

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Université ABDERRAHMANE MIRA – BEJAIA
Faculté des sciences exactes
Département de Physique



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de fin de cycle

*En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en physique*

Option : Matériaux

Thème :

**Elaboration des couches minces de SnO₂
obtenue par la voie Sol-Gel**

Réalisé par :

Melle : AMIROUCHE Khelfia

Mémoire soutenue le, 13/07/2022, Devant le jury composé de :

<i>Mr LAMIRI Lyes</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Université de Bejaia</i>
<i>Mme SLIMI Ouidette</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Bejaia</i>
<i>Mme CHADOU Ilhem</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Université de Bejaia</i>

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

*Je tiens à exprimer mes profondes reconnaissance à tous celles et ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce modeste travail en particulier ; ma promotrice I.Chadou épouse Bekfi
Qui m'a encouragé et dirigé durant la réalisation de ce mémoire.*

Je tiens également à remercier la commission de jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce modeste travail.

Enfin, mes remerciements chaleureuses aux enseignants du département de physique qui ont Aussi complète.

Déployé leurs efforts pour assurer une formation

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents en reconnaissance de leur gratitude encouragement durant toute ma période de formation, et d'avoir donné tous les moyens pour réussir. Je ne peux les remercier assez pour tous ce qu'ils font pour me donner un meilleur avenir.

Et que Dieu me les gardes.

A mes chers frères

Toufik et Samir

A mes amies Lydia, Hanane, Baya et Tihou

Je n'oublie pas mes collègues de la promotion avec qui j'ai partagé de bons moments et sans oublier mon équipe Troky compagnie

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
Références	4
CHAPITRE I : L'OXYDE D'ETAIN EN FILM MINCE	5
Introduction	6
I.1 Choix du SnO₂	6
I.2 Propriété structurales, électriques et optique du SnO₂	6
I.2.1 Propriété structurale d'oxyde d'étain.....	6
I.2.2 Propriété électrique d'oxyde d'étain.....	7
I.2.3 Propriété optique d'oxyde d'étain.....	7
a) Absorption A.....	8
b) Transmission T.....	8
c) Réflexion R.....	9
I.2.4 : Structure électronique de l'oxyde d'étain SnO ₂	9
I.3 Effet du dopage	10
I.3.1 Dopage de type N.....	10
I.3.2 Dopage de type P.....	10
I.4 Applications des couches minces du SnO₂	11
I.4.1 Vitrage a isolation thermique.....	11
I.4.2 Photocatalyse.....	11
I.4.3 Capteurs chimique de gaz à base d'oxyde métallique.....	12
I.4.4 Cellule Photovoltaïques.....	13
Références.....	15
CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACYERISATION DES COUCHES MINCES DE SnO₂	17
Introduction	18
II.1 Différentes méthodes d'élaborations de couche mince	18
II.1.1 Dépôts par méthodes physique.....	18
II.1.1.1 Technique d'évaporation.....	18
II.1.1.2 Technique de pulvérisation.....	20
II.1.2 Dépôts par méthodes chimique.....	21
II.1.2.1 Technique de dépôt en bain chimique.....	21
II.1.2.2 Technique sol-Gel.....	21
II.2 Quelques facteur qui influence sur la procédure d'élaboration de couche mince	25
II.3 Substrats	26

II.4 Séchage et traitement thermique	26
II.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	28
II.6 Caractérisation des couches minces	28
II.6.1 Diffractométrie de rayon X.....	28
II.6.2 Méthode des quatre points.....	29
II.6.3 Ellipsométrie	29
II.6.4 Spectrophotométrie.....	30
II.6.5 Spectroscopie UV-Visible.....	30
II.6.6 Photoluminescence.....	31
Références	33
CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES FILMS MINCES DE SnO₂	35
Introduction	36
III.1 partie expérimentale	36
III.1.1 préparation des substrats.....	36
III.1.1.1 Choix des substrat.....	36
III.1.1.2 Nettoyage des substrats	36
III.1.2 Préparation des solutions.....	37
III.1.2.1 Préparation de la solution du SnO ₂ non dopé.....	37
III.1.2.2 Préparation de la solution du SnO ₂ dopé.....	38
III.1.3 Dépôt des couches	39
III.1.4 Traitement thermique	40
III.1.4.1 Séchage des couches minces.....	40
III.1.4.2 Recuit des films	40
III.2 Discussion et interprétation des résultats	42
III.2.1 Analyse DRX.....	42
a) Cristallisation des couches.....	42
b) Taille des grains.....	44
III.2.2 Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain	45
a) Transmission.....	45
b) Gap optique	47
III.2.3 Epaisseur des couches minces.....	49
III.2.4 Spectres de la photoluminescence.....	50
III.2.5 Propriété électrique	52
Références	54
Conclusion General.....	56
Résumé.....	58

INTRODUCTION GENERALE

Certain matériaux présentent une transparence optique élevée et une conductivité électrique, et peuvent être déposés efficacement sous forme de couches minces. De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce type de semi-conducteurs prometteurs en raison de leur utilisation dans divers domaines, y compris le photovoltaïque, le stockage d'ions, les écrans plats (FPD), le dégivrage des vitres de réfrigérateurs et d'avions, les capteurs de gaz, et d'autres dispositifs optoélectroniques ... [1,2].

Le semi-conducteur d'oxyde d'étain SnO_2 de type n est intéressant pour ces propriétés physiques (une large bande interdite avec une transparence optique élevée ($T > 75\%$), et une résistivité électrique faible) [3,5], sa stabilité chimique, son coût abordable, et sa durabilité. Le SnO_2 fait partie d'une variété d'oxydes conducteurs transparents connus sous le nom de TCO [4,5]. Récemment, des chercheurs ont affirmé que le SnO_2 pourrait se transformer en type p après dopage [6].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 (non dopée, dopées) avec la technique Dip-coating du procédé Sol-Gel. Il s'agit d'une méthode prometteuse du fait de sa simplicité et son faible coût.

La caractérisation des couches obtenues nous a permis de voir l'effet des dopants (Aluminium et Fluor) sur les propriétés structurales, optiques et électriques, ainsi que l'influence du recuit.

Le présent mémoire est partagé en trois chapitres, et se termine par une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous exposons des rappels sur l'oxyde d'étain (ces propriétés structurales, optiques et électriques) et quelques applications.

Dans le deuxième chapitre, on présente quelques techniques d'élaboration des couches minces, particulièrement celles adoptées dans l'élaboration de nos échantillons (sol-gel), tout en mettant en avant les facteurs qui influencent la qualité des couches minces. Nous exposons aussi quelques techniques de caractérisation et d'analyse utilisées pour déterminer les propriétés électrique, optique, et structurale.

Dans le troisième chapitre, on décrit les étapes suivies dans la préparation des Solutions et l'élaboration des échantillons de SnO₂ pur, et dopé en AL et en F.L'analyse des résultats expérimentaux porte sur l'effet du dopage et l'effet du recuit sur les couches minces de SnO₂ pur, ainsi que sur les propriétés optiques, structurales, et électriques des couches minces obtenues par Dip-coating.

Enfin, dans la conclusion générale, on résume l'ensemble des résultats significatifs obtenus.

Références

- [1]. M. Idris et al, "Transparent Conducting Oxides Thin Film Dosimetry: Present and the Future", Journal of Radiation and Nuclear Applications, Vol. 7, pp. 49, 2022.
- [2]. W. bayer et al, "Transparent Conducting Oxide Films for Thin Film Silicon Photovoltaics", Journal. Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 147-154, 01/12/2007.
- [3]. A. Abdelkrim et al, "Polycrystalline SnO₂ thin films grown at different substrate temperature by pneumatic spray", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 28, 2016.
- [4]. R. Kykyneshi et al, "Transparent Conducting Oxides Based on Tin Oxide", Journal. Handbook of Transparent Conductors, pp. 171-191, 2010.
- [5]. A. Rahal et al, "Structural, optical and electrical properties studies of ultrasonically deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrat temperatures", Journal. Super lattices and Microstructures, Vol. 86, 08-2015.
- [6]. D. Scanlon et al, "On the possibility of p-type SnO₂", J. Mater. Chem, Vol. 22, pp. 25236-25245, 11-2012.

CHAPITRE I : L'OXYDE D'ETAIN EN FILM MINCE

Introduction

Les oxydes semi-conducteurs ont la capacité d'être dopés pour avoir des films conducteurs, ces derniers qui ayant une large bande interdite et une bonne transparence dans le domaine visible sont connus sous le nom des oxydes conducteurs transparents (TCO). Ils présentent une conductivité élevée ; ce qui leur confère des propriétés optiques semblables à celles des métaux dans le domaine proche de l'infrarouge. Ces oxydes semi-conducteurs peuvent être transformés en films minces en différentes nanostructures (de structures poly cristallines et cristallines), et être structurés par des procédures de fabrication standard et intégrés à de nombreuses autres technologies standard [1].

I.1 Choix du SnO_2

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n utilisé dans les cellules solaires comme électrode, fenêtre et collectrice, grâce à sa grande stabilité chimique, mécanique et thermique. Il a une largeur bande interdite qui varie entre 3.5 à 4.0 eV et une capacité d'être dopé par plusieurs éléments [2].

I.2 Propriété structurales, électriques et optique du SnO_2

I.2.1 Propriété structurale d'oxyde d'étain

Il se présente dans la nature sous forme de la cassitérite, sa structure cristalline est tétra-gonale de type rutile de groupe d'espace D_{4h} , les paramètres de réseau sont $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$, $a=b=0.473$ nm et $c=0.318$ nm. Il contient six atomes ; deux d'étain et quatre d'oxygène, chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain tandis que chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [2,3], comme illustré dans la figure I.1

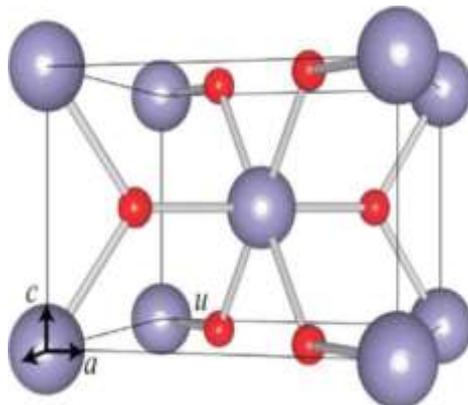


Figure. I.1 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [2]

I.2.2 Propriété électrique d'oxyde d'étain

Le SnO₂ est un semi-conducteur de large bande interdite et de faible conductivité électrique σ à température ambiante, car la densité des porteurs de charge est faible. Pour un conducteur de type n, ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} = e \cdot n_c \cdot \mu \quad (\text{I.1})$$

R : Résistivité.

μ : Mobilité des porteurs.

n_c : Porteur de charge.

e : Epaisseur.

Pour avoir une conductivité suffisante, le semi-conducteur doit être dopé. Le film non dopé présente une résistivité de $33 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, cette dernière diminue à environ $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [4,5] par un faible dopage.

La résistance surfacique est le rapport entre la résistivité et l'épaisseur (e), la formule de la résistivité R ($\Omega \cdot \text{cm}$) se déduit à partir de :

$$R_S = \frac{R}{e} \quad (\text{I.2})$$

$$R = R_S \times e \quad (\text{I.3})$$

I.2.3 Propriété optique d'oxyde d'étain

Les propriétés optiques de SnO₂ sont fortement liées aux interactions des électrons du semi-conducteur avec les ondes électromagnétiques qui interagissent puis absorbent par le matériau. C'est l'énergie associée

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

Cette énergie a la capacité de transférer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, celle s'explique qu'elle est supérieure ou égale à la largeur du gap qui varie entre 3.5 et 4 eV [6].

Ces propriétés s'agissent d'un ensemble de phénomènes importants comme l'absorption A, la transmission T et la réflexion R comme on le constate sur la figure I.2.

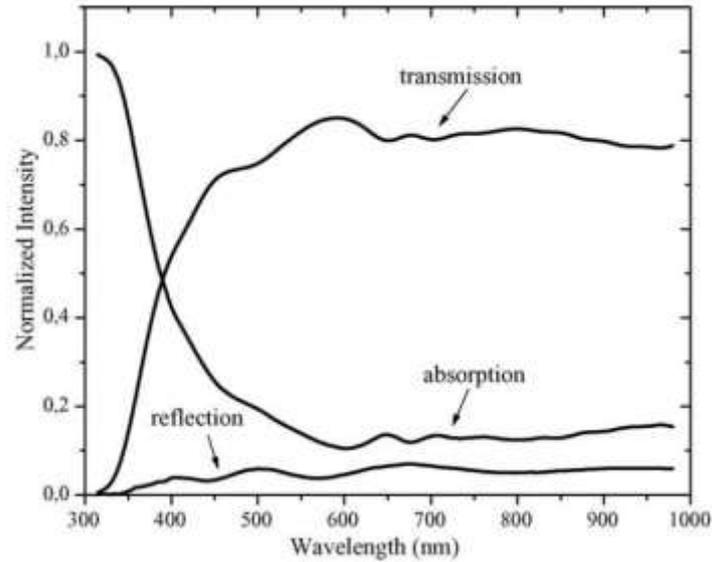


Figure I.2: Caractéristique spectroscopique d'un film de SnO₂ d'épaisseur 420nm recuit [7]

a) Absorption A

L'absorbance ou le facteur d'absorption est un rapport entre l'intensité de la lumière absorbée φ_A et l'intensité lumineuse incidente φ_0 , le SnO₂ a une bande d'absorption dans le domaine d'ultraviolet.

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} \tag{I.5}$$

$$A\% = 100 \cdot A \tag{I.6}$$

Le coefficient d'absorption [8]

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \tag{I.7}$$

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(I_0/I)}{e} \tag{I.8}$$

I₀: Intensité du rayonnement incident.

I : Intensité de rayonnement après avoir traversé un milieu absorbant.

e : Epaisseur de film

b) Transmission T

La transmittance ou le facteur de transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0), celle du SnO₂ est entre 48-74 % [6].

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \tag{I.9}$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = A \tag{I.10}$$

$$T = 10^{-A} \quad (\text{I.11})$$

$$T\% = T \cdot 100 \quad (\text{I.12})$$

c) Réflexion R

La réflectance ou le facteur de réflexion est l'intensité de la lumière réfléchie sur la surface (φ_R) par rapport à l'intensité de lumière incidente (φ_0), le facteur de réflexion

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} \quad (\text{I.13})$$

I.2.4 : Structure électronique de l'oxyde d'étain SnO₂ [8]

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de large bande interdite qui a une bande de valence pleine, dérivée du niveau de O 2p (O₂:1s² 2s² 2p⁶ 3s⁰) et une bande de conduction vide, du niveau du Sn 5s.

La configuration électronique de l'étain (Sn:1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p²) permet de prévoir deux séries de combinaisons organiques qui sont valences 4 et 2 ; la plus stable pour l'étain est la 4.

Les états p de l'oxygène représentent une bande à des énergies de liaisons entre 0 et 2 eV, ceci constitue une bande d'énergie de 2 à 5 eV entre les orbitales Sn 5p et O 2p. La partie la plus basse de la bande de valence donne de fortes interactions entre les états Sn 5s et O 2p. Le dernier niveau de l'étain « le cœur » est Sn 4d (les états Sn 4d_{5/2} et Sn 4d_{3/2}) sont respectivement à 22.2 et 23.2 eV. La bande de valence est caractérisée par une grande énergie de liaison avec une hybridation de O 2p-Sn 5p et O 2p-Sn 5s.

Concernant la bande de conduction ; le niveau d'énergie vide le plus bas est Sn 5s, suivi par les états Sn 5p.

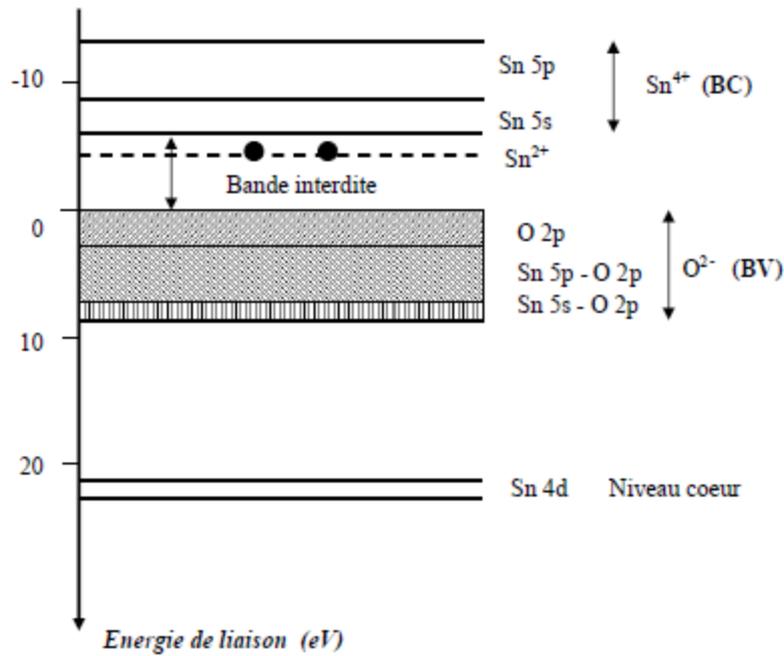


Figure I.3: Diagramme énergétique du SnO₂ [8]

I.3 Effet du dopage

Le but du dopage est de modifier les propriétés électriques d'un cristal semi-conducteur, c'est d'introduisant des quantités contrôlées de dopants d'impuretés dans un matériau qui vont créer des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Le semi-conducteur dopé est appelé semi-conducteurs extrinsèques [8]. L'oxyde d'étain est dopé par plusieurs éléments pour d'améliore ces propriétés électriques [9,10] ; l'aluminium où Al³⁺ agit comme un accepteur, le fluor, le césium Cs et le tantale [11-15] et beaucoup d'autre matériaux.

I.3.1 Dopage de type N

Lorsque un cristal est dopé avec un atome étranger de type donneur d'électron, ce dernier a plus d'électron de valence que les atomes du cristal, donc l'électron supplémentaire va se positionner sur un niveau d'énergie dans le gap en dessous du minimum de la bande de conduction. Après l'excitation thermique, l'électron migre à la bande de conduction comme (Figure I.4) [9].

I.3.2 Dopage de type P

Lorsqu'un cristal est dopé avec un élément de type accepteur d'électron, qui a un nombre d'électron de valence moins que les atomes du cristal (au-dessus du maximum de la bande de valence), un pseudo niveau vide est positionné après l'excitation thermique. L'électron migre

de la bande de valence vers le pseudo, en laissant un trou dans la BV (Figure I.4), qui va agir ensuite sur le déroulement de la conductivité électrique [9].

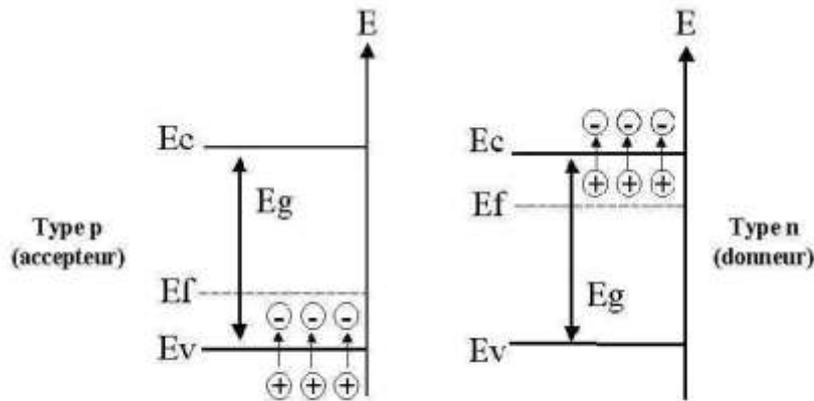


Figure I.4: Structure d'un semi-conducteur dopé n et p [16]

I.4 Applications des couches minces du SnO₂

I.4.1 Vitrage a isolation thermique

Le verre à faible émissivité permet à conserver la chaleur dans la pièce et réduire le passage des rayonnements de chaleur vers l'extérieure. Les rayons solaires (lumière visible et les rayons infra rouge) pénètrent dans le vitrage et réchauffent la pièce, mais ça ne fonctionne pas de sens inverse. Les rayons ne peuvent pas traverser le vitrage vers l'extérieure grâce au revêtement spécial qui recouvre la surface intérieure du vitrage (couche fine de l'argent ou des oxydes métalliques comme le titane et l'étain), cette couche est considérée comme une barrière thermique [17].

I.4.2 Photocatalyse

Les photo-catalyseurs sont des matériaux qui modifient la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Largement utilisée pour la dégradation des substances organiques, la réduction du CO₂, le fractionnement de l'eau et le traitement des déchets lourds, et la réduction des ions de métaux lourds [18]. Les photo-catalyseurs sont des semi-conducteurs absorbent la lumière $h\nu$ qui excite la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction ; les électrons et les trous générés subissent ensuite une recombinaison subséquente transférés vers leurs accepteurs (figure I.5) [19,20].

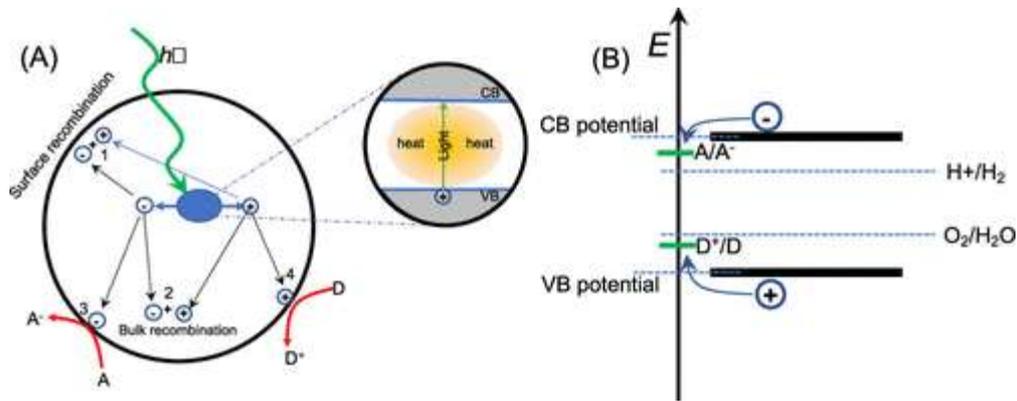


Figure I.5: Schéma de processus "la photo catalyse" des porteurs de charge [20]

I.4.3 Capteurs chimique de gaz à base d'oxyde métallique

Il s'agit d'un appareil qui traduit des informations chimique sous forme d'énergie mesurable ou du signal. La procédure est passée par deux étapes ; dans la 1^{ère} où la réception soit chimique (réaction chimique avec l'échantillon à analyser donne un signal) soit physique (le capteur se concentre sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, masse et d'autre), et la 2^{ème} étape de la transduction qui consiste à convertir un signal où l'énergie précédemment obtenue en un signal exploitable.

Il y'a plusieurs méthodes qui peut être exploités pour détecter un gaz, mais la plus adopter pour des systèmes a haute précision est les capteurs basés sur l'adsorption infrarouge. La plus utilisé pour la réalisation des détecteurs les plus sensibles est les capteurs de gaze à semi-conducteurs basés sur la variation de conductivité (de semi-conducteur de surface en présence de gaz). La figure I.6 montre le fonctionnement de capteur gaz. Il existe divers matériaux tels, que les oxydes métalliques de type P et N, l'oxyde métallique de type P (conduction par trous) a une conductivité dépend de la croissance de la pression partiel de l'oxygène. Il est relativement instable en raison du remplacement facile de l'oxygène par l'air, tels que SnO₂, augmente la conductivité en présence d'un gaz réducteur et diminue en présence d'un gaz oxydant, ceci après une série de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules du gaz adsorbées à sa surface [21,22].

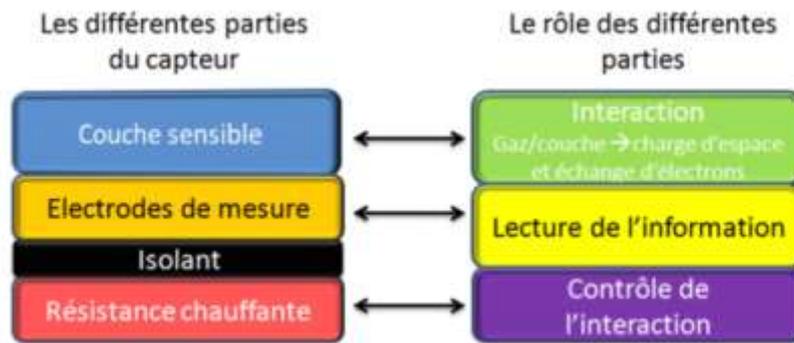


Figure I.6: Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur [22]

I.4.4 Cellule Photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont une source d'énergie écologique dont ils contiennent des dispositifs qui absorbe les photons entrants et les convertit en énergie électrique. Ces cellules sont constituées de matériaux semi-conducteurs en générale le silicium cristallin (mono ou poly cristallin) ou le silicium amorphe [23] figure I.7.

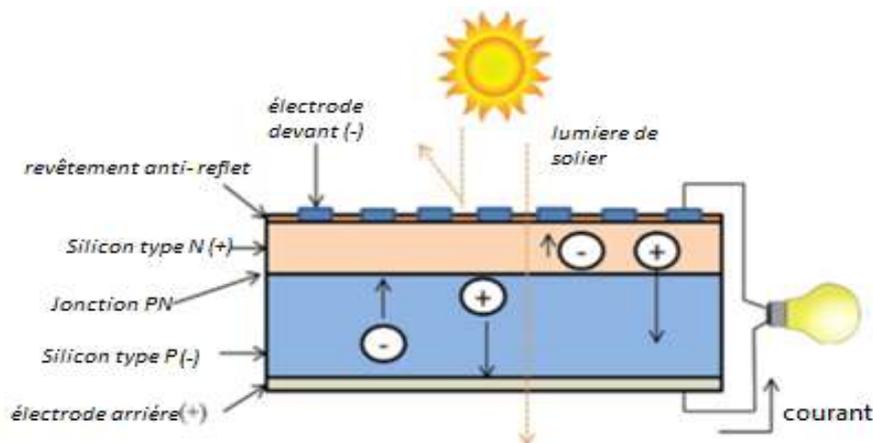


Figure I.7: Schéma d'une cellule photovoltaïque [22]

Pratiquement tous les dispositifs photovoltaïques intègrent une jonction PN dans un semi-conducteur, qui développe une photo-tension dont la partie principale de la cellule, où la partie recevant la lumière, est un matériau de type N, tandis que la partie inférieure est un matériau de type P [24].

Pour qu'un matériau de cellule solaire est idéal quelques conditions doivent être remplies ; le gap entre 1.1 et 1.7ev (plus le gap est petit plus l'électron passe facilement d'une bande à l'autre) et ainsi l'augmentation de la conductivité électrique du matériau (matériau disponible

et facile à fabriquer, non toxique et stable à long terme et une bonne efficacité de conversion photovoltaïque).

Le silicium est le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules solaires, il représente environ 90 % du marché des cellules photovoltaïques. Il est abondant, généralement stable et non toxique, sa bande interdite de 1.12 eV presque idéalement adaptée au spectre solaire terrestre. Les cellules photovoltaïques au silicium sont facilement compatibles avec l'industrie de la microélectronique à base de silicium mais son coût de fabrication est très élevé et son retour énergétique est long [24]. Ils offrent un rendement élevé (15-20) % [25] et une bonne tolérance à la chaleur, mais l'inconvénient est son coût assez élevé [26].

Une autre génération des systèmes photovoltaïques basés sur les technologies photovoltaïques à couche mince qui comprennent généralement trois grandes familles :

- Silicium amorphe (a-Si) et le silicium micro amorphe (a-Si / μ c-Si).
- Tellurure de cadmium (CdTe).
- Séléniure de cuivre et d'indium (CIS) et la diésélise de cuivre et d'indium et de gallium (CIGS).

Plus les technologies photovoltaïques organiques qui n'ont pas été largement commercialisées. Ce genre de cellules est basé sur des substrats conducteurs, fabriqués en plaçant des films minces sur des substrats de verre. Un oxyde conducteur transparent (comme le SnO₂) est incorporé dans le montage [23] qui doit être capable d'absorber une grande partie du spectre solaire. Ces cellules offrent un rendement de (4-12) % et des caractéristiques de tolérance à la chaleur qui sont inférieures à celles des modules cristallins. Ils sont également disponibles à un prix légèrement supérieur à celui des modules de silicium [26].

Références

- [1]. G. Naik, J. Kim, N.Kinsey, et A. Boltasseva, "Alternative plasmonic materials", Handbook of Surface Science. North-Hollandp, Surf Sci, Vol. 4, pp. 189-221, 2014.
- [2]. X. Liangbin, G. Yaxiong, W. Jian, et al., "Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells", Advanced Functional Materials, vol. 28, no 35, pp. 1802757, 2018.
- [3]. F. Akagul, et al, "Structural and electronic properties of SnO₂", J. Alloys Compd, pp. 50-56, 2013.
- [4]. D. Acosta, et al., "About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine", Thin Solid Films, Vol. 1-7, pp. 288, 1996.
- [5]. R. Germain, "Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran", these Doctorat, Université de Grenoble, pp. 128, 2012.
- [6]. S. Abbas et al, Caractérisation Spectroscopique des Couches Minces du Dopées Fluore Elaborées Par Spray Ultrasonique, Ḥawliyāt al-'Ulūm wa-al-Tiknūlūjiyā, Vol. 281, pp. 1-16, 2014.
- [7]. LS, Roman et al, "optical-edge absorption of oxide compound SnO₂", Appl. Surf. Sci, vol. 252, pp. 5361-5364, 2006.
- [8]. I, chadou. "Etude des Propriétés Electriques des Couches Minces de SnO₂", These Magister, univ setif, 2007.
- [9]. D. acosta, "About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine", Thin Solid Films, vol. 288, pp. 1-7, 1996.
- [10]. D A. Neamen, "Semiconductor Physics and Devices", McGraw-hill, pp. 58, 2003.
- [11]. SF. Ahmed, S.Khan, "Effect of Al doping on the conductivity type inversion and electro-optical properties of SnO₂ thin films synthesized by sol-gel technique", J Solgel Sci Technol, Vol. 39, 3, pp. 241-247, 2006.
- [12]. MM. bagheri-Mohagheghi et M. shokooh-saremi, "the influence of Aldoping on the electrical, optical and structural properties of sno₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique", Journal of Physics D: Applied Physics, pp. 1248, vol. 37, num. 8, 2004.
- [13]. y. Iarbah, BA. RAHAL et al, "the effect of fluorine doping on the properties of sno₂ thin films deposited using spray pyrolysis method", Journal of Optoelectronics and Advanced Material , Vol. 22, 9-10, pp. 518-522, 2020.
- [14]. B.Thomas, S. Benoy , et kk. Rabah, "influence of cs doping in spray deposited SnO₂ Thin Films for LPG sensors", sens actuators B chem, Vol. 133, num.2, pp. 404-413, 2008.

- [15]. G. Turgut, "effect of Ta doping on the characteristic features of spray-coated SnO₂", Thin solid Films, pp. 68, 2015.
- [16]. S. Laghrib, "synthèse des films minces de: SnO₂ , SnO₂:In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation", These Doctorat, univsetif, 2018.
- [17]. M. CHAUNAC, "Vitrages isolants", lumière et énergie, pp. 49, 2014.
- [18]. C. Sun, J. Yang, .et al, "Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review", Chem. Eng. J, pp. 427, 2022.
- [19]. R. Ameta, et al, "Advanced oxidation processes for waste water treatment", AP, pp. 135-175, 2018
- [20]. B. Liu, H. Wu , et IP. Parkin, "New insights into the fundamental principle of semiconductor photocatalysis", ACS Omega, pp. 5-24, 2020.
- [21]. A. Hulanicki, S. Glab , et FO. Ingman, "Chemical sensors: definitions and classification", Pure Appl. Chem,.Vol. 63, 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [22]. C. Tropis, "Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂", These Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, pp. 146, 2009.
- [23]. NK. Malik, et al, "A Review on Solar PV Cell", Int. eng. innov. technol, pp. 3, 2013.
- [24]. PGV. Sampaio et MOA. González, "Photovoltaic solar energy: Conceptual framework", J. Renew. Sustain. Energy Rev, pp. 74, 2017.
- [25]. L. Therry, "Photovoltaïque: la course au rendement", J. Technologies, pp. 53-59, (MAI 1990)
- [26]. A. Alkhalid i, et N. Dulaim, "design of an off-grid solar pv systeme for a rural shelter", School of Natural Resources Engineering and Management, Department of Energy Engineering Design of an Off-Grid Solar PV system for a rural shelter. Presented by Noor Hussain Al Dulaimi–2008203032 F, pp. 43, 2018.

**CHAPITRE II : ELABORATION ET
CARACTERISATION DES COUCHE
MINCES DE SnO₂**

Introduction

Les couches minces d'un matériau déposé sur des substrats ont des épaisseurs très réduite qui varient du nanomètre à plusieurs micromètres. Ces couches ont des propriétés physico-chimiques dépendent forcément des méthodes de dépôt [1].

Dans ce chapitre, on va citer les méthodes d'élaboration des couches minces en détaillant la méthode utilisée pour la réalisation des échantillons et les facteurs qui influencent sur la procédure d'élaboration des couches minces. Ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale et magnétique.

II.1 Différentes méthodes d'élaborations de couche mince [2]

Pour la réalisation des couches minces de bonne qualité, plusieurs techniques ont été utilisées. On peut les distingués en deux techniques de dépôt une physique et une autre chimique (Figure II.1).

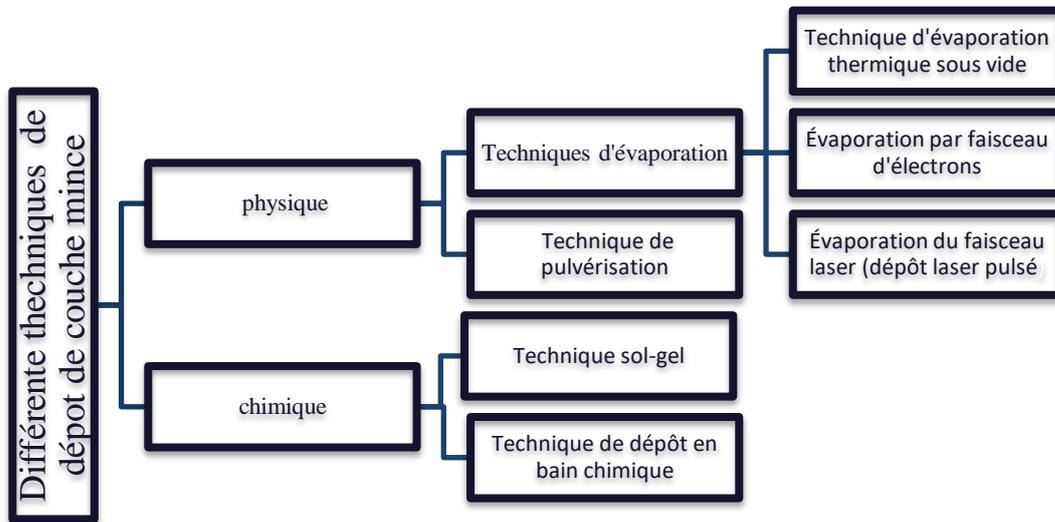


Figure II.1: Présentation des principales techniques de couches minces

II.1.1 Dépôts par méthodes physique

II.1.1.1 Technique d'évaporation

a) Technique d'évaporation sous vide

La technique d'évaporation thermique consiste à évaporer un matériau et condenser la phase vapeur sur un substrat. Elle se déroule en 3 étapes : 1^{er} étape est changement de phase vers l'état gazeuse (vapeur), 2^{ème} étape est la transportation de la vapeur émis par le matériau réchauffé vers le substrat, la dernière étape est la condensation de la vapeur sur le substrat.

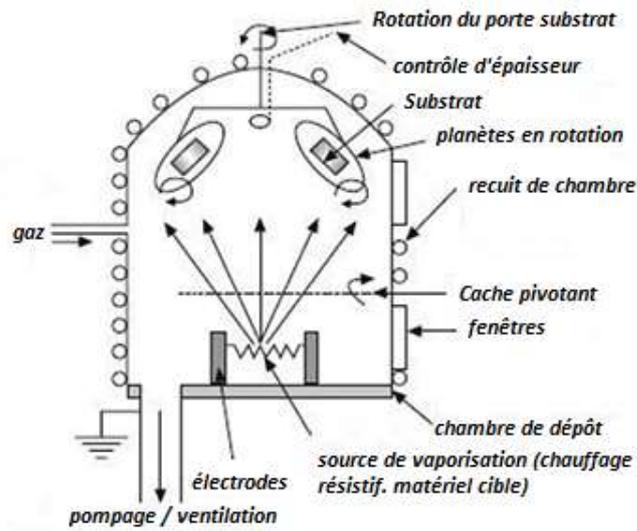


Figure II.2: Schéma de principe d'évaporation sous vide [2]

b) Évaporation par faisceau d'électrons

Ou Pulvérisation cathodique c'est un type d'évaporation dans laquelle le faisceau intensif d'électrons est généré à partir d'un filament et dirigé à travers des champs électriques et magnétiques pour atteindre le matériau et le réchauffé puis le vaporiser sous vide comme le montre la Figure II.3.

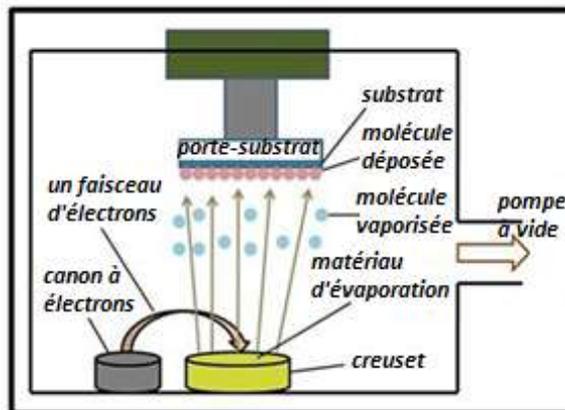


Figure II.3: Principe de fonctionnement d'évaporation par faisceau d'électrons [2]

c) Ablation laser (dépôt laser pulser)

L'évaporation d'un matériau par un faisceau laser est utilisée pour ablater le matériau pour déposer les couches minces à l'intérieur d'une chambre à vide, comme illustré la Figure II.4 ci-dessous :

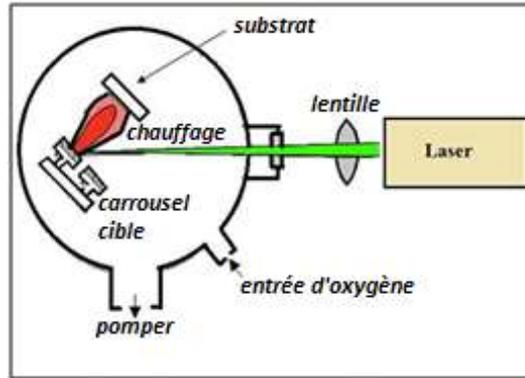


Figure II.4: Schéma de l'ablation laser [2]

II.1.1.2 Technique de pulvérisation

La technique de pulvérisation cathodique est principalement utilisée pour déposer des films de métal et d'oxyde en contrôlant la structure cristalline. Le principe de cette technique est consisté en une chambre sous vide contenant une anode et une cathode métalliques afin d'obtenir une décharge luminescente dans le gaz résiduel de la chambre. Aussi, une tension appliquée de l'ordre de plusieurs Kev avec une pression supérieure à 0,01 mbar est suffisante pour le dépôt du film. Ce processus dépend du bombardement des ions libérés de la décharge vers les molécules de la cathode conduisant à la libération des molécules de la cathode avec une énergie cinétique plus élevée. Le poids atomique des ions de bombardement doit être proche de celui du matériau source afin de maximiser le transfert d'impulsion. Ces molécules se déplacent en lignes droites et frappent l'anode ou le substrat pour former un film mince dense (figure II.5).

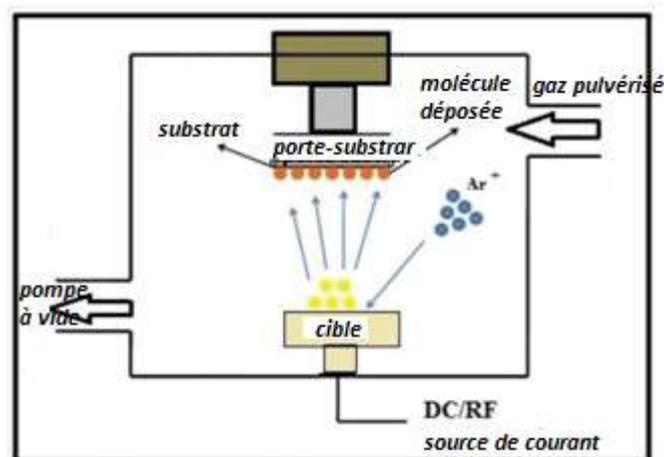


Figure II.5: Schéma conventionnel d'une pulvérisation cathodique [2]

II.1.2 Dépôts par méthodes chimique

II.1.2.1 Technique de dépôt en bain chimique

Cette technique est également connue sous le nom de technique de croissance en solution ou de précipitations contrôlées. C'est la méthode la plus ancienne pour élaborer des couches sur un substrat. Le principe de dépôt est d'introduire un substrat dans un bécher qui est dans la solution à base de précurseurs des éléments chimiques qui vont former le matériau à élaborer en film mince. La couche est formée après une certaine durée si le bain est maintenu à une température et un PH fixes (Figure II.6).

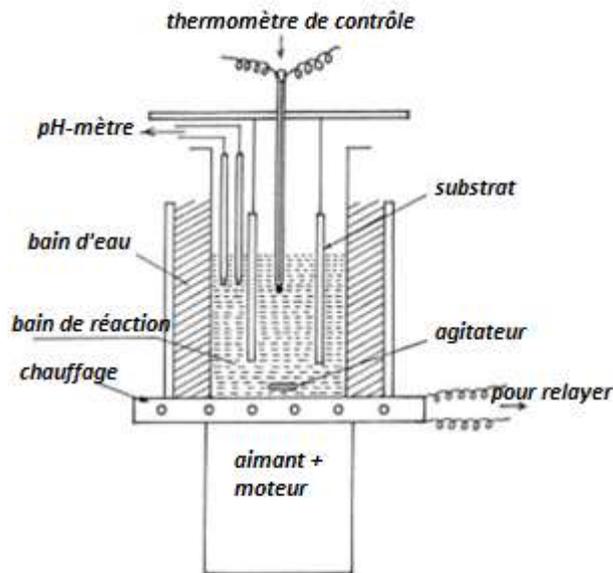


Figure II.6: Dispositif expérimental du dépôt par bain chimique [2]

II.1.2.2 Technique sol-Gel

a) Définition

En 1845 le chimiste français Ebelmen décrit pour la 1ère fois la synthèse sol-gel d'un verre en silice, mais cette idée a été réalisée presque un siècle après (vers les années 1930) par l'allemande Schott Glaswerke. La technique sol-gel a été appliquée avec succès dans la synthèse des verres, des poudres céramiques fonctionnelles et de revêtements d'oxyde certes, l'application principale est le dépôt de couche mince.

Sol-Gel est un mot qui constitue de deux autres :

- ✓ **Sol** est l'abréviation du mot solution qui signifie la formation d'une suspension colloïdale (nanoparticules) dans un liquide qui est composé d'un précurseur et un solvant (l'alcool, ou un catalyseur ou parfois l'eau).
- ✓ **Gel** est constitué d'un réseau solide poreux tridimensionnel continu, entourant et supportant une phase liquide continue « le solvant ».

Dans la plupart des systèmes sol-gel, pour la synthèse de matériaux oxydes, la gélification particules de sol [3].

b) Mécanismes de la réaction

Le procédé sol-gel utilise des précurseurs inorganiques ou métal organique comme matière première, dans des solvants aqueux ou organiques, ces composés sont hydrolysés et condensés pour former des polymères inorganiques composés de liaisons M-O-M.

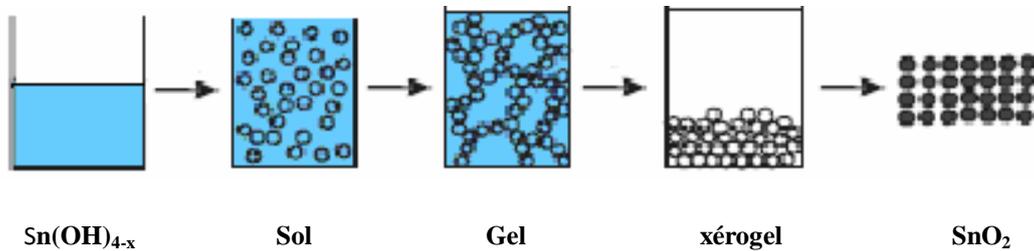


Figure II.7: Schéma des différentes étapes de la réaction [28]

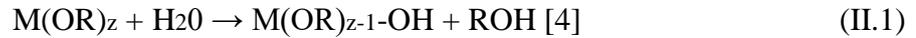
1. Précurseur :

Généralement, des alcoxyde métalliques ou des sels inorganiques métalliques sont choisis comme précurseurs.

- **Précurseur Inorganique** : le sel métallique tels que le nitrate le chlorure et le sulfate dissous dans un solvant aqueux, cette voie inorganique l'hydrolyse se produit par l'élimination d'un proton d'un ion aquo $[\text{MO}_n\text{H}_{2n}]^z$, pour former un ligand hydroxo (M-OH) ou oxo (M=O). La condensation implique les ligands hydroxo donnent lieu à des polymères inorganiques [4].
- **Précurseur métal organique** : le plus connus et le plus utilisé sont les alcoxy des métalliques nommé M(OR)_z , où M est le métal et OR est le groupe alcoxyde, ce dernier se dissous avec l'alcool et hydrolysé puis l'étape de la condensation.

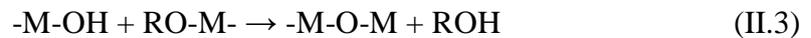
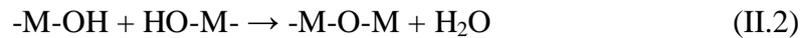
2. Hydrolyse [4]

C'est la première réaction chimique, qui se passe avec l'addition d'eau qui donne lieu à un remplacement d'un alcoxyde par un ligand hydroxyle, où le H₂O se décompose en atome et forme une liaison avec une autre espèce chimique :



3. Condensation

C'est la réaction qui provoque la disparition de l'eau et de l'alcool « OH » et qui se produit des liaisons M--O--M (ou M--OH--M) [4]. La condensation se forme à travers deux réactions [5]



c) *Transition Sol-Gel*

La transformation d'une solution inorganique en un gel (solide) est un processus complexe qui implique plusieurs réactions. L'hydrolyse et la condensation régissent le processus, mais plusieurs paramètres (pH, le catalyseur, la concentration du précurseur et la température) sont des variables qui affectent la formation du gel final et la transition du sol au gel [6].

d) *Techniques de dépôt [7]*

• **Dépôt par centrifugation (Spin-Coating)**

C'est le moyen le plus récent pour obtenir un film liquide mince et uniforme sur des substrats fragmentés, en particulier de petits disques plats. Cette procédure peut être divisée en quatre étapes : dépôt, essorage, spin-off et évaporation (voir Figure. II.9). La seconde peut chevaucher la première, mais les trois premières étapes sont séquentielles. La quatrième se déroule tout au long du processus, et comme pour chaque étape à son rôle.

- 1) **Déposition** : dans la première étape, un excès de liquide est délivré au substrat au repos ou tournant lentement.
- 2) **Essorage** : dans la deuxième étape, le liquide s'écoule radialement vers l'extérieur, entraîné par la force centrifuge générée par le substrat en rotation à la vitesse maximale de plusieurs milliers de tours par minute.

- 3) Spin-off : dans la troisième étape, le liquide en excès dans le film qui recouvre maintenant le substrat s'écoule radialement vers le périmètre
- 4) L'évaporation : est la dernière étape. Vient généralement après que le spin-off ait été totalement arrêté par la solidification due à la concentration des solutés et des particules non volatiles.

La technique Spin-Coating est une technique attrayante pour le dépôt des couches minces pour plusieurs raisons : elle est peu coûteuse, moins dangereuse et donc capable d'être mise à l'échelle facilement [8]

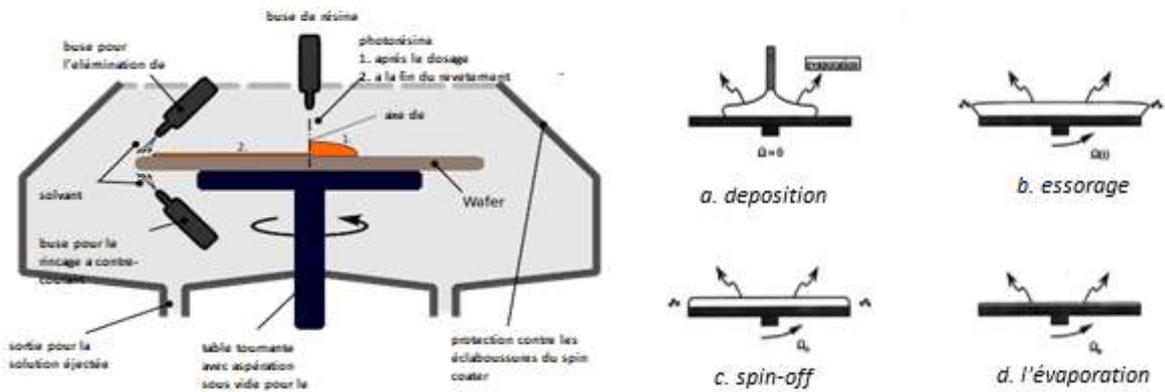


Figure II.9 : Système du processus Spin-Coating [9]

- **Dépôts par immersion (Dip-Coating) [10]**

C'est une ancienne méthode simple qui consiste à déposer sur un substrat, en particulier sur des petites plaques de verre, un film mince et uniforme de liquide (solution) qui se solidifie pour former un revêtement. L'opération de revêtement par immersion se déroule en cinq étapes (figure II.10) :

- 1) Immersion : il s'agit d'immerger le substrat dans la solution de revêtement à vitesse constante (de préférence sans vibration).
- 2) Tirage : Le substrat est dans la solution depuis un certain temps et a commencé de sortir.
- 3) : la couche mince se dépose sur le substrat au fur et à mesure qu'il est remonté. Le retrait s'effectue à vitesse constante pour éviter toute vibration, la vitesse détermine l'épaisseur du revêtement (un retrait plus rapide donne un matériau de revêtement plus épais).

- 4) Drainage : Le surplus de la solution s'écoulera de la surface de substrat.
- 5) Évaporation : c'est l'évaporation du solvant d'une solution, en créant une couche mince. Pour les solvants volatils, tels que l'alcool, l'évaporation commence déjà pendant les étapes de décantation et de drainage.

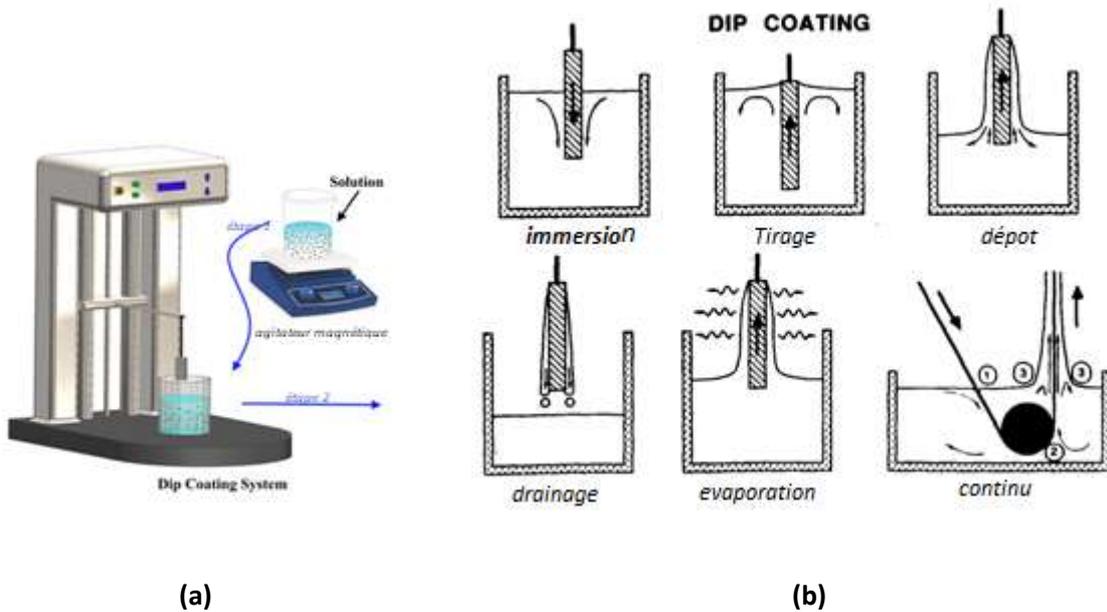


Figure II.10: Système du processus Dip-Coating [10,11]

II.2 Quelques facteurs qui influencent sur la procédure d'élaboration de couche mince [12]

- **Température** : elle a un impact dès la préparation de la solution sur les vitesses de la réaction d'hydrolyse et la condensation et aussi durant le vieillissement et le stockage, certainement plus la température est augmentée plus les réactions sont rapides.
- **PH du sol** : il s'avère que le pH du précurseur a une influence dans l'évolution des réactions réellement, les ions H_3O^+ et OH^- influent différemment sur les deux types de réactions. Pour la réaction d'hydrolyse : les cations H_3O^+ attirés par l'oxygène favorisent le groupe OR est remplacé par OH^- , tandis que la réaction de condensation l'anion OH^- , attiré par le métal électro-négatif M favorise la formation de liaisons M-O-M. On peut dire que l'hydrolyse est favorisée par le milieu acide, tandis que le milieu basique accélère la condensation.
- **Choix de l'alcoxyde et sa concentration** : Le choix se fait par rapport au type d'échantillon et la réactivité de l'alcoxyde, sa concentration dans le sol est essentiel

lors de la condensation, de plus en plus qu'elle est faible, les réactions se retardent à cause des molécules qui ont la capacité de se lier mais sont éloignées les unes des autres.

- **Solvant :** Les solvants sont les substances qui dissoudraient les solutés utilisés [13], les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, pour éviter des réactions entre les différents composants susceptibles et de modifier les cinétiques de réactions il est nécessaire de mettre les alcoxydes et l'eau dans un solvant commun tel qu'un alcool pour que les réactions d'hydrolyse se produisent [14].

II.3 Les substrats

II.3.1 Choix du substrat de dépôt

Le choix du substrat se fait selon l'étude qu'on veut faire après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son impact ; par exemple une étude exige l'indice du substrat doit être inférieur à celui de la couche mince élaborée. Lors des recuits le coefficient de dilatation thermique du substrat influence la densification du matériau il faut s'assurer que la composition chimique des substrats ne contamine pas les couches minces durant le traitement thermique (propriétés physico-chimiques de substrat-matériau), pour substrat-sol il faut avoir une bonne adhésion de la solution sur le substrat [12].

II.3.2 Nettoyage du substrat de dépôt

Au 1^{er} lieu les substrats se sont mis dans un bain d'alcool et nettoyés pendant 15min, puis les plonger dans un bain de l'eau distillée et l'ammoniaque à 80°C, après l'ajoute de l'eau oxygénée les substrats sont restés dans le bain pendant 10min [15].

II.4 Séchage et traitement thermique

La formation de dépôt des couches est suivie par le séchage et le traitement thermique (le recuit) qui sert à exclure les composés organiques pour former un matériau oxyde inorganique (figure II.10) :

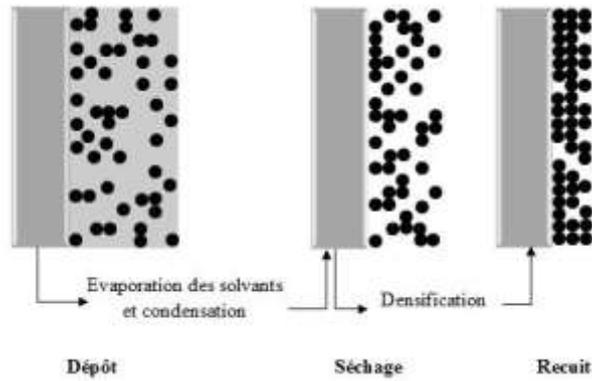


Figure II.11: Influence du séchage et le traitement thermique sur la porosité des couches minces [16]

II.4.1 Séchage des couches minces

L'élaboration des couches minces à partir de gel passe par le séchage à 100 °C pendant 15 min qui sert à évaporer le solvant, ce procédé d'évaporation se déroule grâce à des trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Si les substrats des couches minces sont séchés, on distingue deux types de matériaux voir la figure 12 :

- ✓ **Les aérogels** qui sont un réseau colloïdal ouvert non fluide où un polymère réseau dilaté dans tout son volume par un gaz, la structure du gel est conservée après un séchage supercritique.
- ✓ **Les xérogels** désignant un gel séché par évaporation dans des conditions ambiante [17].

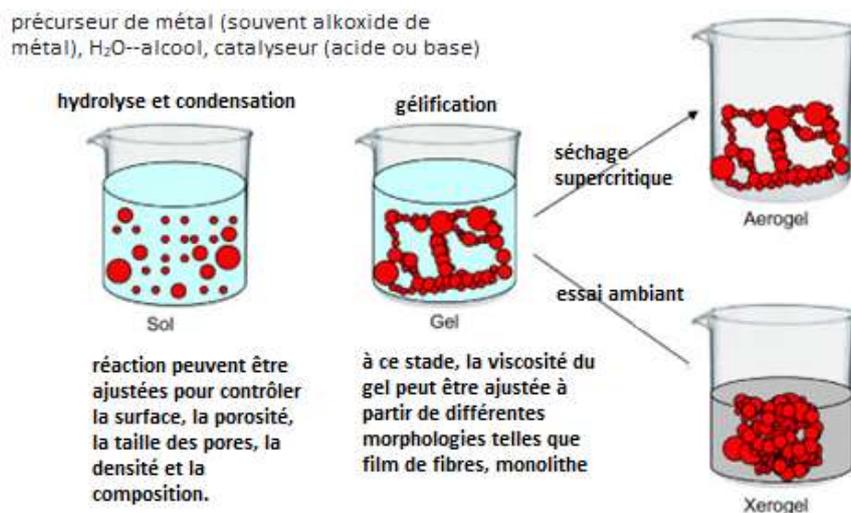


Figure II.12: Illustration schématique des étapes de la préparation des aérogels et des xérogels [18]

II.4.2 Traitement thermique

C'est l'étape qui vient après le séchage, il se passe à température de recuit entre 450°C à 600°C pendant une heure, ce traitement thermique sert à cristalliser et à durcir les couches, et avoir un matériau de faible porosité, aussi a éliminé les résidus des précurseurs user.

II.5 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [19]

II.5.1 Avantages :

- Méthode simple, économique et efficace pour produire un revêtement de haute qualité.
- Peut faire des couches fins pour assurer une excellente adhésion entre le substrat et la couche supérieure.
- Peut faire un film épais pour assurer la protection contre la corrosion.
- Synthétise des produits de grande pureté, car la composition est contrôlable.
- Capacité de se traiter à basse températures, entre 200 et 600°C.
- Possibilité dopage est facile à faire en phase sol.

II.5.2 Inconvénients :

- Longue durée de traitement.
- Pores fins.
- Coût élevé des précurseurs alcoxydes.
- Utilisation de solutions organiques qui peuvent être toxiques.

II.6 Caractérisation des couches minces

II.6.1 Diffraction de rayons X

C'est l'une des techniques courante pour la détermination complète de la structure atomique des matériaux cristallins à la diffraction des rayons x, elle permet de scanner l'empreinte digitale d'un matériau. Elle est utilisée pour identifier et quantifier les phases des matériaux et étudier la cristallinité, cette technique robuste est capable de bien d'autres choses [20].

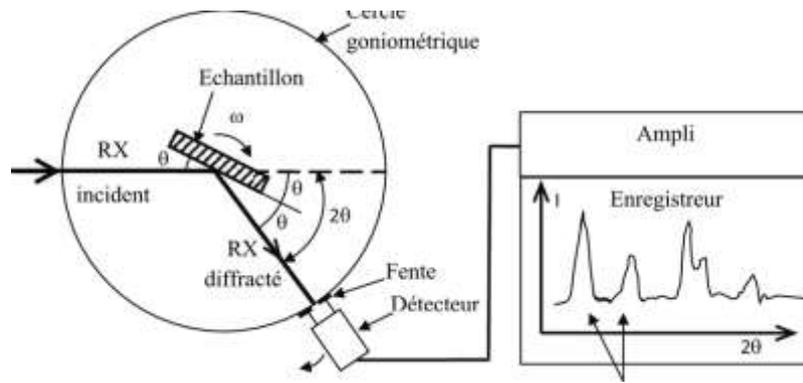


Figure. II.13: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X [21]

II.6.2 Méthode des quatre points

C'est la méthode de Wenner qui consiste à placer dans l'échantillon quatre électrodes alignées et régulièrement espacées, deux électrodes extérieures (électrodes de courant) injectent du courant dans l'échantillon. Les deux autres intérieures (électrodes de potentiel) mesurent la tension, qui est ensuite utilisée pour calculer la résistance [22].

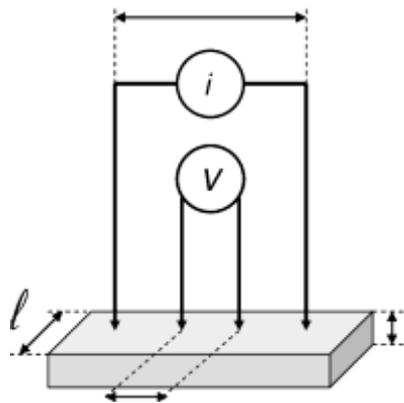


Figure II.14: Schéma du principe de la méthode des 4 points [29]

II.6.3 Ellipsométrie

C'est une technique optique d'analyse et de caractérisation précise et sensible, qui sert à mesurer le changement de la polarisation d'un faisceau lumineux lors de sa réflexion sur un échantillon ou une surface.

La mesure se fait après avoir passée par plusieurs étapes, le laser He-Ne émis une lumière qui passe par trois éléments avant qu'elle touche la surface de l'échantillon comme le montre la

figure ci-dessous. Après la collision le faisceau lumineux réfléchi et traverse un analyseur puis réceptionner par une photo détecteur [23].

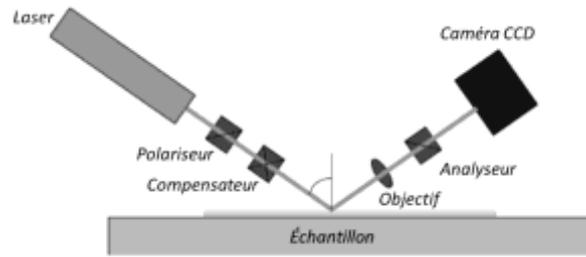


Figure II.15: Schéma du principe de l'ellipsométrie [24]

II.6.4 Spectrophotométrie

C'est une méthode d'analyse la plus utile dans divers domaines, qui permet de mesurer la densité optique ou l'absorbances d'une substance chimique. Le spectrophotomètre est l'appareil qui mesure l'intensité de la lumière après avoir traversé l'échantillon à étudier (figure II.6). L'intensité de la lumière monochromatique est (I_0) après avoir passé par l'échantillon l'intensité de la lumière transmise est (I), au final elle affiche l'absorbance A [25].

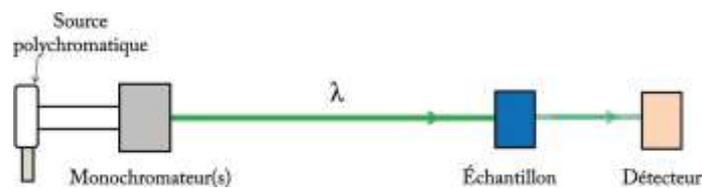


Figure II.16: Principe de spectrophotomètre [26]

II.6.5 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie est la mesure et l'interprétation du rayonnement électromagnétique absorbé ou émis lorsque les molécules, les atomes ou les ions d'un échantillon passent d'un état d'énergie à un autre, la spectroscopie ultra-violet-visible sert à caractériser les ondes électromagnétique de longueur d'onde qui sont entre 200nm et 800nm et a renseigné sur la nature des liaisons chimique présentes à l'intérieur de l'échantillon mais aussi pour déterminer la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral [25].

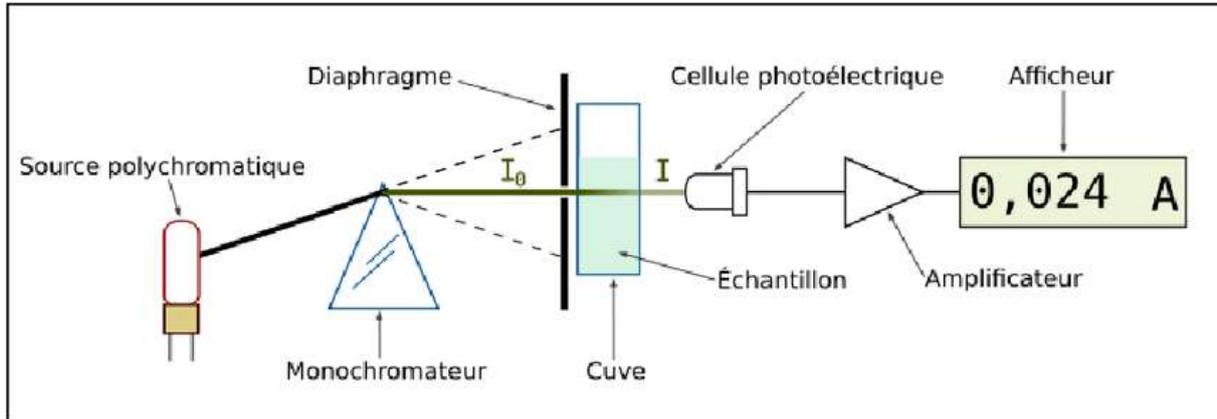


Figure II.17: Schéma du principe de spectroscopie UV-Visible [30]

II.6.6 Photoluminescence

PL est une technique optique non destructive utilisée pour caractériser Matériaux semi-conducteurs et isolants et pour l'étude de la configuration des bandes d'énergie des solides ainsi leurs niveaux d'impuretés (figure II.18.a). Son principe de fonctionnement est basé sur l'émission spontanée de la lumière d'un matériau sous excitation optique, lorsque la lumière frappe un échantillon, elle est absorbée en transmettant son excès d'énergie au matériau par le phénomène connu sous le nom de photo-excitation. Une manière dans laquelle l'échantillon dissipe cet excès l'énergie provient de l'émission de lumière, c'est-à-dire de la luminescence. En cas de photo-excitation, la luminescence est connue sous le nom de photoluminescence.

L'excitation amène les électrons du matériau à occuper les états excités autorisés, ces électrons excités revenir à leur état stable (à l'équilibre ou à l'état fondamental) en dissipant l'énergie supplémentaire sous forme de la lumière connue sous le nom de processus radiatif ou processus non radiatif. L'énergie lumineuse émise (photoluminescence) est liée à la différence d'énergie des deux états électroniques participant à la transition entre les états excité et d'équilibre, tandis que la portion du processus radiatif décide de la quantité de lumière émise (figure II.18. b) [23].

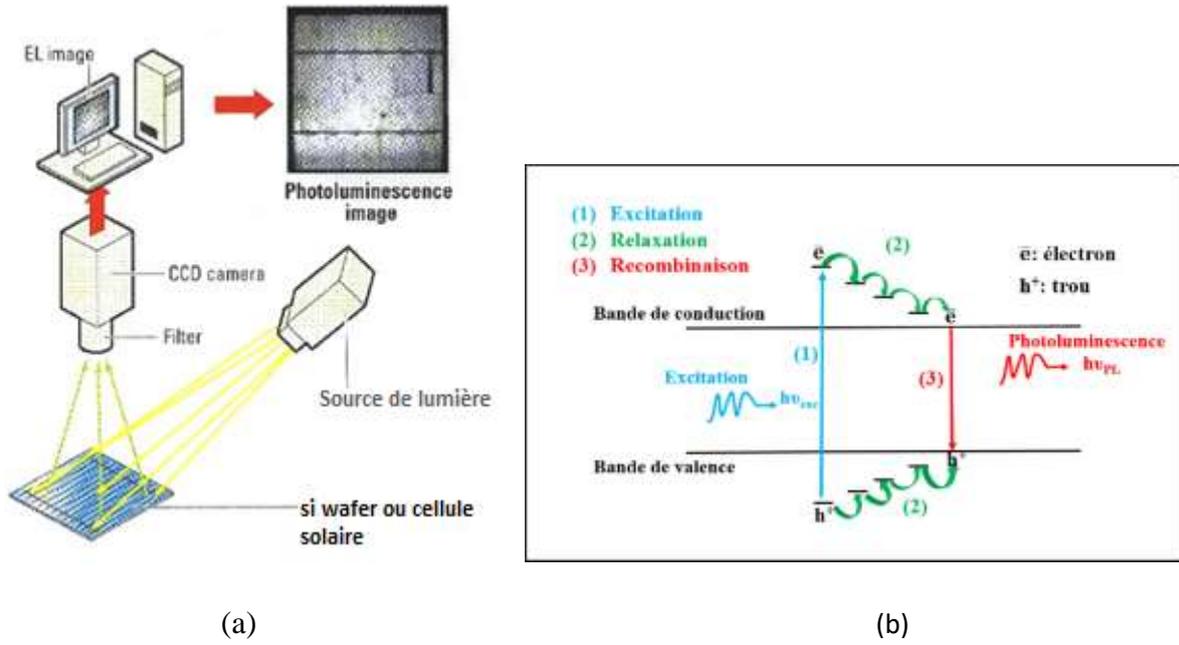


Figure II.18: Representation schématique du principe de la photoluminescence [27]

Références

- [1]. I. Bensehil, "Structure et magnétisme de couches minces", Diss, univ setif, 2017.
- [2]. A. Jilani, MS. Abdel-Wahab, et AH. Hammad, "Advance deposition techniques for thin film and coating", *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, Vol. 2, pp. 137-149, 2017.
- [3]. U. Schubert, "Chemistry and fundamentals of the sol-gel process", *the Sol-Gel Handbook*, pp.1-28, 2015.
- [4]. CJ. Brinker, GC. Frye, AJ. Hurd, et CS. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating", *Thin solid films*, vol. 201, pp. 97-108, 1991.
- [5]. P. rey, "Les matériaux sol-gels pour l'électronique." *Actualite Chimique*, SFC SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE, 3, pp. 79-82, 2002.
- [6]. P. Innocenzi, "The sol to gel transition", Springer cham, Berlin, Germany, 2016.
- [7]. LE. Scriven, "physics and application of dip coating and spin coating", cambridge university press. *MRS Online Proceeding Library (OPL)*, Vol. 121, 1988.
- [8]. MD. Tyona, "A theoritical study on spin coating technique", Techno-Press, Vol. 2, p. 195, 2013.
- [9]. T J. Rehg et al, "Evaporative convection in spin coating", aiche j. to be submitted, 1992.
- [10]. L.E. Scriven, "Physique and Applications of DIP Coating and spin Coating", *MRS Proceedings*, Vol 121, 2011.
- [11]. S. Rabaste, "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel", Université Claude Bernard-Lyon I : these, 2003.
- [12]. M. Tasdemir et al, "investegation of corrosion and thermal behavior of PU-PDMS-coated Aisi316L", *e-polymers*, Vol. 21, pp.355-365, 2021.
- [13]. M. Kar, Y. Chourasiya, et al. "Current developments in excipient science: implication of quantitative selection of each excipient in product development", *AP*, pp. 29-83, 2019
- [14]. D. Gallagher, et T. Ring, "*SOL-GEL Processing of ceramic films*", *chimia*, pp. 298-304. Vol. 43, 1989.
- [15]. L A. Toumi, "Elaboration et caractérisation des couches minces originales pour les applications aux cellules solaires", Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella : diss, 2008.
- [16]. M. Khechba, et A. Bouabellou, "Elaboration et étude des couches minces d'oxyded'étain", diss, univ des freres mentouriconstantine 1, 2018.
- [17]. T. Shimizu, K. Kanamori, et K. Nakanishi, "Silicone-based organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels", *Wiley Online Library*, Vol. 23, 22, pp. 5176-5187, 2017.
- [18]. h Tueysuez et al, "ordered mesoporous materials as catalysts", *advances in catalysis*, elsevier, Vol. 55, pp. 127-239, 2012.

- [19]. EM. MODAN, et AG. PLĂIAȘU, "Advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials", *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, Vol. 43, num. 1, pp. 53-60, 2020.
- [20]. N. Ghellai, A. Benmansour, et NE. Sari, "Ellipsométrie spectroscopique", *EDP Sciences*, 51, pp. 22-27, 2011.
- [21]. A. Brouri, "Synthesis and study of electrical properties of ZnO thin films and nanofilms", *diss, univ paris-est*, 2011.
- [22]. Hassan yaboul-enein, "X-Ray diffraction instrumentation and applications", *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 45, 04- 2015.
- [23]. TH. gfroerer, "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces", *Photolumines, encyclopedia of analytical chemistry*, Vol. 67, pp. 9209–9231, 2000.
- [24]. L. karam, "Structuration multi-échelle et multifonctionnelle de nouveaux matériaux vitreux pour la photonique intégrée", *diss, univ bordeaux*, 2020
- [25]. H. Alaa frak, "UV-visible spectrometry", *Article. December-2019*.
- [26]. p. jonathan et al, "l'absorbance : comment rendre sa compréhension plus lumineuse aux yeux des apprenantes", *view publication stats*, Vol. 115, pp. 909-925, October 2021.
- [27]. A. Yanguï, "étude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organique-inorganiques à base de plomb : émission de lumière blanche", *diss, univ de Versailles*, 07/2016.
- [28]. B. Ghaddab, "Development of gas sensor based on hybrid layer of thin oxide / carbon nanotubes", *diss, univ de franche-comté*, 2012.
- [29]. G. Orveille, "Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport", *diss, univ bordeaux 1*, 21-02-2018.
- [30]. G. Nouairia et al, "Comparaison de méthodes d'extraction de l'ADN de lapin du sang: Fiabilité et coût", 2013.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES FILMS MINCES DE SnO₂

Introduction

Ce chapitre est partagé en deux parties principales. La première est dédiée à la phase expérimentale de notre travail qui se fait au sein du laboratoire de Génie de l'environnement (LGE), et la seconde à l'interprétation des résultats.

III.1 Partie expérimentale

III.1.1 Préparation des substrats

III.1.1.1 Choix des substrats

Pour notre étude on a choisi d'utiliser des substrats de lames en verre rectangulaires à base de silice pure d'une épaisseur de 1mm, 38.5mm de longueur et 13mm de largeur. Bien que ces dimensions soient optimales, celles obtenues en laboratoire sont approximativement proches. Plusieurs facteurs entrent dans le choix des substrats, tel que : la disponibilité, le coût raisonnable et les propriétés nécessaires pour l'expérience en question. Parmi ces propriétés ; la transparence, la résistibilité thermique élevée (température atteignant les 500°C sans ramollissement) et la bonne adhésion de la solution sur les substrats de verre.



Figure III.1: Substrat de verre

III.1.1.2 Nettoyage des substrats

L'étape du nettoyage des substrats est importante. Elle sert à éliminer toutes les impuretés (la poussière, la graisse), ce qui permet d'assurer l'adhésion des couches déposées, et avoir des

couches de bonne qualité. Avant le nettoyage, une vérification à l'œil nu de la présence potentielle de rayures ou de défauts sur la surface est fortement recommandée. Pour effectuer le nettoyage, les substrats sont émergés dans un bac à ultrasons « qui est un appareil nettoyeur (figure II.2) qui effectuent un nettoyage par ultrasons à l'aide de convertisseurs à ultrasons. Les nettoyeurs à ultrasons ont été utilisés pour nettoyer les matériaux sales et rouillés tels que les secteurs de l'optique, des bijoutiers, de l'automobile et des prothèses dentaires [17]» dans un mélange de détergent et l'eau, puis dans l'acétone, puis dans l'éthanol, et enfin dans l'eau distillée ; chacune des étapes dure dix minutes. Les étapes sont séparées par une phase de rinçage à l'eau distillée. Enfin ils sont chauffés à l'air ambiant avant d'être conservés à l'abri de la poussière dans une boîte sombre et fermée.



Figure III.2: Appareil de nettoyage d'ultrason

III.1.2 Préparation des solutions

III.1.2.1 Préparation de la solution du SnO₂ non dopé

La solution du SnO₂ pur (figure II.3) est préparée à une température du laboratoire de 21°C et un taux d'humidité de 64%, à base de chlorure d'étain (SnCl₂·2H₂O) ayant une masse molaire de 225.63 g.mol⁻¹, en tant que produit précurseur mélanger avec l'éthanol (C₂H₅OH) d'une pureté de 99.9 % comme solvant et l'acide acétique (C₂H₄O₂) comme catalyseur, possédant une masse molaire de 60.0563 g.mol⁻¹.

Une éprouvette graduée nettoyée avec l'eau distillée est séché dans l'étuve à 100 °C, tandis que l'éthanol est mesuré et versé dans une fiole à jaugee qui a été nettoyer et sécher de la

même manière, ensuite on a rajouté le chlorure d'étain, après l'avoir pesée grâce à une balance de précision, puis on a mis la solution sur l'agitateur magnétique pendant 10 minutes, et on a rajouté le catalyseur d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Ce nouveau mélange est soumis à une agitation magnétique continue pendant deux heures à 70°C , jusqu'à l'obtention d'une solution stable, homogène et jaunâtre. Notant que la fiole de jaugée a été fermée par un bouchant pour éviter l'évaporation de l'éthanol et les contaminations qui peuvent se manifester.

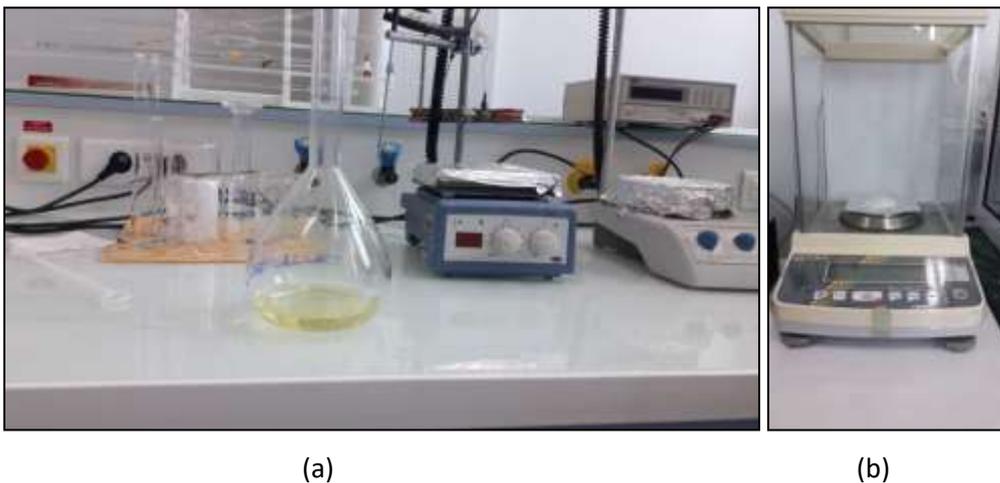


Figure III.3 : a) Solution de SnO_2 pur. b) Balance de précision

III.1.2.2 préparation de la solution du SnO_2 dopé

La solution du SnO_2 dopée a été préparée par l'utilisation d'un mélange de chlorure d'étain $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec l'éthanol absolu et une petite quantité du dopant (5% F et 5% d'Al séparément), le tout agité et chauffé dans un béccher fermé pendant deux heures jusqu'à avoir des solutions jaunâtre et homogène.

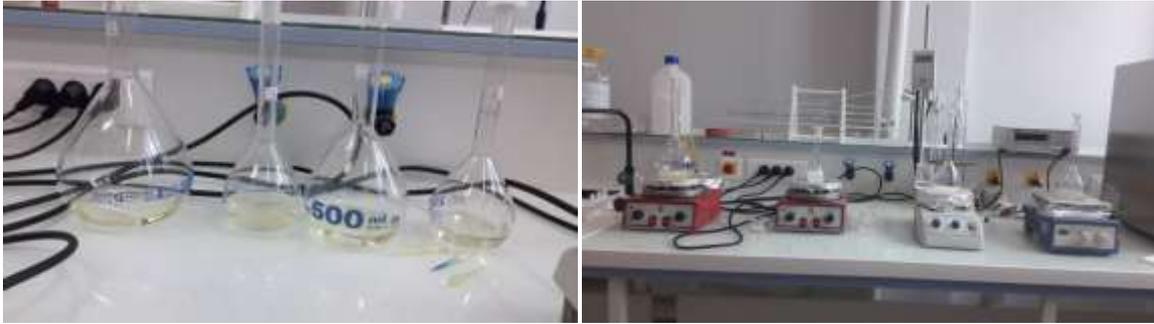


Figure III.4 : Préparation des solutions de SnO₂ dopées

III.1.3 Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient juste après la préparation des substrats et des solutions. La méthode adoptée pour le dépôt des films minces du SnO₂ dopé et non dopé est la méthode de trempage avec l'appareillage de Dip-Coating (Figure III.5), de type KSV de la compagnie NIMA. Qui ce trouve au niveau du laboratoire de Génie l'Environnement (L.G.E) à l'université de Bejaïa. Les dépôts sont réalisés durant plusieurs jours, donc dans différentes conditions, températures de laboratoire et taux d'humidité.



Figure III.5 : Appareillage de dip-coating

On a commencé l'opération de dépôt 24h après la préparation de la solution. Le dépôt est effectué en immergeant verticalement le substrat que nous avons préparés dans la solution contenue dans un petit bicher, avec une petite vitesse constante. Ensuite, après un court

instant où la solution a bien tenu sur les deux côtés du substrat, la lame est retirée doucement à la même vitesse d'immersion. Ce processus est répété plusieurs fois pour chaque échantillon pour voir une couche épaisse.

III.1.4 Traitement thermique

Le traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité, car les propriétés physiques en dépendent.

III.1.4.1 Séchage des couches minces

C'est une opération très importante, qui sert à rendre le matériau solide, en éliminant des liants organiques, en évaporant le solvant, et en réduisant au maximum la porosité.

Dans notre étude le séchage des substrats se fait dans l'étuve du laboratoire, pour toutes les couches, à une température de 100°C pendant 10min suivit par un pré-recuit à une température de 200 °C pendant 20min.



Figure III.6 : Etuve du laboratoire

III.1.4.2 Recuit des films

Afin d'éliminer la matière organique présente dans la solution et augmenter la densité, en éliminant les groupes alkyles (OR) présent après le séchage, on fait un traitement thermique

appelé le recuit ; il s'agit d'une étape cruciale. Dans notre cas le recuit est réalisé dans un four de laboratoire à 500°C pour une durée de 2h.



Figure III.7: Four du laboratoire

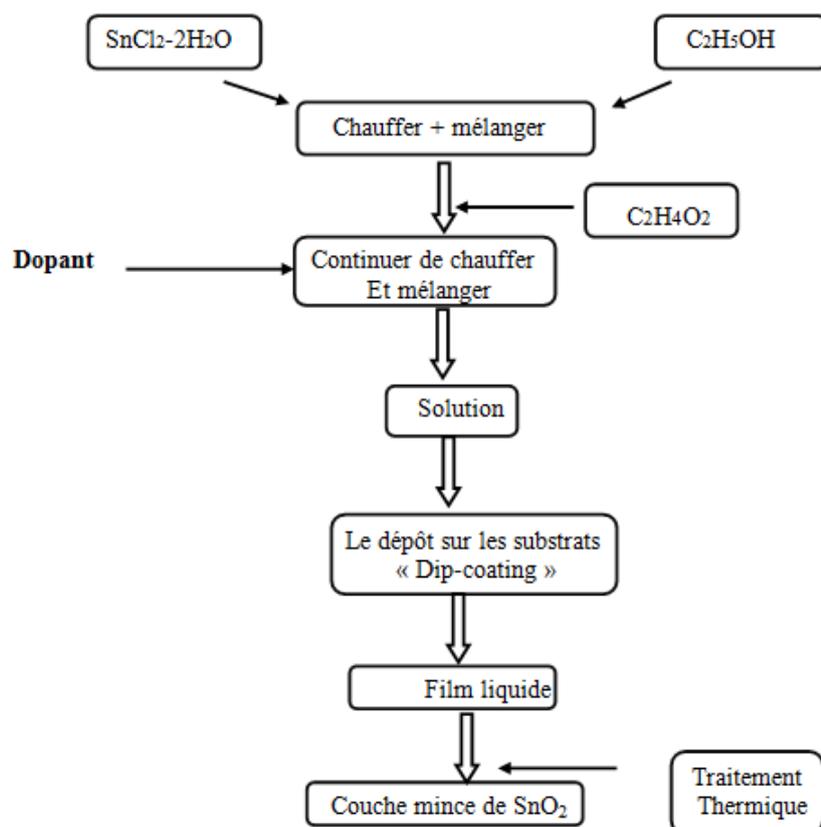


Figure III.8 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain par voie sol-gel

III.2 Discussion et interprétation des résultats

III.2.1 Analyse DRX

La diffraction des rayons X a été effectuée avec un diffractométrie à l'université du Bejaïa (Figure III.9). Afin d'avoir les différentes diffractogrammes x on a effectué cette analyse et on les a traités à l'aide de logiciel High score plus et MAUD software, pour extraire les paramètres cristallographiques et la phase des échantillons préparés, on appliquant l'affinement Rietveld.



Figure III.9: Diffractométrie a rayon X de type Rigaku Mini flex-II diffractometer (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia)

a) Cristallisation des couches

Les Diffractogrammes obtenus par la DRX des films du SnO₂, dopé et non dopé sont présentés dans la Figure III.10. Tous les pics de diffraction observés sont indexés à la phase tétragonale pure de SnO₂ selon la fiche ICDD N° 96-210-1854.

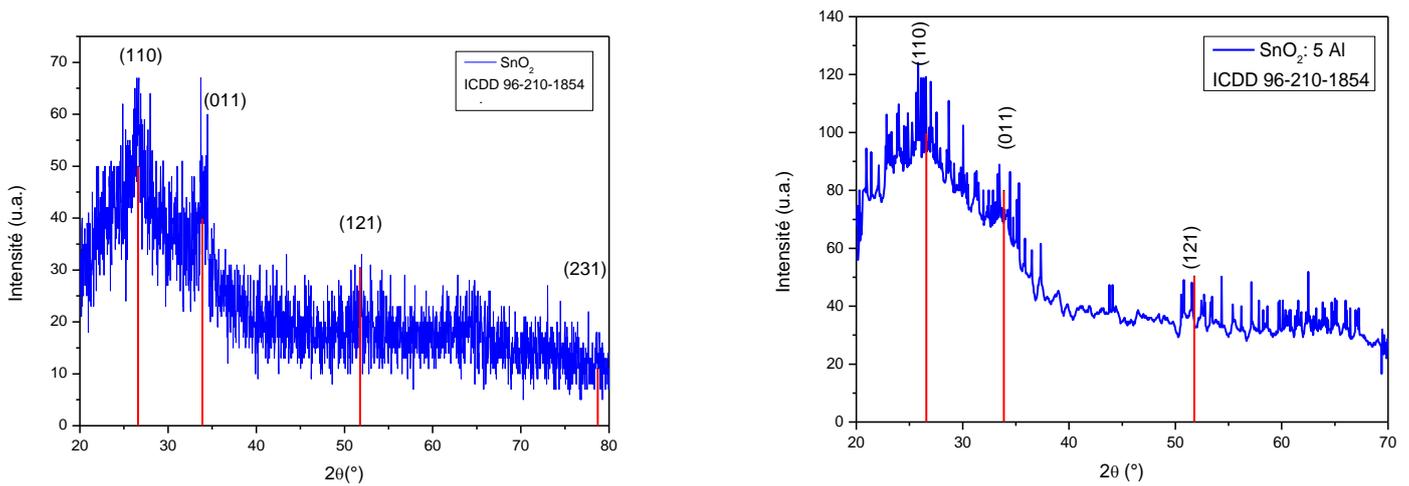


Figure III.10 : *Diffractogrammes pour des films minces de SnO_2 dopé et non dopé*

Ces diffractogrammes reflètent la structure cristalline tétragonale de SnO_2 , ils confirment que les films déposés sont cristallins. Aucun pic de matières premières (par exemple SnCl_2) n'a été trouvé, cela indique de manière concluante que les réactifs ont été complètement mélangés pour former la phase appropriée de dioxyde d'étain. L'analyse de phase indique que la structure de SnO_2 est de la cassitérite, et confirme sa nature poly-cristalline avec des pics correspondant à des orientations suivant les plans cristallins (110), (011), (121), (231). Il est clair que les dopants ne créent pas de phase parasite supplémentaire, mais ils affectent la position et la largeur du pic.

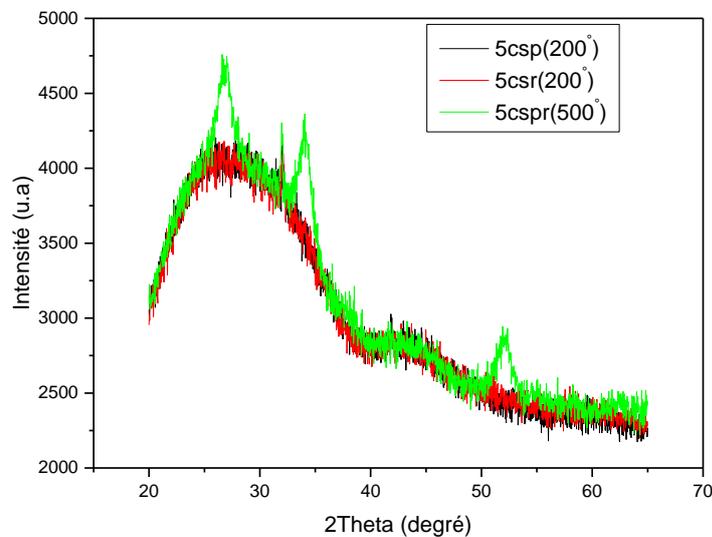


Figure III.11 : *Diffractogramme de SnO_2 pur a différentes températures de traitement*

Les deux diffractogrammes de la Figure III.11 montrent une structure amorphe du dépôt de cinq couches séchées à 100°C et traité avec un pré-recuit de 200°C (5csp) (pour chaque couche déposée) et du dépôt de cinq couche séché à 100°C et qui a subi un pré-recuit final à 200 °C pendant 20 min (5cs). Tandis que le dépôt de 5 couches (5cspr couches séchées à 100°C, pré-recuit à 200°C et recuites à 500°C pendant 2h) montre clairement l'apparition des pics. A partir de ces observations, on constate que le SnO₂ cristallin « cristalliser » peut être obtenu à une température de recuit de 500 °C.

a) Taille des grains :

La taille des grains est déterminée à partir de la largeur du pic présent dans le spectre de rayon X suivant la formule de Debye Scherrer ; plus les pics sont larges, plus les grains sont petits.

A partir du logiciel Maud, on a obtenu les résultats structuraux des échantillons de SnO₂ pur (E5cspr) et SnO₂ dopé à 5% AL et 5% F. Les valeurs sont présentées dans le Tableau ci-dessous :

Tableau III.1 Valeurs structuraux des échantillons de SnO₂ pur (E5CSPR)

et de SnO₂ dopé à 5% AL et 5% F.

	SnO ₂ :5%AL	SnO ₂ :5%F	SnO ₂ (E5CPR)
R _{wp} (%)	11.741828	13.0099125	22.072374
R _{exp} (%)	11.585981	11.774711	20.71753
Sig (%)	1.013588	1.1049029	1.0653961
Taille de cristallite (Å)	899.31775	842.70166	825.0832
a (Å)	2.7967584	3.975096	4.1279716
c (Å)	2.21180026	2.9234152	2.974288
Volume (Å) ³	17.300	46.194	50.682312

Les paramètres de maille ainsi que le volume du SnO₂ pur sont de a=b= 4.1279716 Å, c=2.974288 Å et un volume de 50.682312 Å³. On remarque une légère diminution dans les paramètres de maille et de volume pour le dopage de 5% en F, mais avec le dopage de 5%

d'Aluminium on constate une diminution importante dans tous les paramètres de mail ainsi que le volume.

Comme indiqué dans le Tableau 1, la taille de la cristallite du SnO₂ pur est de 825.0832 Å, on observe une augmentation de la taille des cristallites avec le dopage de 5% au fluor, mais aussi une augmentation flagrante avec le dopage de 5% d'Aluminium.

Selon Aegerter, et al [1] la morphologie des films d'oxyde d'étain est poreuse, elle constitue de grains sphériques (cassitérite) et des trous de dimension nanométrique. La surface supérieure de l'oxyde d'étain est lisse et plus dense que le reste de la couche en profondeur. A l'interface entre la couche et le substrat, il y a établissement d'une couche d'oxyde d'étain nanocristallin amorphe suivis de grains cristallins arrangés au-dessus, ce qui affecte directement la rugosité de la surface.

III.2.2 Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain

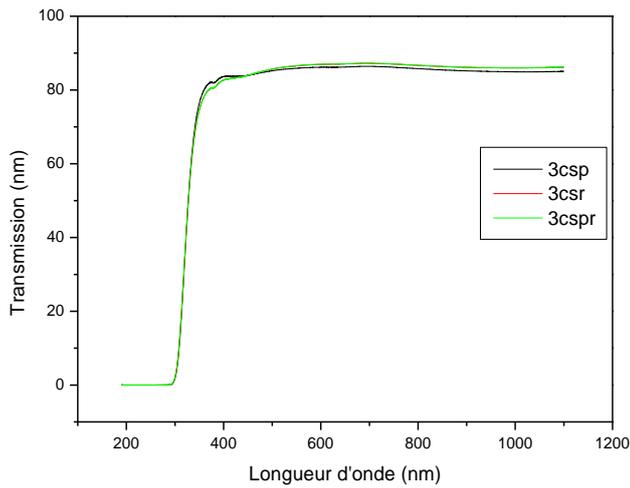
a) La transmission

Le spectre d'absorbance et le spectre de transmission sont obtenus par spectrophotométrie UV-visible (figure III.12). La transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente.

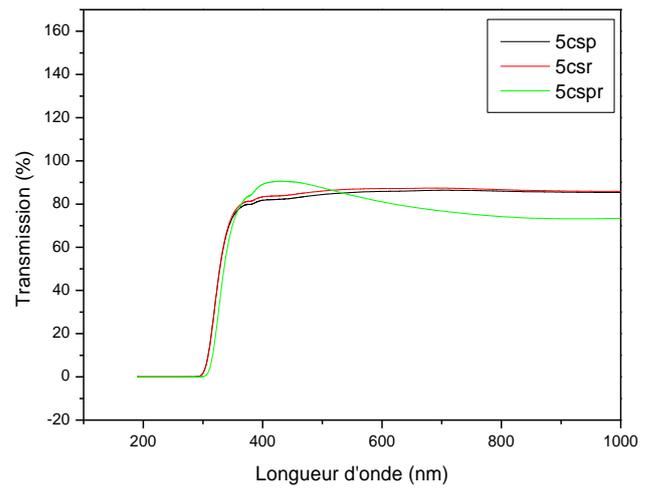


Figure III.12 : Spectrophotométrie UV-Visible

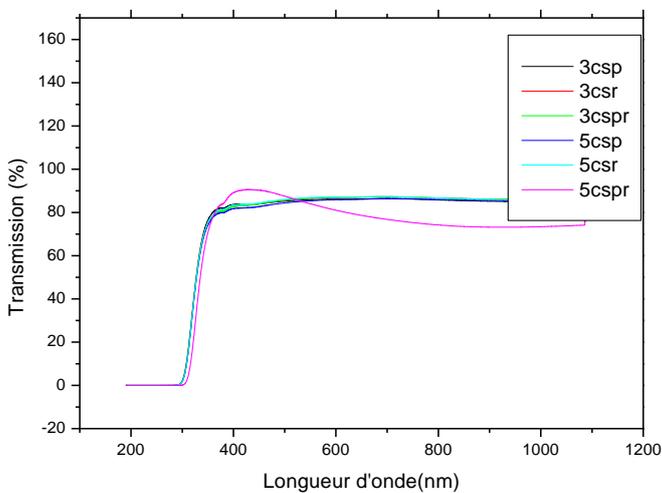
Les spectres de transmission de SnO₂ sont tracés avec Origin 6. La figure III.13 représente le spectre de transmission de trois et de cinq couches non recuites et recuites à 500°C.



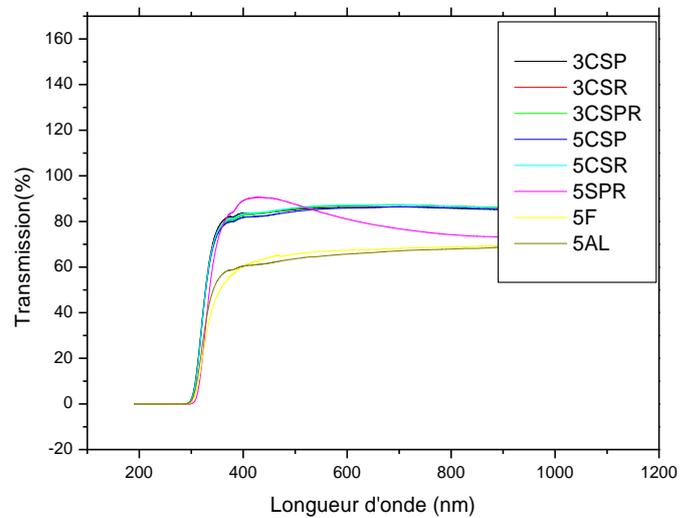
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.13: Spectres de transmission de couche mince de SnO₂

A l'œil nue, toutes les couches présentent une bonne transparence et homogénéité sur toute la surface du dépôt.

Le spectre de transmission de nos couches du SnO₂ déposées sur des substrats de verre est partagé en trois régions (figure III.13):

- 200-300 nm : région de forte absorption aux faibles longueurs d'ondes.
- Au-dessus de 350 nm : forte transmission, transparence élevée d'environ 80%.
- 300-350 nm : Région linéaire de forte absorption (UV) ; elle est utilisée pour calculer le gap d'énergie.

On constate que la transmission de nos échantillons varie entre 60% et 90%. Notons que l'échantillon de cinq couches recuites à 500°C pendant deux heures a une grande transmission qui atteint 90% à la longueur d'onde de 428.62nm. On a remarqué aussi que le dopage à l'Aluminium et au Fluor fait diminuer la transmission jusqu'à 60%. Selon [2], plus la concentration de dopage Aluminium et fluor est élevée, plus la transparence de la couche est élevée.

b) Le Gap optique

Le SnO₂ est un semi-conducteur de bande interdite directe. Le gap de cette dernière est déterminé par l'extrapolation linéaire de la courbe du densité optique $(DO)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ vers l'axe des abscisses ($\alpha=0$) dans le domaine de l'ultraviolet de faible longueur d'ondes (200-350 nm) et de forte absorption .

L'énergie de la bande interdite E_g est déterminé à partir de la courbe T en fonction de l'énergie :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III.1})$$

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = f(h\nu) \quad (\text{III.2})$$

A : est une constante E_g : énergie de la bande interdite $h\nu$: est l'énergie du photon
 $m = \frac{1}{2}$ Pour la bande interdite directe. $m = 2$ Pour la bande interdite indirecte.

Le tableau ci-dessus représente les énergies de gap direct et indirect de nos différents échantillons :

Tableau III.1 : énergie de la bande interdite directe et indirecte pour tous les échantillons

Echantillon	E_g indirecte (eV)	E_g directe (eV)
3csp	3.60	3.62
3csr	3.61	3.67
3cspr	3.60	3.72
5csp	3.63	3.73
5csr	3.61	3.65
5cspr	3.58	3.73
5F	3.58	3.7
5AL	3.55	3.7

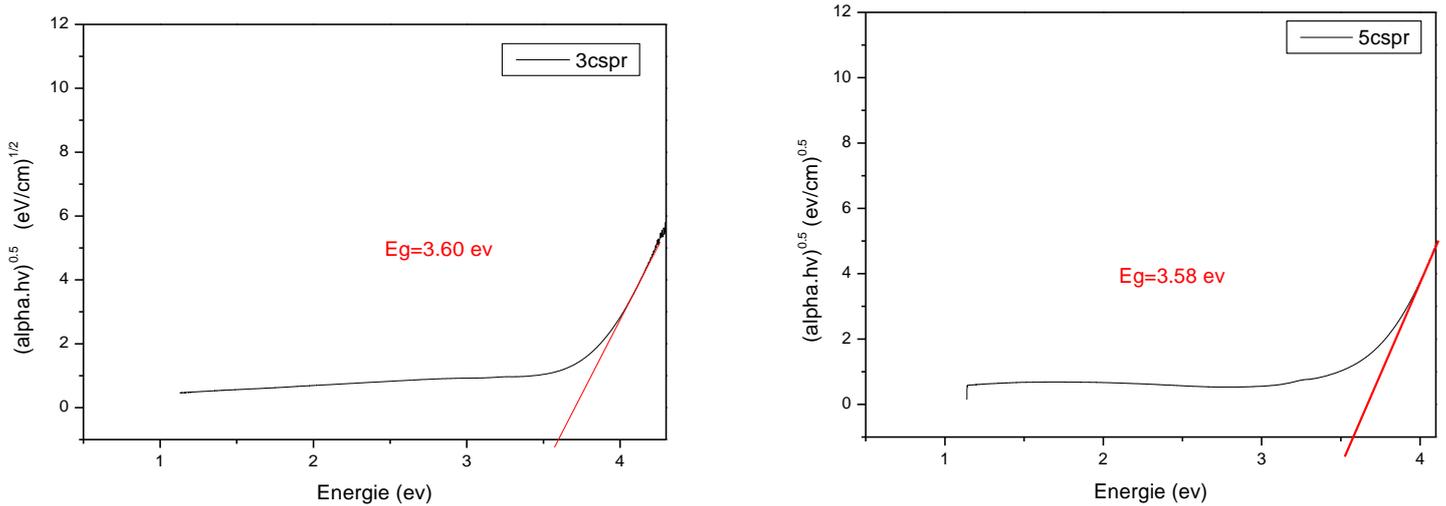


Figure III.14 : Spectres de $(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de E (eV) pour la détermination du gap indirecte

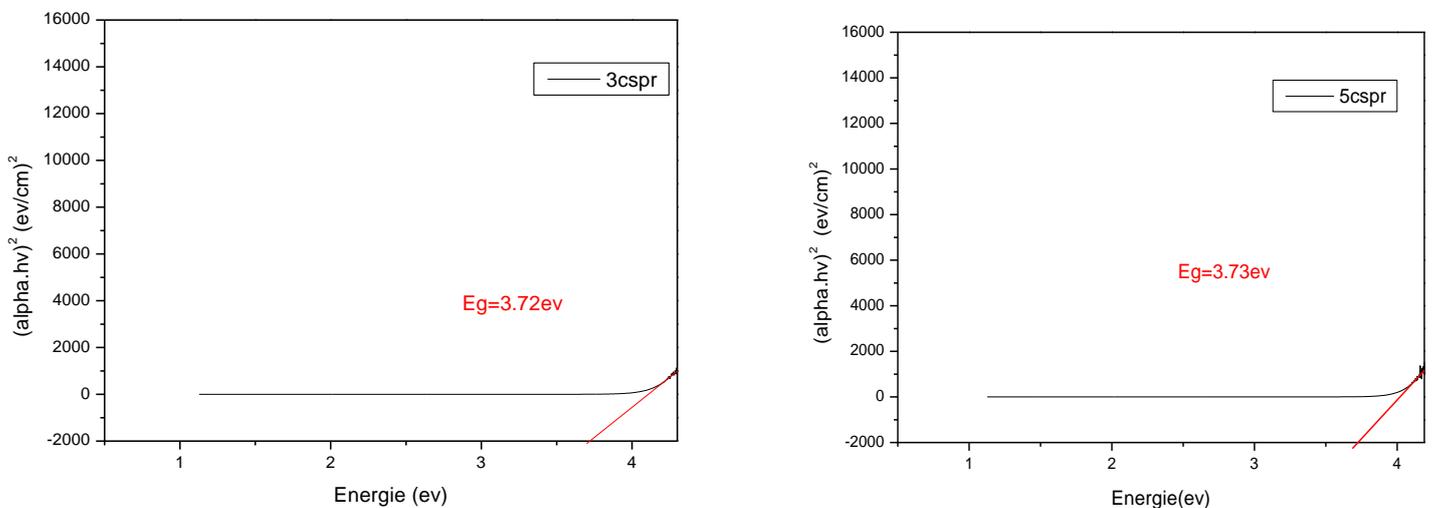


Figure III.15 : Détermination du gap optique directe

D'après la figure III.14 le gap indirect E_g des couches minces de SnO₂ varie entre 3.58 et 3.63 eV [3], et le gap direct (figure III.15) varie entre 3.62 et 3.73 eV [3]. L'échantillon qui a la plus petite énergie de gap cela revient à sa taille cristalline qui diminue [4]. On voit que les couches dopé au fluor qui sont de type n [5] SnO₂:5F, 3.58 eV [3] dans le gap indirect et l'énergie du gap directe 3.7 eV, l'énergie de gap est réduite par rapport à celle de l'oxyde d'étain pur. Pour les couches dopés Aluminium SnO₂:5AL ont une énergie de gap indirecte de 3.55 eV et directe de 3.7 eV, la bande interdite est élargie à 5% AL et réduite par rapport à

celle de SnO₂. Selon [6] les propriétés thermoélectriques du SnO₂ dopés Aluminium, avec un dopage croissant jusqu'à 12.05% d'Al, en dessous de ce dernier SnO₂ est de type n et au-dessus de ce pourcentage il est de type p [7].

A partir des figures III.15 et le tableau III.2, on constate une différence entre les deux bande interdite directe et indirecte, mais nos figures montre le contraire car la ligne droite est bien voyante dans les tracés indirecte et moins voyante dans les tracés de directe. Ce qui signifie que notre gap est indirecte, la dépendance de l'énergie de la bande interdite sur la concentration en porteurs a été explicitement donnée dans la littérature [6].

II.2.3 Epaisseur des couches minces

L'épaisseur de nos couches minces est mesurée à l'aide d'un ellipsométrie de type veeco dektak 150 du laboratoire de Génie de l'environnement à l'université de Bejaia (figure III.16), il varie entre 1.80×10^{-5} et 2.7×10^{-5} cm.



Figure III.16 : Elliptométrie

L'épaisseur des couches dépend essentiellement par la vitesse de tirage du substrat (rapide ou long), par la viscosité de la solution et par les traitements thermiques appliqués sur l'échantillon. Les épaisseurs de nos couches, qu'elles que soient dopées ou non dopées, recuites ou non recuites, ont la même valeur d'épaisseur ; puis que les solutions préparées ne sont pas visqueuses.

Le recuit permet la densification et la cristallisation des couches, on constate que l'épaisseur des couches non recuites est un peu supérieure à celle des couches recuites car l'épaisseur

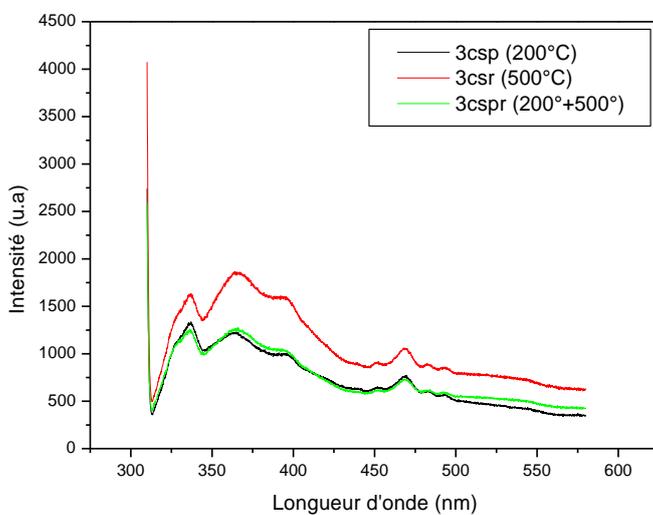
diminue avec l'augmentation de la température. Rajoutant que les caractéristiques par l'ellipsométrie montrent une difficulté de prendre les mesures grâce aux défauts du verre.

III.2.4 Spectres de la photoluminescence

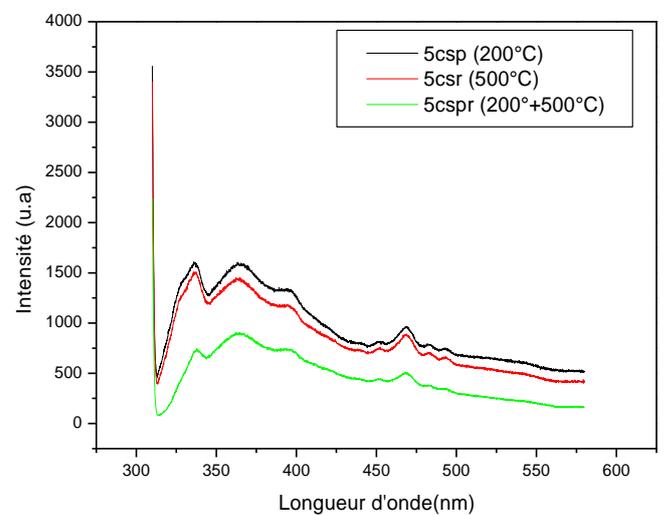
Le spectre de la photoluminescence est la mesure des émissions optiques qui se produit après excitation à une longueur d'onde précise de 320nm. L'analyse est effectuée pour toutes les couches minces à une température ambiante. L'instrument utilisé pour cette mesure est le spectromètre de la luminescence Shimadzu RF-6000 (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia) figure III.17.



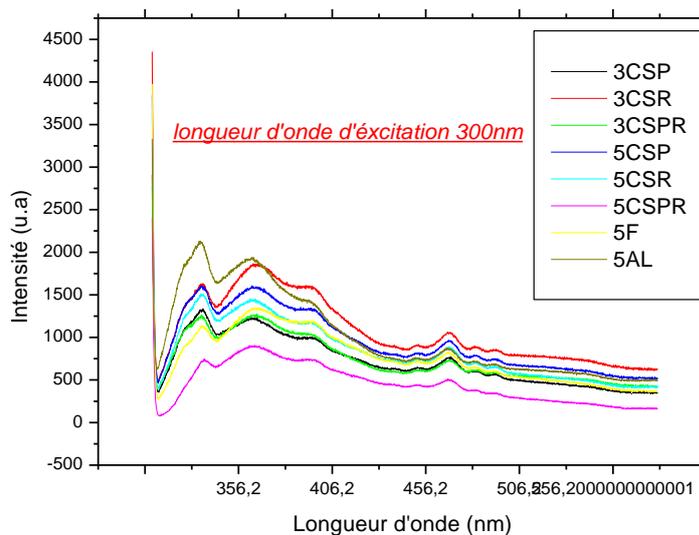
Figure III.17 : Spectromètre de la photoluminescence



(a)



(b)



(c)

Figure III.18 : Spectres d'intensité d'émission des échantillons de SnO₂ pur de 3 couches et 5 couches

La figure III.18 (a), qui représente la variation de l'intensité d'émission en fonction des longueurs d'ondes, montre que l'échantillon 3csr a la plus grande intensité d'émission, car il génère une bonne recombinaison électron-trou radiative, et les deux spectres de 3csp et de 3csp sont pratiquement semblables, d'une intensité plus basse que le 3csr.

Pour la figure III.18 (b), les spectres montrent une grande intensité d'émission pour 5csp, suivi de 5csr.

Selon la figure on obtient quatre pics ; deux dans la bande d'émission de 312 nm à 450 nm (ultraviolet), un autre à 467.815 nm dans le bleu et un pic aux environs de 335 nm qui peut être attribué aux cristallins dans la matrice du SnO₂. Ceci est étayé par le fait que dans les films dopés, l'intensité relative de ce pic augmente (voir le pic le plus intense), le 2^{ème} pic est le plus imposant dans le spectre du SnO₂ pur environs de 363 nm revient peut être à des lacunes d'oxygène à charge unique dans le matériau. Les lacunes d'oxygène sont les centres de défauts les plus dominants dans les matériaux oxydés et donnent lieu à l'émission de PL par recombinaison avec un électron. L'intensité relative de ce pic diminue dans les films dopés pour l'Aluminium après avoir oxydé et cristalliser. L'analyse DRX montre l'existence de la phase Al₄O₈ (8 atome de oxygène) [7], Cela est dû à la nature acentrique des ions Al³⁺ par

rapport aux ions Sn⁴⁺ dans la matrice SnO₂. Les ions Fe³⁺ dopés conduisent à la réduction des lacunes d'oxygène de type donneur, réduisant ainsi les centres de recombinaison radiative.

Les dopants sont des défauts dans les films d'oxyde d'étain, il peut changer la distribution électronique d'étain. Une charge du dopant déforme la structure géométrique des molécules et génère les niveaux localisés dans le gap [8].

Ainsi, les lacunes d'oxygène sont des défauts, à l'intérieur de la matrice du SnO₂, ils agissent comme des donneurs d'électron avec des niveaux d'énergie et ils associés aux atomes d'étain ionisés Sn²⁺. Ces lacunes permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n ; la concentration des électrons dans le SnO₂ pur résulte un manque de stœchiométrie qui crée des états électroniques supplémentaires de type donneur à l'intérieur de la bande interdite [9,10].

III.2.5 Propriété électrique :

Les propriétés électriques dépendent par les conditions d'élaboration et de la cristallisation des couches.

Les résistances de nos couches minces R mesurée par un Ohmmètre, au sein du laboratoire LGE, varient entre 8 à 25 × 10⁶ Ω.

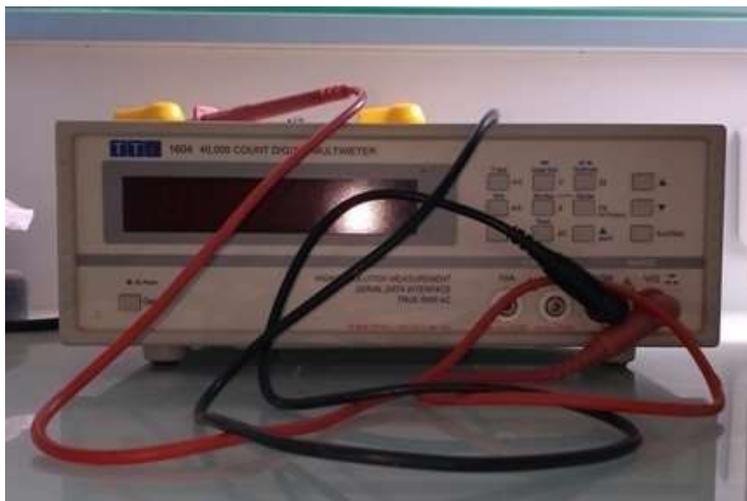


Figure III.19 : Ohmmètre

La résistivité ρ des couches minces de SnO₂ est calculée avec la formule suivante :

$$\rho = R \times e \quad (\text{III.3})$$

Tandis que la conductivité σ des couches minces de SnO₂ est donnée par la formule

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

Exemple : La résistivité d'un échantillon de 5 couches non dopé est $3.4 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

On a eu des couches minces résistives, donc une basse conductivité sur l'échelle de 10^{-3} .

La réalisation des couches minces sur du verre pose des problèmes liés aux interactions entre la couche et le substrat où la diffusion des molécules (ou des ions) de ce dernier dans le film au cours de son élaboration, notamment au cours du traitement thermique.

Les ions de l'oxygène à la surface, peuvent aussi emprisonner ou disperser les porteurs libres, et produisent des barrières de potentielles. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. La résistivité augmente quand des impuretés alcalines sont présentes dans les films déposés sur des substrats en verre [1,11]. Aegerter [1] 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. Diaz-Flores [12] a obtenu une résistivité de l'ordre de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Ajoutant que la température de recuit, subit par nos films, peut-être inconvenable ; D'après G. Gasparro et al [13] la basse résistivité est obtenu après un recuit qui dépasse 600°C .

Les propriétés électriques dépendent de la structure poreuse des films du SnO₂ et de la taille des grains ; la discontinuité de la structure, ainsi créer, empêche le transfert des électrons entre les grains [14]. La relation entre les propriétés électriques de l'oxyde d'étain et son traitement thermique est d'une grande complexité, par rapport aux nombreux paramètres mis en jeu ; la nanostructure (porosité, taille des grains, épaisseur), et la stœchiométrie (concentration de lacunes) [15,16].

References:

- [1]. 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*, Vol. 218, pp.123-128, 1997.
- [2]. A. Doyan, et al., "Growth of Tin Oxide Thin Film by Aluminum and Fluorine Doping Using Spin Coating Sol-Gel Techniques", *Journal of Research in Science Education*, Vol. 6, pp. 1-4, 2020
- [3]. A. Doyan, Susilawati, L.Muliyadi, S. Hakim, H. Munandar et M.Taufik, « The effect of dopant material to optical properties: energy band gap Tin Oxide thin film », *Journal of Physics: Conference Series*, 1816, 012114, 2021.
- [4]. P. Thiru Ramanathan, M. Sheik Abdullah et al., "Preparation and Characterization of Tin Dioxide Thin Film by Nebulized Spray Pyrolysis Technique", *Journal for Bloomers of Research*, Vol. 5, 2, FEBRUARY 2013
- [5]. Y. Iarbah, et al, "the effect of fluorine doping on the properties of SnO₂ thin films deposited using spray pyrolysis method", *J. Optoelectron. Adv. Mater*, Vol. 22, 09-10, pp. 518-522, septembre-octobre 2020
- [6]. M.M. bagheri-Mohagheghi, M. shokoooh-saremi, "the influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique", *Journal of Physics D: Applied Physics* Vol. 37, 2004 .
- [7]. S.F. Ahmed, et S.Khan, "Effet du dopage Al sur l'inversion de type de conductivité et les propriétés électro-optiques de couches minces de SnO₂ synthétisées par la technique sol-gel". *Journal of sol-gel science and technology* , Vol. 39, pp. 241-247, 2006.
- [8]. R. Sanju, et al, "Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped", *Solid State Communications*, Vol. 141, pp. 214-218, 2007.
- [9]. G. Blattner, et C. Klingshirn, " Impurity transition in the photoluminescence of SnO₂", *Solid state communication*, Vol. 33, PP. 341-344, 1980.
- [10]. W. Te-Yu, Y. Cheng, Y-J. Hsu, L. Shih-Yuan, et C. Yu-Cheng, "Tin oxide nano crystals embedded in silica aerogel: Photoluminescence and photocatalysis ", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 112, pp. 580–588, 2008.
- [11]. J.K. Yang, H.L. Zhao, J. Li, L.P. Zhao, J.J. Chen, et B. Yu, " Structural and optical properties and photoluminescence mechanism of fluorine-doped SnO₂ films during the annealing process ", *Acta Materialia*, Vol. 62, pp.156–161, 2014.
- [12]. L.L.Diaz-Flores, R.Ramirez-Bon, A.Mendoza-Galván, E.Prokhorov, et J. González-Hernández, "Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 64, pp. 1037–1042, 2003.
- [13]. 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*, Vol. 54, pp. 287-296, 1998.

[14]. 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, Vol. 115, pp. 503–507, 2000.

[15]. C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, et J.A. Roger, "Sb-doped SnO₂, transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique", Thin Solid Films, Vol. 263, pp. 37-41, 1995.

[16]. Seok-Kyun Song, "Characteristics of SnO_x films deposited by reactive-ion-assisted deposition", Physical review B, Vol 60, N°15, pp. 11137-11148, 1999.

[17]. M. Teke et al, "Design and implementation of an intelligent ultrasonic cleaning device", Journal. Intelligent Automation and Soft Computing, Vol. 25, pp. 441-449, 01-2018

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail est porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO₂, non dopés et dopé au fluor, et d'Aluminium, sur des substrats en verre par la voie sol-gel avec la technique Dip-Coating.

Afin d'étudier l'effet du dopage et l'influence du traitement thermique (pré-recuit 200°C et le recuit 500°C) sur nos couches minces, plusieurs caractérisations et analyse on était effectuées. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que les films SnO₂ non dopés et dopés SnO₂: Al, SnO₂ : F sont de structure tétragonal de type rutile, présentant une croissance préférentielle dans le plan (110). La taille des cristallites de SnO₂ est de l'ordre nanométrique et a été estimée à 82.5nm. Après le dopage d'Aluminium la taille des cristallites a augmentée plus que le dopage au fluor.

L'étude de l'effet de la température de recuit sur la structure cristalline, nous a amené à conclure que la température optimale de recuit à 200°C et 500°C ne sert à rien car le matériau cristallise après avoir effectué un pré-recuit de 200°C et un recuit de 500°C pour former la cassitérite.

Les spectres de transmission, qu'on a obtenu dans le domaine visible après l'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible, permettant d'évaluer la qualité des couches déposées, on a remarqué que les couches présentent une bonne transparence optique varie entre 65 et 90%, au sommet sont les couches minces du SnO₂ pur. Cette propriété signifie qu'une proportion importante de la lumière visible a pu dans la couche, Ce qui contribue au bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque nanocristalline. À la revanche, la résistivité de ces couches est très élevée, donc une conductivité très faible, elles ne peuvent donc pas servir comme électrode. D'après l'analyse des spectres d'absorption, l'oxyde d'étain, non dopé ou dopé à l'aluminium et au fluor, est un matériau semi-conducteur de large bande interdite.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le dépôt sur des substrats de verre n'est pas bien adapté à l'élaboration des couches minces SnO₂. Les résultats obtenus sont potentiellement attractifs pour être appliqués en tant que couche transparente conductrice dans les cellules solaires, mais non pas résistive.

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés optiques, électriques et structurales des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé à 5% d'Aluminium et à 5% de fluor, élaboré par un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel et la technique dip-coating. L'influence de la température et du dopage (AL et F) sur les différentes propriétés (structurales, optiques et électriques) de ces couches a été étudiée et discutée après les caractéristiques du (DRX), UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL). La DRX, montre que la cristallisation des films minces se fait à 500 °C et les couches sont cristallisées dans une phase tétragonale suivant les plans (110). L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible présente une transmission élevée et un gap réduit pour les films de SnO₂ pur par rapport aux films dopés. D'après les résultats de la photoluminescence (PL) l'intensité d'émission est due à une bonne recombinaison électron-trou radiative pour les couches dopées avec l'Aluminium et le fluor.

Abstraction :

The work presented in this manuscript is devoted to the study of the optical, electrical and structural properties of undoped and doped tin oxide thin films with 5% aluminum and 5% fluorine, elaborated by sol-gel dip-coating method. The influence of the heat treatment temperature and the dopants (AL and F), on the formed phase and the different properties of these layers has been studied and discussed. These characteristics are studied after X-ray diffraction (XRD), UV-Visible analysis and photoluminescence spectroscopy (PL). The results of X-ray diffraction analysis showed that the crystallization of thin films is at 500°C and indicated that the layers crystallized in a tetragonal phase along the (110) planes. The analysis by UV-Visible spectrophotometer shows a high transmission for pure SnO₂ films compared to doped films and a reduced gap to that of undoped layers. According to the results of photoluminescence (PL), the emission intensity is due to a good electron-hole radiative recombination for the layers doped with Aluminum and fluorine.