

Université A. MIRA - Bejaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de Master

Présenté par :

Mammeri Lynda

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Etude spectroscopique et électrique des couches minces
 SnO_2

Soutenu le : 12/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} N. AIT AHMED	Chimie	Présidente
M ^{me} N. BENGHANEM	Tronc commun SNV	Examinatrice
M ^{me} N. ADJOUADI	Génie mécanique	Examinatrice
M ^{me} O. SLIMI	Tronc commun SNV	Encadrant

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens en premier lieu à remercier Dieu de m'avoir guidé sur le bon chemin et de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements et ma reconnaissance à Madame SLIMI Ouidette, pour son encadrement de grande qualité, ses précieux conseils, sa serviabilité, son écoute et sa disponibilité.

Je tiens à remercier les membres de jury, d'avoir accepté de juger ce travail et de consacrer leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.

Je remercie tout le personnel du laboratoire Génie de l'Environnement (LGE), plus particulièrement l'ingénieur de laboratoire Madame BENZAADI Sofia pour sa bienveillance et sa gentillesse.

Je remercie énormément toute ma famille, et plus particulièrement mes grands-parents et mes parents pour leur confiance, leur encouragement et leur soutien moral tout au long de mes études.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidé et conseillé de près ou de loin tout au long de mes études jusqu'à la finalisation de ce projet.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes grands-parents et mes parents qui ont tout donné pour que je puisse un jour être là où je suis aujourd'hui, ceux qui m'ont toujours épaulé et qui ont fait passer mon bonheur avant le leur, je leur dédie ce travail pour leur exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude et l'amour que je leur porte.

A mon encadrant qui a été d'un soutien et d'une aide plus que précieuse. Ainsi, que sa patience, ses merveilleux conseils et à sa bienveillance à mon égard.

A mes sœurs Sabrina et Amina à mon frère Yanis, à mes cousins Hmanou, Sofiane, Abdelghani, à mes cousines Sabiha et Razika et à ma chère Ibtissam, qui m'ont soutenue et m'ont poussé vers le haut, je vous souhaite une grande réussite ainsi que la réalisation de tous vos projets.

A mes chères tantes Fatima et Nabila qui m'ont beaucoup aidé et sacrifier de leur temps pour me réaliser ma tenue de soutenance, merci à vous.

A tous mes amis, Sarah, Sihem, Kenza, Camélia, Lamia, Leticia et l'équipe (ils se reconnaîtront), je vous remercie sincèrement pour votre soutien.

A mon ami, merci d'être toi, d'avoir redonné confiance en moi, de m'avoir aidé et écouté pendant toutes ces années.

Un grand merci à tous mes enseignants et camarades, je n'oublierai jamais les précieux moments passés avec vous.

Tables des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Contexte bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Les semi-conducteurs	4
I.2.1. Semi-conducteur intrinsèque (n=p)	5
I.2.2. Semi-conducteur extrinsèque (n≠p)	5
I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	6
I.4. Généralités sur l'oxyde d'étain	7
I.5. Propriétés	8
I.5.1. Propriétés cristallographiques	8
I.5.2. Propriétés électroniques	9
I.5.3. Gap du SnO ₂	10
I.5.4. Propriétés électriques	11
I.5.5. Propriétés optiques	12
I.6. Applications d'oxyde d'étain	14
I.6.1. Capteur de gaz	14
I.6.2. Photo-catalytique	15
I.6.3. Piles au lithium	15
I.6.4. Les électrodes	16
I.6.5. Les cellules photovoltaïques	16
I.6.6. Optique	16
Bibliographie	18

Chapitre II : techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction	21
II.2. Généralités sur les couches minces	21
II.2.1. Mécanisme de formation d'une couche mince	21
II.2.2. Procédures de dépôt de couches minces	23
II.3. Méthode sol-gel	24

II.3.1. Historique	24
II.3.2. Définition	24
II.3.3. Etapes réactionnelles	25
II.3.4. Transition Sol-Gel	26
II.3.5. Séchage des gels	27
II.4. Les principales techniques de dépôts associés aux milieux liquides	28
II.4.1. Le dépôt par dip-coating (Trempage-Tirage)	28
II.4.2. Centrifugation ou spin-coating	29
II.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	29
II.6. Techniques de caractérisation	30
II.6.1. Diffraction des rayons X	30
II.6.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible	32
II.6.3. La photoluminescence (PL)	34
Bibliographie	36

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction	38
III.2. Elaboration des couches minces de SnO ₂ par la méthode sol-gel	38
III.2.1. Elaboration du sol de SnO ₂	38
III.2.2. Choix des substrats	41
III.2.3. Préparation des substrats	41
III.3. Dépôt du film	42
III.4. Traitement thermique	43
III.5. Appareillage utilisé pour l'analyse et caractérisation des films minces élaborés	44
III.5.1. Dispositif expérimental de la DRX	44
III.5.2. Dispositif expérimental de l'UV visible	44
III.5.3. Dispositif expérimental de la spectroscopie de luminescence	45
III.6. Mesure d'épaisseur avec le profilomètre	45
III.7. Conductivité électrique	46

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	48
IV.2. Effet de la molarité	48
IV.2.1. Effet de la molarité sur l'épaisseur des couches	48
IV.2.2. Effet de la molarité sur les propriétés structurale	49

IV.2.3. Effet de la molarité sur les propriétés optiques	56
IV.2.4. Effet de la molarité sur les propriétés électriques	65
Bibliographie	68
Conclusion générale	69

Liste des tableaux

I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du SnO ₂	8
III.1 : Propriétés physico-chimiques des produits utilisés pour la synthèse de SnO ₂	40
IV.1 : Récapitulatifs des données cristallines extraites de diffractogramme des rayons X des films minces SnO ₂	54
IV.2 : Récapitulatif des valeurs électriques mesurées et calculées	66

Liste des figures

I.1	Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux	4
I.2	(a): Semi-conducteur intrinsèque, (b) structure de bande du semi-conducteur intrinsèque ...	5
I.3	(a): Dopage type n, (b): structure de bande pour un semi-conducteur type n.....	6
I.4	(a): Dopage type p, (b): structure de bande pour un semi-conducteur type p.....	6
I.5	Nombre de publications trouvées en recherchant "Transparent Conducting Oxide" en fonction de la période.....	7
I.6	Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.....	9
I.7	Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	10
I.8	Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain	10
I.9	Représentation d'un gap direct et indirect dans un semi-conducteur.....	11
I.10	Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor.....	14
I.11	Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz	14
I.12	Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion	15
I.13	Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	16
II.1	Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat	22
II.2	Les trois modes de croissance des couches minces	23
II.3	Techniques de dépôts de couches minces	24
II.4	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t _g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.....	26
II.5	Développement de matériau par différentes méthode de séchage	27
II.6	Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant	27
II.7	Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique	28
II.8	Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films	28
II.9	Principe du spin-coating	29

II.10	Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires	31
II.11	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	32
II.12	Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre	33
II.13	Spectre d'absorption optique.....	33
II.14	Principe de la photoluminescence	35
III.1	Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain	39
III.2	Les substrats de dépôt.....	41
III.3	Appareillage ultra-son	42
III.4	Appareillage de dip-coating utilisé	43
III.5	Appareillage du four utilisé pour le traitement thermique.....	43
III.6	Diffractomètre de rayons X de type « Rigaku Mini-flex » (Laboratoire physico-chimique et catalyse).....	44
III.7	Le spectrophotomètre de type SPECORD 2000	45
III.8	Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000	45
III.9	Profilomètre Dektak 150.....	46
III.10	Multimètre utilisé pour la mesure de la résistance surfacique	46
IV.1:	Variation de l'épaisseur des films du SnO ₂ en fonction de la molarité	48
IV.2:	Spectres de diffraction des RX du verre nu	49
IV.3 :	Diffractogrammes DRX des couches minces SnO ₂ déposées par dip-coating.....	50
IV.4 :	Fichier ASTM de SnO ₂ représente un spectre DRX.....	50
IV.5 :	Diffractogrammes DRX des couches minces SnO ₂ pour deux séries de concentration molaire	52
IV.6 :	Évolution des paramètres a et c en fonction de la molarité	55
IV.7 :	Évolution de la taille et la contrainte moyenne des films minces en fonction de la molarité	55

IV.8 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO ₂ en fonction de la longueur d'onde et en fonction de l'énergie (image insérée).....	56
IV.9 : Variation de l'absorbance en fonction de la molarité	57
IV.10 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO ₂ à 0,3M et à 0,6M	57
IV.11 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la molarité	58
IV.12 : Spectres de transmittance de SnO ₂ nano films déposés à des concentrations différentes	59
IV.13 : Spectres de transmittance de SnO ₂ nano films déposés à différentes épaisseurs.....	60
IV.14 : Courbes de transmittance T _M et t _m en fonction de la longueur d'onde	61
IV.15 : Spectres de transmission de SnO ₂ nano films déposés à des épaisseurs différents	62
IV.16 : Spectres PL des films SnO ₂	63
IV.17 : Variation de la résistivité électrique des films d'oxyde d'étain en fonction de la molarité	63
IV.18 : Spectres PL des films SnO ₂	64
IV.19 : Variation de la résistivité électrique des films d'oxyde d'étain en fonction de la molarité	65

Introduction générale

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm) [1].

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux développements des couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCOs), en raison de leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières. L'oxyde d'étain (SnO_2) est le premier oxyde conducteur transparent commercialisé en 1930 [2] grâce à ses propriétés remarquables, telles que, la bonne conductivité électrique et une transparence optique élevée dans la partie visible (400 – 800 nm) [3]. De plus, est un semi-conducteur de type n à large bande interdite ($E_g=3.6$ eV à 300 K) [4].

De nombreuses techniques ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces de SnO_2 qui ont trouvé des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie et plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces. Dans notre travail, nous avons choisi le procédé sol-gel pour élaborer les couches minces d'oxyde d'étain. Ces films sont déposés par la technique dip-coating. L'objectif est d'étudier l'effet de la molarité sur les propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces de SnO_2 .

La structure de ce mémoire est composée de 4 chapitres, une introduction et une conclusion générale suivie de perspectives.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les couches minces de l'oxyde d'étain et ses propriétés physico-chimiques (structurales, électroniques, électriques et optiques) ainsi que les domaines d'applications de ce matériau.

Dans le second chapitre, nous avons expliqué la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation utilisées, diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV -Visible et la spectroscopie de luminescence (PL) ont été décrites.

Le troisième chapitre est dédié à décrire les étapes expérimentale suivi pour l'élaboration des échantillons étudiés. Nous abordons le protocole d'élaboration des couches minces par voie sol-gel.

Dans le quatrième, on présente les résultats obtenus et les interprétations possibles de l'effet de la molarité sur les propriétés citées précédemment de nos films élaborés.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle sont rappelés les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Bibliographie

- [01] Les nanomatériaux, rapport de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, (2006).
- [02] E. Elangovan, M. P. Singh, M. S. Dharma Prakash, K. Ramamurthi, « SOME PHYSICAL PROPERTIES OF SPRAY DEPOSITED SnO₂ THIN FILMS », Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 6, No. 1, (2004).
- [03] J. Baillou, P. Bugnet, J. Deforges, S. Durand, G. Batailler, « Transmission optique et résistance électrique de couches minces de SnO₂ préparées par pulvérisation cathodique réactive », revue de physique appliquée, (1968).
- [04] R. Kumar, M. Kumar, « Single-atom catalysts boosted ultrathin film sensors », RARE METALS, (2020).

CHAPITRE I

Contexte bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre sert à constituer une base théorique sur les matériaux solides plus exactement les semi-conducteurs, puis nous procédons à la description de l'oxyde d'étain (SnO_2), ainsi quelques données sur ses applications vu ses propriétés physico-chimiques (cristallographiques, optiques, électriques, électroniques).

I.2. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont des propriétés intermédiaires entre celles des conducteurs et celles des isolants (**figure I.1**). Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [01].

La résistivité ρ des semi-conducteurs à température ambiante varie de 10^{-3} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [02], cette valeur est intermédiaires, elle se situe entre celles des bons conducteurs électriques (inférieure à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) et celles des matériaux isolants (supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique [03].

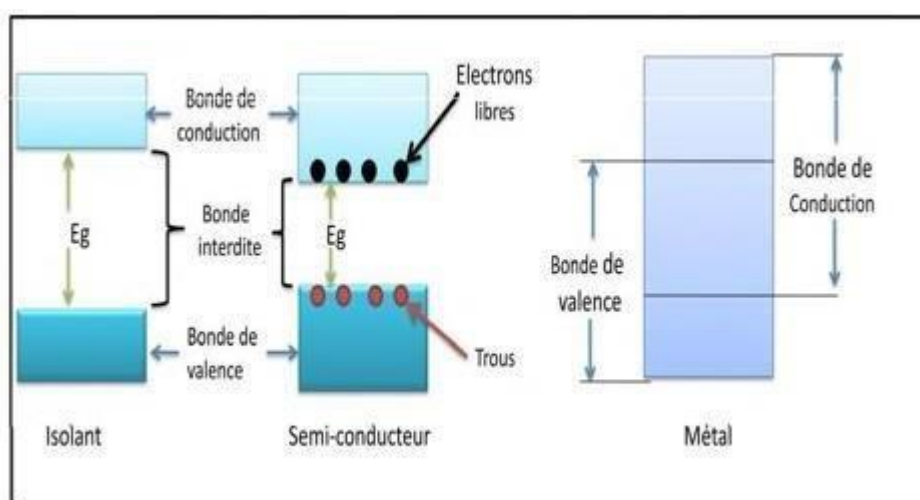


Figure I.1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [03].

Par ailleurs, on souligne qu'il existe deux types de semi-conducteur; semi-conducteur intrinsèque ($n=p$) et semi-conducteur extrinsèque ($n \neq p$).

I.2.1. Semi-conducteur intrinsèque ($n=p$)

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement [04].

La semi-conduction est provoquée par l'augmentation de la température et elle est assurée par les électrons de liaisons. Pour libérer l'électron de valence et le faire passer dans la bande de conduction, il faudra lui fournir une énergie supérieure à l'énergie de liaison. Donc, pour un semi-conducteur intrinsèque, la conduction est assurée par le déplacement des électrons dans bande de conduction et par le déplacement des trous électroniques dans la bande de valence. Les électrons libres et les trous électroniques sont appelés les porteurs de charges.

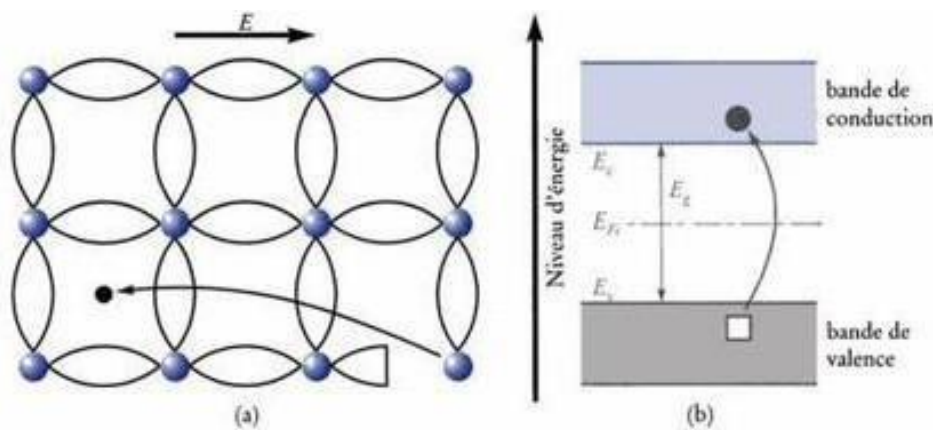


Figure I.2 : (a): Semi-conducteur intrinsèque, (b) Structure de bande du semi-conducteur intrinsèque [05].

I.2.2. Semi-conducteur extrinsèque ($n \neq p$)

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques pour modifier la densité des porteurs de charges. Dans un semi-conducteur extrinsèque, soit on augmente le nombre d'électrons (dopage n), soit on augmente le nombre de trous électroniques (dopage p) [06].

I.2.2.1. Semi-conducteur type n

Un semi-conducteur de type n est obtenu par dopage d'un élément par un autre élément de valence supérieur, l'électron supplémentaire va occuper un niveau d'énergie appelé niveau donneur d'énergie E_d . Dans un semi-conducteur type n, la conduction est ainsi assurée par le déplacement des électrons dans la bande de conduction (BC).

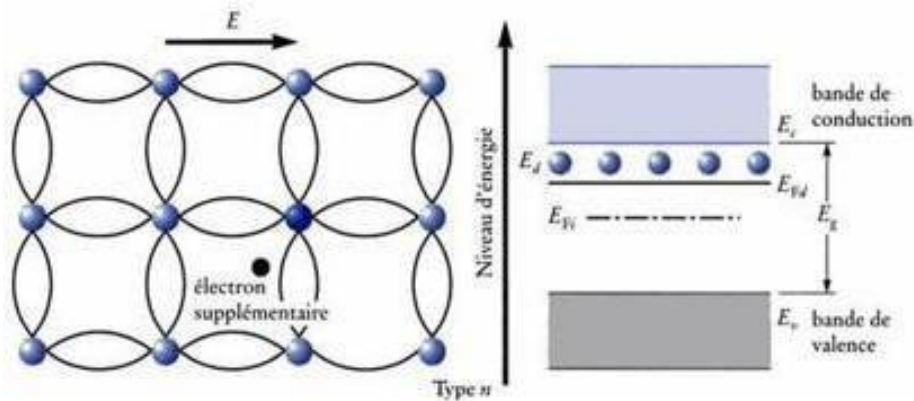


Figure I.3 : (a): Dopage type n, (b): Structure de bande pour un semi-conducteur type n [05].

I.2.2.2. Semi-conducteur type p

Un semi-conducteur de type p est obtenu par dopage d'un élément par un autre élément de valence inférieur, Le trou électronique p va occuper un niveau d'énergie juste en dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur d'énergie E_a . Dans un semi-conducteur p, la conduction est donc assurée par le déplacement de trous électroniques dans la bande de valence (BV).

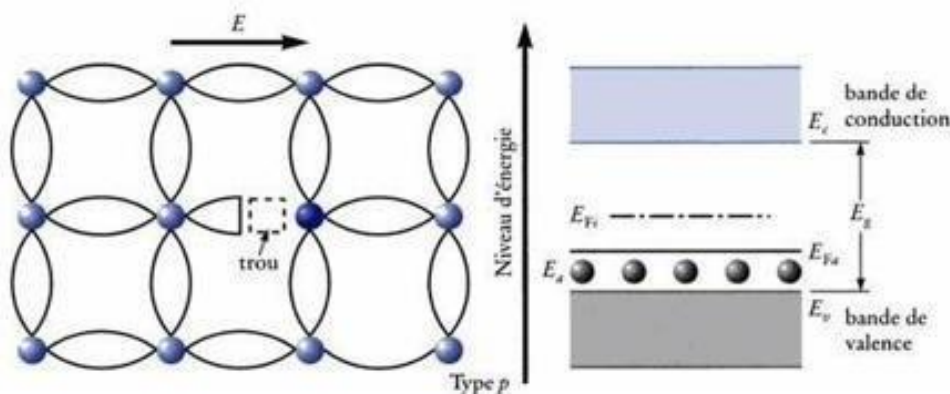


Figure I.4 : (a): Dopage type p, (b): Structure de bande pour un semi-conducteur type p [05].

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conducting Oxide) sont des matériaux spéciaux puisqu'ils présentent à la fois une transparence dans le domaine de longueur d'ondes du visible [400 – 800 nm] et une bonne conductivité électrique, due à la présence de défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels) ou d'un dopage approprié. Cette combinaison constitue un enjeu industriel important: La première propriété détermine une caractéristique des isolants, et la deuxième représente un caractère typique des métaux [07,08].

Afin d'obtenir ces propriétés, un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite E_g est supérieure à l'énergie des photons E_ϕ du domaine visible est utilisé. Ceci permet aux photons

visibles de ne pas être absorbés par le biais de transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces transitions donnent lieu à une absorption intense lorsque $E\varphi > E_g$ [07].

Historiquement, les premières mentions de matériaux à la fois transparents et conducteurs, remonte au début du vingtième siècle (en 1907), quand Bädeker [09] a constaté une conductivité électronique et une transparence optique dans le visible pour la première fois pour des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO). Cette première observation a donné lieu à un nouveau sujet de recherche qui reste, après un siècle.

Actuellement, les chercheurs sur les TCO se sont concentrés sur l'étude, la synthèse et l'amélioration des propriétés physiques des oxydes. De nombreux matériaux TCO sont alors apparus dont notamment : le dioxyde d'étain dopé ou non dopé fut le premier TCO breveté en 1930 [10], In_2O_3 , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO} : \text{F}$, $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$, $\text{SnO}_2 : \text{F}$, $\text{ZnO} : \text{Al}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc.

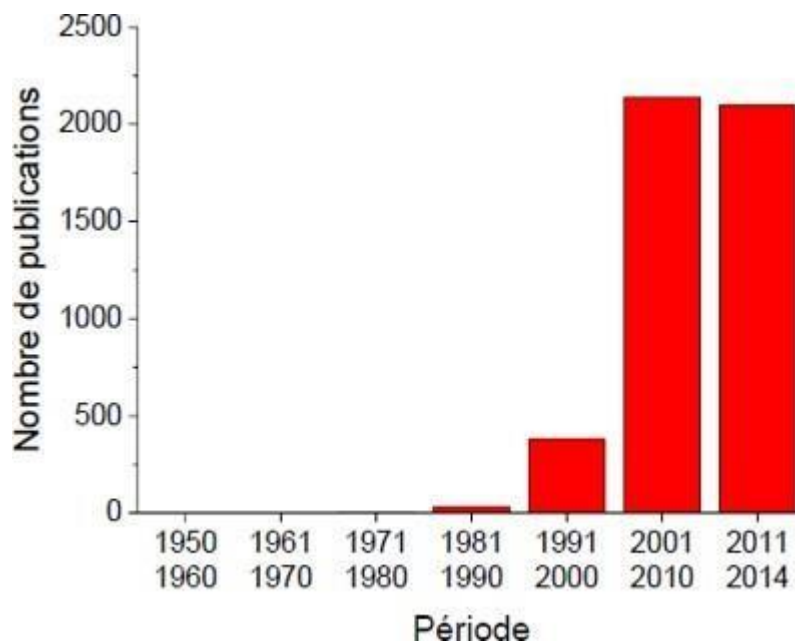


Figure I.5 : Nombre de publications trouvées en recherchant "Transparent Conducting Oxide" en fonction de la période [11].

I.4. Généralités sur l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain ou l'oxyde stannique (IV), de formule chimique SnO_2 est un semi-conducteur de type n faisant partie de la famille des TCO. Il se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain")

lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [12].

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite, dans le tableau suivant, nous avons regroupé les données physico-chimiques principales de ce matériau :

Tableau I.1: Quelques propriétés physico-chimiques du SnO₂ [13].

<i>Propriété</i>	<i>Valeur</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>150,70 g.mol⁻¹</i>
<i>Densité spécifique</i>	<i>6,915 g.cm⁻¹</i>
<i>Point de Fusion</i>	<i>1630 °C</i>
<i>Point d'ébullition</i>	<i>2330 °C</i>
<i>Température de Debye</i>	<i>760°C</i>

I.5. Propriétés

I.5.1. Propriétés cristallographiques

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante, appelée cassitérite et adopte une maille quadratique (tétraгонаle) de type rutil (Figure I.6) représenté avec les paramètres suivants: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 0.473$ nm, $c = 0.318$ nm, et le rapport des paramètres de maille a et c de la structure quadratique sont tels que : $c/a = 0,673$ [14]. La maille élémentaire contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Son groupe d'espace est P4₂/mmn. Chaque ion étain Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre formé par six ions d'oxygène O²⁻, tant dis que chaque ion oxygène O²⁻ est au centre d'un triangle isocèle formé par trois ions d'étain Sn⁴⁺. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeur respectivement 0.071 et 0.14 nm. Le coefficient de translation est noté u et vaut 0.31 dans le cas idéal. Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante [15].

Atomes d'oxygène: $(u ; u ; 0)$, $(1-u, 1-u ; 0)$, $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$ et $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$

Atomes d'étain: $(1/2; 1/2 1/2)$ et $(0 ; 0 ; 0)$

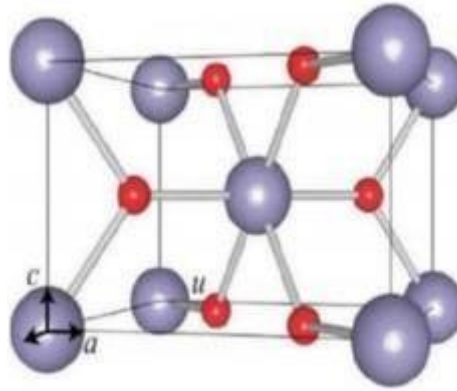
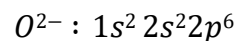
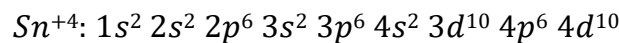


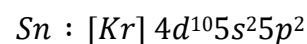
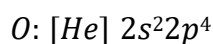
Figure I.6 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [14].

I.5.2. Propriétés électroniques

Sous sa forme stœchiométrique, SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une énergie de la bande interdite de [3,6 – 4,2 eV] à 300K [16]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO_2 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:



Comme on peut écrire :



La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels. La conductivité électronique est produite à cause de la mobilité des électrons à partir de la lacune d'oxygène créée possédant 2 électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons [15] (figure I.7).

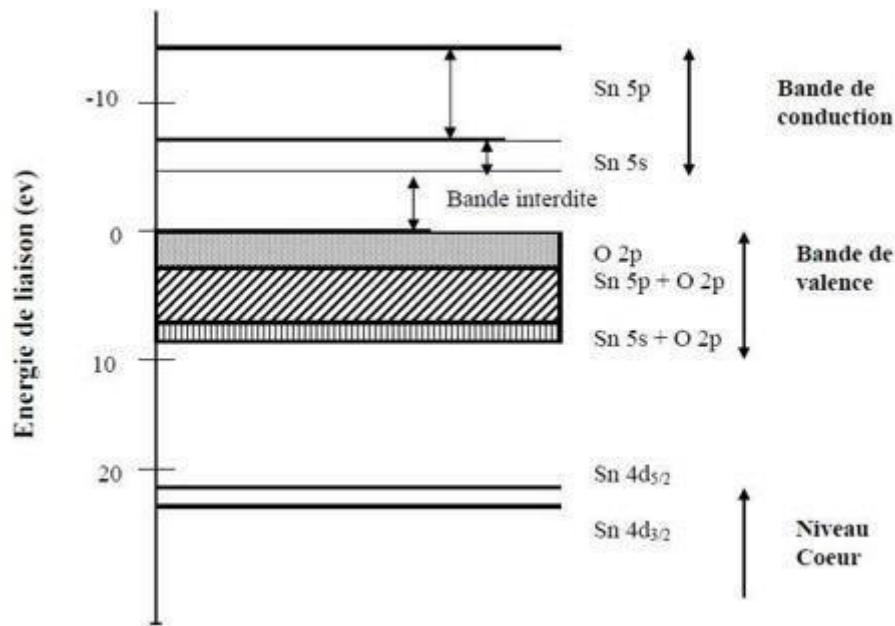


Figure I. 7 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂ [17].

I.5.3. Gap du SnO₂

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV [18]. Ces variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrêmes de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.8) (\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [19].

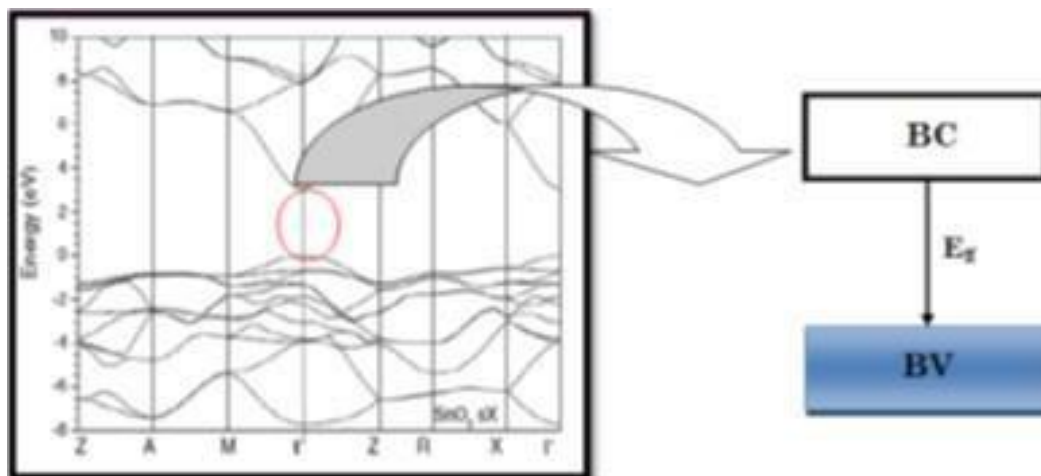


Figure I.8 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [19].

I.5.3.1. Gap direct et indirect

Dans les semi-conducteurs à **gap direct** le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin (ZB), (**figure I.9**) : La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ($\Delta\vec{k} = \vec{0}$). Dans les semi-conducteurs à **gap indirect** la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extremums est non nulle ($\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$). Les matériaux à gap direct et ceux à gap indirect se comportent très différemment du point de vue optoélectronique car les porteurs de charge des matériaux à gap direct peuvent passer d'une bande à l'autre en échangeant simplement un photon, dont la quantité de mouvement est négligeable à ces niveaux d'énergie, tandis que les porteurs des matériaux à gap indirect doivent interagir à la fois avec un photon et avec un phonon afin de modifier leur vecteur d'onde, ce qui rend la transition bien moins probable [20].

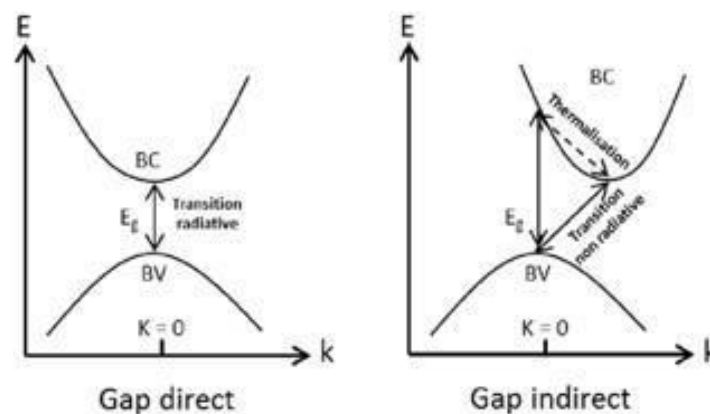


Figure I.9 : Représentation d'un gap direct et indirect dans un semi-conducteur [20].

I.5.4. Propriétés électriques

La propriété la plus intéressante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes. Le dioxyde d'étain est déficitaire en oxygène (SnO_{2-x}) il possède donc des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres [21]. C'est donc un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Aussi, pour chaque matériau, il existe une grandeur qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité.

I.5.4.1. Conductivité électrique

Ces propriétés électriques sont décrites par celle de [13] :

- **Conductivité électrique**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule 1.1). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.1})$$

- **Résistance surfacique R_s**

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation.

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.2})$$

- **Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)**

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

$$\sigma = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{I.3})$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions, m^* est la masse effective de l'électron et q la charge de l'électron.

I.5.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts qui

créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent sur les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique [22].

Au point de vue optique, ces propriétés du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée E est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (**gap**) [23] Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible il ne doit pas absorber ses longueurs d'onde (400- 800nm) [13]. D'après la relation de **Planck-Einstein** :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.4})$$

Où:

- E est l'énergie du photon (en joules).
- h est la constante de Planck avec une valeur approchée est : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.
- ν la fréquence (en hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.
- c est la vitesse de la lumière : $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$.
- λ la longueur d'onde (en mètre).

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge [24], il possède aussi une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 85%, comme le montre la **figure (I.10)** Cette dernière illustre la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde dans des couches minces de dioxyde d'étain dopé fluor. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet [25].

L'indice de réfraction est une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière. Cette grandeur variable est liée aux propriétés optiques, cristallographiques, diélectriques ou encore à la stœchiométrie du matériau.

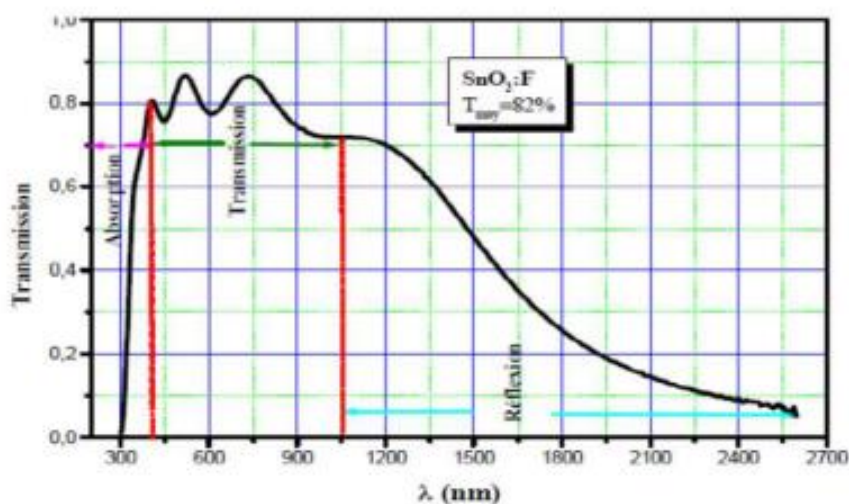


Figure I.10 : Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [25].

I.6. Applications d'oxyde d'étain

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents. Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé grâce à ses propriétés évoquées précédemment, Dans ce qui suit, on va présenter quelques utilisations de ce matériau.

I.6.1. Capteurs de gaz

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, SnO_2 est très utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique, il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [26]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. La propriété de détection de gaz de SnO_2 peut être améliorée par la diminution de la taille des grains [27], ou l'introduction de dopant comme le platine et le ruthénium et le palladium qui améliore la détection de CH_4 à 400-450°C et permet la détection de CO à basse température (50°C) [28].

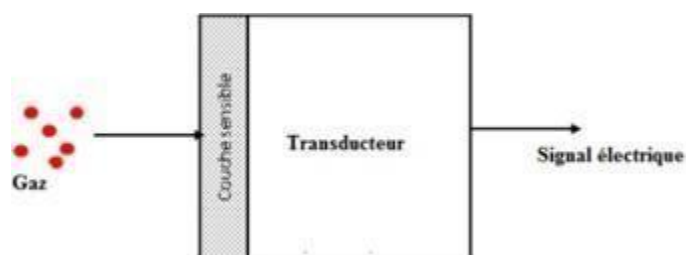


Figure I.11 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [08].

I.6.2. Photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable [29].

Les plus anciens et brevètes sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composé aromatique dans la synthèse d'acides organiques. Plus récemment des oxydes métalliques Sn-Sb ont été employés dans l'oxydation élective. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. En fait le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x. Teraoka et coll [30] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective de NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO₂ est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence d'O₂ à 180°C.

I.6.3. Piles au lithium

Depuis quelques années une attention toute particulière a été accordée par les chercheurs à l'utilisation d'alliage binaire avec le lithium du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Un grand intérêt a été réservé à SnO₂ au vu de ses capacités importantes, puisqu'il a été qualifié depuis 1997 comme le remplaçant potentiel du graphite à cause de sa haute capacité spécifique et son faible cout. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et de diminuer l'encombrement qui lui est lié, les recherches ont abouti à l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain sous forme de composé mixte Li₂SnO₃ / LiMn₂O₄, ou bien sous forme de multicouche Sn/LiO₂ [25].

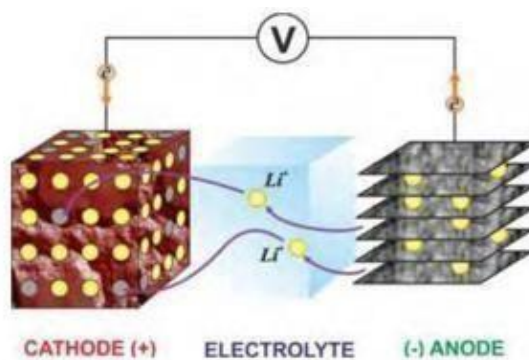


Figure I.12 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion [31].

I.6.4. Les électrodes

Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface. Des films plus épais (1 μm) fournissent des couches électriquement conductrices qui, après un dopage approprié avec de l'antimoine ou du fluor, peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions) [32].

I.6.5. Les cellules photovoltaïques

L'oxyde d'étain dopé au fluor a la propriété remarquable d'être à la fois transparent sur toute l'étendue du spectre solaire (UV et IR) et très bon conducteur électrique. Cette propriété fait du SnO_2 dopé au fluor un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique en particulier pour les cellules photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en électricité. Saint-Gobain a par exemple, breveté un substrat transparent en verre, recouvert d'un empilement de couche dont un film de SnO_2 : F rugueux, constituant une électrode, déposé par CVD à une température supérieure à 600°C [33]. Sa rugosité permet de diminuer les pertes par réflexion et donc d'augmenter l'absorption de la lumière par le silicium qui constitue la partie active de la cellule solaire. L'oxyde d'étain sert d'électrode transparente dans la fabrication de cellule photovoltaïque à base de Si amorphe, mais également dans le cas des cellules CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium).

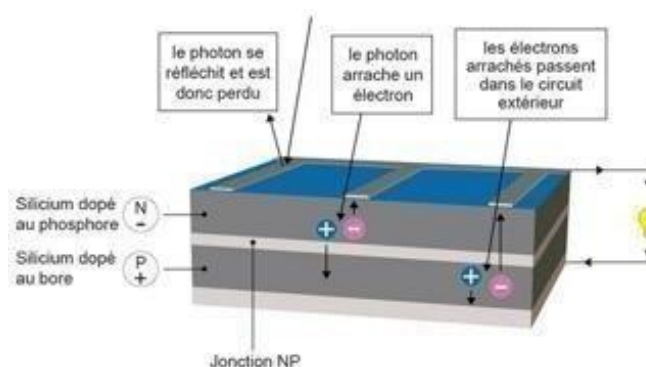


Figure I.13 : Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque [34].

I.6.6. Optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches anti-reflet.

- **Couches réfléchissantes**

Dans le premier cas on va trouver les applications de type miroir plan ou sphérique (par exemple:miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles que les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche [35].

- **Couches antireflets**

Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...etc [35].

- **Couches de protection (anticorrosives) :**

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique [35].

On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites) on exploite la technique de pulvérisation cathodique [36].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique sur les semi- conducteurs notamment les oxydes transparents et conducteurs (TCO_s). Ensuite nous avons rappelé les propriétés physico-chimiques de dioxyde d'étain (SnO₂) qui est l'objectif de notre étude, en donnant ses domaines d'utilisations.

Bibliographie

- [01] R. Foudil, « Étude de l'effet de quelques paramètres sur l'électrodéposition des oxydes TiO_2 et ZnO et leurs applications dans la dégradation photocatalytique de colorants », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (2021).
- [02] UNIVERSALIS.fr, semi-conducteurs.
- [03] Dr. AH. Souici, « physique des semi-conducteurs », laboratoire de physico-chimie des matériaux et catalyse, faculté des sciences exactes, Université de Bejaia, Algérie (2013/2014).
- [04] N. Servagent, « capteurs à semi-conducteurs et applications », école des Mines de Nantes.
- [05] J. P. Bailon, J.M. Dorlot, Des Matériaux, 3^e édition, Ecole Polytechnique de Montréal, (2000).
- [06] A. Chovet, P. Masson, « physique des semi-conducteurs », école polytechnique Université de Marseille, département micro-électroniques et télécommunications (2004/2005).
- [07] G. Rey, « Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO , SnO_2) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran », thèse de doctorat, Université de Grenoble (2012).
- [08] H. Sefardjella, « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », thèse de doctorat, Université de Skikda (2015).
- [09] K. Bädeker, ann. Phys (Leipzig) 22, (1907) 746.
- [10] E. Elangovan, M. P. Singh, M. S. Dharma Prakash, K. Ramamurthi, « SOME PHYSICAL PROPERTIES OF SPRAY DEPOSITED SnO_2 THIN FILMS », Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 6, No. 1, (2004).
- [11] L. BERGEROT, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque », thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2015).
- [12] W. Hamd, « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2 », thèse de doctorat, Université de Limoges (2009).
- [13] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de magister, Université de Constantine (2010).
- [14] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, and G. Fang, « Review on the Application of SnO_2 in Perovskite Solar Cells » Adv. Funct. Mater, 1802757 (2018).
- [15] M. Gaidi, « Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble (1999).

- [16] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, « Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films », 259 (2003) 282-285.
- [17] T. Kacel, « Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas– Sétif (2007).
- [18] Arham S. Ahmed, Shafeeq M. Muhamed, M.L. Singla, Sartaj Tabassum, Alim H. Naqvi, Ameer Azam, « Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO₂ nanoparticles », Journal of Luminescence 131 (2011) 1–6.
- [19] A. Merrouche, K. Zerzour, « Elaboration et étude des propriétés des couches minces à base d'oxyde d'étain dopées par le fer », mémoire de master, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, (2015).
- [20] Techno-science.net, notion de gap direct et indirect.
- [21] P. Breuil, « Élaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels », thèse de doctorat, à l'institut national polytechnique de Grenoble et de l'école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1989).
- [22] S. Amara, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2015).
- [23] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces dioxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [24] S. Laghrib, « Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [25] M. Khechba, « Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain », thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine, (2018).
- [26] N. Tagushi, Gas-detecting device, US .Patent . 363, 1436, 1970.
- [27] C.Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, J. Sensors and actuators B, 3,147-155, (1991).
- [28] A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, G. Martinelli, and M. Merli, Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples, Sensors and Actuators B, 44, 474, (1997).
- [29] N. Boufaa, « Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂) », mémoire magistère en physique, université Constantine, (2012).
- [30] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in de NO_x at low temperature, Catal. Lett.64, 125, (2000).
- [31] B. Laforge, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine École des Mines de Nancy, (2006).

- [32] N. Sergent, « dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants, application à la catalyse de NO_x », thèse de doctorat, école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2003).
- [33] M. Jubault, « Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD », thèse de doctorat, à l'Université Pierre et Marie Curie, (2009).
- [34] <https://www.planete-energies.com>.
- [35] N, Bouslimane, K, Garah, « Synthèse et étude des couches mince de SnO_2 dopé Ni et non dopé pour la méthode sol-gel », mémoire de master, Université de Oum El Bouaghi, (2015).
- [36] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).

CHAPITRE II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à la présentation des mécanismes de formation de couches minces. Ensuite, nous aborderons les notions de base concernant le procédé sol-gel afin de permettre de mieux comprendre les problématiques mises en jeu. Les méthodes de caractérisations seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre à savoir la diffraction des rayons X (DRX), UV-visible, et la photoluminescence. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons. Les généralités sur les méthodes de synthèse, parmi ces nombreuses techniques chimiques et physiques pouvant être utilisées pour l'élaboration de couche mince, nous avons opté pour le procédé sol-gel qui, avec des moyens expérimentaux simples de mise en œuvre. Ainsi quelques techniques de dépôt utilisées dans ce travail. Et enfin, nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre.

II.2. Généralités sur les couches minces :

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces varie de quelques nm à quelques μm , comparativement à celle d'un matériau massif. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [01]. L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre et du faible coût pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies [02].

II.2.1. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince au niveau de la surface du substrat se fait en trois étapes : nucléation, coalescence et croissance.

- **Nucléation** : La nucléation consiste à la formation d'une structure de la matière, par interaction des atomes avec le substrat. Les atomes, qui viennent frapper le substrat, diffusent sur la surface et participent à la croissance de la couche en s'accrochant à un îlot d'atomes déjà formé ou contribuent à la création d'un îlot. Lorsque les îlots atteignent leur taille critique une couche continue est obtenue. La forte réaction des atomes avec la surface permet l'augmentation de la taille des îlots. Ces derniers augmentent en taille et en nombre et s'étalent parallèlement et perpendiculairement à la surface en diminuant ainsi la porosité [03].

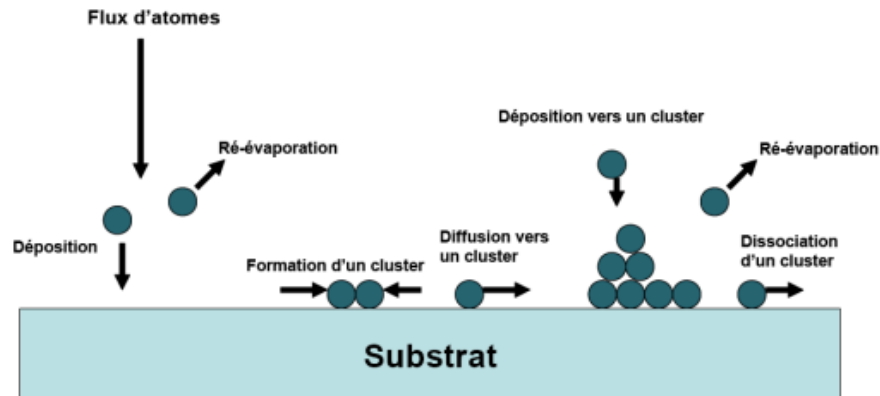


Figure II.1 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [03].

- **Coalescence** : Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite de saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption et de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [04].
- **Croissance** : Une fois la coalescence des îlots est terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être classée en trois catégories [03] schématiquement illustrées sur la **figure (II.2)** :
 - a. mode couche (appelé Frank-van der Merwe) : ou la croissance bidimensionnelle, ce mode de croissance aura lieu, lorsque l'interaction adatome (atome de surface) substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface.

b. mode îlots (appelé Volmer-Weber) : ou croissance tridimensionnelle, ce mode de croissance est obtenu lorsque les atomes qui forment la couche sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. La croissance de petits germes à la surface du substrat, forme des îlots qui coalescent pour donner une couche mince continue.

c. mode mixte (appelé Stranski-Krastanov) : est une combinaison des deux modes précédents, au début la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former les premières couches cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots.

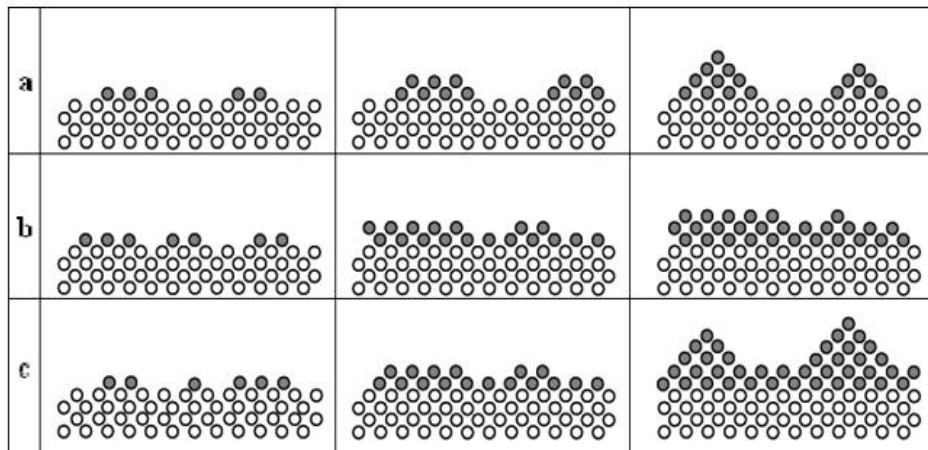


Figure II.2 : Les trois modes de croissance des couches minces [05].

II.2.2. Procédures de dépôts de couches minces:

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de couche mince. Parmi lesquelles on distingue deux grandes catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. Chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Le dépôt se fait en trois étapes :

- La première consiste à produire des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques.
- La seconde étape nécessite le transport de ces espèces vers le substrat.
- La troisième permet la condensation de ces espèces sur le même substrat afin de former un dépôt solide.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la **figure (II.3)**. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés. Dans le cadre de ce travail, la méthode de dépôt choisie pour la croissance des films minces d'oxyde d'étain SnO_2 est le procédé Sol-Gel.

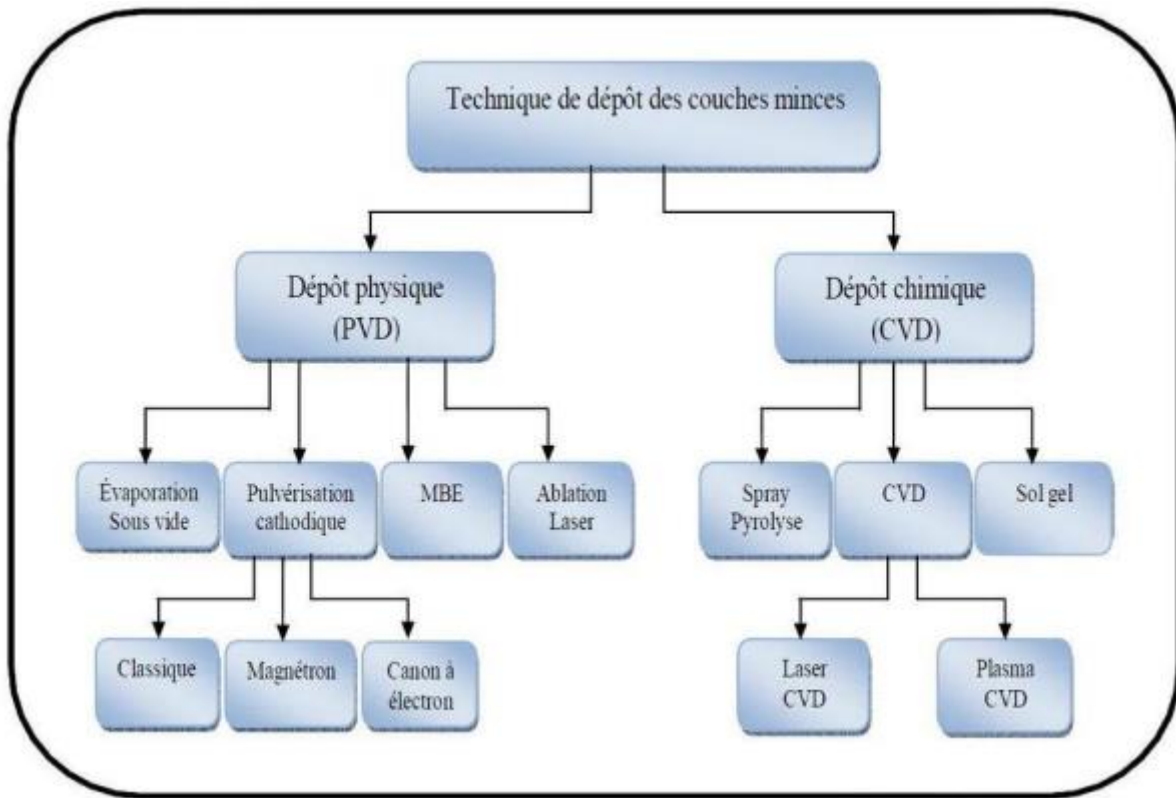


Figure II.3 : Techniques de dépôts de couches minces.

II.3. Méthode sol-gel

II.3.1. Historique

La première polymérisation sol-gel a été réalisée en 1845 par un chimiste français J.J. Ebelmen, qui a fait réagir SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tetraethoxysilane (TEOS), mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements anti-reflets (Essilor, Thalès), des vitrages auto-nettoyants (Philips, Saint-Gobain), des revêtements résistants à la rayure ou à la corrosion (Ford, Toyota, Honda, EADS). Ainsi, le procédé sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines comme les céramiques, les biomatériaux ou encore les hybrides organiques-inorganiques [06].

II.3.2. Définition

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [07,08], l'électronique [09] les biomatériaux [10]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie

douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [11]. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Il est nécessaire de rappeler quelques définitions [11,12] :

- **Sol** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.
- **Gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique.
- **Précipité** est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

II.3.3. Etapes réactionnelles

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits 'humides' sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel).

La technique sol-gel est basée sur deux réactions chimiques classiques de substitution nucléophile qui sont l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse se schématise par la réaction :



La condensation se représente comme suit :



L'hydrolyse (**réaction 2.1**) se réalise en remplaçant les groupes d'alcoxydes (OR) par les groupes hydroxyles (OH). Les réactions de condensation (**réactions 2.2 et 2.3**) impliquent la formation des liaisons (M-O-M) et de l'eau ou d'alcool. Sous certaines conditions, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit achevée. Cependant, un choix adéquat, basé sur la nature du catalyseur, de son pH et du rapport molaire eau/alcoxyde, permet de finir l'hydrolyse avant le commencement de la condensation. Le gel est obtenu lorsque les particules du sol s'interconnectent pour former un réseau de dimensions macroscopiques.

II.3.4. Transition Sol-Gel

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique de la taille de récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini, appelé fraction gel, continue à grossir en incorporant des groupements polymériques plus petits, lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la **figure (2.4)**, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale [13].

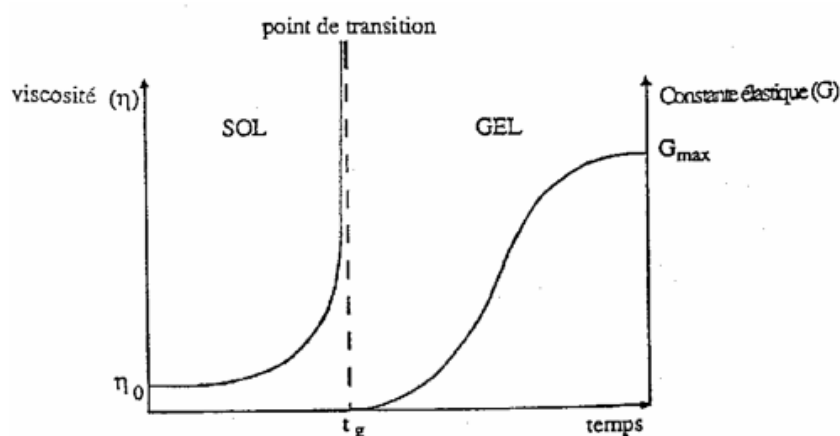


Figure II.4: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [13].

II.3.5. Séchage des gels

Après l'obtention du gel il est nécessaire de faire évaporer les solvants (l'alcool, eau) piégés dans ce dernier et de poursuivre les condensations entre les groupes présents dans la couche. Il existe plusieurs types de séchage et les trois principaux sont présentés dans la figure suivante :

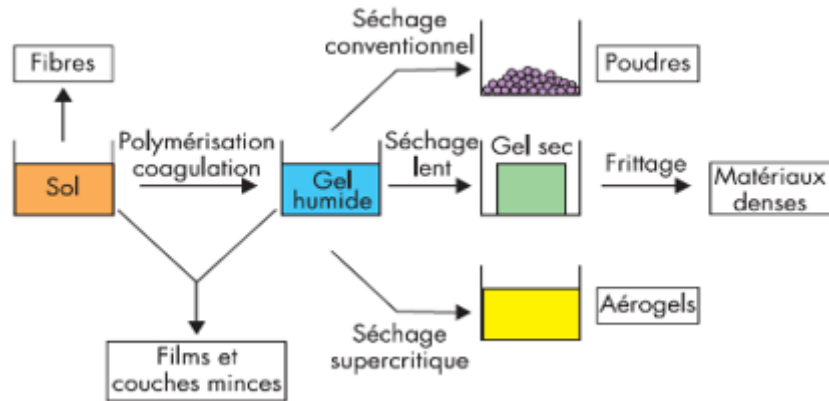


Figure II.5 : Développement de matériau par différentes méthode de séchage.

II.3.5.1. Séchage conventionnel

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel.

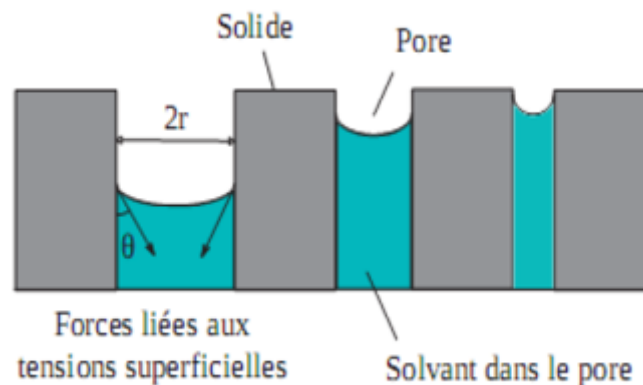


Figure II.6 : Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant [14].

II.3.5.2. Séchage en condition supercritique

Dans ce cas la phase de séchage est exécutée dans un autoclave qui permet de surpasser le point critique (P_c , T_c) du solvant présent dans les pores. L'aérogel fabriqué par cette méthode 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. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.

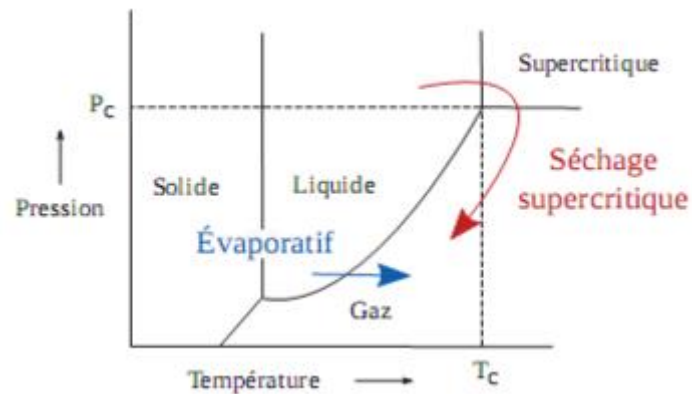


Figure II.7: Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique [15].

II.4. Les principales techniques de dépôt associées aux milieux liquides

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat à température ambiante et pression ordinaire. Dans cette partie nous décrivons les deux méthodes les plus utilisés et plus connus dans le domaine industriel.

II.4.1. Le dépôt par dip-coating (Trempe-tirage)

Appelée aussi trempe-retrait, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces avec une épaisseur des films qui peut varier de 100 nm à quelque micromètre. Pour avoir une épaisseur désirée il faut ajuster certains paramètres comme : la viscosité du sol, la pression et la vitesse de tirage.

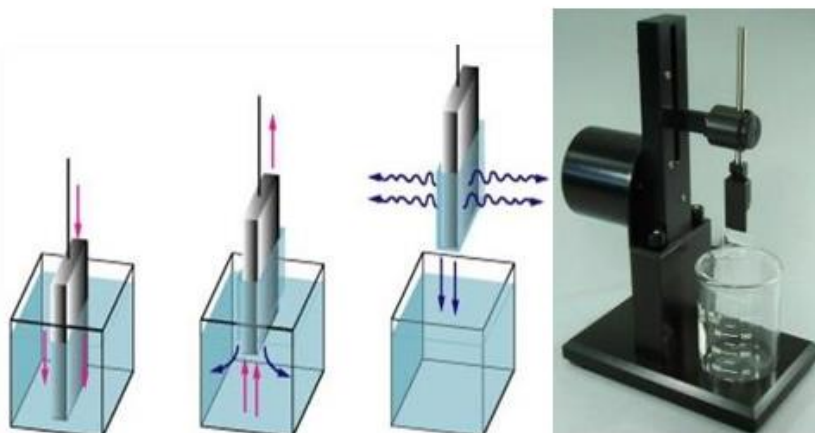


Figure II.8 : Principe du dip-coating [16].

L'avantage de ce procédé est qu'il permet d'avoir des couches homogènes et permet le dépôt sur des substrats de grandes tailles ou de géométrie complexe avec des épaisseurs variables de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Il permet la variation de l'épaisseur des couches, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de " dip-coating". Ce constat a été donné par Chatelon et al. [17] avec une résistivité électrique importante des films SnO₂, cette dernière décroît en augmentant le nombre de couches (dip). La transmission optique diminue légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur.

II.4.2. Centrifugation ou spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat pendant ou avant qu'il soit soumis à une rotation très rapide. Cette technique est également utilisée à l'échelle industrielle pour des matériaux optiques. La force centrifuge permet ensuite d'étaler la goutte afin qu'elle recouvre totalement le substrat et que le surplus soit éjecté. On peut ici contrôler l'épaisseur de dépôt en maîtrisant la vitesse de rotation du spin-coater ainsi que la viscosité par la concentration de la solution [18].

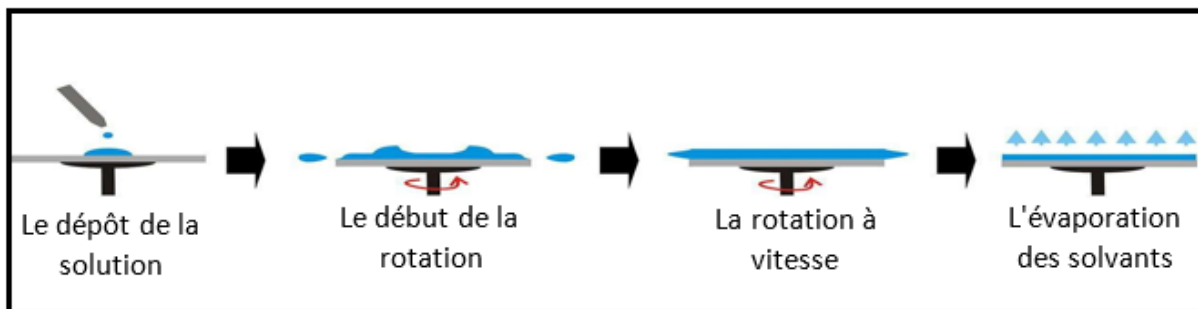


Figure II.9 : Principe du spin-coating [19].

II.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

a) Les Avantages

- Cette technique nous permet d'obtenir des couches minces homogènes et de très grande pureté grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organique.
- Elle demande moins d'équipements et donc la simplicité de la technique.
- Possibilité de réaliser des matériaux sous différentes formes (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- Elle permet de contrôler la taille des nanoparticules obtenues.
- Dépôt des couches minces sur les deux surfaces du substrat en une seule opération.

b) Les inconvénients

- Temps du processus assez long si on désire une haute qualité.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.
- Le coût élevé des précurseurs alcoxydes précurseurs et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle.
- La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres.
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.

II.6. Techniques de caractérisation

Dans cette partie nous présenterons les différentes techniques de caractérisation structurale et optique utilisées au cours de cette étude. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption UV-visible et la photoluminescence.

II.6.1. Diffraction des rayons X**II.6.1.1. Historique**

Les RX ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen, ce qui lui vaut de recevoir le premier prix Nobel de physique en 1901. Ce phénomène a été, par la suite, longuement étudié par William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg qui utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X » [20].

II.6.1.2. Principe

La méthode de diffraction des rayons X est la technique la plus courante pour identifier les phases présentes dans un échantillon cristallin, de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille en fonction des traitements subis par les solides. Son principe de base est le suivant: lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique cohérent interagit avec un réseau ordonné d'atomes, les ondes diffractées vont interférer entre elles. L'onde diffractée est l'interférence constructive résultante, dont l'angle de diffusion θ , dans le plan contenant la source et l'atome diffuseur, est donné par la loi de Bragg [21]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2.4)$$

d_{hkl} : représente la distance entre les plans interréticulaire.

hkl : les indices de Miller.

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

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

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

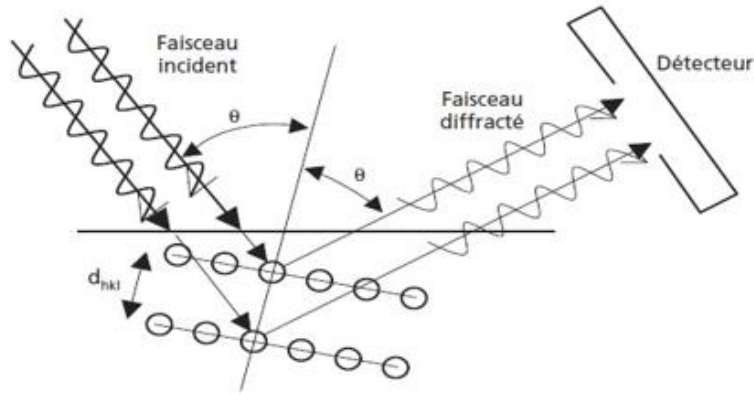


Figure II.10 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires [22].

Le calcul de la taille des grains (D) est évalué à partir de la largeur à mi-hauteur β (mesurée en 2θ) du pic de diffraction à l'aide de la formule de Debye Scherrer [23] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

Où :

D : La taille moyenne des grains.

θ : L'angle de diffraction (la moitié de la déviation).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X (on travaille en polychromatique).

β : Largeur à mi-hauteur du pic principal en radian.

k : Constante de Cherrer, qui égal à 0.9.

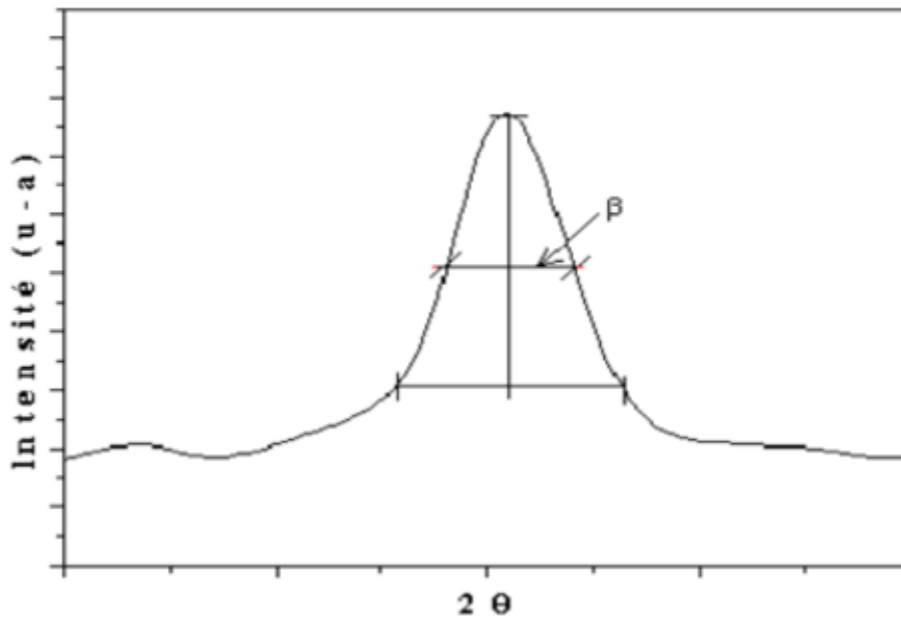


Figure II.11 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.6.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

II.6.2.1. Historique

Les rayons ultraviolets ont été découverts en 1801 par le physicien allemand Johann Wilhelm Ritter : examinant l'action des différentes couleurs (ou longueurs d'onde) du spectre solaire décomposé par un prisme, sur un papier imbibé de chlorure d'argent, il s'aperçut que le papier brunissait plus rapidement au-delà du violet, donc de toute couleur visible [24].

II.6.2.2. Principe

La caractérisation par technique spectrophotomètre UV-Visible (200-800 nm) est très importante, elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Le principe de cette technique repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamentale vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon [25].

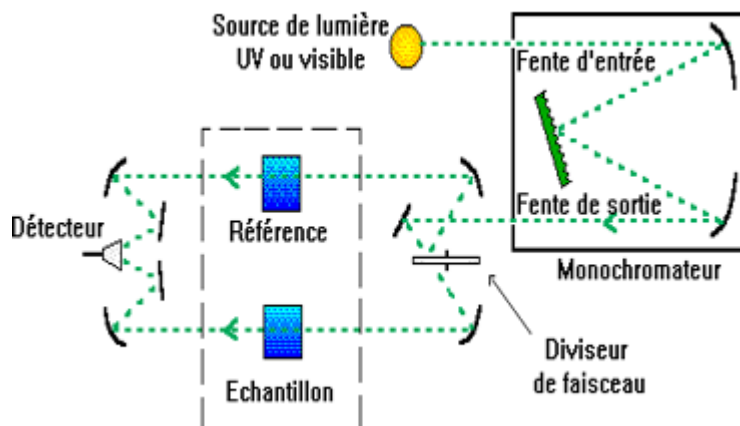


Figure II.12 : Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [26].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement).

Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance (**A**) en fonction de la longueur d'onde λ en (nm) Comme le montre la **figure (II.13)**, la bande d'absorption est caractérisée par sa position λ_{max} (nm) et son intensité ϵ_{max} ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ou coefficient d'absorption molaire.

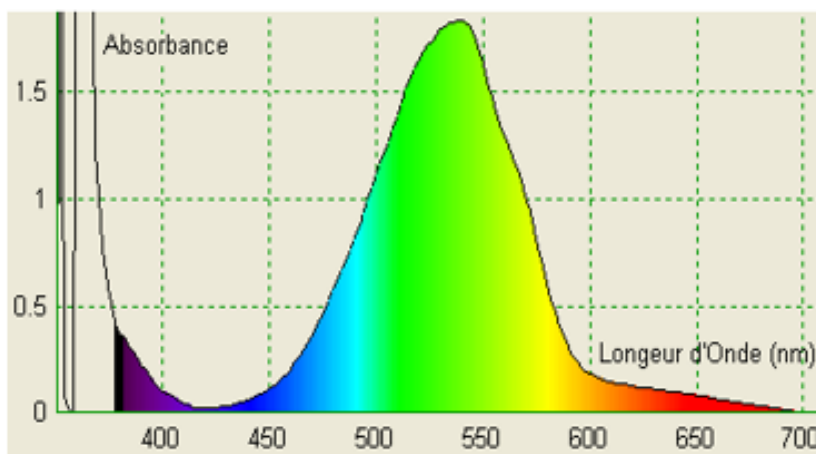


Figure II.13 : Spectre d'absorption optique [26].

La loi de **de Beer-Lambert** qui décrit ce phénomène est la suivante :

$$A = \epsilon \times l \times c = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \tag{2.6}$$

Où :

A : absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ donnée.

l : longueur du trajet parcouru par la lumière en (cm).

ε : absorptivité molaire en ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

c : concentration en ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

I_0 : l'intensité de la lumière incidente.

I : l'intensité de la lumière sortante.

T : est la transmittance ($T = I/I_0$)

Pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une espèce en solution est proportionnelle à sa concentration :

$$A = k \times c \quad (2.7)$$

Avec :

k : coefficient de proportionnalité (L/mol).

c : concentration molaire de la solution (mol/L).

Cette loi n'est valable que pour les faibles concentrations et en général pour des absorbances inférieures à 1 ($A < 1$).

II.6.3. La photoluminescence (PL)

II.6.3.1. Historique

La fluorescence et la phosphorescence, deux formes de photoluminescence, ont fait l'objet d'observations dès le 16^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que l'on compris l'origine de cette curieuse émission « froide » de lumière [27].

II.6.3.2. Principe

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant [28].

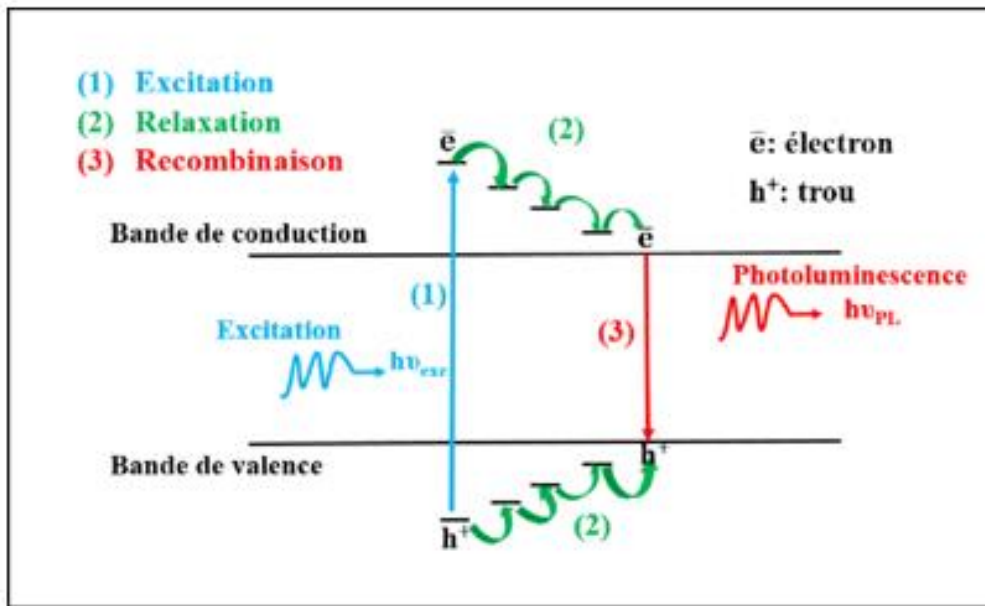


Figure II.14 : Principe de la photoluminescence.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons expliqué la technique utilisée pour élaborer les couches minces de SnO_2 . Puis, nous avons passé en revue les techniques de dépôt utilisés pour déposer nos films minces.

Les techniques Sol-Gel sont un outil incontournable dans certains nombres de domaines en l'industrie. Elles sont couramment utilisées pour fabriquer des matériaux très variés de propriétés (optiques, électriques, mécaniques ou chimiques) développées pour des utilisations précises. Le développement de films minces par le procédé Sol-Gel a été ces dernières années l'un des plus grands centres d'intérêt, au regard de la qualité des couches minces déposées et de son coût, mais également pour sa facilité.

Bibliographie

- [01] H. Slimi. « Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », thèse de doctorat, Université du Littoral côte d'Opale, (2019).
- [02] F. Ehrhardt, thèse de doctorat d'état Université de Strasbourg, (2013).
- [03] H. Sefardjella, « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », thèse de doctorat, Université Skikda, (2015).
- [04] O. Slimi, « Synthèse et caractérisations d'aérogels de ZnO et de couches minces nanocomposites ZnO/silice », thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2018).
- [05] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [06] J. FRANC, « Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique », thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, (2007).
- [07] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup, « Des hybrides organo-minéraux pour l'optique, Images de la Physique, (1998).
- [08] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, Novel photorefractive sol-gel materials, Optical Materials, (1998).
- [09] D. Wolfe, J. Love, K. Paul, M. Chabinye, G. Whitesides, Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing, Appl. Phys. Lettres. (2002).
- [10] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor, Analytica Chimica Acta, (1999).
- [11] C. J. Brinker, G. W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-gel science, Academic Press, New York (1990).
- [12] C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Editions Septima, Paris (1992).
- [13] M. Sébastien RABASTE, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe », thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, (2003).
- [14] Y. Masmoudi, thèse de doctorat d'état Ecole des Mines de Paris, Solids, 144, 32-44, (2006).
- [15] W. Goncalves thèse de doctorat d'état Université de Lyon, (2017).
- [16] S. Guillaume, thèse de doctorat d'état Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2015).
- [17] J P Chatelon, C Terrier and J A Roger, Semicond. Sci. Technol. 14(1999) 642-647.

- [18] E. Kontturi, L. Johansson, K. S. Kontturi, P. Ahonen, *Langmuir*, 23, 9674-9680, (2007).
- [19] U. Luders, « introduction aux couches minces », Université de Caen Normandie (2018).
- [20] A. Pénicaud, « les cristaux, fenêtres sur l'invisible » à Pessac, (8305/05/1).
- [21] F. Hild, « Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) », thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2016).
- [22] Dupeux, M., Livre, *Science des matériaux*. Vol. 2. 2004: Dunod.
- [23] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Printice-Hall, NJ. 2, 3rded (2001) 388.
- [24] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>.
- [25] A. S. FRANK, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [26] *Spectroscopie Ultraviolette et visible*, Université Alioune DIOP de Bambey, (2022).
- [27] Pour la science.fr, « l'énigme de la photoluminescence », *historiques des techniques*, N°410, (2011).
- [28] *Photoluminescence, travaux avancés de physique*, Université de Sherbrooke.

CHAPITRE III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

D'abord, nous décrivons dans ce chapitre toutes les étapes expérimentales qu'on a effectué afin de réaliser des couches minces de SnO_2 . Tout en faisant varier certains paramètres d'élaboration tels que ; la concentration et le nombre de couche, afin d'étudier leur influence sur les propriétés optiques et électriques de ce matériau. L'élaboration de nos échantillons a été faite au niveau du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE). Enfin, nous allons décrire les caractéristiques des appareillages utilisés dans ce travail.

III.2. Elaboration des couches minces SnO_2 par la méthode sol-gel

Dans le travail présenté dans ce mémoire, l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par le procédé sol-gel se fait en quatre étapes principales, qui sont :

- La synthèse de la solution de départ.
- La préparation des substrats.
- Le dépôt des couches minces.
- Le traitement thermique des couches minces.

III.2.1. Elaboration du sol de SnO_2

La solution de SnO_2 est préparée à partir de chlorure d'étain (II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec l'éthanol absolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Nous avons préparé 4 solutions avec différentes concentration molaire (0.3 ; 0.6, 0.8 ; 1 mol.L^{-1}) dont le volume du solvant et du catalyseur varie selon la disponibilité des produits au labo. Les étapes de synthèse suivies sont mentionnées sur l'organigramme présenté sur la **figure (III.1)**.

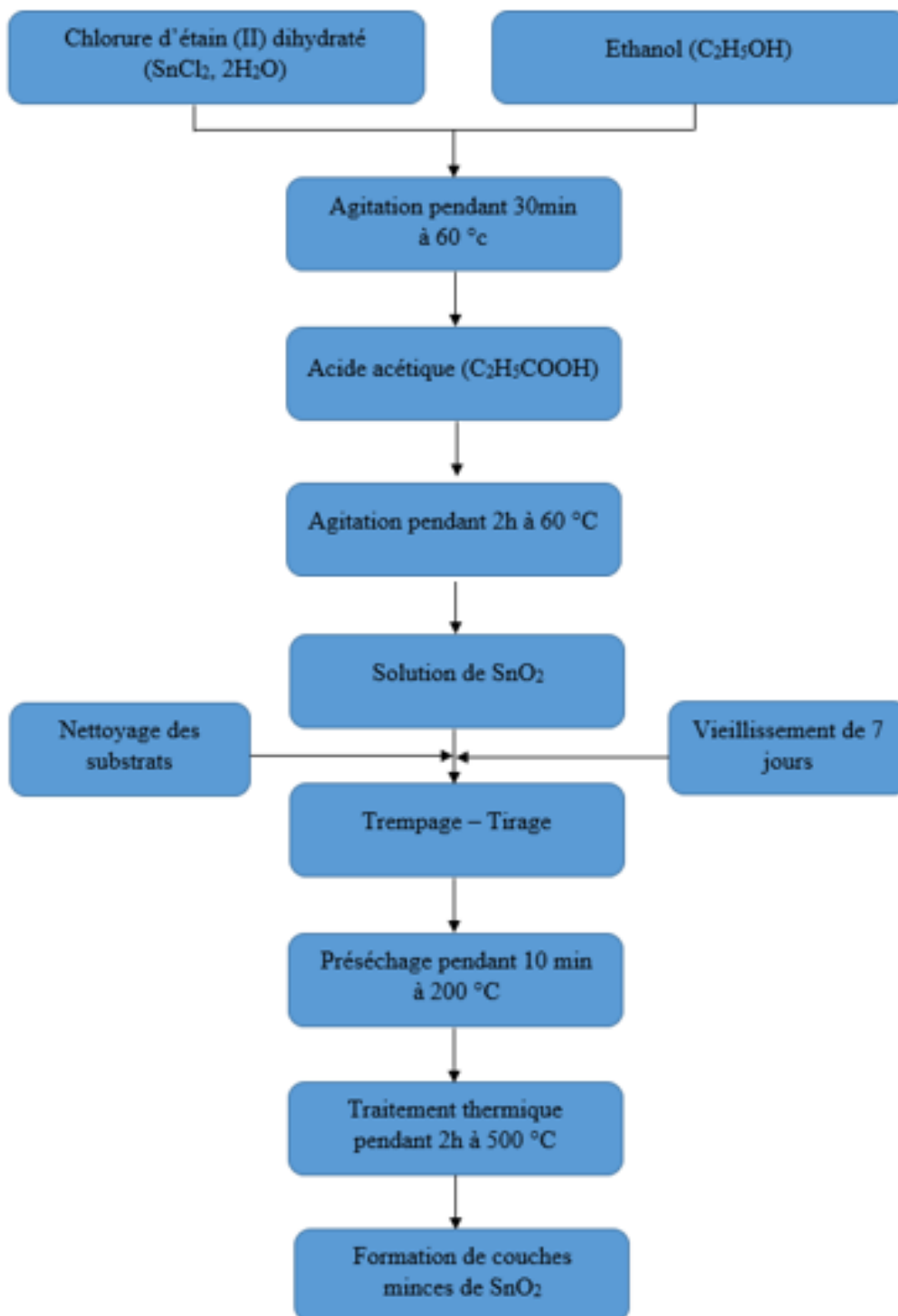


Figure III.1: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain.

III.2.1.1. Propriétés physico-chimiques des produits utilisés

Les propriétés essentielles des produits utilisés pour la synthèse du SnO₂ sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : propriétés physico-chimiques des produits utilisés pour la synthèse de SnO₂.

<i>Nom</i>	<i>Chlorure d'étain (II) dihydraté</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Acide acétique</i>
<i>Synonymes</i>	<i>Chlorure stanneaux dichlorure d'étain sel d'étain</i>	<i>Alcool éthylique EtOH</i>	<i>Acide acétique glacial Acide éthylique Acide méthanecarboxylique</i>
<i>Apparence</i>	<i>Solide cristallin blanc ; incolore</i>	<i>Liquide incolore, d'odeur caractéristique</i>	<i>Liquide incolore, d'odeur âcre et fortement vinaigrée</i>
<i>Formule chimique</i>	<i>(SnCl₂, 2H₂O)</i>	<i>(CH₃CH₂OH)</i>	<i>(C₂H₄O₂)</i>
<i>Masse molaire (g.mol⁻¹)</i>	<i>225.63</i>	<i>46</i>	<i>60.05</i>
<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	<i>2.71</i>	<i>0.789</i>	<i>1.049</i>
<i>Densité</i>	<i>2.71</i>	<i>0.790 – 0.791</i>	<i>1.05</i>
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	<i>652</i>	<i>79</i>	<i>117.9</i>
<i>Point de fusion (°C)</i>	<i>37</i>	<i>-114</i>	<i>16.64</i>
<i>Solubilité dans l'eau à 20°C</i>	<i>1187 (g.L⁻¹)</i>	<i>miscible</i>	<i>miscible</i>
<i>Pureté (%)</i>	<i>99</i>	<i>Supérieure à 99.8%</i>	<i>99.5</i>
<i>Référence [CAS]</i>	<i>10025-69-1</i>	<i>64-17-5</i>	<i>64-19-7</i>

III.2.2. Choix des substrats

La nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physico-chimiques de la couche mince déposée par rapport à celles du même matériau massif; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau. La réalisation des couches minces de l'oxyde d'étain est effectuée sur des substrats en verre ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) dont l'indice de réfraction égal à 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C . En Outre, Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 , de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible, et aussi pour des raisons économiques.



Figure III.2 : les substrats de dépôt.

III.2.3. Préparation des substrats

La préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car les caractéristiques des films optiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Dans cette étape, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

1. Nettoyage avec l'eau savonneuse dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes à 25°C.
2. Rinçage avec l'eau distillée.
3. Nettoyage avec l'acétone ensuite avec l'éthanol dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
4. Rinçage avec l'eau distillée.
5. Séchage à l'air libre dans un bécher couvert avec l'aluminium pour éviter la contamination par la poussière.



Figure III.3 : Appareillage ultra-son.

III.3. Dépôt du film

La technique que nous avons utilisée pour élaborer nos couches minces de SnO_2 est le procédé Sol-gel, les films minces obtenus ont été déposés par dip-coating (**Figure III.4**) au niveau du Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université de Bejaia, dont le principe est décrit en détail dans le chapitre précédent. Le substrat est plongé dans une solution préalablement préparée, on le laisse se stabiliser pendant quelques secondes, ensuite on le retire vers le haut avec une vitesse constante ($30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). Notons que le dépôt se fait sur les deux faces du substrat.

Pour un sol donné, l'épaisseur du film formé dépend de la vitesse de tirage. Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante. La formation du gel est réalisée dès que le substrat est tiré du sol, par réaction avec l'humidité de l'air. Une étape de recuit est nécessaire afin de cristalliser les dépôts.

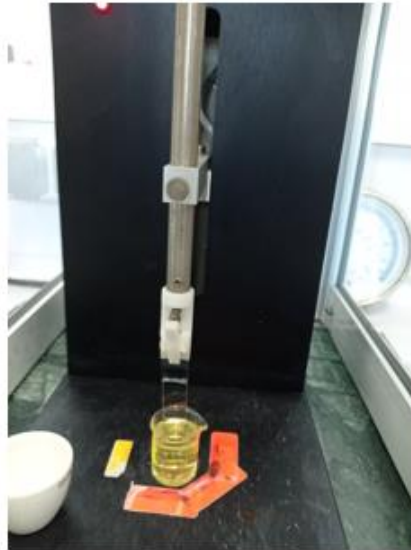


Figure III.4 : Appareillage de dip-coating.

III.4. Traitement thermique

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, le séchage et le traitement thermiques ou recuit sont indispensables. Dans cette étude, le séchage s'effectue à 200 °C pendant 10 minutes après chaque dépôt et il a pour but d'éliminer par évaporation les solvants piégés dans le film. Il favorise également la densification de la couche par concentration de la structure et l'homogénéité de l'état de surface. Le traitement thermique suit généralement la phase de séchage qui est nécessaire pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car elle élimine les espèces organiques présentes dans la solution de départ. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.



Figure III.5 : Appareillage du four pour le traitement thermique.

III.5. Appareillages utilisés pour l'analyse et la caractérisation des films minces élaborés

III.5.1. Dispositif expérimental de la DRX

Dans ce travail, l'instrument utilisé est un diffractomètre de rayon X de marque Rigaku Mini flex-II, en configuration Θ - Θ de Bragg-Brentano, avec ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) pour la raie $k\alpha$ du cuivre. Dans la configuration dite « Θ - Θ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayon X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut alors θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur. Un balayage des angles est donc effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plan (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffracté. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.



Figure III.6 : Diffractomètre de rayons X de type « Rigaku Mini-flex » (Laboratoire physico-chimique et catalyse).

III.5.2. Dispositif expérimental de l'UV-Visible

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type SPECORD 2000. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Alors, on arrive à enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'Ultra-Violet et Visible. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer des caractéristiques optiques telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, l'indice de réfraction.



Figure III.7 : Le spectrophotomètre de type SPECORD 2000.

III.5.3. Dispositif expérimental de la spectroscopie de luminescence

La dernière technique optique utilisée pour l'étude de nos échantillons est la spectroscopie de luminescence. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé Labsolutions.



Figure III.8 : Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.

III.6. Mesure d'épaisseur avec le profilomètre

L'épaisseur de nos couches ont été mesurées à l'aide du profilomètre de type DEKTAK 150 **figure (III.9)** au sein du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) à l'université de Bejaia. Il s'agit d'un profilomètre à stylet, appelé profilomètre à contact. Le stylet est une pointe de diamant qui se déplace sur la surface de l'échantillon à analyser en enregistrant la variation de hauteur. L'analyse de la mesure permet de déterminer la hauteur d'une «marche».



Figure III.9: Profilomètre Dektak 150.

III.7. Conductivité électrique

La conductivité électrique ainsi que la résistivité ont été calculées à partir de la mesure de la résistance surfacique de nos échantillons avec un multimètre disponible au labo LGE (**figure III.10**), où les paramètres électriques ont été calculés à partir des formules (1.1) et (1.2).

La densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme :

- Méthode de quatre points.
- Méthode de deux points.
- Effet hall.

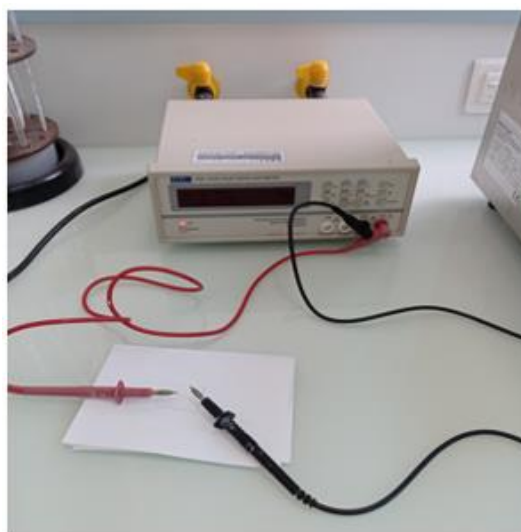


Figure III.10 : Multimètre utilisé pour la mesure de la résistance surfacique.

Conclusion

Le travail qu'on a réalisé au laboratoire LGE est purement expérimental où nous avons exposé les étapes expérimentales qu'on a effectué pour l'élaboration des couches minces de SnO₂, ainsi les appareils utilisés pour les caractériser afin de mettre en évidence l'intérêt de cette étude, qui va être confirmée par les résultats des analyses structurales, optiques et électriques présentés et interprétés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de la caractérisation des couches d'oxyde d'étain. Nous rappelons que ces couches ont été obtenues par le procédé sol-gel et déposées sur des substrats en verre, par dip-coating. Nous rappelons aussi, que ces couches ont été préparées à différentes concentrations et recuites à 500°C pendant 2 heures.

Nous présentons et discutons, pour chacune des concentrations utilisées dans le cadre de ce travail, les résultats de mesure d'épaisseur et ceux de la caractérisation structurale et électrique. Nous ajoutons à ces résultats : les résultats obtenus par spectroscopie de photoluminescence et les résultats de la spectroscopie UV-Visible en transmission et en absorption. L'influence de la molarité sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches obtenues sera discutée.

IV.2. Effet de la molarité

La densification des couches obtenues se produit après le recuit. Par la suite nous avons analysé l'effet de la molarité sur les propriétés physico-chimiques des films minces ayant un nombre de couches constants.

IV.2.1. Effet de la molarité sur l'épaisseur des couches

Dans notre travail de mémoire, l'épaisseur des couches est gouvernée essentiellement par la vitesse de tirage du substrat et par la viscosité de la solution qui est en fonction de la concentration des solutions élaborées. La **figure (IV.1)** montre l'évolution de l'épaisseur des couches minces de SnO₂, mesurée à l'aide du profilomètre du labo (LGE).

Sur cette figure nous avons représenté la variation de l'épaisseur en fonction de la molarité de la solution pour un temps dépôt égal à 1 min.

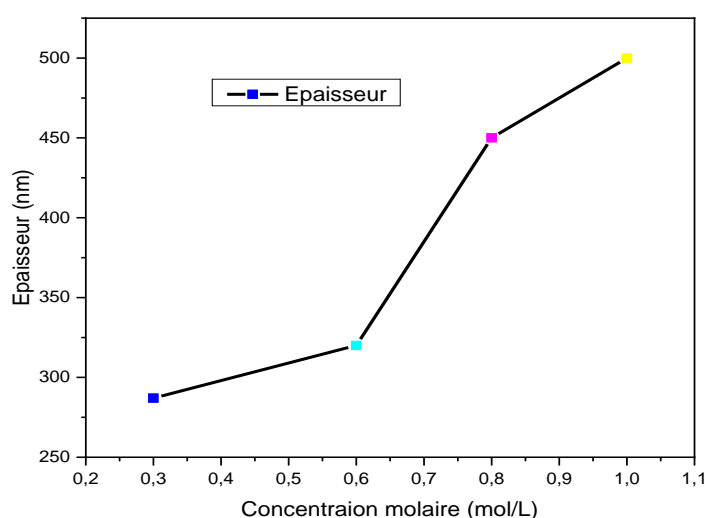


Figure IV.1: Variation de l'épaisseur des films du SnO₂ en fonction de la molarité.

Généralement l'épaisseur augmente avec la molarité car en effet avec l'augmentation de la molarité il y a plus de matière qui contribue à la formation du film. Cependant on note que la molarité 0.3 est critique, elle correspond à la plus faible épaisseur. La cinétique de formation des films minces est gouvernée par la réaction en surface et le flux des espèces formant les films. A faible molarité, la quantité de Sn arrivant est réduite les films sont peu denses et par contre à forte molarité le flux des atomes Sn est plus important ce qui a pour conséquence un film peu ordonné.

IV.2.2. Effet de la molarité sur les propriétés structurales

Le spectre de diffraction du verre nu qui est notre substrat est présenté dans la **figure (IV.2)**. On constate la présence d'une bosse située entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$ caractérisant la structure amorphe du verre (bosse du verre).

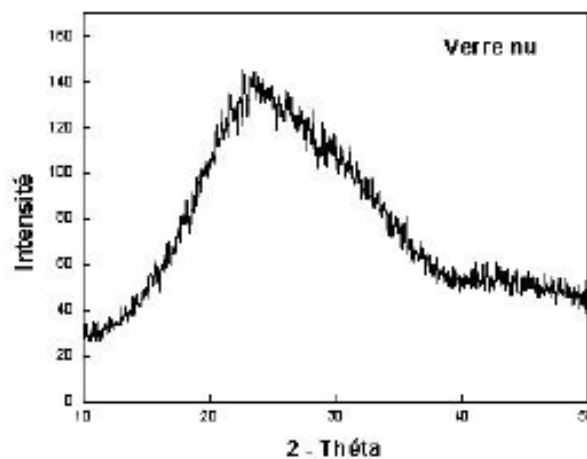


Figure IV.2: Spectres de diffraction des RX du verre nu.

Afin d'identifier les propriétés structurales de nos échantillons et étudier la qualité des matériaux et l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la concentration molaire (molarité) de nos échantillons élaborés, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des films SnO_2 déposés par dip-coating et calcinés dans les mêmes conditions (500°C pendant 2 heures) sont illustrés sur la **figure (IV.3)**.

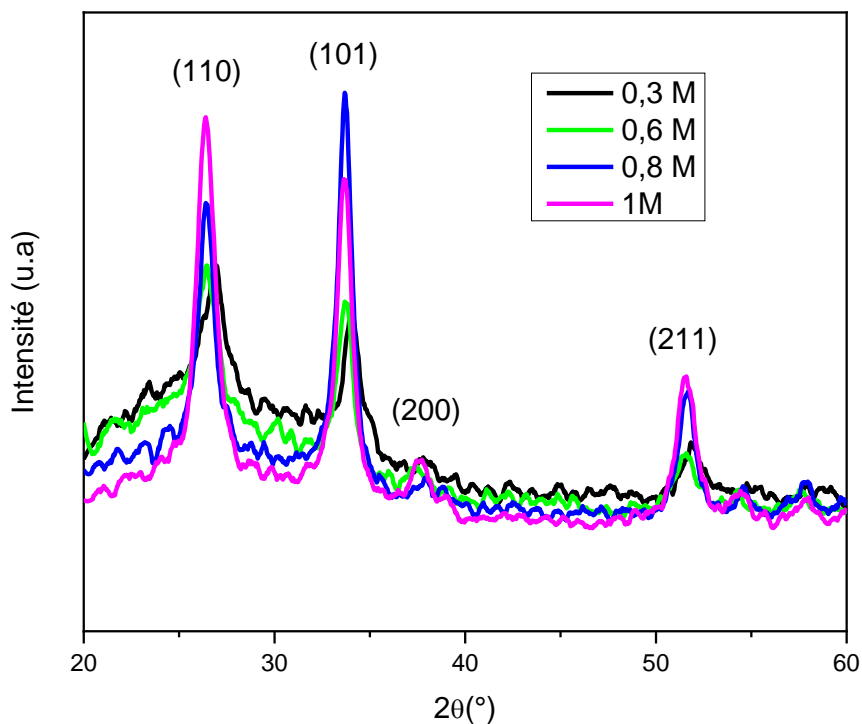


Figure IV.3 : Diffractogrammes DRX des couches minces SnO₂ déposées par dip-coating.

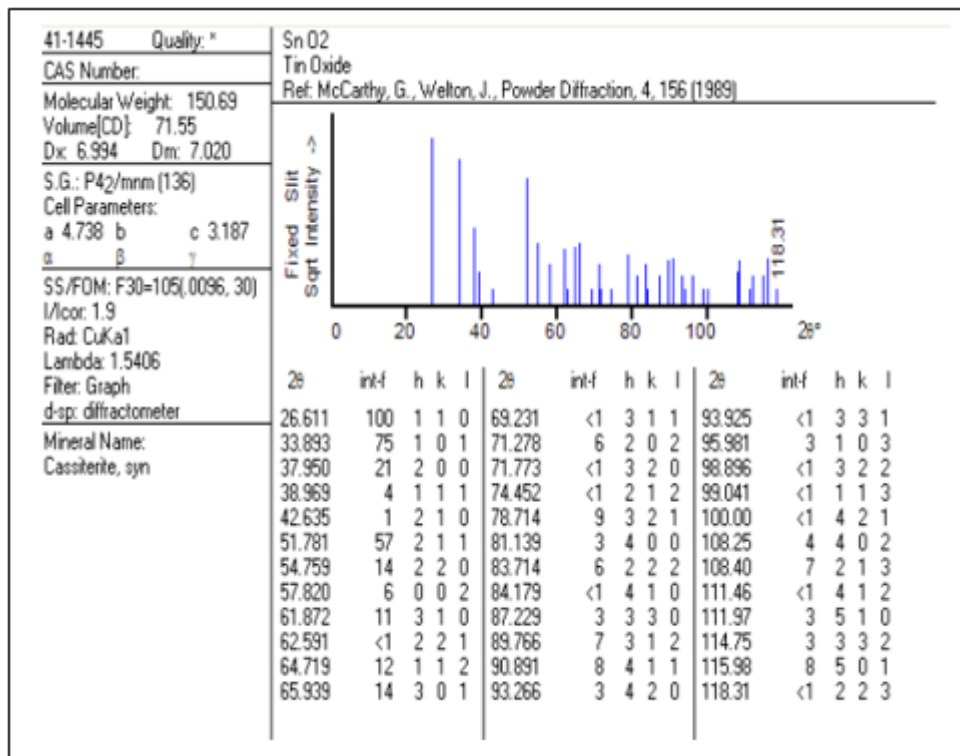


Figure IV.4 : Fichier ASTM de SnO₂ représente un spectre DRX.

Le résultat de l'analyse DRX confirme que tous les pics observés entre 20° et 80° dont les pics s'identifient au dioxyde d'étain cristallisé de type cassitérite, de structure tétragonale rutile (JCPDS 41-1445) **figure (IV.4)**. Les orientations sont présentées dans les diagrammes de diffraction X selon les réflexions (110), (101), (211) et (200). Les pics les plus intenses pour nos échantillons sont déterminés à partir des deux plans (110) et (101), nous avons également rapporté des valeurs trouvées par d'autres auteurs [1].

On peut observer l'évolution structurale des couches lorsque la concentration molaire varie de 0,3 mol/L à 1mol/L. Ces courbes révèlent que les couches déposées sont de structure cristalline et que la cristallinité des films s'améliore avec la molarité. Nous pouvons dire qu'il y a en effet un passage de l'étain métallique (Sn) en dioxyde d'étain (SnO_2) et que la molarité joue un rôle important dans la cristallinité et l'orientation cristallographique des couches obtenues. D'après les spectres de la **figure (IV.3)** l'effet de la molarité est très remarquable. Si on passe de 0,3M à 1M, l'amplitude des pics augmente et la largeur à la mi-hauteur diminue ce qui indique une forte croissance des tailles des grains en augmentant la viscosité de la solution.

A partir de ces diagrammes de diffraction, nous pouvons remonter aux paramètres de maille $a=b$ et c et à la taille moyenne des cristallites. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **Tableau [IV.1]** Pour calculer les paramètres a et c , on utilise la formule de Debye Scherrer et le logiciel « Highscore plus ».

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2)+(k^2)+(l^2)\left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (\text{IV.1})$$

Tel que : d_{hkl} est calculée à partir de la **relation (II.4)** qui correspond au pic à ($\theta= 13; 45^\circ$) et à la direction correspondante $(hkl) = (110)$.

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{(1^2)+(1^2)+(0^2)\left(\frac{a}{c}\right)^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,30 \text{ \AA} \Rightarrow a = 4,66 \text{ \AA} \quad (\text{IV.2})$$

Sachant que $(c/a = 0,672)$ [2], on peut déduire la valeur de c :

$$c = 0,672 \times a \Rightarrow c = 3,13 \text{ \AA} \quad (\text{IV.3})$$

Le calcul précédent concerne la couche de (0,3 mol/L), les autres valeurs sont résumées dans le **Tableau [IV.1]**.

Après la comparaison entre le fichier ASTM et les résultats des paramètres de mailles obtenus, on remarque une déviation dans les deux paramètres a et c de la maille. Ce qui nous laisse conclure que nos échantillons ont des contraintes extensives et compressives suivant que les paramètres calculés sont supérieurs (cas des échantillons 0,8M et 1M) ou inférieurs aux valeurs théoriques (cas des échantillons 0,3M et 0,6M).

D'après ce résultat trouvé on peut conclure que finalement nos échantillons sont subdivisés en deux séries dans la première concernera les films minces à faible molarité (0,3M et 0,6M) et la deuxième série correspond aux films minces à molarité élevée (0,8M et 1M) par rapport à la plus petite valeur de M . A cet effet, nous allons constater deux comportements différents de nos échantillons. La **figure (IV.5.b)** montre l'effet du substrat sur la diffraction des rayons X. Par contre dans la **figure (IV.5.a)** les spectres DRX ressemble à celui de la poudre car les deux premiers pics sont intenses, ils ont écrasé la bosse du verre nu qui est de faible intensité.

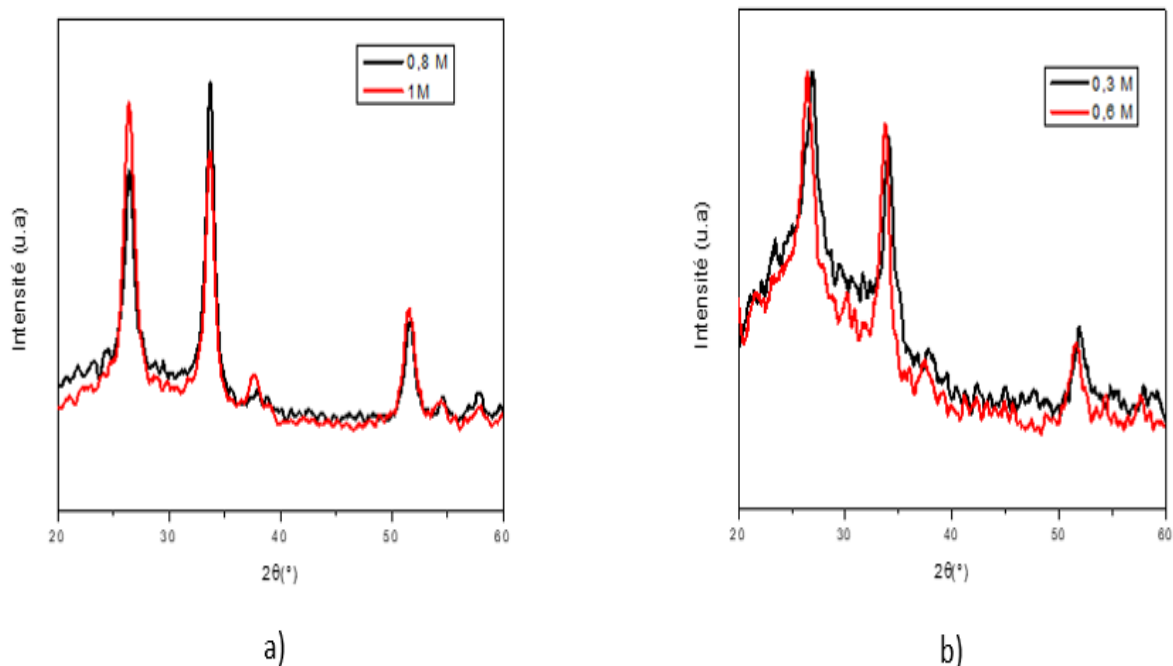


Figure IV.5 : Diffractogrammes DRX des couches minces SnO_2 pour deux séries de concentration molaire.

IV.2.2.1. Calcul des contraintes dans les couches

La contrainte dans un film mince se développe principalement durant le processus de dépôt et elle se compose de deux éléments: la contrainte extrinsèque et la contrainte intrinsèque.

La contrainte extrinsèque est la composante de contrainte provoquée par un changement des conditions externes sur le substrat. Par exemple, la plupart des films ont un coefficient de dilatation thermique différent de celui du substrat, de sorte que lorsque les températures changent, le film et le

substrat se dilatent ou se contractent différemment. Cependant, une contrainte se développe à la fois dans le film et le substrat, puisqu'ils sont liés ensemble. Étant donné que les films sont généralement déposés à des températures supérieures à la température ambiante, le processus de refroidissement après le dépôt introduira une composante thermique de contrainte dans la plupart des films.

La contrainte intrinsèque est la composante de la contrainte dans le film causée par le processus de dépôt lui-même, elle est aussi appelée « contrainte de croissance ». Celle-ci ; pour la plupart des matériaux ; peut être contrôlée en variant les paramètres de dépôt, telles que : la pression de dépôt, la puissance, la température du substrat, etc. La contrainte totale exercée sur le film sera la somme des contraintes intrinsèques et extrinsèques.

Dans cette étude, la contrainte thermique (extrinsèque) était négligeable car notre dépôt a été effectué à la température ambiante (<30°C) [03], donc on s'intéressait uniquement au calcul de la contrainte intrinsèque. .

Les déformations " ε " ont été calculées à l'aide de la formule suivante:

$$\varepsilon = \frac{a_{cal} - a_{théo}}{a_{théo}} \quad (IV.4)$$

La contrainte peut prendre trois types de valeurs :

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

Les microcontraintes ε dues aux pressions appliquées entre la couche et le substrat, produiront des distorsions cristallines non uniformes et modifieront ainsi les distances inter-réticulaires $d = d_{hkl}$ du réseau cristallin en engendrant des variations locales entre $(d - \Delta d)$ et $(d + \Delta d)$. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solides) [04].

En exploitant le diffractogramme des couches minces SnO₂ et en se servant de formules citées précédemment, nous pouvons extrapoler les différentes informations à savoir la distance inter-réticulaire d_{hkl} les paramètres de maille a et c , la taille des cristallites D et les microcontraintes ε du réseau cristallin. Les résultats principaux obtenus sont résumés dans le **Tableau [IV.1]**.

Tableau IV.1 : Récapitulatifs des données cristallines extraites de diffractogramme des rayons X des films minces SnO₂.

Concentration (%)	SnO ₂ massif	0.3 mol.l ⁻¹	0.6 mol.l ⁻¹	0.8 mol.l ⁻¹	1M
<i>a</i> (Å)	4.738	4.713	4.736	4.764	5.511
<i>c</i> (Å)	3.187	3.167	3.18	3.201	3.359
<i>d</i> _{hkl} (Å)	2.566	2.5668	2.584	2.599	2.549
Taille moyenne des cristallites (nm)	/	9.7	9.5	12.16	10.1
Contrainte intrinsèque (%)	/	-0.53	-0.04 ≈ 0	0.55	16.31

Les microcontraintes ε dans les échantillons (0,8M et 1M) sont positives, et indiquent plutôt, une expansion du réseau en accord avec les paramètres de maille, par contre les microcontraintes ε dans les échantillons (0,3M et 0,6M) sont négatives indiquant une compression du réseau cristallin. D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que l'échantillon de (1M) est plus déformé par rapport aux autres échantillons, alors que celui de (0,6M) est plus relaxé.

La taille des cristallites, se situe entre 9,5 et 12,16 nm (estimée à partir de la largeur de ligne de tous les pics (XRD) lorsque la molarité augmente de 0,3 mol/l à 0,6 mol/l (**figure IV.7**) la taille moyenne des cristallites diminue, puis elle augmente jusqu'à 12,16 nm dans le cas de l'échantillon (0,8M), puis diminue jusqu'à 10,1 nm dans le cas de la molarité 1 mol/l, ce résultat non cohérent est probablement dû au blocage de la croissance des cristallites à cause de la viscosité levée de la solution, en effet avec l'augmentation de la molarité, le centre de nucléation est plus élevé car ils se bloquent mutuellement lors de leur croissance ce qui la taille de grains [05].

La diminution de la distance du réseau cristallin d_{hkl} dans le cas de l'échantillon (1M) correspond à une densification des cristaux et donne lieu à une meilleure qualité cristalline cela a été confirmé par le spectre DRX.

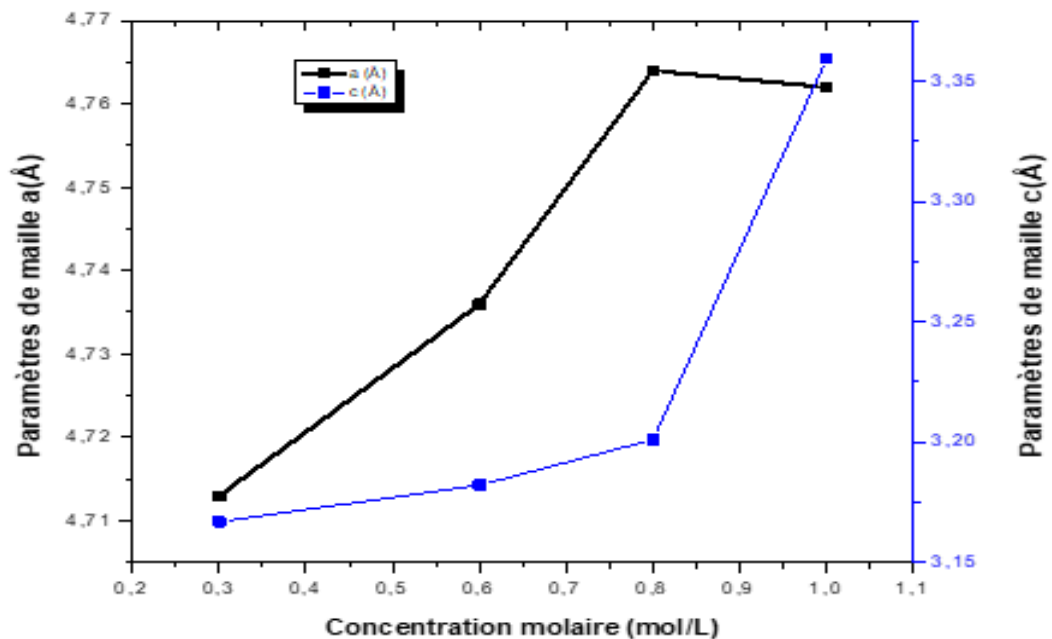


Figure IV.6 : Évolution des paramètres a (en noir) et c (en bleu) en fonction de la molarité.X.

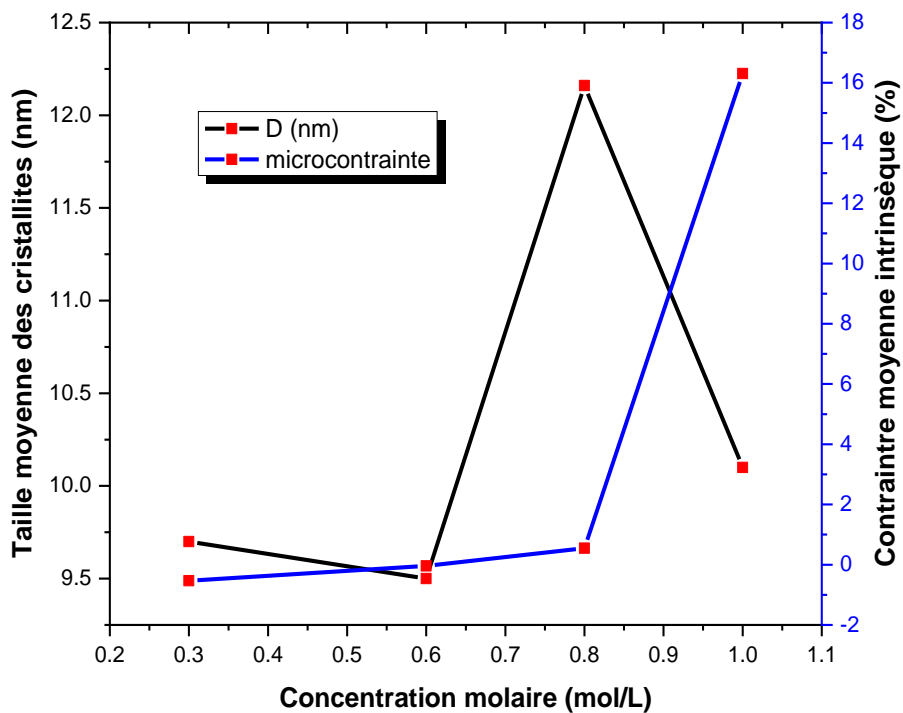


Figure IV.7 : Évolution de la taille et la contrainte moyenne des films minces en fonction de la molarité.

IV.2.3. Effet de la molarité sur les propriétés optiques

IV.2.3.1. Absorption des films d'oxyde d'étain

Afin d'étudier les effets de la molarité sur les propriétés optiques de nos films minces élaborés par la méthode sol-gel, des analyses par spectrométrie dans la gamme de UV-Vis (200 nm - 800 nm) ont été menées. Les spectres d'absorption optique normalisée des couches minces SnO₂ à différentes concentrations sont reportés sur la **figure (IV.8)**. D'après la figure, le seuil d'absorption dans le cas de la molarité 0,8 M est plus étendu par rapport à celui de 0,3 M et 0,6 M. Néanmoins, l'absorption dans l'échantillon de 0,8 M est plus diffuse par rapport à celle des autres échantillons, ce qui traduit une plus grande dispersion de taille. Ce résultat est en accord avec celui de la DRX (taille des cristallites est plus importante).

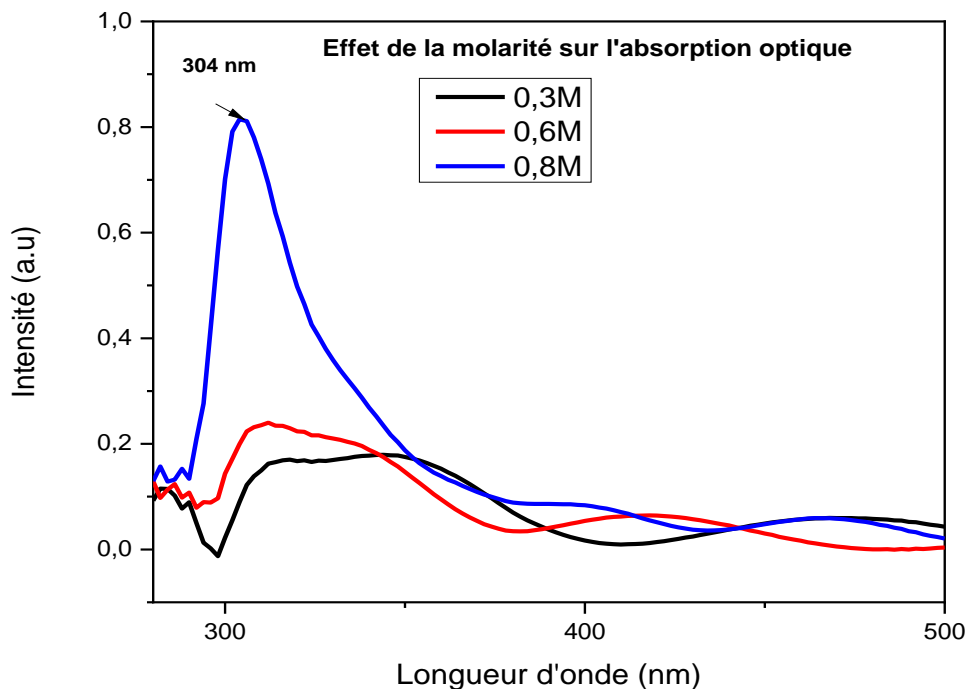


Figure IV.8 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO₂ en fonction de la longueur d'onde et en fonction de l'énergie (image insérée).

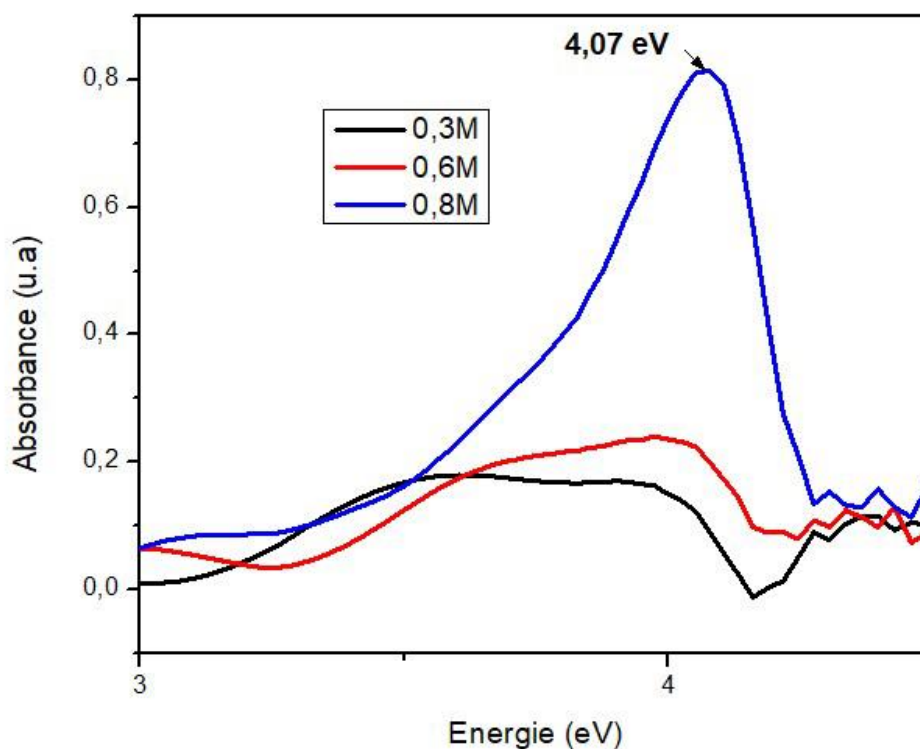


Figure IV.9 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO₂ en fonction de l'énergie.

On peut noter également que l'absorbance de l'échantillon 0,8M est de l'ordre de 0,8 (u.a), puis elle diminue pour l'échantillon 0,3M et 0,6M dont les valeurs sont de l'ordre de 0,17 et 0,24 respectivement comme le montre la **figure (IV.9)**.

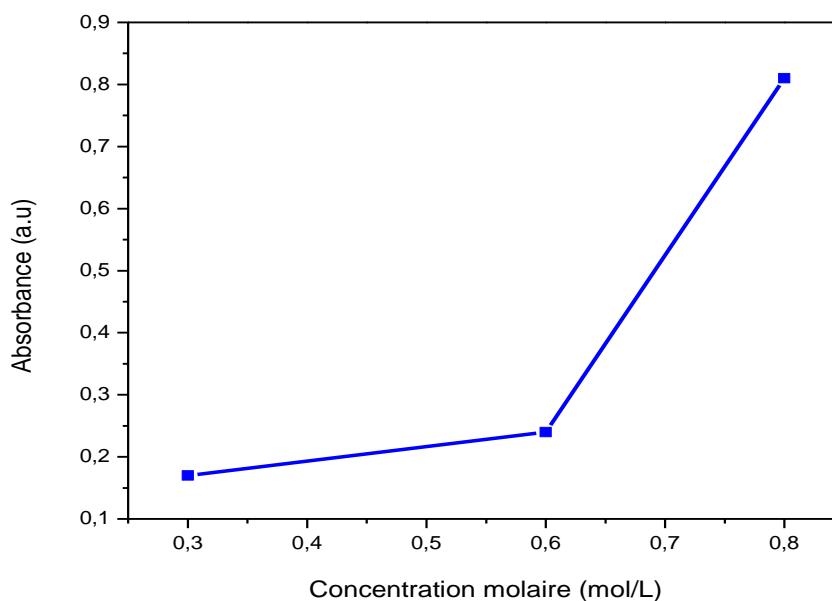


Figure IV.10 : Variation de l'absorbance en fonction de la molarité.

Des maximums d'absorption ont été enregistrés à 304 nm (4,07 eV) dans le cas de l'échantillon (0,8M) et de 312 nm (3,97 eV) et de 345 nm (3,6 eV) pour les films minces de (0,6 M) et (0,3 M) respectivement. La position ainsi que l'intensité des spectres sont affectées par la molarité. Avec l'augmentation de la concentration molaire dans les films élaborés, l'intensité de la bande d'absorption augmente. Par ailleurs, l'absorption révèle un décalage vers des longueurs d'onde plus élevées (vers le rouge) c'est-à-dire vers les faibles énergies allant de l'échantillon (0,8M) vers l'échantillon (0,3M). Ce décalage est probablement dû à la formation d'une bande d'impureté qui chevauche le maximum de la bande de conduction et conduit à la diminution du gap optique. On peut voir aussi, dans les spectres, l'absence d'absorption dans la région visible.

L'échantillon qui a été préparé avec la molarité (1M) n'a pas été représenté dans le spectre d'absorption, cela dû à la plus grande absorption du film (film chargé) qui a dépassé le seuil (1 a.u), l'appareil UV-visible à enregistré une absorption de (10 a.u) pour ce film épais.

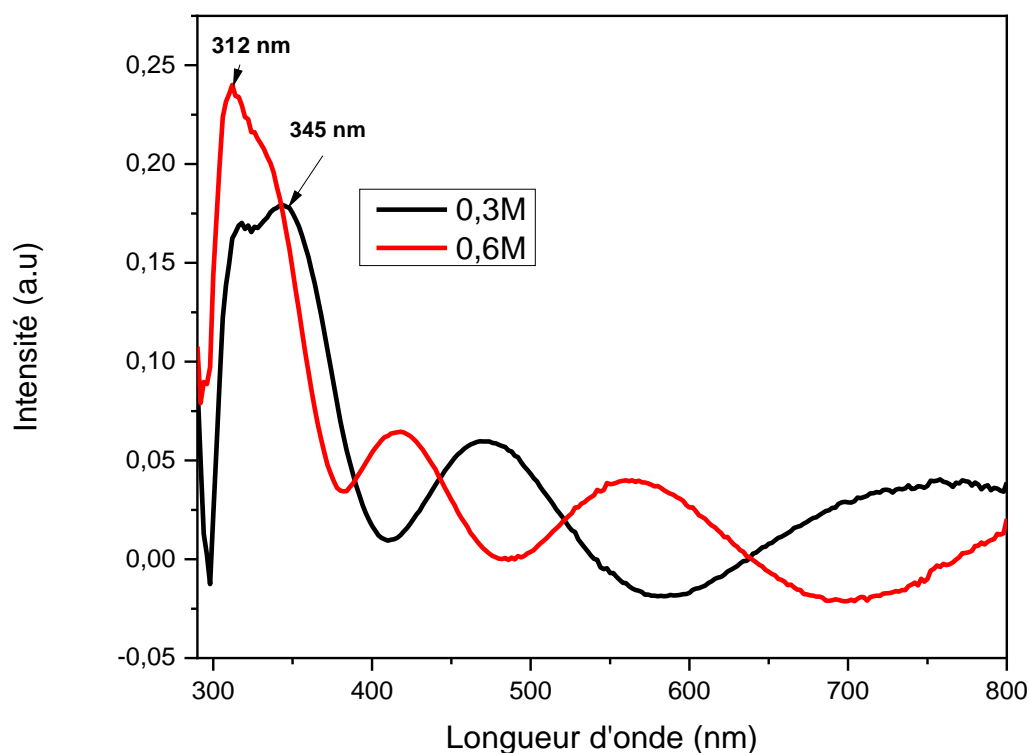


Figure IV.11 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO₂ à 0,3M et à 0,6M en fonction de la longueur d'onde.

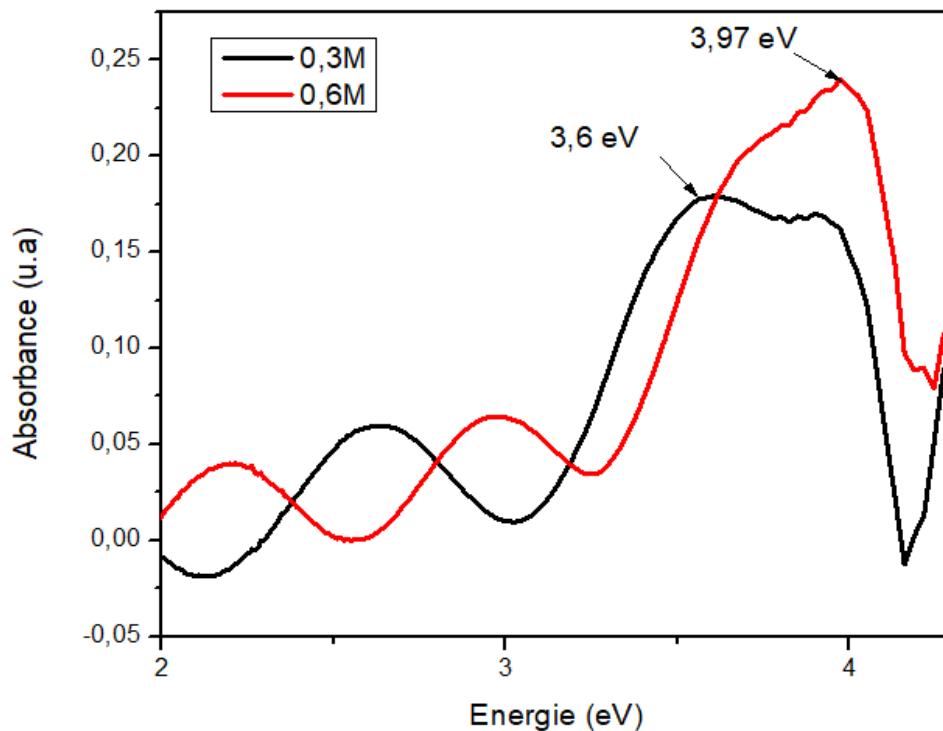


Figure IV.12 : Spectre d'absorption optique des films minces SnO₂ à 0,3M et à 0,6M en fonction de l'énergie.

L'allure du spectre d'absorption en fonction de l'énergie du gap est représentée sur la **figure (IV.10)** insérée pour chaque graphe d'absorption présenté précédemment. Le sommet du spectre d'absorption considérée comme l'énergie du gap (énergie des photons incidents ($h\nu$)) qui est calculée à partir de la formule suivante [06] :

$$E (eV) = \frac{1240}{\lambda_{max}} \quad (IV.5)$$

La bande interdite (E_g) déterminée avec la **relation (4.5)** des films SnO₂ élaborés dans ce travail est comprise dans l'intervalle donné dans la littérature (3.5 et 4.1 eV), le minimum de la valeur du gap a été enregistré pour l'échantillon qui a la plus faible molarité **figure (IV.10)**, plus l'épaisseur est faible plus la valeur de la bande interdite est faible. Donc nous pouvons conclure que nos films avec une forte molarité sont aptes à des applications photovoltaïques.

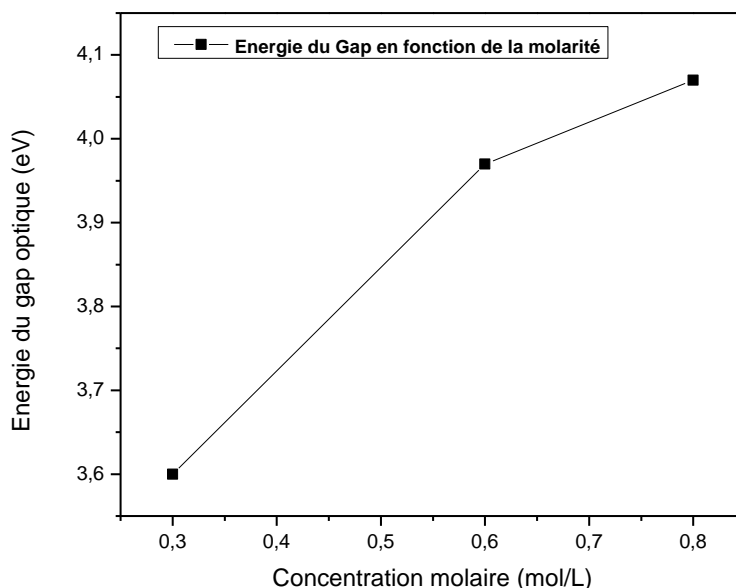


Figure IV.13 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la molarité.

IV.2.3.2. Transmission des films d'oxyde d'étain

A l'œil nu, tous les films minces présentent une bonne transparence et homogénéité sur toute la surface. Généralement, le spectre de transmission des couches de SnO_2 déposées sur des substrats en verre est caractérisé par deux régions: Région linéaire de forte absorption située dans les faibles longueurs d'ondes (UV); elle est utilisée pour le calcul du gap d'énergie. Région de forte transmission (visible), utilisée pour la détermination des constantes optiques (l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et l'épaisseur du film).

La **figure (IV.12)** montre les spectres de transmittance des nano films de SnO_2 en fonction de la longueur d'onde pour des concentrations molaire différentes et à température ambiante dans la plage spectrale de 200 nm à 1000 nm. Les spectres de transmittance présentent une transmission élevée qui peut atteindre 90% dans le visible dans le cas d'un seul dépôt (**figure IV.13**). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, la région de forte transparence est située entre 400 et 700 nm. Ce qui attribue aux couches minces de SnO_2 le caractère de transparence dans le violet et le visible. Toutefois, La région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 380\text{nm}$) dans les films de SnO_2 est due à la transition électronique inter-bande.

Le phénomène de franges d'interférence est observé pour les longueurs d'onde au-delà du bord d'absorption, dues à la réflexion multiple du rayonnement entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Un tel comportement des spectres de transmission est une preuve de l'uniformité de l'épaisseur et de l'homogénéité des films de SnO_2 élaborés, et que les surfaces sont lisses.

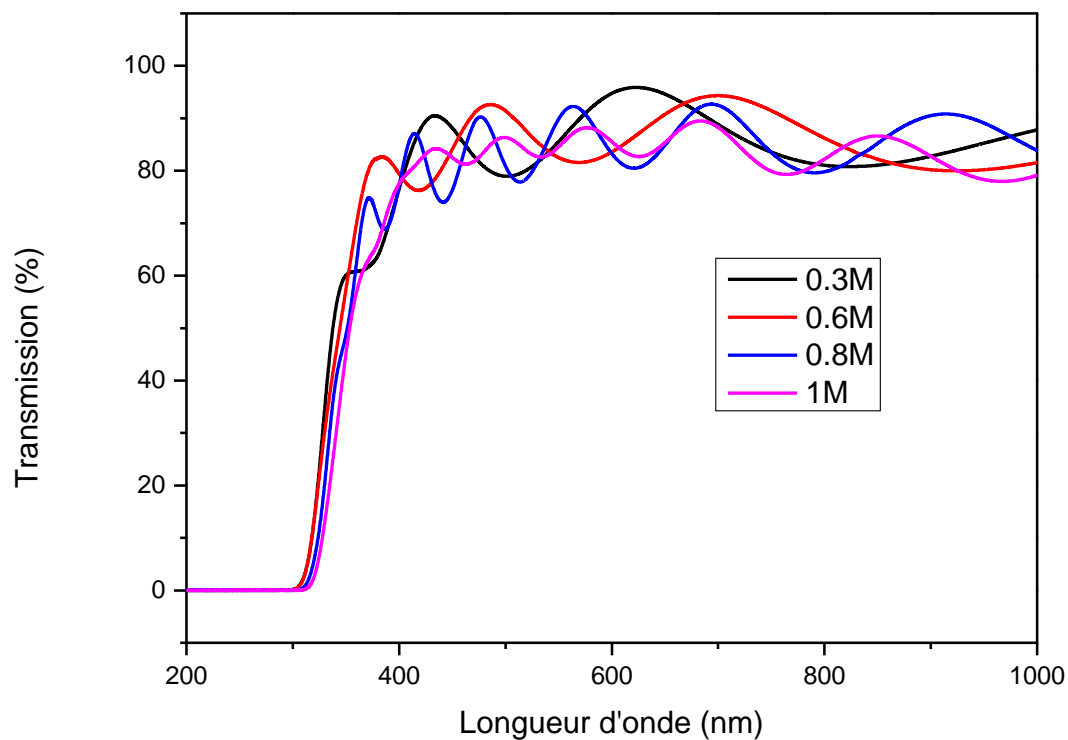


Figure IV.14 : Spectres de transmittance des couches minces de SnO_2 déposés à des concentrations différentes.

D'après la **figure (IV.13)**. Nous pouvons constater que le maximum de transmission a été enregistré dans le cas des films minces élaborés avec la plus faible concentration (0,3M), plus on augmente la molarité plus l'échantillon absorbe de la lumière et par conséquent sa transmission diminue, et le nombre de franges augmente.

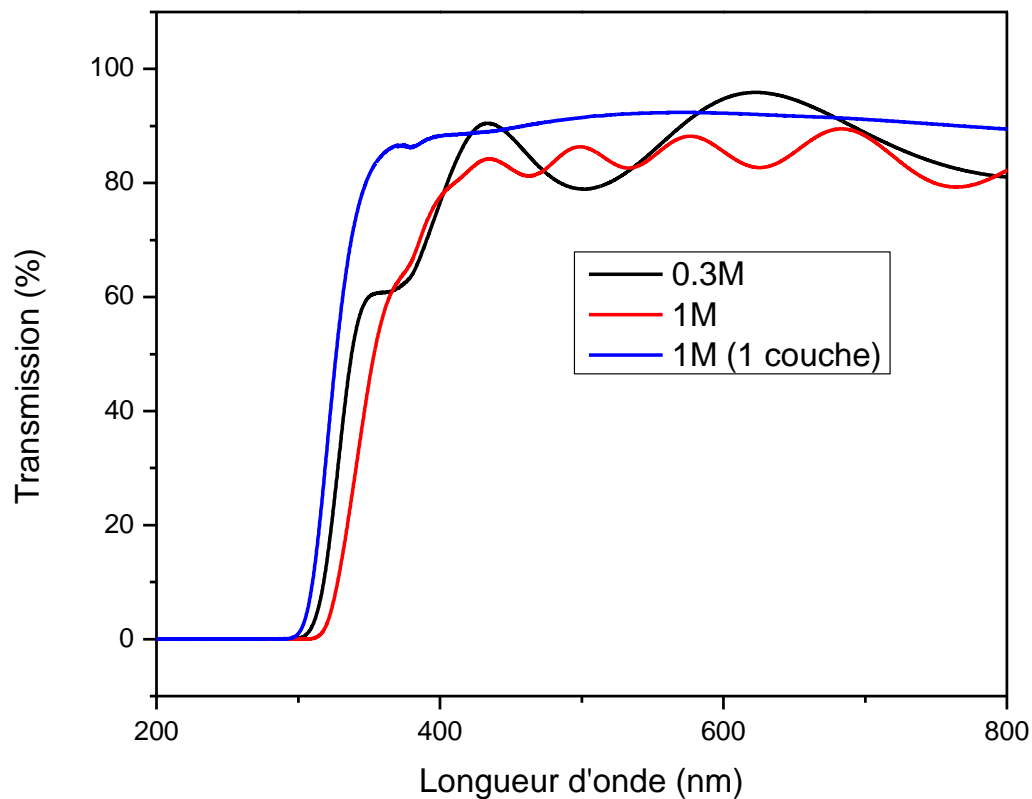


Figure IV.15 : Spectres de transmittance de SnO_2 nano films déposés à différentes épaisseurs.

Nous pouvons voir aussi d'après la **figure (IV.13)**, le comportement optique (opacité ou transparence) dans le visible qui est sensible à l'épaisseur de la couche. L'influence du nombre de couches, sur la transmission optique est importante. Le nombre de couches augmente les interférences ainsi que l'absorption, ce qui apparaît clairement sur les spectres d'absorption et de transmission optique de dioxyde d'étain préparé avec une faible épaisseur.

Suite à cette forme des spectres de transmission, nous pouvons calculer le taux maximal de transmission par l'utilisation de la méthode de Swanepoel [07,08]. Cette méthode consiste à dessiner une enveloppe entourant la courbe de transmission et reliant les maximums (TM) et les minimums comme le montre la **figure (IV.14)**.

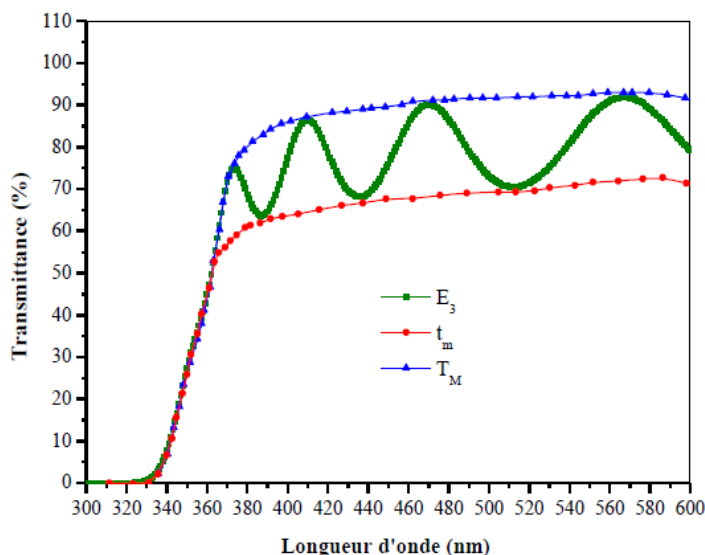


Figure IV.16 : Courbes de transmittance T_M et t_m en fonction de la longueur d'onde.

La transmittance sans interférence ($T\alpha$) peut être calculée en utilisant la formule [08] :

$$T\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (\text{IV.6})$$

Les valeurs obtenues pour chaque échantillon sont représentées sur la figure (IV.15).

Nous pouvons conclure que les films SnO_2 sont hautement transparents dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400 nm et 800 nm et il devient opaque au-delà de 1000 nm.

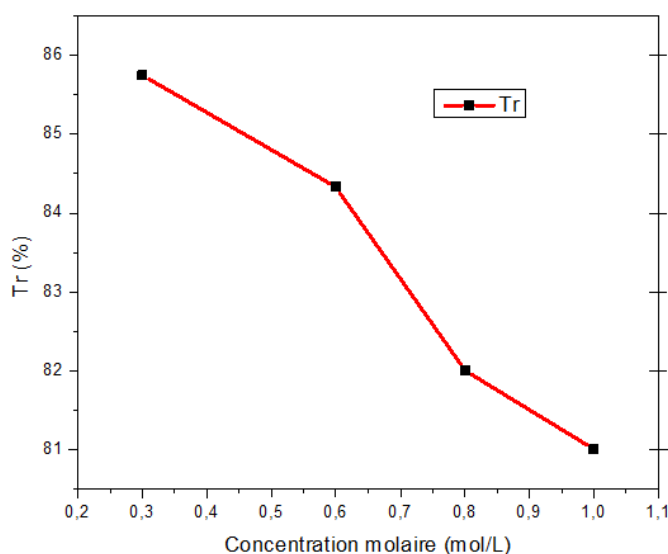


Figure IV.17 : Spectres de transmission de SnO_2 nano films déposés à des épaisseurs différents.

IV.2.3.3. Photoluminescence

La configuration expérimentale de la photoluminescence (PL) permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface. Pour cela, les spectres de photoluminescence des films d'oxyde d'étain déposés par la technique dip-coating ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.

Les spectres PL enregistrés entre 220 et 500 nm sont représentés sur la **figure (IV.16)** Généralement, tous les spectres sont de faible intensité dans cette gamme spectrale. Le spectre d'émission du verre neutre a été superposé comme un échantillon témoin avec les autres spectres représentatifs de l'émission de nos échantillons élaborés. D'après le résultat de la PL nous pouvons remarquer que tous les échantillons possèdent la même allure du spectre que celle du verre cela due aux oxydes formateurs du verre (ex : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , etc) qui possèdent le même comportement d'émission que celui du SnO_2 avec un certain décalage de pics d'émission.

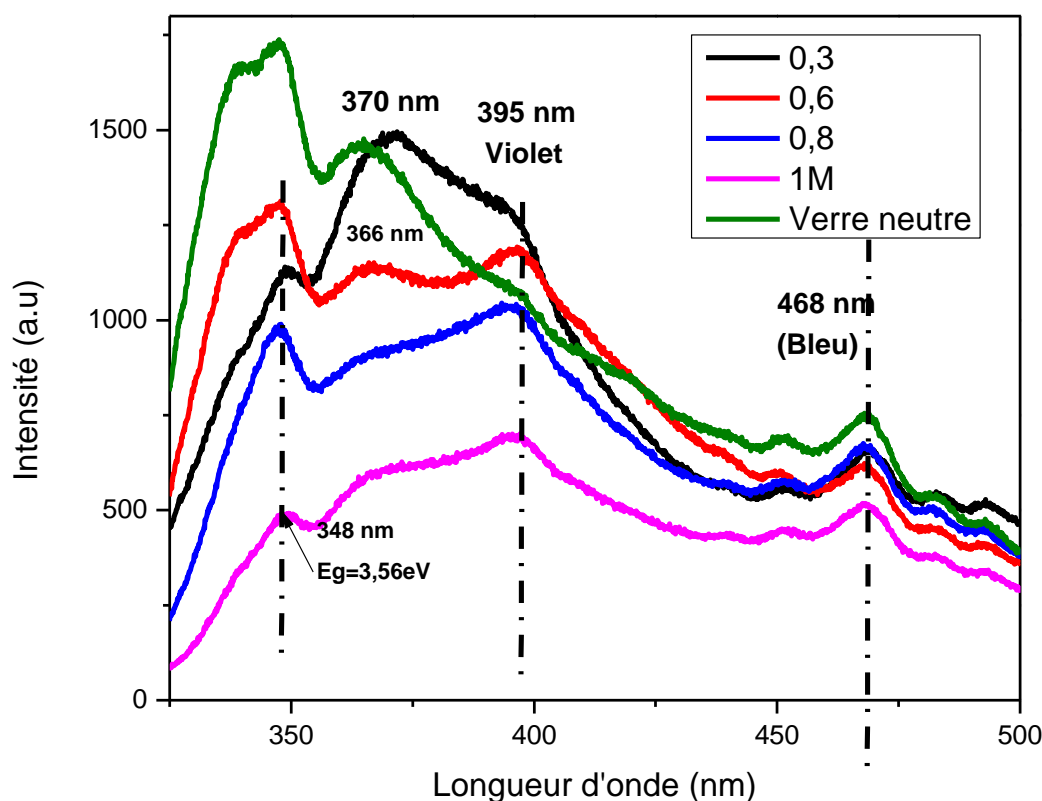


Figure IV.18 : Spectres PL des films SnO_2 .

La **figure (IV.16)** montre une forte bande d'émission aux alentours de 348 nm indiquant la transition bande à bande de SnO_2 . Une forte émission violette située à 370 nm a été enregistrée pour l'échantillon de 0,3M avec une intensité qui diminue avec la molarité, ce pic large peut attribuer à la présence des défauts natifs (ou défauts ponctuels intrinsèques). Dans l'oxyde d'étain, les lacunes d'oxygène et les atomes d'étain interstitiels représentent les défauts les plus fréquentés.

Ces défauts sont présents avec une densité considérable dans les joints de grain et agissent comme des centres radiatifs dans le processus de luminescence [9, 10, 11]. Nous pouvons conclure et d'après les spectres obtenus que les films minces élaborés possèdent une faible luminescence. A l'exception de l'échantillon 0,3M qui présente une forte émission dans la région UV.

IV.2.4. Effet de la molarité sur les propriétés électriques

IV.2.4.1. Résistivité des films

La mesure expérimentale de la résistance électrique par la méthode de deux pointes (**figure IV.10**), va nous servir par la suite, dans le calcul de la résistivité, définie comme étant l'inverse de la conductivité. Les mesures sont parfois impossibles à effectuer à cause de la saturation de l'appareillage.

Habituellement la résistivité des films de l'oxyde d'étain, diminue avec l'augmentation de la molarité (**figure IV.17**) et le nombre de couches déposées (dépôt multicouche). M.A. Aegerter [12], trouve qu'une couche obtenue par Sol-Gel est poreuse et contient des grains de petite taille, avec une faible mobilité électrique, ce qui implique une grande résistivité.

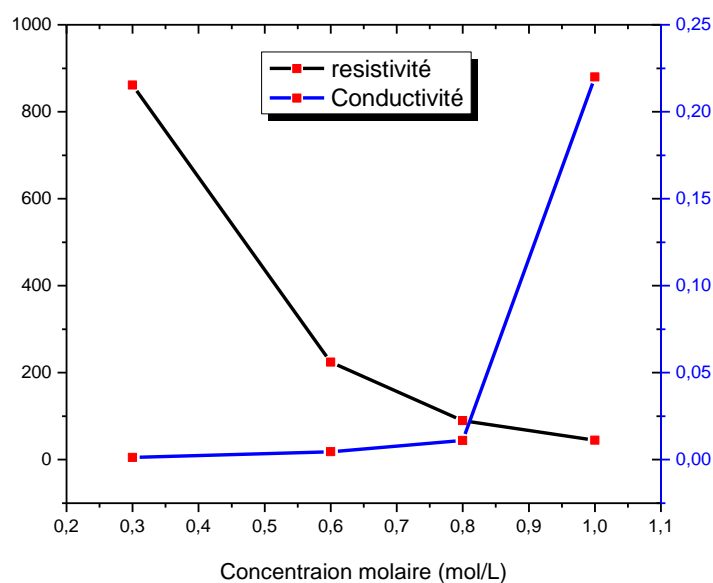


Figure IV.19 : Variation de la résistivité électrique des films d'oxyde d'étain en fonction de la molarité.

Les grains de nos films ont des tailles qui varient entre 9,5 nm (0,6M) et 12,16 nm (0,8M). D'après L.S. Roman [13] la résistance diminue quand la taille des grains augmente. Dans notre résultat de calcul, pour les mêmes valeurs précédentes de la taille des grains, les résistances sont respectivement 7 M Ω et 2 M Ω ; de ce fait la basse conductivité peut être due à la largeur fine du film déposé, ce qui est indiqué par Seok-Kyun Song [14], en raison de la concentration des porteurs qui est proportionnel à l'épaisseur du film [15]. Le tableau suivant regroupe toutes les valeurs électriques mesurées et calculées pour nos films minces, et la **figure (IV.17)** montre la variation des grandeurs électriques en fonction de la molarité.

La résistivité et conductivité électriques de nos échantillons ont été calculées à partir des formules (1.1) et (1.2).

Tableau IV.2 : Récapitulatif des valeurs électriques mesurées et calculées.

Molarité (mol/L)	Résistance (M Ω)	Epaisseur (10 ⁻⁷ cm)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
0.3	30	287	86.1	12.10 ⁻⁴
0.6	7	320	224	45.10 ⁻⁴
0.8	2	450	90	11.10 ⁻³
1.0	0.9	500	45	22.10 ⁻³

Pour expliquer la résistivité élevée des films du SnO₂, obtenus par dip-coating du procédé Sol-Gel, plusieurs hypothèses ont été avancées.

Il est évident que les propriétés électriques dépendent de la structure poreuse des films du SnO₂ et de la taille des grains; ces propriétés sont affectées de manière significative par les conditions d'élaboration et de la cristallisation des couches [16] (cristallisation inachevée du SnO₂ tétragonal). D'autre part, la nature du substrat influe sur la conductivité des films [12]; la réalisation des couches minces sur du verre pose des problèmes liés aux interactions entre la couche et le substrat ou la diffusion des molécules ou des ions de ce dernier dans le film au cours de son élaboration, notamment au cours du traitement thermique, concernant l'influence du substrat sur les couches du SnO₂.

Généralement, le dépôt d'oxyde d'étain obtenu par la méthode Sol-Gel a une plus petite conductivité comparée à ceux élaborés par d'autres techniques [17, 18].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé, les résultats expérimentaux concernant des couches déposées par sol gel et recuit à 500°C pendant 2 heures. Nous avons étudié l'effet de la molarité sur les propriétés structurales, électriques et optiques. L'épaisseur, ainsi que la taille des grains des couches augmente avec l'augmentation de la molarité. Ces couches se cristallisent dans une structure tétragonale rutile, et leur cristallinités présentent des défauts natifs comme les lacunes d'oxygènes et les atomes d'étain interstitiels (confirmé par PL). 2 heures de temps de recuit à 500°C suffit pour la transformation directe du Sn en SnO₂. Ces couches présentent une transmission comprise entre 84 et 90%. Avec l'augmentation de la molarité, le gap optique de ces couches décale vers les grandes énergies.

La résistivité des couches décroît avec l'augmentation de la molarité par conséquent la conductivité augmente.

Suite à cette étude nous pouvons conclure que les films SnO₂ élaborés par cette technique peuvent être des matériaux de base dans les applications optoélectronique et dans les cellules photovoltaïques.

Bibliographie

- [01] A. Debararaja, D. Zuhendria, B. Yulianto, Nugraha a,d , Hiskia c , B. Sunendar, « Investigation of Nanostructured SnO₂ Synthesized with Polyol Technique for CO Gas Sensor Applications », *Procedia Engineering*, 170, (2017), 60 – 64.
- [02] W. Hamd, « Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des couches minces de SnO₂ », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [03] T. Kim, K. Lee, J. Korean, *Phys. Soc.* 56, 805, (2010).
- [04] P.Sawdh P.S, D.K. Kulkarni, *B. Mater. Sci.*, 24, 47, (2001).
- [05] C. Thanachayanont, V. Yordsri, C. Boothroyd, Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO₂ thin films, *Materials Letters*, 65, (2011), 2610–2613.
- [06] N. Veissid, C.Y. An, A. Ferreira da Silva, et al. *Materials Research Bulletin*, 2, 279, (1999).
- [07] E.R. Shaabana, I.S. Yahia;_ and E.G. El-Metwally, Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films, *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, (2012).
- [08] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phps. E: Sci. Instrum*, vol. 16, pp. 1214–1222, (1983).
- [09] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, T. R. Giraldo, E. Longo, and E. R. Leite, *Applied Physics Letters*, Volume 84, Number 10, (2004).
- [10] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, XinglongWu and PaulK Chu *Nanotechnology* 17 (2006) 1695–1699.
- [11] ByXiaohong An, GuowenMeng, Qing Wei, XueruZhang,YufengHao, and Lide Zhang, *Adv.Mater*, 2005(1781-1784).
- [12] M.A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Piitz, et T. Krajewski, « Comparative study of SnO₂: Sb transparent conducting films produced by various coating and heat treatment techniques », *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 (1997) 123-128.
- [13] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, « Optical Band-Edge Absorption of Oxide Compound SnO₂ », *Applied Surface Science* 252 (2006) 5361–5364.
- [14] S. Seok-Kyun, « Characteristics of SnOx films deposited by reactive-ion-assisted deposition », *Physical review B*, Vol 60, N°15 (15 October 1999-I) 11137-11148.
- [15] J.L.Brousseau, H.Bourque, A.Tessier, et R.M.Leb Blanc, « Electrical properties and topography of SnO₂ thin films prepared by reactive sputtering », *Applied Surface Science* 108 (1997) 351-358.

- [16] T.W. Kim, D.U. Lee, J.H. Lee, et Y.S. Yoon, « Surface and microstructural properties of SnO₂ thin films grown on p-InP (100) substrates at low temperature », *Solid State Communications* 115 (2000) 503–507.
- [17] G. Gasparro, J. Putz, D. Ganz, et M.A. Aegerter, « Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂: Sb sol-gel coatings », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54 (1998) 287-296.
- [18] F.R. Messias, B.A.V. Vega, L.V.A. Scalvi, M. Siu Li, C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, « Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO₂ coatings prepared by sol-gel », *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 171-175.

Conclusion générale

La recherche scientifique et le développement technologique ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration. Cette étude entre dans le cadre de la science des nanomatériaux dont l'objectif était dans un premier temps d'optimiser les conditions d'élaboration du SnO₂ par la méthode sol-gel puis de procéder à leurs caractérisations et enfin comparer les dépôts obtenus. Le choix de cette méthode est justifié par sa disponibilité au niveau du Laboratoire de Génie de l'environnement (LGE) à l'Université de Bejaïa.

Notre travail de mémoire de fin d'étude de Master s'inscrit dans le cadre de mettre au point des techniques expérimentales nécessaires à la réalisation et à la caractérisation de couches minces d'oxydes semi-conducteurs susceptible d'être utilisé pour application optoélectronique (guidage d'onde) et dans les cellules photovoltaïques nanocristallines.

Nous avons mis en évidence l'influence de la concentration molaire sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂). Pour ce faire nous avons préparé deux séries de films contenant les faibles et les grandes concentrations en variant la molarité de 0.3 à 1.0 mol/L.

Plusieurs paramètres (taux d'humidité de l'atmosphère environnante, vitesse de trempage et de tirage du substrat, composition chimique de la solution, le recuit,...) qui entrent dans le procédé d'élaboration Sol-Gel influent sur les propriétés des films obtenus.

La synthèse des films de SnO₂ par ce procédé se déroule en deux étapes: Préparation de la solution et déposition du film.

La caractérisation des films nous a ramené à porter les conclusions suivantes :

- La molarité influe sur la cinétique de croissance des films. Nous avons noté que 0.6 mol/L est une molarité critique, au-delà de cette concentration la formation des cristallites sera bloquée et le film mince suit un chemin de croissance différent.
- La caractérisation structurale à l'aide de l'analyse DRX a révélé que les films ont une structure polycristalline avec une structure tétragonale rutile. Les films ont une taille qui a une tendance à diminuer avec la molarité pour la série de faible concentration, puis elle augmente au-delà de la molarité critique. D'autre part, nous avons noté que les films préparés ont des contraintes dans leur réseau. Cependant les films préparés à la molarité critique sont les plus relaxes.
- A partir des résultats spectroscopiques, l'absorption optique et par conséquent la bande interdite augmentent avec l'augmentation de la molarité. La diminution du gap E_g peut aussi

être corrélée avec l'épaisseur qui augmente avec la concentration molaire. Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain montrent que les films minces sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmission des films diminue considérablement si l'épaisseur est élevée, la lumière est plutôt absorbée que transmise à cause de la taille des grains élevées. L'augmentation du nombre de couche augmente l'épaisseur des films SnO₂ ainsi que la taille des particules. L'augmentation de l'épaisseur de la couche améliore la qualité cristalline du film et augmente le gap par contre la transmission diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

- La molarité influe d'une manière sensible sur la résistivité des films. Les résistivités mesurées diminuent avec la molarité et par conséquent la conductivité augmente avec celle-ci, mais elle reste toujours faible ce qui confirme la semi conduction de nos films préparés.

De nombreux travaux expérimentaux restent encore à réaliser pour mieux comprendre l'étude de ce type de couche mince. Les travaux réalisés dans ce mémoire ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, nous les citons comme suit :

- Elaboration et caractérisation des films minces SnO₂ dopés afin d'améliorer leurs propriétés électriques.
- Effectuer une étude approfondie sur l'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées.
- Proposition d'application des films SnO₂ dans le domaine de l'optique et l'optoélectronique.

Résumé

Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que les caractérisations structurales, optiques et électriques des couches minces SnO₂. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases formées. Le film d'étain formé par « dip-coating » est polycristallin avec une orientation préférentielle le long des directions (110) et (101). Il est de structure tétragonale et pour une durée de recuit de deux heures le dioxyde d'étain (SnO₂) apparaît et augmente en quantité et les cristallites des films obtenus ont une taille varie de 9,5 à 12,16 nm. Les spectres UV-Visible en mode absorption et en transmission optique montrent que les films de SnO₂ sont de bonne qualité optique avec une transmission de 84 à 90% dans le visible et une forte absorption dans UV. Cela est confirmé par l'analyse (PL). L'augmentation de l'épaisseur de la couche améliore la qualité cristalline du film et augmente le gap optique de 3,6 à 4,07 eV par contre la transmission est diminuée avec l'augmentation de l'épaisseur et la molarité. Les résultats de la mesure électrique montre que la résistivité diminue avec la molarité jusqu'à 45 Ω.cm avec une faible conductivité de $2,2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui prouve que nos films sont des semi-conducteurs.

Mots clés : *nanomatériaux, semi-conducteur, couche mince, sol-gel, Oxyde d'étain, propriétés optiques et électriques.*

Abstract

The present work brings together several and different results concerning the elaboration, structural, optical and electrical characterizations. X-ray diffraction analysis is used to determine the nature of the phases formed. The tin film formed by dip-coating is polycrystalline with a preferential orientation along the (110) and (101) directions. It has a tetragonal structure and for a two hour annealing time the tin dioxide (SnO₂) appears and increases in quantity and the crystallites of the obtained films have a size ranging from 9.5 to 12.16 nm. The UV-Visible spectra in absorption and optical transmission mode show that the SnO₂ films are of good optical quality with a transmission of 84 to 90% in the visible and a strong absorption in UV. This is confirmed by the (PL) analysis. Increasing the thickness of the layer improves the crystalline quality of the film and increases the optical gap from 3.6 to 4.07 eV, but the transmission is decreased with increasing thickness and molarity. The electrical measurement results show that the resistivity decreases with molarity up to 45 Ω.cm with a low conductivity of $22,2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ which proves that our films are semiconductors.

Key words: *nanomaterials, semiconductor, thin film, sol-gel, tin oxide, optical and electrical properties.*