cassitérite). Mais pour ces différentes études, le SnO_2 est très souvent dopé. On peut noter aussi que l'on retrouve l'oxyde d'étain dans les films d'ITO.

Soulignons que l'oxyde d'étain sous forme de poudre, obtenu à partir d'un gel, peut être additionné dans une matrice de silice sous forme de gel afin d'obtenir des verres ayant des caractéristiques particulières (transparence optique, conduction électrique, variation de cette conduction selon le gaz environnement...). Il peut également être dopé avec des éléments tel que le lanthane ou le platine. Les couches de dioxyde d'étain sont aussi utilisées comme détecteurs de gaz toxique, leur sensibilité est directement en relation avec la taille des grains, plus les grains sont petits plus le détecteur de gaz NO ou CO est fiable et est précis. Dans le chapitre suivant nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Bibliographie

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol- Gel science, Academic Press, San Diego, USA, (1990).
- [2] T. D .Senguttuvan and L. K.Malhotra, J. Phys. Chem. Solids V 58, No 1 (1997) 19- 24.
- [3] Yi Hu, S.-H. Hou, Mater. Chem. Phys 86 (2004) 21-25.
- [4] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, Yin Xiang, Thin Solid Films 460 (2004) 324-326.
- [5] Mira Ristić, Mile Ivanda, Stanko Popović, Svetozar Musić, J. Non-Cryst. Solids 303 (2002) 270- 280.
- [6] Jianrong Zhang and Lian Gao, J. Solid. St. Chem 177 (2004) 1425-1430.
- [7] R.C. Mehrotra, Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 1-6.
- [8] D.C. Bradley: Nature 182 (1958) 1211.
- [9] D. M. Mattox, Thin Solid Films 204 (1991) 25.
- [10] B. E. Yoldas, J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 145.
- [11] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, J. of Non- Cristalline Solids 100 (1988) 65.
- [12] D.Gallagher and T.A. Ring, Sol- gel processing of ceramic films, chimia 43 (1989) 298.
- [13] E. J. A. Pope and J. D. Machenzie, J. of Non- Cristalline Solids 87, (1986) 185.
- [14] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solids St. Chem 18 (1988) 259.
- [15] J. Zarzycki” Monolithic xero and aerogels for gel-glass processes“dans “Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites” ed. D. R. Ulrich and L. Hench (1984) 27.
- [16] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys 49 (1978) 3993.
- [17] M. Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I (2003).
- [18] L. E. Sciven in Better Ceramics Through Chemistry III edited by C.J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 717.
- [19] C. J. Brinker, A. J. Hued, P. R. Schunk, G. C. Frye and C. S. Ashley, J. Non- Cryst. Solids 147&148 (1992) 424-436.
- [20] G. W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3.
- [21] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd. C. S. Ashley, Thin Solid Films 201 (1991) 97.
- [22] Catherine Terrier, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I (1995).
- [23] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).

DESCRIPTION DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

Dans ce chapitre nous exposerons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les couches de SnO₂ non dopées et dopées à l'indium, In/Sn=0.2. Il s'agit des méthodes de caractérisation optiques : ellipsométrie et des méthodes de caractérisation structurales DRX, SIMS, spectroscopie infrarouge (IR).

III. 1. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence oblique sur une surface plane [1-2]. C'est une technique très ancienne que I. Langmuir et V. Schaeffer [3] ont utilisée dès les années 1930 pour déterminer l'épaisseur de couches minces organiques déposées sur une surface solide.

La polarisation d'une onde plane électromagnétique change après réflexion. La mesure de la polarisation après réflexion de l'onde contient donc des informations sur le constant diélectrique du matériau, c'est sur ce phénomène que repose le principe de l'ellipsométrie.

III. 1. 1. Le principe de l'ellipsométrie

Une mesure ellipsométrique consiste à mesurer la différence de réflexions des deux composantes de polarisation de la lumière avant et après réflexion sur une surface. Cette mesure peut être faite en fonction de l'angle d'incidence, en fonction de la longueur d'onde de la lumière, ou à angle d'incidence et longueur d'onde fixée dans une mesure de cinétique d'adsorption. Cette technique est très intéressante puisqu'elle permet d'étudier et de suivre en temps réel des variations de densité à la surface de l'échantillon. On envoie sur un échantillon une onde lumineuse polarisée rectilignement, après réflexion la polarisation devient elliptique. L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire.

Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres.

L'**ellipticité** qui est donnée par le rapport ρ du grand axe et du petit axe [3] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta r_s - \delta r_p)} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (\text{III.1}).$$

r_p et r_s : coefficients de réflexion de Fresnel pour la lumière polarisée parallèlement (p) ou perpendiculairement (s) au plan d'incidence.

L'**angle de rotation** α (Fig. III. 1) entre le grand axe et l'axe de polarisation E_x , Δ est lié à cet angle de rotation.

$\tan(\psi)$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion. $\Delta = \delta_a - \delta_b$ est la différence de phase introduite par la réflexion.

ψ et Δ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence.

III. 1. 2. Types d'Ellipsomètre

Deux grands types d'appareils de mesures ellipsométriques :

III. 1. 2. 1. Ellipsomètre à extinction

C'est la technique la plus simple utilise un polariseur ou un analyseur tournant. Une onde plane électromagnétique polarisée linéairement est envoyée sur l'échantillon. Après réflexion, la lumière est polarisée elliptiquement. Une lame quart d'onde est positionnée de manière à rendre cette polarisation linéaire et un deuxième polariseur mesure la rotation de polarisation. En général, cette mesure est faite par extinction du faisceau, c'est-à-dire que l'on mesure la direction perpendiculaire à la polarisation (il est plus facile de mesurer une intensité nulle que maximale). Les angles des polariseurs sont reliés de manière simple aux angles ellipsométriques ψ et Δ . Cette technique est très simple à mettre en œuvre mais la mesure n'est pas très rapide.

III. 1. 2. 2. Ellipsomètre à modulation

L'ellipsomètre à modulation est plus complexe mais beaucoup plus rapide. Il fait partie d'une autre classe d'ellipsomètre. La polarisation de l'onde est modulée avant

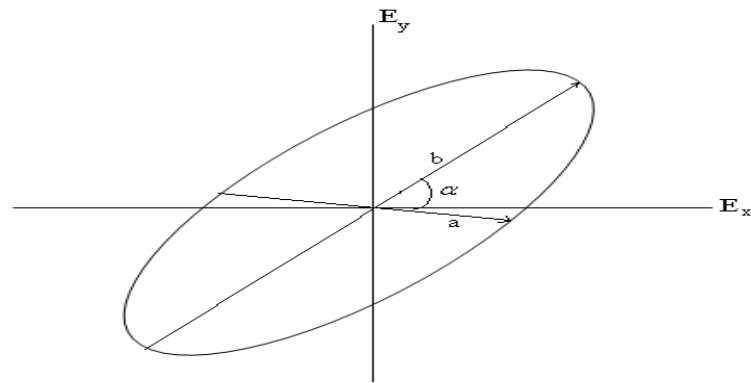


Fig. III. 1. La polarisation d'une onde lumineuse après réflexion.

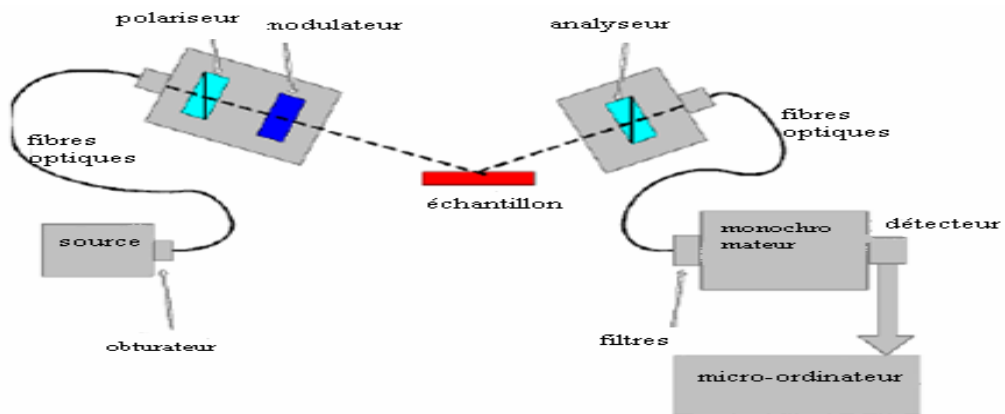


Fig. III. 2. Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation.

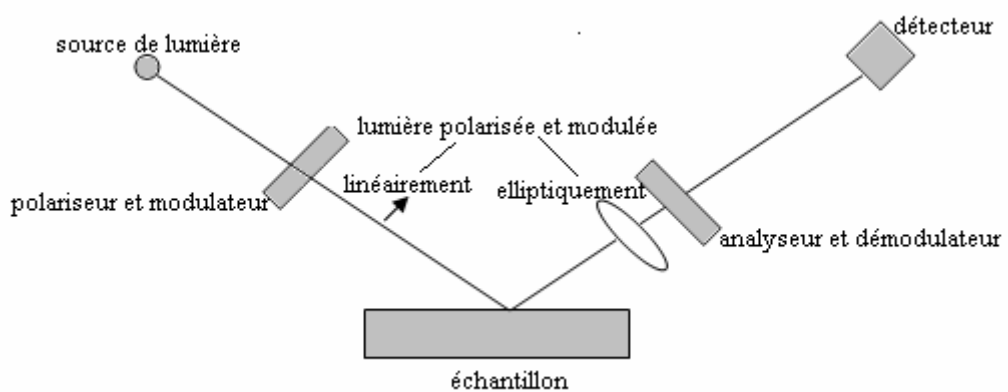


Fig. III. 3. Principe de l'ellipsomètre à modulation de phase.

l'échantillon et les changements d'intensité induits par la réflexion sont mesurés. L'intensité détectée est liée à la polarisation du signal, elle-même reliée aux angles ellipsométriques ψ et Δ . Les éléments du dispositif sont représentés sur la Fig.III.2.

La lumière blanche provenant d'une lampe à arc Xénon est guidée par une fibre optique vers un polariseur qui la polarise linéairement à 45° par rapport à l'axe de modulateur photoélastique. Le modulateur photoélastique dépolarise légèrement le faisceau en ajoutant une composante perpendiculaire de polarisation. Par conséquent la polarisation de l'onde incidente sur l'échantillon varie de linéaire à elliptique (Fig. III. 3) à la fréquence du modulateur. Après réflexion la lumière change de polarisation car les deux composantes p et s du faisceau ne sont pas réfléchis de la même manière par l'échantillon. Le faisceau passe par un deuxième polariseur aligné avec le premier, puis est recueilli par une fibre optique qui le conduit à un monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde. L'intensité détectée par un photomultiplicateur varie donc à la fréquence de la modulation.

III. 2. La diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, celles utilisées en diffraction cristalline ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström, c'est à dire de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière cristallisée.

La radiocristallographie est une technique très courante utilisée dans les laboratoires d'analyse des matériaux. Ses applications les plus courantes sont: la détermination de la structure cristalline d'un échantillon, l'identification des phases solides et l'étude des changements de phase à l'état solide.

III. 2. 1. 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 le 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 [4].

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 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 [5], 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. 2. Principe de base

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique 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 $\lambda=1.54\text{Å}$.

Lorsque le faisceau des rayons monochromatique frappe l'échantillon, il y aura une diffraction par les atomes du réseau et en obtient un diagramme de diffraction présentant des pics. Ce spectre nous renseigne sur la structure de l'échantillon.

III. 2. 3. Loi de Bragg

A l'aide d'une théorie très simple [6-7] (théorie statique), on obtient la loi de Bragg, donnant les conditions d'interférences constructives (i.e. un pic dans le diagramme de diffraction) :

$$2. d. \sin(\theta) = n.\lambda \quad (\text{III. 2}).$$

où

- d est la distance interréticulaire, c-a-d la distance séparant les plans parallèles d'une même famille repérés par les indices de Miller h. k. l.
- θ est l'angle de diffraction.
- n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».
- λ est la longueur d'onde des rayons X.

La Fig. III. 4. montre que dans des dispositifs de ce type, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Les différentes réflexions sont régies par la loi de Bragg.

III. 2. 4. Les méthodes expérimentales de diffraction des Rayons X

III. 2. 4. 1. Méthode de Debye- Scherrer ou méthode des poudres

La méthode des poudres dévoile la structure cristalline. Elle consiste à réduire l'échantillon en poudre, il y a alors une distribution statistique de cristallites ayant toutes les orientations possibles, puis à faire tomber sur cet échantillon un faisceau étroit de rayons X monochromatiques. Si on considère un plan réticulaire quelconque (hkl) du cristal dont la distance réticulaire d correspond à un angle de réflexion θ , donné par la relation de Bragg, il se trouve que, dans l'échantillon, un certain nombre de cristaux dont les plans réticulaires (hkl) font l'angle θ avec le rayon incident, donnent naissance à un rayon diffracté sous l'angle 2θ . Les rayons diffractés par les plans d'une famille couvrent la surface d'un cône de révolution ayant pour axe le rayon incident et l'angle de sommet est 2θ . A chaque plan réticulaire correspond un cône de rayon diffracté, à condition bien sûr que sa distance réticulaire soit supérieure à $\lambda/2$ pour satisfaire la loi de Bragg.

On enregistre les rayons diffractés sur un film photographique enroulé dans une chambre de diffraction appelé *chambre de Debye-Scherrer* [8].

III. 2. 4. 2. Méthode du cristal tournant

Elle est utilisée pour l'identification des paramètres a, b et c du cristal. Son principe est de faire tourner le cristal autour d'un de ses axes cristallographiques et faire tomber perpendiculairement sur cet axe un faisceau de rayons X monochromatique. La rotation du cristal amène des plans atomiques différents en position de réflexion. Les rayons diffractés sont enregistrés sur un film photographique placé sur un support cylindrique dans la chambre du cristal tournant, les taches de diffraction se répartissent sur des strates correspondant à l'intersection des cônes de diffraction avec le film (cliché). Ainsi la mesure des intervalles des strates d'un cliché de cristal tournant permet de mesurer les valeurs des paramètres cristallins.

III. 2. 4. 3. Méthode de LAUE

Son principe est d'envoyer un rayonnement polychromatique (le spectre continu des rayons X) sur un monocristal fixe. On oriente, en général, une face du cristal

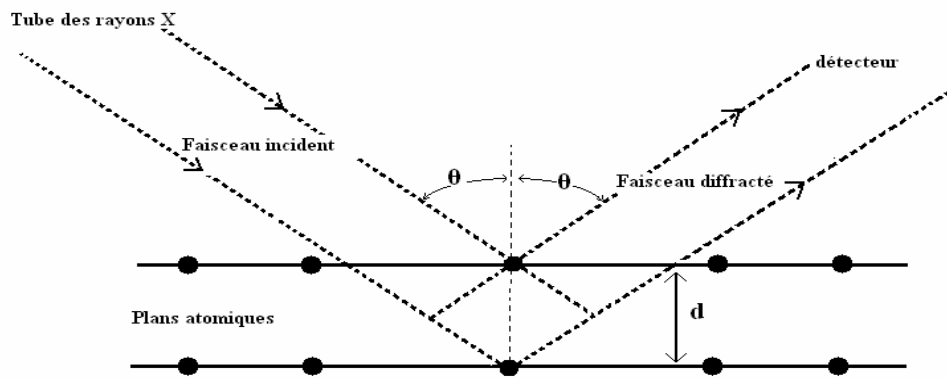


Fig. III. 4. Illustration de la diffraction des rayons X (relation de Bragg).

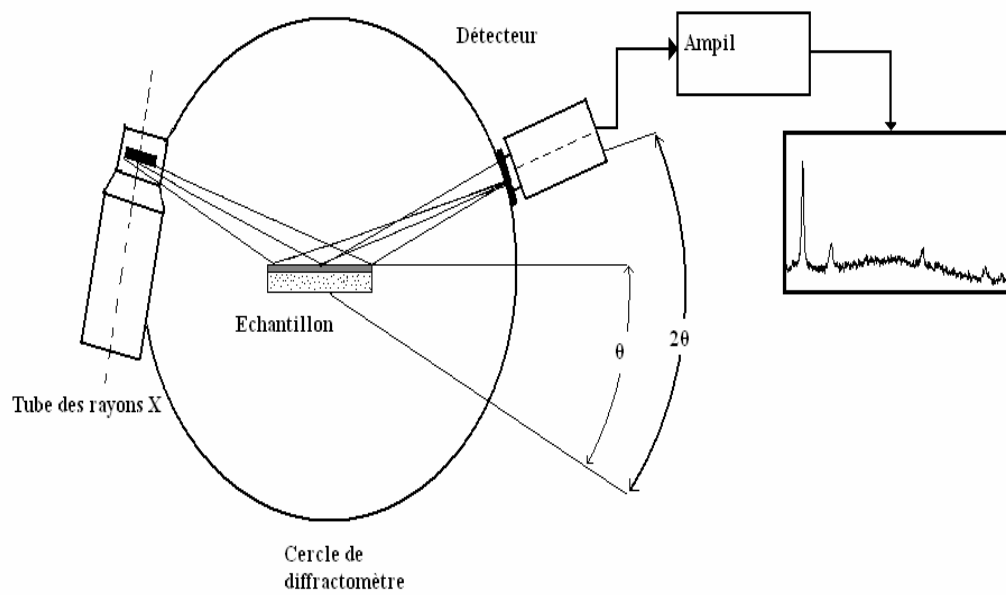


Fig. III. 5. Dispositif expérimental du diffractomètre à poudre.

perpendiculairement au faisceau incident. Puisque le rayonnement est polychromatique, différents plans diffractent et donnent naissance à plusieurs taches sur le film photographique. La méthode de Laue ne permet pas de déterminer les distances réticulaires ni même la structure, mais en revanche elle est très utilisée pour la recherche de l'orientation cristalline.

III. 2. 4. 4. Diffractomètre Bragg- Brentano

C'est le montage le plus courant où l'échantillon se présente comme une plaquette. Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde. On préfère qu'il reste fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit mode « $\theta - 2\theta$ » puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident et le détecteur tourne pas à pas selon la précision désirée et fait un angle 2θ avec le même faisceau. Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité. Son schéma de principe est présenté sur la Fig. III.5.

III. 3. Spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier, par la détermination de leur masse, les ions secondaires émis par un matériau sous l'impact d'ions de quelques keV d'énergie [9].

Un bombardement d'un faisceau d'ions d'énergie de quelques keV sur un solide, subit différents types d'interactions:

- Rétrodiffusion des ions.
- Excitation de niveaux atomiques avec émission d'électrons secondaires, suivie de désexcitations avec émission de rayonnements caractéristiques.
- Freinage avec émission de rayonnements électromagnétiques polychromatiques de freinage.
- Déplacement des atomes et formation des défauts.
- Pulvérisation des couches superficielles du solide, par éjection d'atomes neutres, d'ions positifs secondaires ou ions négatifs secondaires.
- Implantation d'ions incidents dans les couches superficielles du solide.

L'effet intéressant pour l'analyse est la pulvérisation des atomes de la surface de l'échantillon qui a lieu lorsque l'énergie cinétique transférée par les ions à certains atomes

superficiels est supérieure à leur énergie de liaison et que la quantité de mouvement transmise a une composante normale à la surface. Une partie des atomes ainsi éjectés sont ionisés. Ces ions secondaires, positifs ou négatifs, ont des rapports masse/charge qui sont caractéristiques des éléments présents dans la couche. Leur analyse par un spectromètre de masse permet de connaître la nature des éléments à la surface et éventuellement d'en déterminer la concentration, sans qu'il y ait de limitation pour les éléments légers, comme c'est le cas par spectrométrie des rayons X [10].

Cette méthode spectrométrique peut servir non seulement à l'analyse de surface, mais également à l'établissement de profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur, en utilisant l'abrasion ionique du faisceau d'ions primaires des couches atomiques superficielles successives.

L'appareillage de la partie analytique est constitué successivement dans le sens du parcours des ions, de la source d'ions primaires, de l'échantillon à étudier et du spectromètre de masse avec son système d'acquisition de données.

On utilise comme source d'ions primaires différents types de canons à ions. Afin d'éviter les altérations chimiques de l'échantillon, on se sert de préférence des ions de gaz rares tel que l'argon, mais il leur correspond un assez faible taux de pulvérisation (nombre d'ions secondaires produits par ion incident), ce taux varie avec la nature des atomes à pulvériser. Les ions oxygène ou césium conduisent à un taux de pulvérisation plus élevé et faiblement dépendant du numéro atomique ; ils ont en plus une réactivité chimique qui dans certains cas est souhaitée. Les ions réactifs sont fréquemment utilisés pour les analyses nécessitant un seuil de détection aussi bas que possible.

L'énergie optimale est généralement située entre 3 et 10 keV. La densité de courant dépend du mode d'analyse choisi, analyse de surface ou profil de concentration en profondeur. L'angle d'incidence est choisi pour un taux de pulvérisation maximum en ions, il peut varier entre l'incidence presque rasante et l'incidence normale, suivant les ions primaires, l'échantillon et la tension du faisceau d'ions primaires.

L'échantillon à analyser doit être placé dans un bon vide (10^{-9} Torr) pour éviter la contamination de sa surface, la vitesse d'absorption du gaz résiduel sur la surface doit être inférieure à la vitesse de pulvérisation.

La sonde ionique pulvérise une petite partie de la matière superficielle de l'échantillon (Fig. III. 6), c'est donc une méthode d'analyse qui dans une certaine mesure est destructive.

III. 3. 1. Modes d'analyse [10]

Suivant les conditions instrumentales, on peut faire une analyse de surface ou un profil de concentration en profondeur.

III. 3. 1. 1. Analyse de surface

Pour une analyse significative de la composition des toutes premières couches atomiques (mode d'analyse statique), une faible abrasion est nécessaire pour éviter de pulvériser des couches plus profondes, pendant la durée d'analyse.

Pour obtenir par exemple, une abrasion d'une couche d'un angström d'épaisseur par heure, la densité de courant ionique doit être réduite, de l'ordre du nA/cm².

III. 3. 1. 2. Profil de concentrations (SIMS dynamique)

Cette technique très destructive sert à distinguer les différentes espèces sur la surface sans vraiment permettre de déduire les composés exacts et la structure d'adsorption. Les sources utilisées sont très puissantes, ce qui permet d'aller en profondeur dans la surface et d'avoir une très bonne résolution. L'analyse quantitative est l'avantage du SIMS dynamique. Il est possible de savoir d'après la profondeur du cratère formé et d'après l'intensité du signal le nombre de particules en question présent à cet endroit précis.

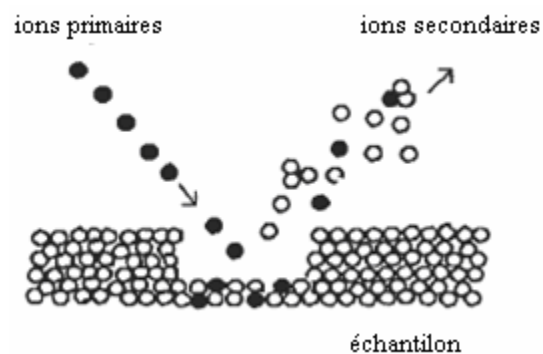


Fig. III. 6. Diagramme de la pulvérisation en SIMS [11].

III. 4. Le spectrophotomètre IR

La spectroscopie est l'étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Il y a beaucoup de formes de spectroscopie, chaque information utile de contribution pour identifier des substances et pour déterminer les diverses caractéristiques de leur structure.

Une partie du spectre électromagnétique est montrée sur la Fig. III. 7, avec les noms liés à de diverses régions du spectre électromagnétique. Nos yeux peuvent détecter seulement une gamme très limitée des longueurs d'onde, le spectre visible entre environ 300 et 800nm.

Les atomes et les molécules peuvent absorber le rayonnement électromagnétique, mais seulement à certaines énergies (longueurs d'onde). Le diagramme sur la figure III.8. illustre les rapports entre différentes forces dans une molécule. Les trois groupes de lignes correspondent à différentes configurations électroniques. La plus basse énergie, la plupart de configuration stable d'électron est la configuration d'électron d'*état fondamental*. Certaines énergies dans les régions visibles et UV du spectre peuvent causer l'excitation des électrons qui passent dans des orbitales d'énergie plus élevée ; certaines des transitions possibles d'absorption sont indiquées par les flèches verticales. Des photons très énergiques peuvent causer l'éjection d'un électron de la molécule (ionisation). Les photons dans la région infrarouge du spectre ont beaucoup moins d'énergie que des photons dans les régions visibles ou UV du spectre électromagnétique. Ils peuvent exciter des *vibrations* de la molécule.

Il y a beaucoup de niveaux vibratoires possibles dans chaque état électronique. Des transitions entre les niveaux vibratoires sont indiquées par les flèches verticales sur du côté gauche du diagramme. Le rayonnement de micro-onde est même moins énergétique que le rayonnement infrarouge. Il ne peut pas exciter des électrons de la molécule, ni exciter les niveaux de vibrations de la molécule; il peut seulement faire tourner des molécules. Des fours à micro-ondes sont accordés à la fréquence qui fait tourner des molécules de l'eau, et le frottement suivant cause le chauffage des substances contenant de l'eau. La Fig. III.8 illustre ces trois types de réponses moléculaires au rayonnement.

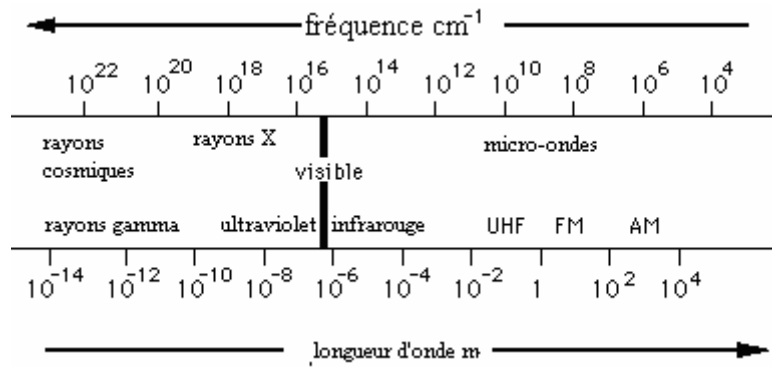


Fig. III. 7. Le spectre électromagnétique.

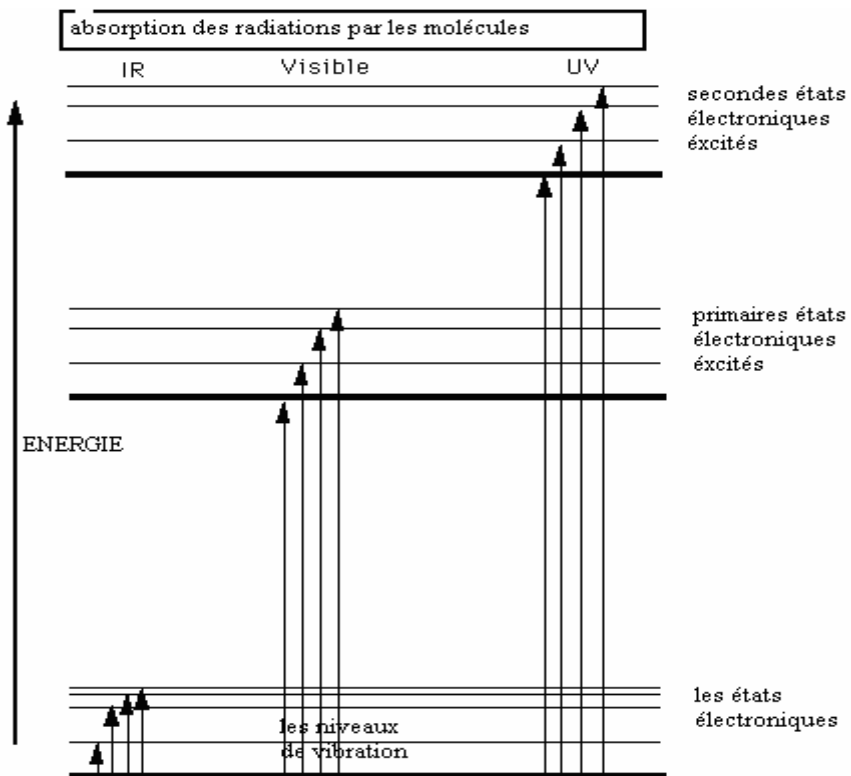


Fig. III. 8. Niveaux d'énergie dans une molécule.

Dans la région usuelle de l'infrarouge (entre 2 et 15 μm), on observe principalement des bandes ayant trait à deux sortes de vibrations :

a- Les vibrations d'élongation (ondes de valence) : oscillations de deux atomes liés, dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de la longueur de la liaison en question.

b- Les vibrations d'élongation: oscillations de deux atomes liés à un troisième produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons. A chacun de ces deux modes de vibration sont associées des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers.

III. 4. 1. Spectre infrarouge

Un spectre I.R se divise approximativement en deux parties:

a/ La région comprise entre 4000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , facile à interpréter car elle montre des vibrations de valence caractéristiques des principales fonctions.

b/ La région située entre 1500 cm^{-1} à 600 cm^{-1} , complexe, appelée " zone des empreintes digitales "; utilisée le plus souvent pour des comparaisons des spectres des produits avec des témoins de structures homologues. Cependant, cette région peut être exploitée avantageusement, dans certains cas, dans l'attribution des bandes d'absorption comme celles des composés aromatiques, éthers et esters et autres.

La spectroscopie IR permet une analyse fonctionnelle (nature des groupements fonctionnels) des molécules organiques. L'interprétation d'un spectre IR nécessite des tables de données spectroscopiques. Les transitions entre les niveaux électroniques, de vibration, ou de rotation se réalisent en fonction de l'énergie émise, donc en fonction aussi de la longueur d'onde, qui est interdépendantes et inversement proportionnelles.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III. 3}).$$

- E : L'énergie.
- h : constante de Planck.
- c : la vitesse de la lumière.
- λ : la longueur d'onde.

Leurs domaines du spectre électromagnétique sont indiqués ci- après :

- Plus faibles énergies de transition : transitions rotationnelles : micro-ondes.
- Energies moyennes : transitions vibrationnelles : infrarouge (IR) moyen.
- Plus fortes énergies : transitions électroniques : ultraviolet et visible (UV-Vis) (comme pour les atomes).

Les transitions électroniques se font sans changement de distance interatomique (transitions « verticales »), car le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux.

La spectrométrie infrarouge (IR) est utilisée le plus souvent pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,80 à 300 μm (PIR, MIR).

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : infrarouge proche (800-2500 nm) (PIR 12500-4000 cm^{-1}) ; infrarouge moyen (IRM : 4000- 400 cm^{-1}) (2500- 25000 nm) ; infrarouge lointain (IRL : 400-20 cm^{-1} ou 25000- 250000 nm) [1].

Dans le domaine infrarouge moyen les bandes d'absorption ou de réflexion sont normalement dues aux divers groupements atomiques des minéraux. Les spectres dans l'infrarouge moyen d'un minéral apportent toujours des informations importantes sur les groupements fonctionnels qui le constituent. La plupart des bandes caractéristiques des minéraux se rencontrent dans la zone moyenne du spectre infrarouge.

Le domaine de l'infrarouge lointain est la zone où l'on observe les bandes fondamentales de basses fréquences des différents groupements atomiques. La majorité des applications se situe entre 2,5 et 25 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (l'infrarouge moyen).

$$\text{Longueur d'onde } (\mu\text{m}) = \frac{1}{\text{nb d'onde}(\text{cm}^{-1})} \times 10000 \quad (\text{III. 4})$$

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

III. 4. 2. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une vibration du moment dipolaire électrique, donnent lieu à des bandes d'absorption IR

Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. D'autres bandes, d'intensité moindre, peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leur somme ou leur différence : elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaisons. Le spectre résultant est donc souvent complexe.

Bibliographie

- [1] John C. Lindon, George E. Tranter, John L. Holmes, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press (2000) p 402.
- [2] A. Cornet et J.-P. Deville, "*Physique et ingénierie des surfaces*", EDP Sciences 1998, page 209.
- [3] Laurence Martel, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I (2002).
- [4] Collectif d'auteurs, "*Métallographie et Techniques d'Analyse*", ed PYC livres, Paris (1998).
- [5] L.C.Feldman and J.W.Mayer, Fundamentals of surface and Thin Film Analysis (1936).
- [6] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, 7^{ème} édition DUNOD Paris 1998.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences 2002.
- [8] M, Benia, Thèse de Magister, UFA de Sétif (2002).
- [9] Michel MONCEL, Techniques de l'ingénieur M 260, p 15.
- [10] J, P Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, 1997.
- [11] C. Richard Brundle, Charles A.Evans, Jr. Shaun Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth- Heinemann (USA), 1992.

ELABORATION DES COUCHES, RESULTATS OBTENUS, ET DISCUSSION

IV. 1. Procédure d'élaboration

IV. 1. 1. Importance de la préparation des substrats

Les substrats choisis pour notre étude sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface $7.5 \times 1\text{cm}^2$. Cette géométrie est bien adaptée à nos conditions de travail. Le choix du verre ordinaire nous est imposé, vu sa disponibilité et son prix abordable. Il est clair que nous avons besoin d'un substrat conducteur et transparent pour une utilisation éventuelle en cellule solaire nanocristallines et que le verre ordinaire supporte des températures allant jusqu'à 500°C sans se ramollir [1] et que notre dépôt adhère parfaitement à ces lames de verre.

En effet, le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat.

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

Nous avons alors, nettoyé les substrats de la manière suivante :

- Lavage au détergent avec une brosse douce, rinçage à l'eau déminéralisée.
- Passage au bac à ultrasons pendant dix minutes dans un bûcher rempli de l'eau déminéralisée.
- Passage au bac à ultrasons pendant dix minutes dans un bûcher rempli de l'éthanol.
- Passage au bac à ultrasons pendant dix minutes dans un bûcher rempli de l'acétone.
- Dernier rinçage à l'eau déminéralisée.

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

IV. 1. 2. Préparation de la solution de SnO₂ non dopé et la solution dopée à l'Indium

La solution de SnO₂ est réalisée à partir du sel d'étain (SnCl₂ 2H₂O) Fig. IV. 1. En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas nous avons choisis l'éthanol. Compte tenu du procédé d'élaboration, le solvant joue plusieurs rôles : solubilisation, obtention d'un alcoxyde, stabilité chimique, mouillage de la surface du substrat, influence sur la viscosité du film et sur la porosité en raison de sa forte volatilité lors du séchage et du recuit.

La solution de SnO₂ dopé à l'indium 0.2% a été préparée par mademoiselle Laghrib Souad (doctorante au sein de notre équipe de recherche) au Laboratoire de la Physique de Matière Condensée et Nanostructure à l'Université Claude Bernard de Lyon 1

Préparé par la méthode représentée dans la Fig. IV. 2.

IV. 1. 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, retirés doucement à vitesse constante de 80 mm.min⁻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. Pour éviter tout effet de convection de l'air autour de l'appareillage de tirage (Fig. IV. 3), nous avons effectué nos dépôts dans une boîte de verre fermée, dans laquelle nous avons contrôlé le taux d'humidité et la température. Le taux d'humidité à l'intérieur de l'enceinte est mesuré avec un thermohygromètre. Pour diminuer ou augmenter la teneur en humidité, nous avons utilisé de l'eau chaude ou froide que nous avons mise dans l'enceinte.

Il faut noter que la qualité du dépôt est liée aux conditions relatives à la température et au taux d'humidité. La température et le taux d'humidité qui nous ont permis d'avoir des dépôts transparents avec une légère réflexion, homogène et parfaitement adhérents sont : 22 °C-24°C et 26 %-27 %.

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 du verre en réduisant au maximum la porosité). Pour ces deux étapes, la température et le temps du séchage (100°C pendant 10 min) la montée en température (l'échantillon est mis directement dans le four à 500°C) la durée (1h, 2 h et 3 h) et la

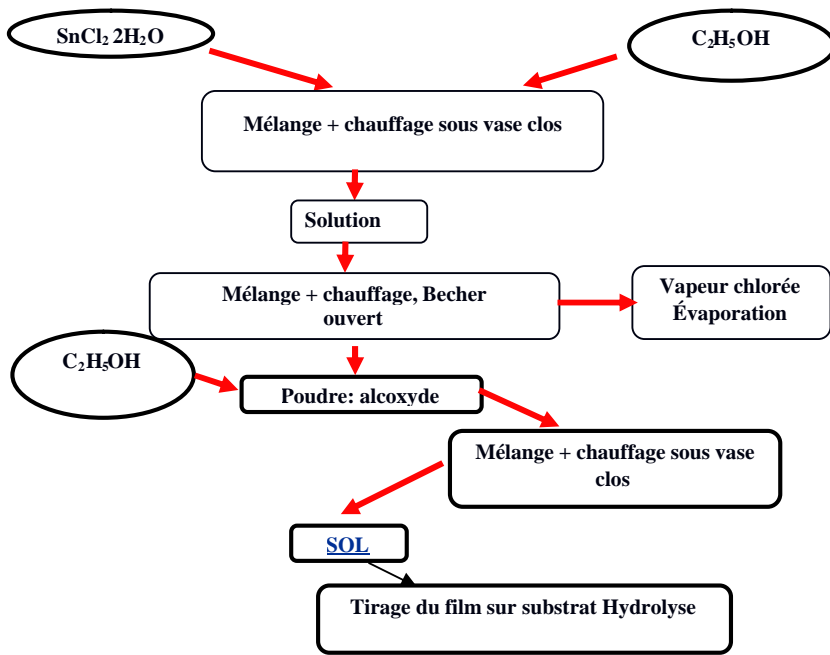


Fig. IV. 1. Préparation de la solution non dopée.

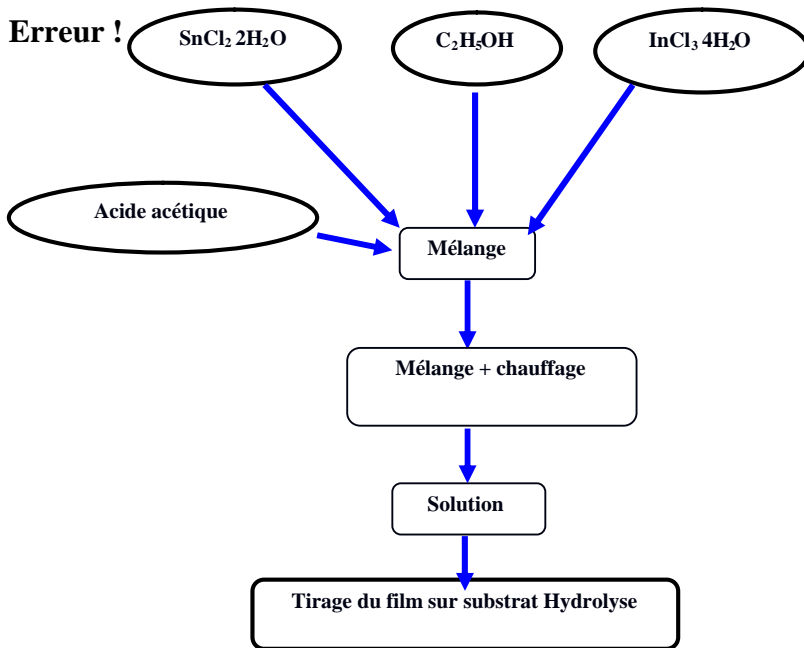


Fig. IV. 2. Préparation de la solution dopée à l'Indium.

température (500°C) de recuit ainsi que le gaz environnant (O₂, enceinte remplie d'oxygène puis fermée) et le nombre de couches appliquées (3, 5, et 7 couches) et la cinétique de refroidissement (refroidir l'échantillon jusqu'à 200°C puis le retirer du four) sont des facteurs importants qui influencent de façon non négligeable les propriétés du dépôt, qu'elles soient structurales, électriques ou optiques.. Nous avons utilisé un four tubulaire. Lors de la densification sous oxygène, la température est fixée à 500°C. La vitesse de montée en température de l'échantillon est grande, en effet, l'échantillon passe en une fraction de seconde de 20°C à 500°C.

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 sept fois, dans le but d'obtenir des épaisseurs importantes.

IV. 2. L'adhésion des couches de SnO₂ au substrat

On remarque que si l'on dépose une goutte de la solution de SnO₂ sur le substrat en verre qui est lui même mis sur une table nivelée, le tout mis dans la boîte en verre où le taux d'humidité et la température contrôlés (30% et 25°C) la goutte s'étale de façon totale pour former une couche mince transparente, adhérente et légèrement réfléchissante. On peut dire que cette goutte mouille totalement dans ce substrat qui est la lame en verre du microscope.

IV. 2. 1. Le mouillage

Lorsque l'on dépose une goutte de la phase (liquide) L (en coexistence avec la phase (vapeur) V) sur le substrat S, deux *états de mouillage* différents peuvent être rencontrés. Si la goutte ne s'étale pas et demeure sous forme de lentille à la surface du substrat, on parle de *mouillage partiel* car le substrat n'est que partiellement couvert par la phase L. si la goutte s'étale pour former un film macroscopique et uniforme, on parle de *mouillage complet* car le substrat est complètement recouvert par la phase L [2].

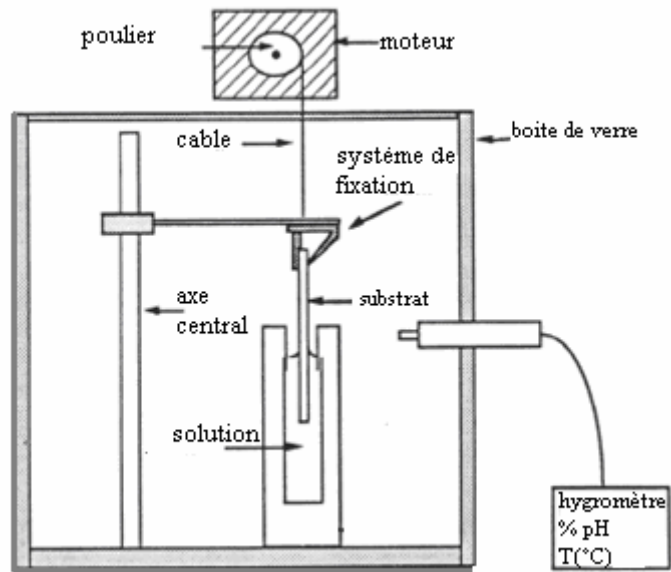


Fig. IV. 3. Appareil de tirage.

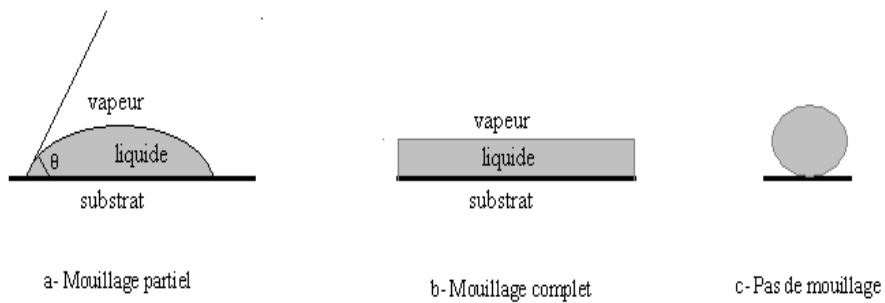


Fig. IV. 4. Les états de mouillage.

Le taux d'étalement d'une goutte liquide quelconque sur un substrat donné est gouverné par l'existence d'une compétition entre l'énergie d'adhésion du liquide sur le substrat et l'énergie de cohésion de la goutte.

IV. 2. 2. Le coefficient d'étalement à l'équilibre

La *tension de surface*, notée $\sigma_{\alpha\beta}$ d'une interface entre une phase α et une phase β représente l'énergie libre nécessaire pour augmenter d'une unité l'aire de cette interface. Généralement, lorsque l'une des deux phases est une vapeur, on parle de *tension superficielle* alors que le terme *tension de surface* est utilisé dans les autres cas.

Dans le cas du mouillage, défini précédemment, les trois tensions de surface suivantes sont mises en jeu : la tension superficielle σ_{SV} , la tension superficielle σ_{LV} et la tension interfaciale σ_{SL} . Un simple bilan de ces trois tensions de surface permet de connaître l'état de mouillage d'équilibre du système. On introduit ainsi le *coefficient d'étalement à l'équilibre* S [2-3].

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV}) \quad (\text{IV.1}).$$

Ce coefficient est strictement négatif en cas de mouillage partiel et nul en cas de mouillage complet. En effet, une valeur négative de ce coefficient signifie que la présence d'une interface substrat/vapeur est plus favorable énergétiquement que la superposition de deux interfaces substrat/liquide et liquide/vapeur, d'où la présence d'une lentille de liquide qui ne s'étale pas, ce qui correspond à l'état de mouillage partiel (Fig. IV. 4). Au contraire, l'annulation de ce coefficient signifie que l'interface substrat/vapeur n'existe plus et est remplacée par la superposition de l'interface substrat/liquide et de l'interface liquide/vapeur, ce qui correspond bien à l'existence d'un film de liquide, donc à l'état de mouillage complet (Fig. IV. 4).

Notons qu'un coefficient d'étalement à l'équilibre strictement positif serait absurde d'un point de vue thermodynamique : cela correspondrait en effet à l'observation d'une interface substrat/vapeur alors que son remplacement par la superposition des deux autres interfaces serait moins coûteux en énergie. Il convient néanmoins de préciser que certains auteurs utilisent la notion de coefficient d'étalement initial, qui fait intervenir les tensions

interfaciale et superficielle des corps purs hors coexistence triphasique. Il s'agit donc d'une grandeur hors équilibre, qui est la force motrice de l'étalement peut donc être positive. Cette notion peut d'ailleurs s'avérer très utile pour étudier la dynamique de l'étalement.

On peut finalement résumer ainsi le bilan des tensions de surface :

$$S < 0 \Leftrightarrow \text{Mouillage partiel.}$$

$$S = 0 \Leftrightarrow \text{Mouillage complet.}$$

IV. 2. 3. Les notions de travail de cohésion et de travail d'adhésion [2]

Le *travail de cohésion* W_{LVL} d'un milieu L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu L en deux morceaux de surfaces d'aire unité et éloignés d'une distance infinie dans le milieu V. Il s'agit donc de l'énergie libre nécessaire pour créer deux unités d'aire d'interface L/V :

$$W_{LVL} = 2\sigma_{LV} \quad (\text{IV.2}).$$

Le *travail d'adhésion* W_{SVL} des milieux S et L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu S et un milieu L de surfaces d'aire unité et les éloigner à l'infini dans le milieu V. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie libre nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface S/V et l'interface L/V et le gain d'énergie libre consécutif à la disparition d'une unité d'aire d'interface S/L :

$$W_{SVL} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (\text{IV. 3}).$$

Le coefficient d'étalement à l'équilibre S, défini par l'équilibre, peut alors s'exprimer à l'aide des deux grandeurs précédentes :

$$S = W_{SVL} - W_{LVL} \quad (\text{IV. 4}).$$

L'état de mouillage partiel correspond donc à une situation où le travail d'adhésion du liquide avec le substrat est inférieur au travail de cohésion du liquide.

Cela est tout à fait intuitif, dans la mesure où le fait que le liquide reste sous forme de lentille au lieu de s'étaler signifie bien que sa cohésion est plus forte que son adhésion avec le substrat.

Aussi, l'état de mouillage complet correspond à la situation où les travaux de cohésion et d'adhésion se compensent parfaitement, c'est-à-dire où l'égalité $W_{SVL} = W_{LVL}$ est vérifiée.

Une fois les dépôts réalisés, il est indispensable de les caractériser afin de connaître certaines propriétés. Ce qu'on va exposer dans la section suivante (Etudes des propriétés structurales).

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de la durée de recuit à 500°C sur l'indice de réfraction et les épaisseurs de nos couches. L'étude de la structure cristallographique de nos échantillons, les paramètres de maille, texture et la taille moyenne des grains par la diffraction des rayons X (DRX). Ainsi que les éléments constituant les couches par la technique SIMS et la spectrophotométrie infrarouge.

IV. 3. Résultats obtenus et discussion

IV. 3. 1. Analyse par ellipsométrie

Influence de la durée de recuit sur l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches

Les tableaux suivants (tableau IV.1 et IV.2) indiquent les différents indices de réfraction et les différentes épaisseurs obtenues par un ellipsomètre ELX- 02C appliqué aux échantillons de SnO₂ dopés à In et à des échantillons de SnO₂ non dopés, deux groupes d'échantillons ont été préparés, ceux recuits respectivement pendant 1h, 2h et 3h et ceux non recuit. Les expériences de l'ellipsométrie ont été faites au niveau du l'UDTS à Alger.

Pour les échantillons utilisés, que se soient les couches dopées ou non dopées l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à 2h. (tableaux IV.1 et IV.2), cette augmentation de l'indice de réfraction ainsi que la diminution des épaisseurs des couches: non recuites, recuites pendant 1h, et 2h sont liées à l'évaporation des solvants, à la décomposition des résidus organiques et à la compaction de la microstructure de la couche. En effet, plus le temps de recuit augmente plus la couche est plus compacte (jusqu'à 2h de recuit). Ceci veut dire que le taux de compacité qui est le rapport entre le volume total de la couche et le volume que constitue les vides ou trous dans la couche augmente. Cette compacité telle que définie influe sur l'indice de réfraction

Tableau IV. 1. Indices de réfraction, épaisseurs des Couches de SnO₂ dopées à l'indium.

| Nombre des couches | Temps de recuit (heure) | Indice de réfraction | Epaisseur (nm) |
|--------------------|-------------------------|----------------------|----------------|
| 3 couches dopées | non recuit | 1,80 | 180,8 |
| | 1 h | 2,06 | 156,2 |
| | 2 h | 2,40 | 134,8 |
| | 3h | 1.80 | 155.9 |
| 5 couches dopées | non recuit | 1,73 | 182,8 |
| | 1 h | 1,86 | 152,4 |
| | 2 h | 1,93 | 150,3 |
| | 3h | 1.69 | 169.5 |
| 7 couches dopées | non recuit | 1,38 | 159,4 |
| | 1 h | 1.98 | 153,0 |
| | 2 h | 2.00 | 151,0 |
| | 3h | 1.82 | 169.9 |

Tableau IV. 2. Indices de réfraction, épaisseurs des Couches de SnO₂ non dopées.

| Nombre des couches | Temps de recuit (heure) | Indice de réfraction | Epaisseur (nm) |
|--------------------|-------------------------|----------------------|----------------|
| 3 couches | non recuit | 1,63 | 155,6 |
| | 1 h | 1,78 | 155,5 |
| | 2 h | 1,91 | 149,1 |
| | 3h | 1.62 | 156.1 |
| 5 couches | non recuit | 1,74 | 176,3 |
| | 1 h | 1,80 | 156,5 |
| | 2 h | 1,83 | 143,3 |
| | 3h | 1.73 | 158.5 |
| 7 couches | non recuit | 1,68 | 151,1 |
| | 1 h | 1,73 | 150,9 |
| | 2 h | 1,77 | 149,7 |
| | 3h | 1.66 | 152.3 |

qui lui augmente lorsque le temps de recuit augmente (jusqu'à 2h). D'une façon générale, les épaisseurs des couches non recuites sont plus importantes par rapport à des échantillons recuits (1h, et 2h). Les couches non recuites sont de structures amorphes, puisque elles sont constituées des matières organiques et de l'eau, ces couches contiennent du SnO₂ amorphe. On remarque que dans le cas des échantillons recuits pendant 3h qu'ils soient dopées ou non dopées l'indice de réfraction diminue et que l'épaisseur augmente ceci est lié à la taille moyenne des grains de ces couches qui augmente avec l'augmentation de temps de recuit.

D'après S. Laghrib et al. [4] les films minces de SnO₂ obtenues par évaporation sous vide et recuites à 300°C sous flux d'oxygène sont amorphes. La cristallisation de ces couches s'effectue à partir de 400°C. J. P. Chatelon [5] dans sa thèse de doctorat a étudié l'effet de la température de recuit sur le taux de cristallisation et la taille moyenne des grains des couches de SnO₂ obtenues par le procédé Sol-Gel. Ainsi toujours d'après [5] la cristallisation complète des couches de SnO₂ obtenues par Sol-Gel se produit à 500°C.

Dans ce travail nous avons jugé inutile de répéter les travaux de [5], alors, nous nous sommes basé sur ses résultats pour élaborer nos couches. La différence entre notre travail et celui de Chatelon [5], de Hemissi et al. [6] et de Terrier [7] réside dans le fait d'abord, que nous avons étudié seulement l'influence du temps de recuit, puis que nous n'avons pas appliqué un prérecuit entre les couches. Ceci a une incidence sur nos résultats. Pour cela nous ne pouvons pas comparer les épaisseurs des échantillons en fonction de nombre de couches.

En effet, les multicouches obtenues ne sont pas bien délimitées et il y a en elles plutôt un mélange entre les couches qui ne sont pas superposées mais mélangées les unes aux autres.

IV. 3. 2. La diffraction des rayons X

IV. 3. 2. 1. Structure cristallographique

L'analyse de la structure cristalline des différents films obtenus a été faite au laboratoire de diffraction des rayons X à l'Université de Claude Bernard -Lyon I. Les mesures ont été faites avec un diffractomètre Philips PW1820, mode θ - 2θ (géométrie Bragg-Brentano). Les rayons X incidents sont produits par un générateur à anticathode en Cuivre (Cu) avec un filtre en nickel permettant de sélectionner la raie K _{α} de longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{\AA}$.

L'étude des spectres de diffraction par comparaison aux données des fiches ASTM, (American Society for Testing and Materials) nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos couches. La fiche utilisée de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) du SnO₂ est donnée dans la Fig.IV.5. Elle est définie par son numéro 29-1484. On peut trouver l'intensité des pics de diffraction (I) des différents plans repérés par leurs indices de Miller (h. k. l). Chaque ligne donne l'angle de diffraction 2θ, l'intensité (I) et les indices de Miller. D'autres informations peuvent être trouvés : la nature de la maille élémentaire, les différents paramètres de maille (a, b et c), le nombre d'atome Z qu'il contient ...etc. la fiabilité de la fiche (Quality) et la référence bibliographique qui permet d'obtenir ces données sont également des informations très importantes.

Notre étude a été réalisée sur la gamme de 2θ=20°-55° ; elle est suffisante pour l'identification des principaux pics.

Les couches minces de SnO₂ purs ou dopées à l'indium déposées sur des substrats de verre ordinaire sont polycristallines et cristallisées dans le réseau tétragonal [5] [7].

Nos couches soient dopées ou non dopées présentent une structure orthorhombique, ceci est dû à l'augmentation de nombre des lacunes d'oxygène. La phase orthorhombique de SnO₂ est une phase instable [8]. Cette phase de SnO₂ a été observée la première fois seulement dans les conditions à haute pression 15.8GPa et à la température de 800°C par Suito et al [9]. D'après Shekic. H et al. [8], les poudres très fines de SnO₂ de dimension 6nm qui étaient soumises à un traitement thermique de 300-600°C sous air pendant 2 heures présentent les structures tétragonal et orthorhombique à la fois. Lorsque le nombre des lacunes d'oxygène augmente, la maille perd sa symétrie originale (tétragonal), elle devient alors orthorhombique. L'augmentation de nombre des lacunes d'oxygène permet l'apparition de la phase orthorhombique. Kaplan [10] reporte les deux phases (tétragonal et orthorhombique) qu'il a observé dans les films de SnO aux températures de déposition situées entre 350-500°C, et pour les films amorphes de SnO qu'il a soumis à un recuit thermique rapide sous air ou sous l'argon à des températures comprises entre 400-950°C pendant 30s.

| 29-1484 | | Wavelength=1.54056 | | | | i |
|--|--|--------------------|-----------|-----|---|---|
| SnO2 | | 2θ | Int | h | k | L |
| Tin Oxide | | 24.434 | 30 | 1 | 1 | 0 |
| | | 29.919 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| | | 31.237 | 5 | 0 | 2 | 0 |
| Rad : | λ: | Filter : | d-sp | | | |
| : | | | | | | |
| Cut off: | | Int: Estimation | | | | |
| I/Icor: | | | | | | |
| Ref: Suito, K. et al., Mater. Res. Bull., 10, 677 (1975) | | | | | | |
| | | 34.344 | 25 | 0 | 0 | 2 |
| | | 35.773 | 20 | 0 | 2 | 1 |
| | | 38.016 | 10 | 0 | 1 | 2 |
| | | 42.611 | 15 | 1 | 1 | 2 |
| | | 47.123 | 5 | 0 | 2 | 2 |
| | | 50.107 | 5 | 2 | 2 | 0 |
| Sys.: Orthorhombic | | 51.657 | 20 | 1 | 3 | 0 |
| S.G.: | | 52.260 | 25 | 2 | 0 | 2 |
| a: 4.714 | b: 5.727 | c: 5.214 | A: 0.8231 | C: | | |
| 0.9104 | | | | | | |
| | | 53.277 | 20 | 2 | 2 | 1 |
| | | 58.846 | 15 | 1 | 1 | 3 |
| α: | β: | γ: | Z= 4 | mp: | | |
| | | | | | | |
| Ref: Ibid. | | 62.165 | 5 | 2 | 2 | 2 |
| | | 62.444 | 10 | 0 | 2 | 3 |
| Dx : 7.110 | Dm : SS/FOM: F ₂₂ = 12(0.024, 78) | 63.540 | 15 | 1 | 3 | 2 |
| | | 63.930 | 15 | 3 | 1 | 1 |
| Pattern synthesized at 800°C and 158 kbar. Form II. C.D. | | 67.803 | 5 | 0 | 4 | 1 |
| Cell: a=5.214, b=5.727, c=4.714, a/b= 0.9104, c/b= 0.8231, | | 75.583 | 5 | 2 | 2 | 3 |
| S.G.= . Mwt: 150.69. Volume [CD]: 140.76. | | 78.843 | 5 | 3 | 3 | 0 |
| | | 80.594 | 5 | 2 | 4 | 1 |
| | | 84.923 | 5 | 2 | 0 | 4 |

ICDD ©1997 JCPDS- International Centre for Diffraction Data .All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Fig. IV. 5. Fiche JCPDS du SnO₂ (orthorhombique).

IV. 3. 2. 2. Texture

Dans certains matériaux polycristallins, l'orientation des cristaux n'est pas statistiquement désordonnée : certaines orientations prédominent. Ils ont des orientations préférentielles qui forment ce qu'on appelle une texture cristallographique. La connaissance de la texture est importante, car elle influe sur les propriétés et la performance des couches minces réalisées.

Les couches minces de SnO₂ élaborées par la technique CVD présentent une orientation préférentielle ou texture. Cette orientation est différente selon la température du substrat, elle est selon la direction [200] à 400°C puis elle change sa direction à 450°C suivant la direction [211] [11]. Comme on peut trouver que les couches minces de SnO₂ dopées au F, Sb et F+Sb déposées sur des substrats de verre par la méthode spray pyrolysis, présentent une orientation selon la direction [200]. D'après B. Thangaraju et al. [12] l'addition des dopants ne change pas l'orientation préférentielle mais la différence significative est l'intensité de pic (200). L'échantillon dopé à l'antimoine présente une l'intensité maximale comparée à ceux des autres dopants. D'après Yi Hu et al. [13], les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ dopées à l'Sb préparées par la méthode Sol-Gel montrent une orientation préférentielle [110].

Notons aussi que E. Elangovan et al. [14] montrent que les échantillons de SnO₂ : Sb_{1%} préparés par la méthode spray pyrolysis présentent une orientation préférentielle [200] à 350°C et [301] à 400°C.

La Fig. IV. 6 représente le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de SnO₂ qui a subi au séchage à 100°C pendant 15 min et non recuit. On constate la présence d'une bosse située entre $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$ caractérisant la structure amorphe du verre. On remarque aussi l'absence des pics qui explique d'après L. L. Diaz-Flores et al [15], l'échantillon à une seule couche déposée sur un substrat de verre par dip-coating de la méthode sol-gel et non recuit montre une structure amorphe. Les échantillons de 4 couches préparés de la même façon mais recuits sous air à des températures différentes (300°C, 400°C et 600°C) montrent une structure cristalline, [15] démontre que la diffraction des pics est plus intenses dans l'échantillon recuit à 400°C, résultant la cristallisation s'effectue à 400°C.

La fig.IV.7. a, b, et c montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂. Ces couches sont 3C2 (3 couches non dopées recuites pendant 2h), 3C3 (3 couches non dopées recuites pendant 3h) et 5CI3 (5couches dopées à In_{15%} recuites pendant 3h) avec les épaisseurs : $t=149.1\text{nm}$, $t=156.1\text{nm}$ et $t=169.5\text{nm}$ respectivement.

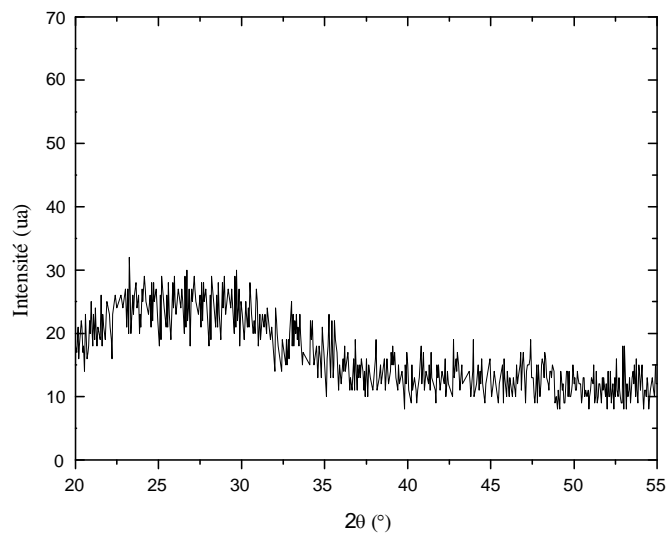


Fig. IV. 6. Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon 3 couches de SnO₂ non recuit.

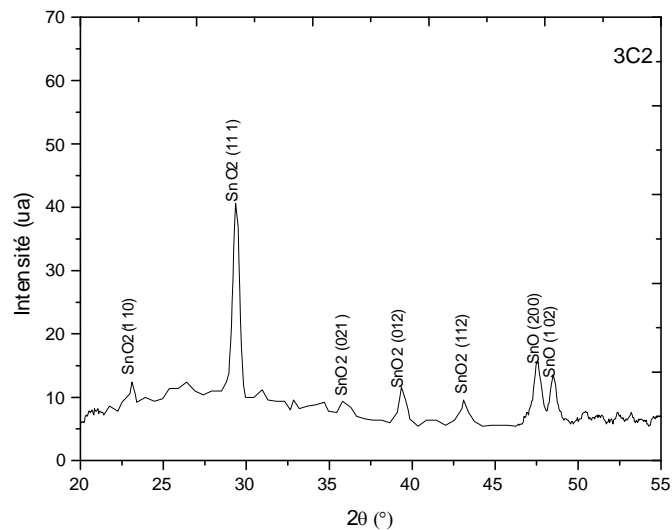


Fig. IV. 7. a. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 3 couches non dopées recuites pendant 2h, $t=149.1\text{nm}$.

Le spectre de diffraction des rayons X de la couche mince de SnO₂ d'épaisseur 149.1nm (Fig. IV. 7. a) présente plusieurs pics, à $2\theta=23.15^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (110), à $2\theta=29.4^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (111), à $2\theta=35.95^\circ$, 39.4° et 43.2° correspondants aux plans SnO₂ (021), SnO₂ (012) et SnO₂ (112) respectivement, en plus à $2\theta=47.55^\circ$ et $2\theta=48.5^\circ$ correspondent aux phases SnO (200) et SnO (102). Dans cet échantillon la texture est suivant la direction [111], à cause de la grande intensité du pic correspondant au plan (111).

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 3C3 d'épaisseur $t=156.1\text{nm}$ (Fig IV. 7. b) montre le pic le plus intense à $2\theta=29.4^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (111), et d'autres pics, à $2\theta=39.35^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (012) et à $2\theta=43.1^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (112) en plus à $2\theta=47.55^\circ$ et $2\theta=48.5^\circ$ correspondent aux phases SnO (200) et SnO (102) d'après la fiche A.S.T.M N: 72-2324. Dans cet échantillon la texture est toujours suivant la direction [111]. On remarque dans ce cas l'absence des pics SnO₂ (110) et SnO₂ (021) et on remarque aussi que l'intensité des pics plus que l'intensité des pics dans l'échantillon 3C2. Ce spectre de diffraction correspond à un échantillon de 3 couches recuites pendant 3h, ce qui nous a permis de constater que la durée de temps de recuit influe sur la qualité de cristallisation.

Pour la couche dopée 5Cl3 qui est représentée dans la Fig. IV. 7. c ; on observe les mêmes pics dans le cas 3C3 mais de faible intensité, à $2\theta=29.05^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (111), à $2\theta=39.15^\circ$ correspondant au plan SnO₂ (012) et à $2\theta=42.35^\circ$ correspondant au plan (112) en plus à $2\theta=47.25^\circ$ et $2\theta=48.25^\circ$ correspondent aux phases SnO (200) et SnO (102) d'après la fiche A.S.T.M N: 72-2324. G. De et al. [16] trouvent les intensités des pics de spectre de diffraction de rayons X de la poudre de SnO₂ pure plus que les intensités des pics de spectre de diffraction de rayons X de la poudre de SnO₂ dopée au palladium, ces poudres ont été préparées par la méthode sol-gel et recuites à 600°C. Ils ont aussi déduit qu'en comparant les films purs et les films dopés au Pd ils ont constaté que l'incorporation du Pd²⁺ dans le SnO₂ a des effets sur la microstructurale, rugosité et porosité des films.

On conclut que pour nos couches minces de SnO₂ dopées ou non dopées déposées sur des substrats en verre, la texture est suivant la direction [111]. L'intensité des pics augmente avec la durée de temps de recuit (dans le cas de 3C2 et 3C3), l'intensité des pics diminue lorsque l'on dope l'échantillon de SnO₂ à l'indium. On remarque que dans le cas de dopage à 0.2 % (pourcentage atomique) d'indium, de recuit pendant 3 heures et dans les

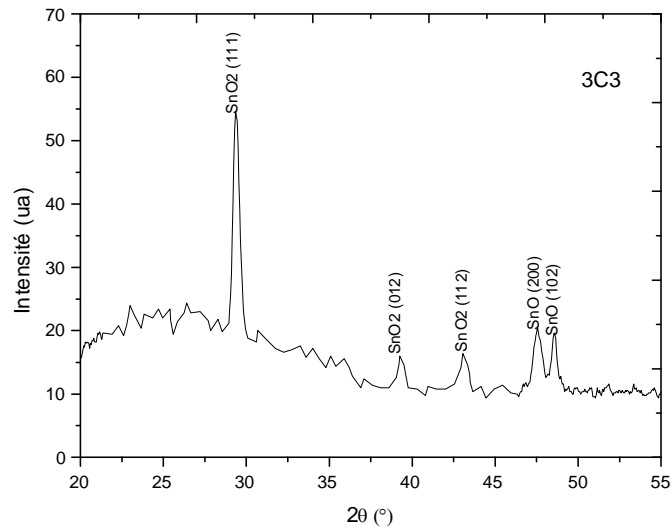


Fig. IV. 7. b. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 3 couches non dopées recuites pendant 3h, $t=156.1\text{nm}$.

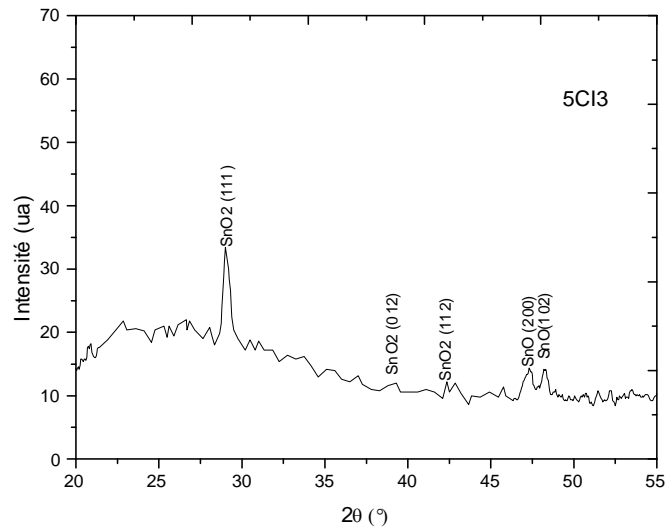


Fig. IV. 7. c. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 5 couches dopées à l'In recuites pendant 3h, $t=169.5\text{nm}$.

mêmes conditions d'élaboration des couches, la limite de solubilité de In dans SnO₂ n'est pas atteinte, les spectres de diffraction de RX ne montrent donc, pas de structures intermédiaires d'oxyde d'indium. Les atomes de In se mettent en substitution dans la maille de SnO₂. Cela veut dire que les atomes In remplacent certains atomes de Sn, tout en gardant la même structure. D'après Terrier [7], pour les couches minces de SnO₂: Sb préparées par la méthode sol-gel, aucune phase telle que des oxydes d'antimoine n'est observée. L'antimoine s'est bien inséré dans la matrice de SnO₂ par substitution.

IV. 3. 2. 3. Paramètres de la maille

Le spectre de diffraction étant produit par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ comme avec précision, il contient théoriquement toutes les informations nécessaires pour déterminer la maille du réseau.

On appelle forme quadratique [17].

$$Q_{hkl} = \frac{n^2}{[d_{hkl}]^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = [r^*(hkl)]^2 \quad (\text{IV.5.})$$

Pour un système orthorhombique

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.6.})$$

Les paramètres de la maille sont des facteurs importants, ils permettent de renseigner sur l'état des contraintes exercées sur l'échantillon. La différence entre la valeur du paramètre de maille naturel (massif) et la valeur mesurée par la diffraction des rayons X nous donne la contrainte ε^{hkl} [18].

$$\varepsilon^{hkl} = \frac{a_{mesuré} - a_{mass}}{a_{mass}} \quad (\text{IV.7.})$$

Il peut prendre trois types de valeurs : positif, nul et négatif.

- $\varepsilon^{hkl} > 0$: le film soumis à des contraintes de dilatation.
- $\varepsilon^{hkl} = 0$: absence complète de contrainte.
- $\varepsilon^{hkl} < 0$: le film est soumis à des contraintes de compression.

Les résultats montrant les valeurs calculées du paramètre de maille sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 3. Paramètres de la maille (a, b et c) des échantillons 3C2, 3C3, 5CI3 et de SnO₂ massif.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| SnO ₂ (massif) | 4.714 | 5.727 | 5.214 |
| 3C2 | 5.147 | 5.782 | 4.983 |
| 3C3 | 5.129 | 5.164 | 5.000 |
| 5CI3 | 5.625 | 5.134 | 5.237 |

Tableau IV. 4. Contraintes ε^{hkl} (a), ε^{hkl} (b), ε^{hkl} (c) des échantillons 3C2, 3C3 et 5CI3.

| | ε^{hkl} (a) | ε^{hkl} (b) | ε^{hkl} (c) |
|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 3C2 | 0.092 | 0.009 | -0.044 |
| 3C3 | 0.088 | -0.098 | -0.041 |
| 5CI3 | 0.193 | -0.103 | 0.004 |

Fig. IV.8.a montre la variation des paramètres de maille (a, b et c) en fonction de l'épaisseur. Le paramètre de maille a diminue avec l'augmentation de l'épaisseur "t" jusqu'à 5.129Å puis augmente progressivement pour atteindre 5.625Å, les valeurs obtenues sont supérieures au paramètre de maille a_{massif} . La contrainte ε^{hkl} (a) augmente avec l'épaisseur et est donné par $0.092 \leq \varepsilon^{hkl}$ (a) ≤ 0.193 . L'augmentation de la contrainte en fonction de l'épaisseur indique qu'il y a une augmentation de champ des contraintes de dilatation lorsque l'épaisseur augmente.

Le paramètre de maille b diminue de façon monotone avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à une valeur inférieure au paramètre de maille b_{massif} qui égale 5.134Å. La contrainte ε^{hkl} (b) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et est donné par $-0.103 \leq \varepsilon^{hkl}$ (b) ≤ 0.009 . La diminution de la contrainte explique qu'il y a une relaxation des contraintes de dilatation avec l'augmentation de l'épaisseur.

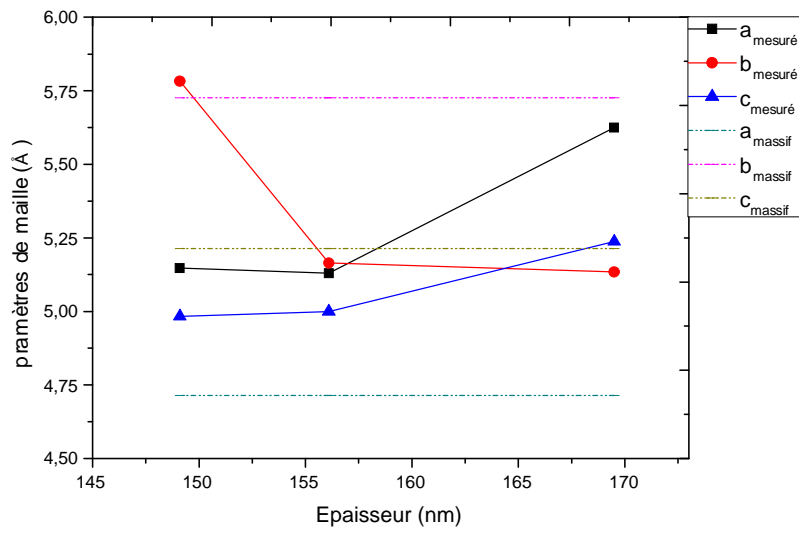


Fig. IV. 8. a. Variation des paramètres de maille a, b, et c en fonction de l'épaisseur.

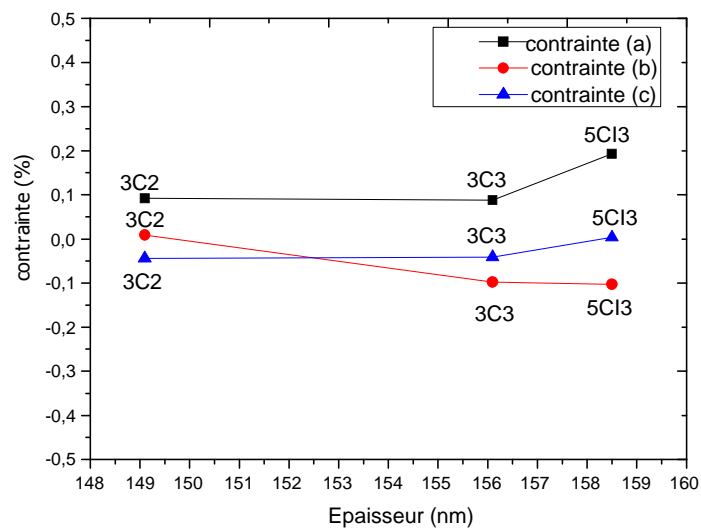


Fig. IV. 8. b. Variation des contraintes en fonction de l'épaisseur des échantillons 3C2, 3C3 et 5CI3.

Le paramètre de maille c augmente avec l'épaisseur, on constate que les valeurs de c sont inférieures à la valeur c_{massif} excepté la valeur de l'échantillon dont l'épaisseur maximale. On remarque dans ce cas qu'il y a une relaxation des contraintes de compression avec l'augmentation de l'épaisseur.

IV. 3. 2. 4. La taille moyenne des grains

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 moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique (électrique, optique,...) des matériaux.

La taille moyenne des grains "D" des couches minces peut être déterminée à partir de la relation de D. Scherrer [19].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV. 8}).$$

avec

- k : constante égale 0.89.
- λ : la longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1.54\text{Å}$).
- β : largeur à mi-hauteur du pic principal en radian.
- θ : angle de diffraction.

Le tableau IV. 5. indique les tailles moyennes des grains des couches minces de SnO₂ 3C2, 3C3, et 5CI3.

Tableau IV. 5. Variation de la taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur des échantillons ; 3C2, 3C3 et 5CI3.

| L'échantillon | La taille moyenne des grains (Å) |
|---------------|----------------------------------|
| 3C2 | 169 |
| 3C3 | 194 |
| 5CI3 | 155 |

Quand on compare les deux échantillons 3C2 et 3C3 qui ont les tailles moyennes des grains 169Å et 194Å respectivement. On remarque que la taille moyenne des grains augmente avec le temps de recuit et avec l'épaisseur, on déduit qu'il y a une coalescence

des grains qui augmente l'épaisseur. Par contre dans le cas de l'échantillon dopé et recuit pendant 3h la taille moyenne des grains diminue jusqu'à 155 Å.

IV. 3. 3. Résultats de la Spectrométrie d'Emission d'Ions Secondaires (SIMS)

Les analyses SIMS ont été réalisées à l'UDTS à d'Alger. L'appareil d'expérimentation utilisé est SIMS à secteur magnétique type : 4FE7, CAMECA.

Caractéristiques du faisceau ionique

Courant primaire, $I_p = 22$ nA.

Raster (Balayage) : 150 μm X 150 μm .

Surface analysée : 62,5 μm .

Source d'ions primaires : source césium (Cs).

Tension primaire (tension de la source) : +10 kV ou (10 keV).

Tension secondaire (tension de l'échantillon) : -5 kV ou (5 keV).

Energie d'impact (énergie de la source – énergie de l'échantillon) : +15 keV.

Analyse en basse résolution de masse : 300.

Le travail de recherche en expérimental est confronté à des contraintes ce qui a limité les échantillons passés au SIMS à deux. Nous avons donc, réalisé des spectres SIMS pour les échantillons dopés à 0.2 % à l'indium (pourcentage atomique). Ces échantillons sont constitués de 5 couches, l'un a subi le séchage sans recuit et l'autre ayant subi le recuit à la température de 500 °C pendant la durée de temps de 2h. Les ions primaires utilisés sont des ions Césium, Cs^+ . Les composés sélectionnés en masse que nous avons obtenu avec l'analyse SIMS sont ^{115}In 16O, ^{120}Sn 16O et ^{120}Sn 16O₂, en plus les éléments ^{115}In et ^{120}Sn . Terrier [7] qui a élaboré les couches de SnO₂ dopées à Sb, dans sa thèse de doctorat, a trouvé plusieurs isotopes de Sn (112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122 et 124 uma) et de Sb (121 et 123 uma), on remarque que, et pour lui, d'autres raies apparaissent entre 132 et 144 uma devant correspondre à des radicaux SnO et SbO. Terrier ne trouve pas le composé SnO₂.

L'oxygène 16 uma est le plus abondant, 17uma doit correspondre non pas à l'isotope de l'oxygène 17, mais au radical de type OH. P. Rajaram et al [11], qui ont préparé des couches minces d'oxyde d'étain par la technique CVD ont trouvé que les éléments présents sont : ^{120}Sn que nous avons trouvé et 16O, ils n'ont pas détecté les composés en Sn et O,

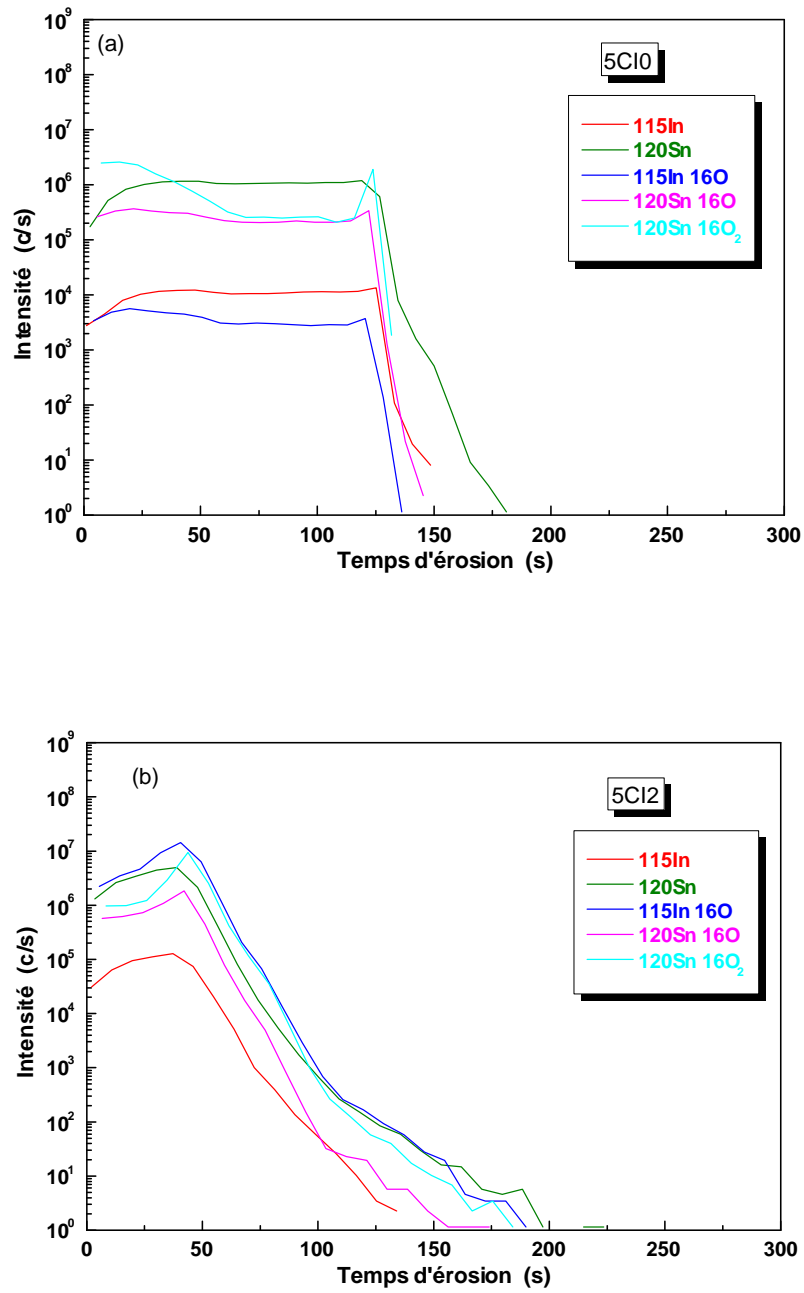


Fig. IV. 9. Profil en épaisseur de 115In, 120Sn, 115In 16O, 120Sn 16O et 120Sn 16O₂.

a – 5 couches dopées non recuits.

b – 5 couches dopées recuits pendant la durée de temps de 2h.

Que se soit le SnO ou le SnO₂. D'après les spectres SIMS de Terrier [7] correspondant à 3 et 5 couches l'intensité des ions primaire est liée à l'épaisseur de la couche. Plus les couches sont épaisses plus l'intensité des ions primaires sera élevée. L'épaisseur de la couche recuite que nous avons utilisé est de 150,3 nm celle non recuite est de 182,8 nm. Les spectres pour 3 et 5 couches de Terrier montrent des pics vers le haut pour le Sn et le Sb, le nombre de ces pics correspond au nombre de couches. Il faut préciser que Terrier a pratiqué un prérecuit entre les différentes couches déposées et par conséquent pour 5 couches déposées il a obtenu distinctement 5 couches superposées. Pour notre cas le fait que nous n'avons pas appliqué de prérecuit entre les différentes couches déposées, nous n'avons pas obtenu des couches superposées mais un mélange entre les 5 couches déposées. Le spectre SIMS de l'échantillon non recuit montre l'existence d'une seule couche sauf pour le cas du composé SnO₂ qui paraît être réparti sur 2 couches. Le SnO₂ paraît être réparti en grande quantité dans 2 régions distinctes, proche de la surface et en profondeur. D'après l'étude bibliographique faite, les différents auteurs n'ont pas détecté de SnO₂.

On remarque que les couches recuites ne montrent pas l'existence que d'une seule couche. Ceci confirme le fait qu'il y a eu un mélange des couches (des 5 couches car nous avons appliqué qu'un séchage entre les différentes couches.

Pour le premier échantillon de 5 couches non recuit l'intensité des ions Cs⁺ est très élevée pour le 120Sn, 120 Sn16O et 120Sn 16O₂ dont la valeur est de l'ordre de 10⁶ c/s jusqu'à un instant qui est de 125s, cette intensité diminue rapidement pour devenir nulle. L'intensité du composant de 120Sn16O₂ supérieure à 10⁶ dans l'instant puis elle présente un palier d'intensité supérieure à 10⁵ entre 50 et 100s puis réaugmente rapidement pour dépasser 10⁶ et enfin redescend rapidement pour s'annuler. On peut dire que de sur le graphe à une valeur de 5,9 10⁵ c/s à l'instant 50 s et de 2,5 10⁵ c/s à l'instant 100 s, à l'instant 125 s l'intensité atteint une valeur maximale de 1,7 10⁶ c/s après cet instant l'intensité chute. Pour le 120Sn16O on constate que l'intensité est plus ou moins constante de 2 10⁵ c/s pendant le temps d'érosion (0 – 120s) ensuite l'intensité diminue. Pour l'élément 115In et l'oxyde d'indium (115In16O) l'intensité est respectivement de 10⁴ c/s et de 3 10³ c/s pendant le temps d'érosion entre 0 et 120 s, après cet instant l'intensité chute à une très faible valeur. On remarque d'abord, l'existence de l'élément 120Sn, et les composés 120Sn16O et 120Sn16O₂ puis l'élément 115In et le composé 115In16O. L'intensité nécessaire pour avoir l'élément et ses composés en oxygène est de l'ordre de 10⁶ c/s par

contre pour l' ^{115}In et $^{115}\text{In}^{16}\text{O}$ l'intensité est de l'ordre de 10^4 c/s. La distribution des éléments obtenus est homogène dans toute l'épaisseur de la couche.

Pour le deuxième échantillon recuit pendant 2h on retrouve les mêmes éléments que pour le cas de même échantillon n'ayant pas subi de recuit. L'intensité nécessaire pour détecter les éléments ^{120}Sn , $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$, $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}_2$, ainsi $^{115}\text{In}^{16}\text{O}$ prend une valeur élevée par rapport au premier échantillon non recuit $5,6 \cdot 10^6$ c/s à 50s pour ensuite diminuer progressivement entre 50s et environ 180s. On remarque que SnO_2 , Sn, SnO, et In prennent presque le même comportement mais à des intensités respectivement différentes : $3,6 \cdot 10^6$ c/s, $1,4 \cdot 10^6$ c/s, $5 \cdot 10^5$ c/s, et $4 \cdot 10^4$ c/s à l'instant 50s.

L'analyse de l'échantillon non recuit montre une composition constante des composés constituant la couche à travers toute son épaisseur de 182,8 nm. Lorsque le recuit est appliqué au même échantillon son épaisseur diminue jusqu'à 150,3 nm ces mesures des épaisseurs sont indiquées par ellipsométrie ce qui démontre quand l'échantillon subit le recuit, les couches se densifient et les composés se situent en surface. La proportion des composés constituant la couche n'est plus uniforme. Ceci est lié à la cristallisation des couches de SnO_2 . On constate que l'échantillon non recuit à une structure amorphe, tandis que le deuxième échantillon recuit a une structure cristalline.

IV. 3. 4. Caractérisation des dépôts par IR

Les spectres de transmission IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre (FTIR Perkin -Elmer SPEETRUM 1000) à un seul faisceau du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de L'Ingénieur de L'Université Ferhat Abbas de Sétif.

Le spectre de transmittance montre des plages en escalier à différent taux de transmission. Les spectres de transmittance présentent en général les caractéristiques suivantes : de 4000 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} : le taux de transmission est d'environ 86 %, il devient de 60% dans le domaine $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ et dans la région comprise entre 2000 et 500 cm^{-1} il devient proche de 0. Cette forme en escalier des Spectres IR ne se retrouve chez aucun auteur, en effet les spectres de L.R.B. Santos et al [20], Chi-Hwan Han et al [21] ont une transmittance constante sur toute la gamme de l'infrarouge moyen qui est comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} . Pour le spectre recuit à 80°C les pics des vibrations moléculaires sont prononcés.

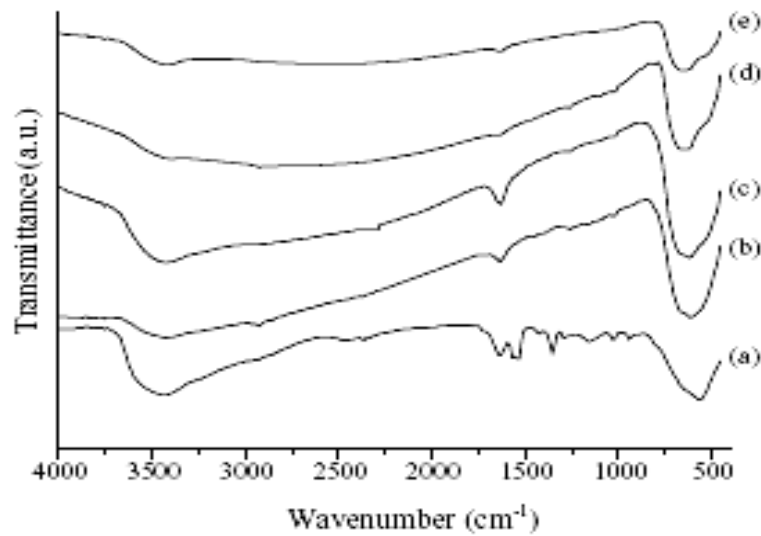


Fig. 1. FT-IR spectra of F:SnO₂-based materials. (a) G₁₀⁸⁰, (b) G₁₀⁴⁰⁰, (c) G₁₀⁴⁵⁰, (d) G₁₀³⁰⁰ and (e) G₁₀⁵⁵⁰.

Fig. IV. 10. Spectre de transmittance de SnO₂ dopé au F d'après Chi-Hwan Han et al [21].

Dans notre cas que se soit pour des échantillons recuit ou non recuit, dopés ou non dopés ; la forme des spectres ainsi que les modes de vibrations moléculaires sont semblables. On en déduit la non existence de la vibration In-O. La différence entre les différents spectres réside dans les taux de transmission qui varient légèrement et du taux d'absorption de vibration qui sont plus ou moins importants selon les cas. Dans le domaine 3500-2500 cm⁻¹, le taux de transmission est plus important pour les échantillons recuits comparés aux échantillons non recuits préparés dans les mêmes conditions. D'après les différents auteurs les couches de SnO₂ réfléchissent le rayonnement IR, dans notre cas la réflexion se produit entre 2000-500 cm⁻¹.

Les trois échantillons utilisés sont de 5 couches non dopés, le premier est non recuit (5C0), le deuxième est recuit sous oxygène pendant la durée de temps de 2h (5C2) et le troisième recuit pendant 3h (5C3) (Fig.IV.11) .

Le spectre de transmittance montre des plages en escalier à différent taux de transmission.

Les spectres de transmittance présentent en général les caractéristiques suivantes :

- de 4000 cm⁻¹ à 3700 cm⁻¹ : le taux de transmission est d'environ 86 % pour l'échantillon non recuit, d'environ 85 % pour l'échantillon recuit pendant 2h, et d'environ 86 % pour

l'échantillon recuit pendant 3h (Fig. IV. 11.a). Les vibrations qui se situent dans cette gamme sont des valeurs comprises entre $3901,4 \text{ cm}^{-1}$ et $3733,8 \text{ cm}^{-1}$. Les pics d'absorption entre 3800 et 3000 cm^{-1} assignées les vibrations des groupes hydroxyles O-H [20-22]. Harrison [23] a étudié l'influence de la température sur les OH en surface et a montré l'existence de plusieurs types d'eau qui sont physisorbés ou chimisorbés. Les liaisons OH sont formées par hydrolyse. La condensation qui suit cette première étape conduit à la formation du réseau Sn-O-Sn, mais divers auteurs ont remarqué qu'il restait des liaisons OH après recuit. Pour Harrison, ces liaisons sont situées en surface.

- de 3500 cm^{-1} à 2500 cm^{-1} : le taux de transmission est d'environ 50 % pour l'échantillon non recuit, d'environ 56 % pour les échantillons recuits pendant 2h et 3h (Fig.IV.11.b). On remarque que le taux de transmission des échantillons recuits est plus grand que le taux de transmission de l'échantillon non recuit. Les vibrations qui apparaissent à (2922 cm^{-1} et 2852 cm^{-1}) correspondent à des modes de vibration des ions H_5O_2^+ [22] qui sont dû à l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$), ces vibrations sont plus intenses dans le cas des échantillons recuits.

- de 2000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} : le taux de transmission est presque nul donc le taux de réflectivité s'élève d'après les différents auteurs qui ont dit que les couches de SnO_2 réfléchissent le rayonnement IR, dans notre cas le SnO_2 réfléchit dans la gamme [$2000\text{-}500\text{cm}^{-1}$], on remarque dans la (Fig. IV.11.c) nombreuses bandes apparaissent, la bande de vibration à 1710 cm^{-1} correspond au groupes COOR [24]. Les bandes situées entre $1400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ assignées aux modes fondamentaux de vibration des espèces d'oxygène à la surface de la couche ou aux modes de vibration de Sn-O, les vibrations entre $660\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations de O-Sn-O [23].

On remarque que dans la deuxième gamme du spectre infrarouge (Fig.IV.11.b) [$3500\text{-}2500\text{cm}^{-1}$] le taux de transmission augmente un peu, car les échantillons sont recuits par rapport à l'échantillon non recuit dans la même gamme. Pour les cellules solaires, on prend plutôt les échantillons recuits qui présentent une faible absorption, cette cellule est moins chauffée lorsqu'elle est exposée au soleil.

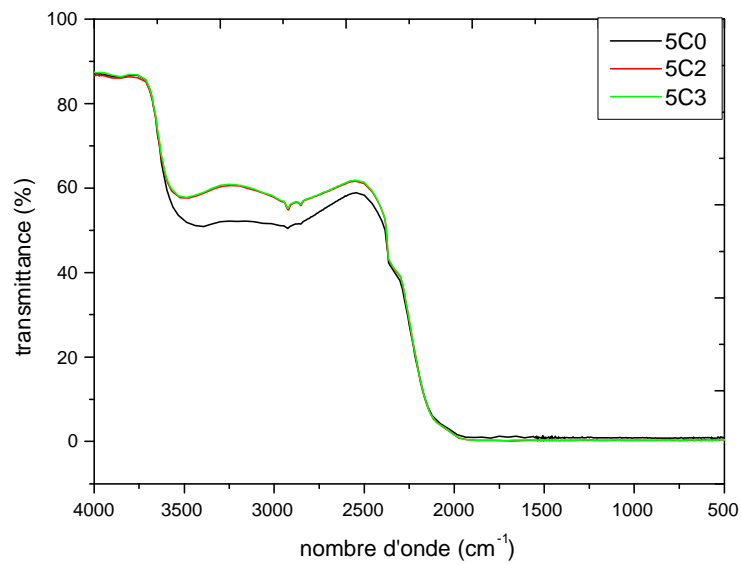


Fig. IV. 11. Spectres de transmittance des échantillons : 5 couches non dopées.

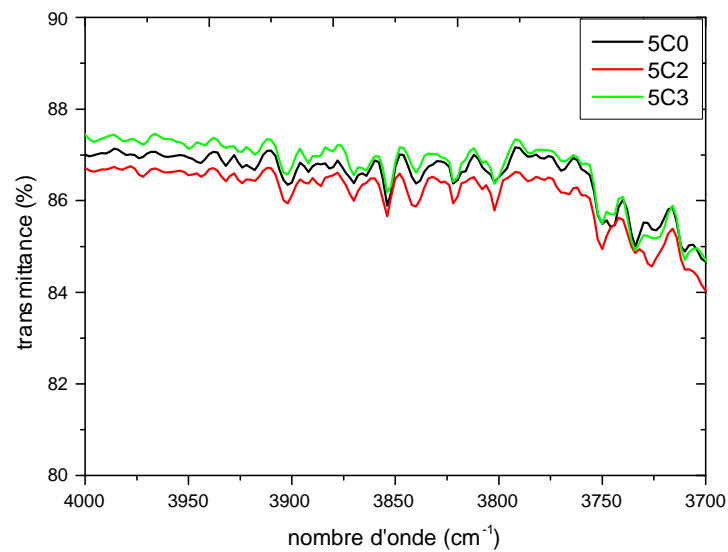


Fig.IV.11. a. Spectres de transmittance des échantillons : 5 couches non dopées [4000- 3700cm⁻¹].

Les spectres d'absorption (Fig.IV.12) des échantillons de 5 couches dopées à l'indium. Le premier est non recuit (5CI0), le deuxième est recuit pendant la durée de temps de 2h (5CI2), et le troisième recuit pendant 3h (5CI3), présentent des plages de facteur de transmission différent situées entre :

- de 4000 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} (Fig. IV. 12.a) : dans cette gamme de nombre d'onde le taux de transmission est de 86 % pour les 3 échantillons. Il y a plusieurs pics de faibles intensités qui correspondent à des vibrations des groupes hydroxyles O-H, C-O, C-H [25], les vibrations qui apparaissent à $3839,4\text{ cm}^{-1}$, à $3821,2\text{ cm}^{-1}$, et à $3801,6\text{ cm}^{-1}$ correspondent à les vibrations de H-O-H [26], les vibrations se situent entre $3572,6\text{ cm}^{-1}$ et $2355,4\text{ cm}^{-1}$ correspondent à des vibrations de Sn-OH.

- de 3500 cm^{-1} à 2500 cm^{-1} : (Fig. IV. 12. b) le facteur de transmission est d'environ 54 % pour l'échantillon non recuit, et pour les échantillons recuits pendant 2h et 3h, le facteur de transmission est d'environ 61 %, On remarque que le taux de transmission des échantillons recuits est plus grand que le taux de transmission de l'échantillon non recuit. Les vibrations qui apparaissent à (2922 cm^{-1} et 2852 cm^{-1}) correspondent à des modes de vibration des ions H_5O_2^+ [22] qui sont dû à l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$), ces vibrations sont plus intenses dans le cas des échantillons recuits.

De 2000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} (Fig. IV. 12. c) : le taux de transmission est nul dans les trois spectres des échantillons recuit et non recuit. Il existe dans cette gamme des bandes de vibrations qui sont liées à des vibrations de Sn-O (625cm^{-1} et 675cm^{-1}) Sn-O-Sn (560cm^{-1}) [21].

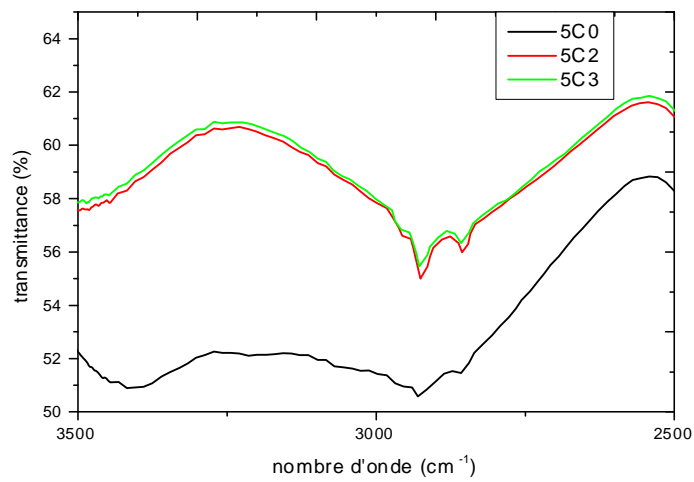


Fig. IV. 11 .b. Spectres de transmittance des échantillons : 3 couches non dopées [3500- 2500 cm^{-1}].

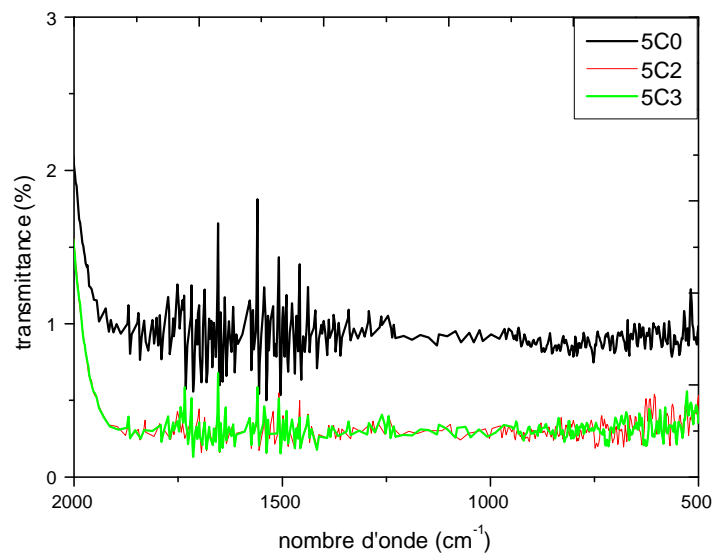


Fig. IV. 11. c. Spectres de transmittance des échantillons : 3 couches non dopées [2000- 500 cm^{-1}].

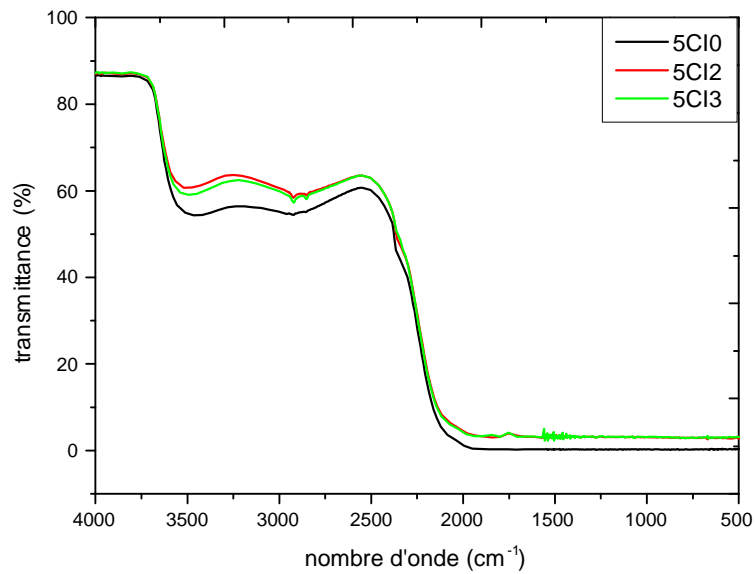


Fig.IV.12. Spectres de transmittance des échantillons : 5 couches dopées à l'indium 0,2%.

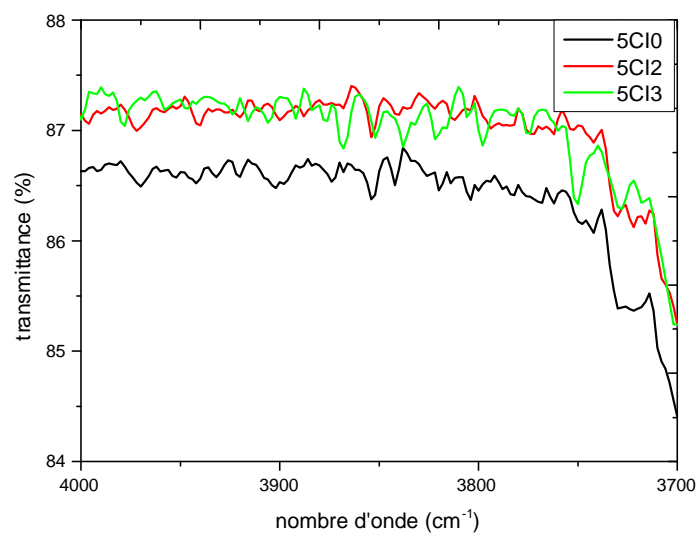


Fig.IV.12. a. Spectres de transmittance des échantillons : 3 couches dopées à l'indium 0,2 % [4000- 3700cm⁻¹].

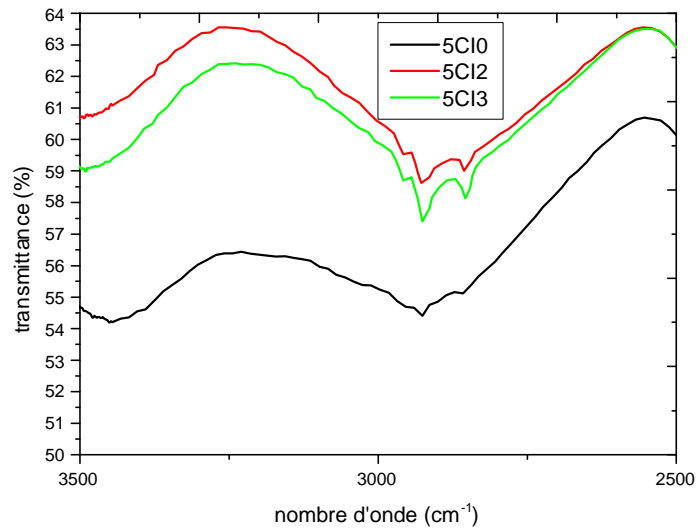


Fig.IV.12.b. Spectres de transmittance des échantillons : 3 couches dopées à l'indium 0.2 % [3500- 2500 cm^{-1}].

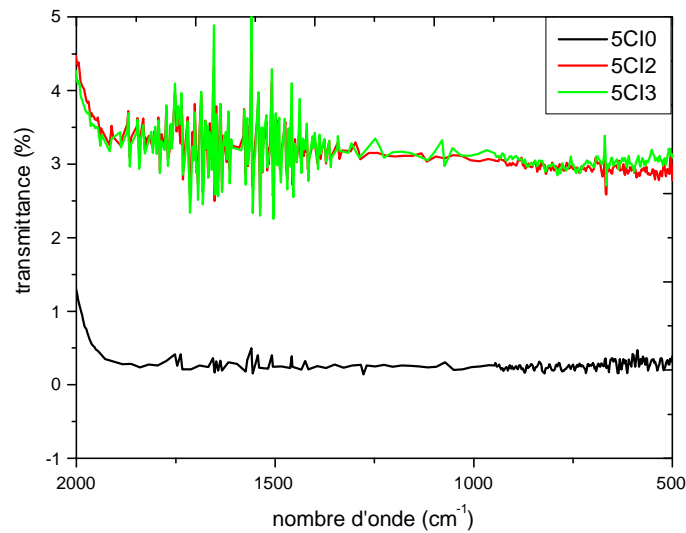


Fig.IV.12. c. Spectres de transmittance des échantillons : 3 couches dopées à l'indium 0.2% [2000- 500 cm^{-1}].

Bibliographie

- [1] Kaïs Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- LYON1, (2003).
- [2] E. Bertrand, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie –Paris VI (2000).
- [3] M. Xavier Noblin, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, (2004).
- [4] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi, Sciences, Technologies et Développement, N°1 de l'ANDRU, 2007.
- [5] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [6] M. Hemmissi, H. Adnani Amardjia, Jean Claude Plenet, Bruno Canut, Jean marc Plettier, (article en cours de parution dans la revue : les annales de chimie sciences des matériaux).
- [7] C. Terrier, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [8] Shek C. H. Lai j. K. L. Lin G. M. Zheng Y. F. Liu W. H, J. phys. chem. Solids, **ISSN** 0022-3697 1997, vol. 58, n°1, pp. 13-17.
- [9] Suito K., Kawai N. and Masuda Y., Mat. Res. Bull. 10, 677 (1975).
- [10] L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg, and M. Nathan, Thin Solid Films 253, 1 (1994).
- [11] P. Rajaram, Y.C. Goswami, S.Rajagopalan, V.K. Gupta, Materials Letters 54 (2002) 158-163.
- [12] B. Thangaraju, Thin Solid Films 402 (2002) 71-78.
- [13] Yi Hu, S. –H. Hou, Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 21-25.
- [14] E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi, Solid State Communications 130 (2004) 523-527.
- [15] L. L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1037-1042.
- [16] G. De, A. Licciulli, C. Massaro, A. Quirini, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, Sensors and Actuators B55 (1999) 134-139.
- [17] Jean-Pierre Eberhart, Dunod, Paris, 1997, page 224.
- [18] C. Nacereddine, A. Layadi, A. Guittoum, S.-M. Chérif, T. Chauveau, D. Billet, J. Ben Youssef, A. Bourzami, M. –H. Bourahli, Mater. Sci. Eng. B (2006), doi: 10.1016/j.mseb.2006.09.021.

- [19] Zhao Jie, Huo Li-Hua, Gao Shan, Zhao Hui, Zhao Jing-Gui, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 460-464.
- [20] L.R.B. Santos, T. Chartier, C. Pagnoux, J.F. Baumard, C. V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3713-3721.
- [21] Chi-Hwan Han, Bernard Jousseume, Marie-Claude Rascle, Thierry Toupance, Hubert Cachet, Vincent Vivier, *J. Fluorine Chemistry* 125 (2004) 1247-1254.
- [22] Fengmin Liu, Baofu Quan, Lihua Chen, Lianxiang Yu, Zhiqiang Liu, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 297-300.
- [23] P. G. Harrison and A. Guest, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, vol. 83 n° 11 (1987) 3383.
- [24] Jianrong Zhang and Lian Gao, *J. Solid St. Chem.* 177 (2004) 1425-1430.
- [25] Nicolas Sergent, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, (2003).
- [26] A.P. Rizzato, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 256&257 (1999) 154-159.

Conclusion

Vu les conditions utilisées pour réaliser nos dépôts de couches minces de SnO_2 : $\text{In}_{0.2\%}$ (pourcentage atomique), les résultats obtenus sont différents de ceux trouvés dans les références bibliographiques. Les échantillons recuits ont des épaisseurs inférieures et des indices de réfraction supérieurs à ceux des échantillons non recuits. Lorsque le temps de recuit augmente (jusqu'à 2h), l'épaisseur des couches diminue et leurs indices de réfraction augmentent, ceci est directement lié à la condensation de la couche. Par contre pour l'échantillon recuit pendant 3h l'épaisseur augmente et indice de réfraction diminue. La diffraction des rayons X des couches de SnO_2 dopées à l'Indium et non dopées révèle d'abord, que le taux de dopage 15% massique ne permet pas l'apparition des oxydes d'In ou des composés intermédiaires, ceci parce que la limite de solubilité de In dans SnO_2 n'est pas atteinte, et en plus de cela, on constate l'apparition d'une structure orthorhombique, cette structure due aux déformations de la maille initiale qui était tétragonale. Ceci est dû aux lacunes d'oxygène et également à la croissance non uniforme du grain dans cette structure à pores. Les spectres SIMS ont été effectués pour deux échantillons de 5 couches dopées, le premier n'a pas subi de recuit et le deuxième est recuit pendant 2 heures à 500°C . Ces spectres montrent d'abord, que les couches obtenues ne sont pas bien délimitées, les éléments présents dans ces couches sont : ^{120}Sn , ^{115}In plus les composés : $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}$, $^{120}\text{Sn}^{16}\text{O}_2$, et $^{115}\text{In}^{16}\text{O}$. La distribution de ces éléments en profondeur est de façon générale homogène pour le cas de l'échantillon non recuit. Cette distribution des éléments devient importante vers la surface, c'est-à-dire que nous avons un gradient de distribution des éléments après recuit. Les différents auteurs ne trouvent pas l'existence de SnO_2 . Les spectres IR présentent des taux de transmission différents selon les domaines du moyen IR, ainsi, entre 4000 et 3500 cm^{-1} la transmission est de 85%, elle est de 60% entre 3500 et 2500 cm^{-1} et entre 2000 et 500 cm^{-1} elle devient nulle. Ceci ne se retrouve nulle part dans la bibliographie où on indique que le SnO_2 est réfléchissant dans l'infrarouge. Les spectres de SnO_2 montrent des groupements C-O, C-H, O-H et également, des vibrations Sn-O, Sn-O-Sn, Sn-OH, vibrations des ions H_5O_2^+ . Ceci veut dire que les matières organiques, qui entrent dans la solution Sol-Gel, ne se sont pas complètement évaporées après le recuit des couches à 500°C , que ce soit pendant 2 h ou pendant 3h.

التلخيص:

في هذا العمل، قمنا بتحضير رقائق متجانسة و شفافة لثنائي اوكسيد القصدير على مسند من الزجاج العادي بطريقة السحب (سائل-هلام). سمك هذه الرقائق يتراوح بين 130 و 185 nm، قمنا بتحضير عدة رقائق 3، 5 و 7 رقائق. السمك قيس بطريقة ellipsométrie، العينات المعالجة حراريا تحت درجة حرارة 500°م. لها سمك اقل و قرينة انكسار اكبر مقارنة مع العينات الغير المعالجة حراريا. حينما تزيد مدة المعالجة الحرارية، سمك العينات يتناقص هذا راجع إلى تراض الرقيقة. أما العينات المعالجة لمدة 3سا لها سمك اكبر و قرينة انكسار اقل نظرا لزيادة حجم البلورات. اطياف الاشعة السينية برهنت أن العينات لها بنية معينية مستقيمة، اتجاه الحبيبات نحو <111>. اطياف SIMS برهنت عدم تراكم الرقائق العناصر التي ظهرت في العينات هي: 115In, 120Sn. توزيع هذه العناصر نحو العمق بصفة عامة متجانس في حالة العينة الغير معالجة حراريا، هذا التوزيع يصبح نحو السطح بعد المعالجة الحرارية تحت درجة الحرارة 500°م. اطياف الأشعة تحت الحمراء بينت أن نسبة العنصر Sn-O، Sn-O-Sn، O-Sn-O، C-O، C-H، O-H، لهذا يمكن القول أن المواد العضوية الموجودة في السائل لم تتبخر كليا بعد المعالجة الحرارية تحت درجة الحرارة 500°م و بينت أيضا وجود اهتزازات Sn-O، Sn-O-Sn، O-Sn-O. كلمات مفاتيح: SnO₂، سائل-هلام، انعراج الاشعة السينية، البنية البلورية.

Résumé :

Dans ce travail nous avons déposé des couches minces SnO₂ et de SnO₂ dopés à 15% massique en Indium sur des substrats en verre ordinaire par le procédé dip-coating de la méthode Sol-Gel. Nous avons appliqué l'opération immersion-retirage jusqu'à sept fois. Les épaisseurs des couches sont mesurées par ellipsométrie, elles sont comprises entre 130 nm et 185 nm. Les échantillons recuits pendant 1h, et 2h ont des épaisseurs inférieures et des indices de réfraction supérieurs à ceux des échantillons non recuits. Lorsque le temps de recuit augmente l'épaisseur des couches diminue et leurs indices de réfraction augmentent, ceci est directement lié à la densification de couches. Par contre pour l'échantillon recuit pendant 3h l'épaisseur augmente et indice de réfraction diminue, ceci est lié à la taille des grains. Les spectres de diffraction des rayons X montrent une structure orthorhombique de ces couches qu'elles soient dopées ou non dopées. La structure est polycristalline et les grains croissent suivant la <111>. Les spectres SIMS montrent que les couches obtenues ne sont pas nettement superposées, les éléments présents dans ces couches sont : 120Sn, 115In, plus les composés : 120Sn16O, 120Sn16O₂ et 115In16O. La distribution de ces éléments en profondeur est de façon générale homogène pour le cas de l'échantillon non recuit. Cette distribution des éléments devient importante vers la surface après recuit à 500°C. Les spectres de transmission, dans le domaine du moyen IR, de ces couches montrent les vibrations des groupements C-O, C-H, O-H, et également, des vibrations Sn-O, Sn-O-Sn, Sn-OH. Ceci veut dire que les matières organiques, qui entrent dans la solution Sol-Gel, ne se sont pas complètement évaporées après le recuit des couches à 500°C, que se soit pendant 2 h ou pendant 3h.

Mots clés : Les couches minces de SnO₂, sol-gel, Diffraction des rayons X, structure cristalline.

Abstract:

In this work we deposited thin layers SnO₂ and of SnO₂ doped to Indium 15% on the glass

substrates by the dip-coating process and the sol-sol method. We applied the operation immersion-pulling up to seven times. The thicknesses of the layers are measured by ellipsometry, they lie between 130 nm and 185 nm. The samples annealings during 1h and 2h have lower thicknesses and indexes of refraction higher than those of the samples not annealings. When the time of annealing increases the thickness of the layers decreases and their indexes of refraction increase, this is directly related to the thickening of layers. On the other hand for the sample during 3h the thickness reheats increases and index of refraction decreases, this is related to the size of the grains. The spectra of diffraction of x-rays show an orthorhombic structure of these layers which they are doped or not doped. The structure is polycrystalline and the grains grow according to the <111>. Spectra SIMS show that the layers obtained are not clearly superimposed, the elements present in these layers are: 120Sn, 115In, more compounds: 120Sn16O, 120Sn16O₂, and 115In16O. The distribution of these elements in-depth in a homogeneous general way in the case of the sample is not reheated. This distribution of the elements becomes important towards surface after annealing with 500°C. The spectra of transmission, in the field of average IR, of these layers show the vibrations of the groupings C-O, C-H, O-H, and also, of the vibrations Sn-O, Sn-O-Sn, Sn-OH. This wants to say that the organic matter, which enters the solution sol-gel, did not completely evaporate after the annealing of the layers with 500°C, which is during 2 h or 3h.

Keywords: SnO₂, Sol-Gel, X-ray diffraction, crystalline structure.