

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK  
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET  
INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série :.....

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

par

Israa CHENITI

Intitulé

*Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain  
(SnO<sub>2</sub>) dopé au Cérium*

Soutenue le : 28/09/2021 devant le jury:

Président :	Y.BEGGAH	Professeur	Université de Jijel
Rapporteur :	A. BOUAINE	Professeur	Université de Jijel
Examineur:	R.LALLOUCHE	M.A.A	Université de Jijel

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé aux Laboratoire d'Etudes des Matériaux (LEM), Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel.

Je remercie en premier lieu **Allah**, de m'avoir donné la force, la santé, la volonté et la patience d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier énormément mon rapporteur Monsieur **Abdelhamid BOUAINE**, professeur au département de physique de la faculté des Sciences Exactes et informatique de l'Université de Jijel, pour son soutien et son aide incessibles pendant la réalisation de ce mémoire, ses conseils ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions.

Je remercie très sincèrement Madame **Yamina BEGGAH**, Professeur au département de physique de la faculté des Sciences Exactes et informatique de l'Université de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur **Rachid LALLOUCHE**, Maître assistant classe « A » au département de physique de la faculté des Sciences Exactes et informatique de l'Université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail et de faire partie du jury de mémoire.

Mes remerciements s'étendent également à tous mes enseignants durant mes années d'étude.

J'adresse d'énormes remerciements à mes parents, mes frères, et mes sœurs qui ont toujours été présent pour moi.

Enfin, mille mercis à tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur,  
mes chers parents, qui ont sacrifié toute leur vie pour me  
soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et ambitions,  
qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.*

*À mes proches mes frère et mes sœurs, chacun par son nom.*

*À toute ma famille.*

*À mes chères amis chacun son nom.*

*À tous mes enseignants.*

*À tous les étudiants de physique des matériaux promotion  
2021.*

*Israa*

## Table des matières

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux .....	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	
1.1. Introduction .....	3
1.2. les oxydes transparents conducteurs(TCO) .....	3
1.2.1. Propriétés des TCOs .....	4
1.2.1.1. Les propriétés optiques.....	4
1.2.1.2. Les propriétés électriques.....	6
1.2.2. Les applications des TCOs.....	7
1.3. Définition d'un semi conducteur.....	8
1.4.L'oxyde d'étain : .....	8
1.4.1. propriétés de l'oxyde d'étain .....	8
1.4.1.1. Propriétés structurales .....	8
1.4.1.2. Propriétés électroniques .....	9
1.4.1.3. Propriétés physico-chimiques .....	10
1.4.1.4. Propriétés électriques.....	11
1.4.1.5. Propriétés optiques.....	12
1.4.2. Applications d'oxydes d'étain SnO <sub>2</sub> .....	12
1.4.2.1. Vitrage à isolation thermique .....	12
1.4.2.2. Capteurs de gaz.....	13
1.4.2.3. Piles au lithium .....	14
1.4.2.4. Eléctrodes .....	14
1.4.2.5. Applications photovoltaïques .....	15
1.4.2.6. Applications photo-catalytiques .....	15
1.5. Conclusion.....	16
Bibliographie .....	17

## Chapitre 2 : Techniques de dépôt et Méthodes de caractérisation

2.1. Introduction .....	20
2.2. Définition d'une couche mince.....	20
2.3. Méthodes d'élaborations des couches minces .....	21
2.3.1. Processus physique.....	21
2.3.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	21
2.3.1.2. L'évaporation sous vide .....	22
2.3.1.3. La pulvérisation cathodique (sputtering).....	22
2.3.1.4 : L'ablation laser.....	23
2.3.2. Processus chimique.....	23
2.3.2.1 : Dépôts chimique en phase vapeur (CVD).....	23
2.3.2.2 : Spray pyrolyse.....	25
2.3.2.3 : Le procédé solution-gélification (sol-gel).....	25
2.4. Techniques de Caractérisation.....	30
2.4.1. Caractérisations structurales.....	31
2.4.1.1. Diffraction de rayon X.....	31
2.4.2. Caractérisation optique .....	34
2.4.2.1 : Spectroscopie UV-Visible .....	34
2.4.2.2 : Spectroscopie RAMAN.....	38
2.4.3. Caractérisation électrique.....	40
2.4.3.1. Méthode des quatre pointes.....	40
2.5. Conclusion .....	41
Bibliographies .....	42
Chapitre 3 : Résultats et discussion	
3.1. Introduction .....	45
3.2. Elaboration des couches minces d'oxyde d'étain par la technique Sol Gel Sping - Coating. ....	45
3.2.1. Choix du substrat de dépôt .....	47
3.2.2. Préparation des substrats .....	47
3.2.3. Préparation des solutions.....	48
3.2.3.a : Matériaux du départ.....	48

3.2.3.b : Préparation de la solution pour le SnO <sub>2</sub> pur (non dopé). .....	49
3.2.3.c : Préparation des solutions pour le SnO <sub>2</sub> dopé cérium.....	49
3.2.4. Dépôt des couches minces par spin-coating .....	50
3.2.5. Recuit des couches minces .....	51
3.3. Caractérisation de couches minces de SnO <sub>2</sub> pur et dopés Cérium.....	51
3.3.1. Caractérisation cristallographique (La diffraction des rayons X) .....	51
3.3.2. Caractérisation optique du composé SnO <sub>2</sub> dopé Cérium.....	53
3.3.2 a. Analyse par spectroscopie UV-Vis.....	53
3.3.2 b. Analyse par spectroscopie Raman.....	55
3.4. Caractérisation électrique de couches minces : Mesure de la résistivité électrique.....	56
3.4.Conclusion .....	57
Bibliographies .....	59
Conclusion générale.....	60
Résumé.....	

## Liste des figures

Figure	Page
Figure 1.1 : La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO).	5
Figure 1.2 : Les différentes applications des TCO.	7
Figure 1.3 : Maille élémentaire du SnO <sub>2</sub> (structure rutile).	9
Figure 1.4 : Structure de bande SnO <sub>2</sub> cristallin rutile d'après Robertson.	9
Figure 1.5 : diagramme des niveaux d'énergie du SnO <sub>2</sub> .	10
Figure 1.6 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.	13
Figure 1.7 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	14
Figure 1.8 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.	15
Figure 2.1 : Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.	21
Figure 2.2 : Principe de l'évaporation thermique.	22
Figure 2.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.	23
Figure 2.4 : Schéma de principe d'ablation laser.	23
Figure 2.5 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	25
Figure 2.6 : Schéma sommaire et général des étapes suivies pour obtenir.	26
Figure 2.7 : Modes d'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel.	27
Figure 2.8 : Principe de la méthode spin-coating.	28
Figure 2.9 : Dépôt de couches minces par trempage-tirage.	29
Figure 2.10 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	29
Figure 2.11 : Schéma de principe du diffractomètre.	31
Figure 2.12: Famille des plans cristallins en conditions de Bragg.	32
Figure 2.13 : Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons.	33
Figure 2.14 : Représentation schématique spectrophotomètre UV-Visible.	34
Figure 2.15 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.	35
Figure 2.16 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .	37
Figure 2.17 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.	38
Figure 2.18 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.	39
Figure 2.19 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman.	39
Figure 2.20 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.	40
Figure 3.1: L'organigramme de synthèse de couches minces d'Oxyde d'étain pur et dopé Ce par la méthode Spin-Coating.	46
Figure 3.2 : substrats de verres utilisés.	47
Figure 3.3 : L'oxyde d'étain.	48
Figure 3.4 : Nitrate de cérium.	48
Figure 3.5 : Outils utilisés pendant la préparation des solutions (a), solution pendant l'agitation (b).	50
Figure 3.6 : Photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé.	50

Figure 3.7 : Four utilisée pour le recuit.	51
Figure 3.8 : Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X de SnO <sub>2</sub> : Ce (0, 1, 2 et 3 at. %) calciné T=500°C/5h.	52
Figure 3.9 : Les diffractogrammes obtenus pour l'oxyde d'étain dopé au cérium (0, 1, 2 et 3 at. %) calciné T=500°C/5h.	53
Figure 3.10 : Spectres de transmission optique des films de SnO <sub>2</sub> dopé Ce.	54
Figure 3.11 : Spectres $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour les couches minces de SnO <sub>2</sub> dopée.	55
Figure 3.12 : Spectres Raman des poudres de SnO <sub>2</sub> :Ce (0, 1, 2 et 3 at.%) calciné à 500°C/5h.	56
Figure 3.13: Résistivité électrique des films de SnO <sub>2</sub> : Ce en fonction de la concentration du dopant.	57



## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	11
Tableau III.1: Propriétés physico-chimique du précurseur chlorure d'étain.	48
Tableau III.2: Propriétés physico-chimique de dopant (nitrate de cérium).	48
Tableau III.3: Propriétés physico-chimique de solvant (Ethanol).	49
Tableau III.4: Propriétés physico- chimique de l'acide nitrique.	49
Tableau III.5: Valeurs du gap optique de couches minces de SnO <sub>2</sub> dopé Ce	54

---

## *Introduction générale*

---

### **Introduction générale :**

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine du développement des couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCOs), motivés grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques particulières. Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est l'un de ces oxydes conducteurs transparents (TCOs) les plus utilisés dans la technologie. En effet, il connaît durant ces dernières décennies un intérêt scientifique et industriel de plus en plus grandissant sous forme de couches minces en raison de ses remarquables propriétés physiques, plus particulièrement son caractère semi-conducteur de type n et sa bonne transparence optique dans le domaine du visible. Ces propriétés font aussi de ce matériau un candidat idéal pour plusieurs applications pratiques telles que les capteurs de gaz, les cellules photovoltaïques, la photo catalyse...etc.

Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain dépendent du procédé utilisé pour le dépôt et les conditions d'élaboration. Pour réaliser des couches minces de  $\text{SnO}_2$  d'une haute qualité, caractérisées par une transparence optique élevée et une conduction électrique forte, et avec un coût de fabrication réduit, une attention particulière est portée aux conditions de fabrication, à savoir les traitements thermiques, les effets et la nature des substrats et le dopage atomique.

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir des films de  $\text{SnO}_2$ , mais les divers procédés présentent des contraintes techniques pour déposer des couches suffisamment homogènes. Notons que les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration et les conditions expérimentales. Parmi les méthodes de dépôt on s'intéresse dans ce travail à la technique sol-gel, qui est une technique simple, non-encombrante et surtout peu coûteuse.

L'objectif de notre travail, est d'optimiser la qualité des films de  $\text{SnO}_2$  :Ce déposés sur des substrats en verre, l'étude de l'influence de taux de dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$  pur et dopés élaborées par la technique sol-gel et plus précisément le spin-coating. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films déposés par plusieurs techniques de caractérisation : La diffraction des rayons X pour les études structurales, la spectroscopie UV-Visible et Raman pour étudier les propriétés optiques et la méthode de quatre pointes pour les études électrique.

---

## *Introduction générale*

---

Le contenu du manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres ;

Dans le premier chapitre, nous commençons par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs TCO, ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le SnO<sub>2</sub>, on a donné ses principales propriétés physico-chimiques et ses applications.

Dans le deuxième chapitre on présente une petite définition sur les couches minces, quelques méthodes d'élaboration et en particulier la technique sol-gel utilisée pour le dépôt de couches minces de SnO<sub>2</sub>: Ce (0, 1, 2 et at.%) et les techniques de caractérisation utilisées pour investiguer les propriétés des couches minces élaborées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le processus de la synthèse des couches minces d'oxyde d'étain dopé au Cérium par la technique sol-gel spin-coating. Ensuite, nous discutons les résultats obtenus en éclaircissant leur intérêt au développement technologique.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

# CHAPITRE 1:

## *Etude bibliographique*

**1.1 : Introduction :**

Ce chapitre est consacré à l'étude de certaines propriétés et applications des oxydes transparents conducteurs (TCO), plus une introduction générale sur les semi-conducteurs, ensuite nous allons exposer une brève étude bibliographique de l'oxyde d'étain. Dans démontrant ses propriétés cristallographiques, optiques, électriques, mécaniques et chimiques, nous montrons que l'oxyde d'étain, en raison de ses propriétés remarquables, a beaucoup d'applications.

**1.2 : les oxydes transparents conducteurs (TCO) :**

Historiquement, les premières mentions de matériaux à la fois transparents et conducteurs datent de 1907 [1], quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ :Sn (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés et possèdent un gap élevé, leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (3 à 4 eV) [3,4] les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Suivant ses caractéristiques intéressantes, les TCO sont utilisés dans plusieurs domaines tels que les capteurs de gaz, les cellules solaires, les écrans plats, les diodes électroluminescentes, les écrans tactiles et les dégivrateurs et antibuée de vitres d'automobiles.

Les TCO les plus utilisés en pratique sont des semi-conducteurs dégénérés de type n qui consistent en des oxydes métalliques [3].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$ , et l'ITO. Depuis les années 80, le TCO est de plus

en plus utilisé pour cette application, c'est l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [5]. Dans notre étude on s'intéresse aux films élaborés à base de  $\text{SnO}_2$  car il a de nombreuses applications.

### 1.2.1 : Les propriétés des TCO :

Un excellent TCO est un matériau défini par une forte conductivité électrique, combinée par une faible absorption dans le visible.

#### 1.2.1.1 : Les propriétés optiques :

Les propriétés optiques des matériaux sont dépendent de trois phénomènes fondamentaux qui sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (Absorbance ou facteur d'absorption).

##### a. Le facteur de transmission T :

La transmittance est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $\varnothing_T$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $\varnothing_0$ ).

$$T = \frac{\varnothing_T}{\varnothing_0} \quad \text{et} \quad T\% = 100 \cdot T \quad (1.1)$$

##### b. Le facteur de réflexion R :

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchié au niveau de sa surface ( $\varnothing_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\varnothing_0$ ).

$$R = \frac{\varnothing_R}{\varnothing_0} \quad \text{et} \quad R\% = 100 \cdot R \quad (1.2)$$

##### c. Le facteur d'absorption A :

L'absorbance optique est définie le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $\varnothing_A$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $\varnothing_0$ ).

$$A = \frac{\varnothing_A}{\varnothing_0} \quad \text{et} \quad A\% = 100 \cdot A \quad (1.3)$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\varnothing_0 = \varnothing_T + \varnothing_R + \varnothing_A \quad (1.4)$$

En divisant la dernière relation par  $\varnothing_0$ , on obtient la relation (I.5) :

$$1 = T + R + A \quad (1.5)$$

**d. Coefficient d'absorption  $\alpha$  :**

Le coefficient d'absorption ou absorptivité est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion du film TCO, en utilisant la relation de Berr-Lambert suivante :

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \tag{1.6}$$

Où :

T : Coefficient de transmission.

R : Coefficient de réflexion.

d : Epaisseur du film considéré.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  selon la relation suivante:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \tag{1.7}$$

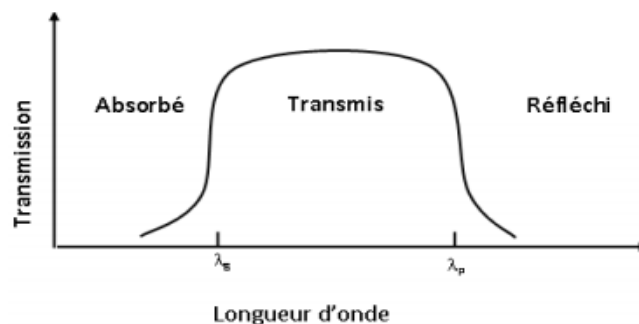
k : Coefficient d'extinction.

**e. Coefficient d'extinction k :**

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde.

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \tag{1.8}$$

Habituellement, les propriétés optiques sont étudiées sur une large gamme de longueurs d'onde (IR – UV) afin d'observer la dépendance de fréquence de ces propriétés [6]. La figure (1.1), représente le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO qui montre trois régions distinctes : transmission, réflexion et absorption [7].



**Figure 1.1** : La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO) [6].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible

longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma [7,8]. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [9]. Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante [7,8] :

$$\lambda_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\omega_p} \quad (1.9)$$

Avec  $c$  : la célérité de la lumière.

### 1.2.1.2 : Les propriétés électriques :

Les propriétés électriques sont décrites par sa conductivité électrique, résistance surfacique et la mobilité.

#### a. La conductivité électrique :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_v$  en  $\text{cm}^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$ . La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$  [10].

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.10)$$

#### b. La résistance surfacique :

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique  $R_s$ . Elle définit comme le rapport de la résistivité  $\rho$  par l'épaisseur  $t$  de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (1.11)$$

#### c. La mobilité électrique :

La mobilité des porteurs de charge est facteur important qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les



propriétés électriques du TCO. La mobilité  $\mu$  est liée au temps de relaxation  $\tau$  et la masse effective des porteurs de charge  $m^*$ , définie selon la relation suivante :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.12)$$

### 1.2.2 : Les applications des TCOs :

Les TCO sont des matériaux utilisés dans divers domaines d'applications, telles que :

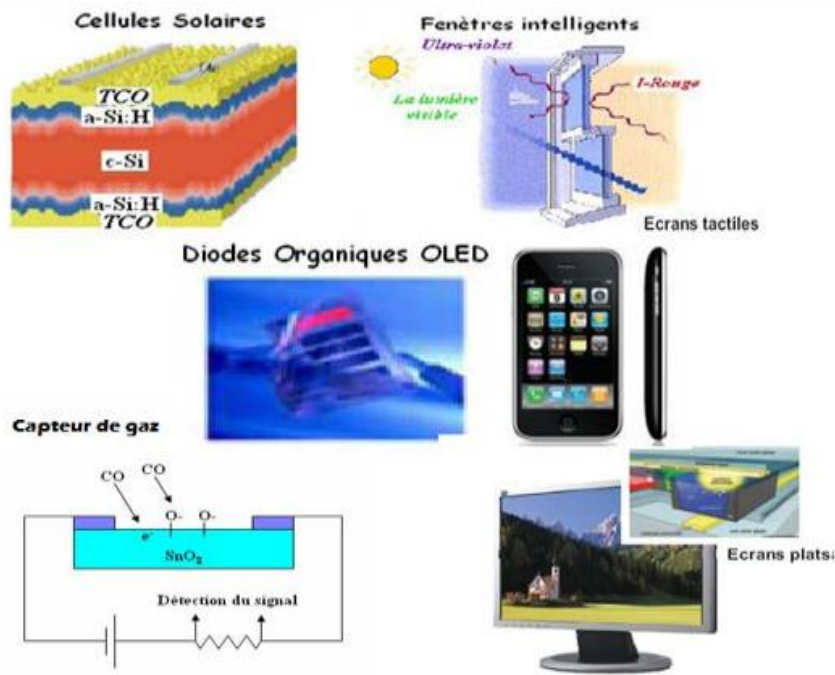


Figure1.2 : Les différentes applications des TCO [8].

- écran plat.
- cellule solaire.
- écran de contrôle tactile.
- fenêtre antigel.
- diodes électroluminescents.
- miroirs et fenêtres électrochromiques.
- protection électromagnétique.
- dissipation des charges électrostatiques.

**1.3 : Définition d'un semi-conducteur (SC) :**

Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs (SC) dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  (ou plus). La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est « intrinsèque » soit dopé par des impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) auquel cas il est « extrinsèque » [34].

**1.4 : L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  :**

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » est un composé chimique de formule  $\text{SnO}_2$ , se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaune au noir. Elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. Sa densité est de l'ordre de  $7,3 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ . L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à  $1620 \text{ }^\circ\text{C}$  [13].  $\text{SnO}_2$  est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n et chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et il est stable vis-à-vis de l'atmosphère [11], et présente des propriétés importantes, tant au niveau structural que électriques et optiques c'est la raison pour laquelle il a été largement étudiés [12].

**1.4.1 : Propriétés de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  :****1.4.1.1 : Propriétés structurales :**

A l'état naturel (sous forme cassitérite), le dioxyde d'étain cristallise dans une structure de type rutile (figure 1.3). La maille élémentaire est généralement (tétraogonal) quadratique dont les paramètres  $a = b = 0,475 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$ , et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [14] et contient Six atomes : deux atomes d'étain (Sn) et quatre atomes d'oxygène (O). Les rayons ioniques des ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont  $0,71 \text{ \AA}$  et  $1,4 \text{ \AA}$  [15], respectivement. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace  $P42/mnm$ ) donnée par  $(1 - u ; 1 - u ; 0)$ ,  $(1/2 + u ; 1/2 - u ; 1/2)$  et  $(1/2 - u ; 1/2 + u ; 1/2)$  avec  $u = 0,31$ . L'étain occupe la position 2a,  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  et  $(0 ; 0 ; 0)$  [16].

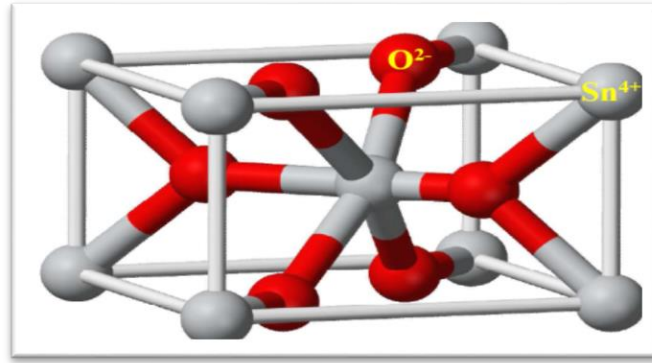


Figure 1.3 : Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> (structure rutile) [17].

#### 1.4.1.2 : Propriétés électroniques :

Sous sa forme stœchiométrique, SnO<sub>2</sub> 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 large bande interdite de 3,6 à 4,2 eV [20]. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson [18] la structure de bande SnO<sub>2</sub> cristallin rutile représenté sur la figure 1.4 :

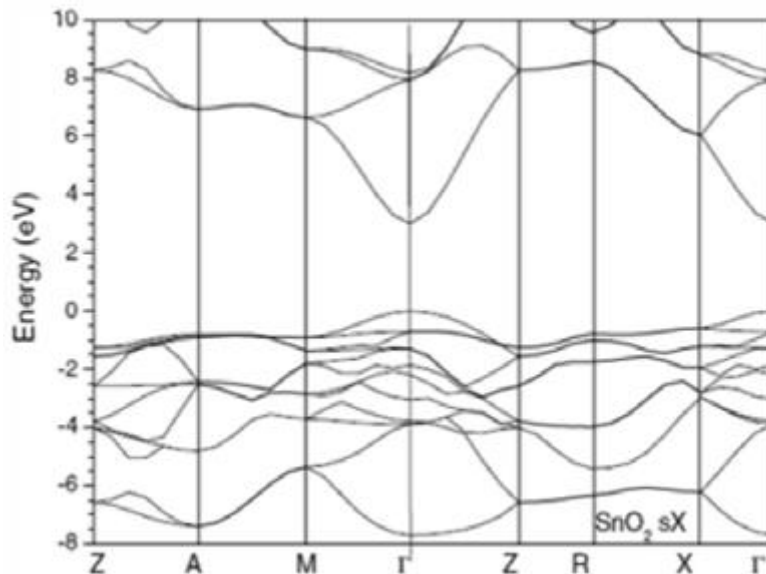


Figure 1.4: Structure de bande SnO<sub>2</sub> cristallin rutile d'après Robertson.

Les numéros atomiques de O et Sn sont respectivement 8 et 50. La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O<sub>2p</sub>).

O:  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement  $Sn_{5s}$ ,  $Sn_{5p}$ ), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas

Sn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ .

Sur le diagramme correspondant au  $SnO_2$  (Figure I.5), on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain [19].

Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $Sn^{4+}$ . Ils deviennent alors  $Sn^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons [16].

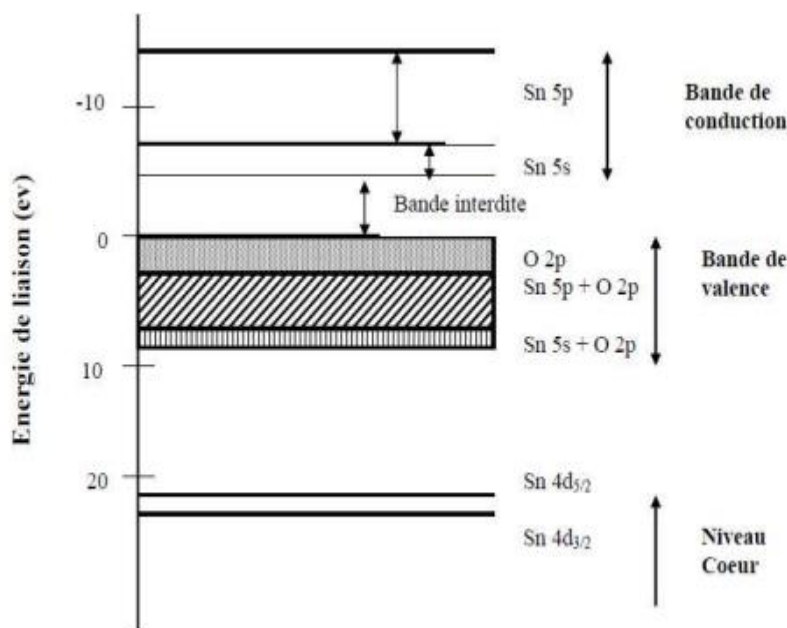


Figure1.5 : diagramme des niveaux d'énergie du  $SnO_2$  [19].

### 1.4.1.3 : Propriétés physico-chimiques :

Dans le tableau I.1, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [21] :

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO <sub>2</sub>
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

**Tableau I.1** : Propriétés physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.

#### 1.4.1.4 : Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du SnO<sub>2</sub> caractéristiques sont la résistivité du film, la densité de porteurs de charge et la mobilité [21]. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Méthode de quatre pointes.
- Effet Hall.

SnO<sub>2</sub> est un semi-conducteur de type n, avec une concentration de porteur  $10^{19}$  à  $10^{23}$  cm<sup>-3</sup> et des mobilités de 5 à 30 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup> ; il en résulte des résistivités de l'ordre  $10^{-4}$  Ω. cm [23].

L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) est un matériau semi-conducteur avec un gap 3.6 eV [12] est pratiquement isolant, mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In<sup>3+</sup> et (0,074nm) pour Zn<sup>2+</sup> que les ions d'étain Sn<sup>4+</sup> (0.071nm). Leur incorporation dans le réseau de SnO<sub>2</sub> les place aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn. L'introduction de ce dopant a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome d'indium. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente.

**1.4.1.5 : Propriétés optiques :**

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme spectrale du visible.

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> 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  $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.

**1.4.2 : Applications d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) :**

Grâce à l'importance des propriétés physiques électriques et optiques de l'oxyde d'étain :

La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n et la forte réflectivité dans la région infrarouge, permettent de l'utiliser dans différents domaines d'application. Dans ce qui suit, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

**1.4.2.1 : Vitrage à isolation thermique :**

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

Une autre méthode, pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des vitres "teintées" absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorption et la réémission du rayonnement infrarouge « IR »

vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures.

Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs TCO, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible coût de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physiques intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [25].

#### 1.4.2.2 : Capteurs de gaz :

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

Un capteur est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus [12].

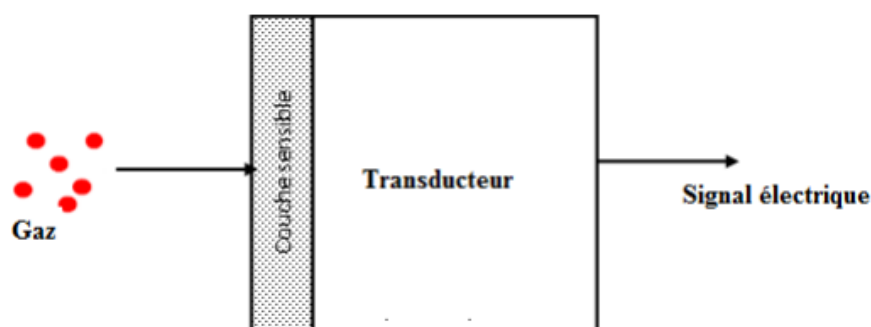


Figure 1.6 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz [12].

Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la figure 1.7 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [10].

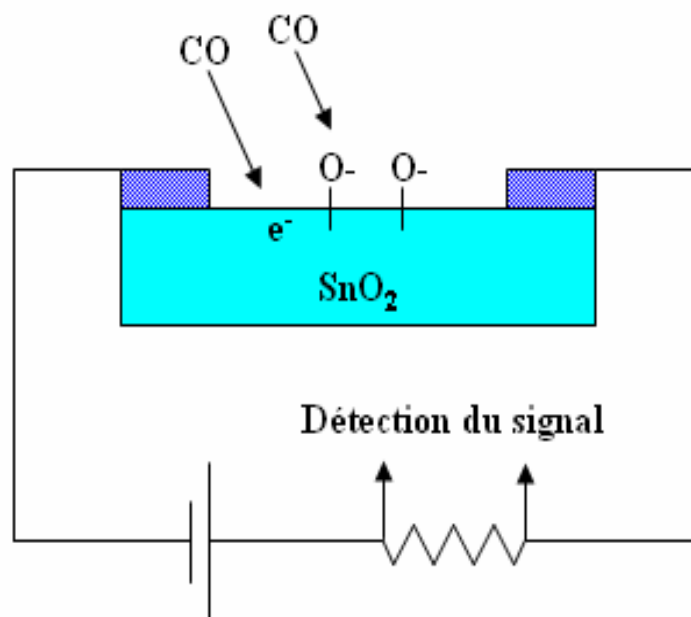


Figure 1.7 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

#### 1.4.2.3 : Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composé de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [26,27]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [28] ou bien sous forme de multicouches  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$  [29].

#### 1.4.2.4 : Electrodes :

Dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques, l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  peut être utilisé comme anode, comme dans le cas de l'oxydation de phénol [30]. Dans ces travaux Kotz montre que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du Phénol sont formés en plus faible quantité et sont détruits plus rapidement.



### 1.4.2.5 : Applications photovoltaïques :

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_{opt}$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les paires électrons-trous formés, il est nécessaire de séparer les paires électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente, par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (figure I.8) [31].

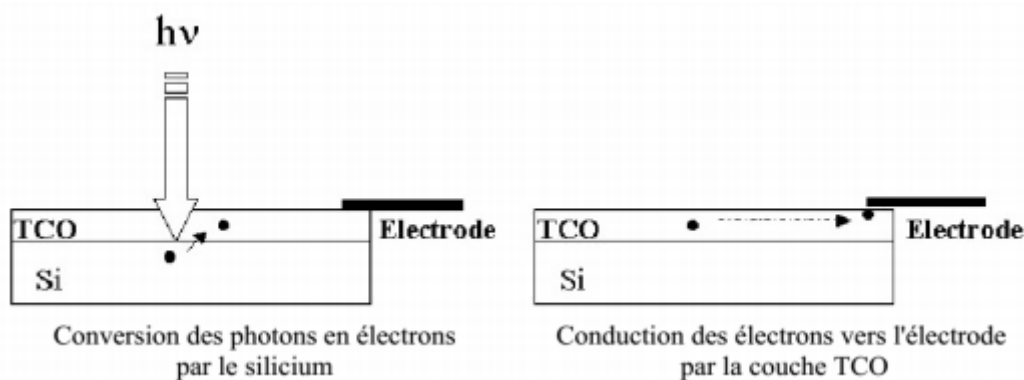


Figure 1.8 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

### 1.4.2.6 : Applications photo-catalytiques :

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides

organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [32]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [33,34].

### **1.5 : Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les oxydes transparents conducteurs TCO qui sont devenu très important, dont L'oxyde d'étain. Nous avons également rappelé les propriétés générales de SnO<sub>2</sub> : cristallographiques, électriques, optiques et physico-chimiques. Nous avons vu l'intérêt de l'utilisation de SnO<sub>2</sub> dans de nombreux domaines d'applications.







## Références chapitre 1:

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, “Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [2] K. Daoudi “Élaboration et caractérisation de films minces d’oxyde d’indium dopé à l’étain obtenus par voie Sol-Gel”, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] MEDJNOUN kahina, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI Tizi Ouzou, 2009.
- [4] HAFDALLAH Abdelkader, “Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2016.
- [5] B. Nouha, G.Karima , “synthèse et étude des couches mince de SnO<sub>2</sub> dopé Ni et non dopé pour la méthode Sol-Gel”, mémoire de master, université de Oum El Bouaghi .
- [6] V. Bhosle “Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum Oxide and Gallium Doped ZnO”, Doctoral Thesis, Materials Science and Engineering, Raleigh, North Carolina, (2007).
- [7] R. Tala-Ighil et al, Solar Energy Materials Solar Cells, 90 (2006), 1797-1814
- [8] Z. Nora, thèse de doctorat, “Effet de l’épaisseur de la couche antireflet à base de TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium”, Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou) (2013).
- [9] P. Drude, Ann. Phys., 3(1900), 369
- [10] J. Garnier, “Elaboration de couches minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [11] MESROUK Mehdi, “Etude d’une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/ TCO pour une cellule solaire organique”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI Tizi Ouzou, 2013.
- [12] Sefardjella Hocine, “Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain”, thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [13] Atmane Ben haoua, “Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires”, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [14] S. R. Shief, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006.
- [15] B. Vasiliev, M.N. Romyantseva, S.E. Podguzova, A.S. Ryzhikov, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov, Mater. Sci. Eng., B 57 (1999) 241-246.

- [16] M. Gaidi, "Films minces de SnO<sub>2</sub> 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 Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).
- [17] P. R. Ribic, G. Bratina, Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing, Surf. Sci. 601(2007)44.
- [18] John Robertson, Physical Review B, Vol. 30, No. 6, pp. 3520-3522, (1984).
- [19] Tawous KACEL, "Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations", Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [20] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282-285.
- [21] A. Rahal, Said benramache, and Boubaker Benhaoua, Journal of semiconductors vol. 34, No. 9 (2013).
- [22] A. Ben Haoua, "Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires", doctorat en sciences physique, Université Kasdi Merbah Ouargla (2016).
- [23] CPCQ 2015, 31 Mars -02 Avril 2015.
- [24] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ", mémoire de magistère, université de Constantine, (2010).
- [25] Serge Etienne, Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy (les verres a couches 1<sup>ère</sup> partie (2009).
- [26] G. Goward, L. Nazar, W. Power "Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries" Journal of Material Chemistry. 10,1241, 2000.
- [27] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich, "Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes", Journal of the Electrochemical Society 145, 1, 1998.
- [28] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasam, R. Karthikeyan «Li-SnO<sub>2</sub> anodes for lithium rechargeable batteries «Proceeding of the 197<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.
- [29] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li<sub>2</sub>O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " Proceeding of the 197<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.
- [30] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes, Journal of Electrochemistry, 21, (1991), p.14.

[31] Boutheina GHADDAB, ‘‘Développement d’un capteur de gaz à base de couche hybride dioxyde d’étain/nanotubes de carbone’’, Thèse de doctorat, Université de Franche Comté, École Doctorale Louis Pasteur, 2012.

[32] Greenwood. N.N. and Earnshaw. A, Chemistry of the Elements, and Edition, Butterworth- Heinemann, Oxford, UK. 1997.

[33] Fuller. M.J. and Warwick. M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide, J. Catal. 29, 441, 1973.

[34] Chovet, A., and P. Masson. "Physique des semi-conducteurs." *Ecole Polytechnique–université de Marseille* (2004).



## CHAPITRE 2:

# *Techniques de dépôt et Méthodes de caractérisation*

### **2.1 : Introduction :**

Le dépôt de couches minces indique l'ensemble des techniques qui autorisent de déposer une couche mince de matériau sur un substrat.

Dans ce chapitre, nous commencerons par la définition des couches minces, puis on va présenter quelques techniques de dépôt physique et chimique utilisées pour élaborer ses films. La dernière partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation des couches minces, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie RAMAN, l'UV-Visible et la technique de quatre pointes, que nous avons utilisée dans notre travail, pour étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

### **2.2 : Définition d'une couche mince :**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple [2] :

- ✓ Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- ✓ Optique : tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

### 2.3 : méthodes d'élaborations des couches minces :

Le dépôt des couches minces sur différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la fabrication technologique moderne de matériaux qui peuvent être semi-conducteurs, métaux, isolants, oxydes [3]. Il existe plusieurs méthodes de préparation des couches minces ; elles peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

La classification des méthodes de dépôt des couches minces sont représentées dans la figure 2.1 :

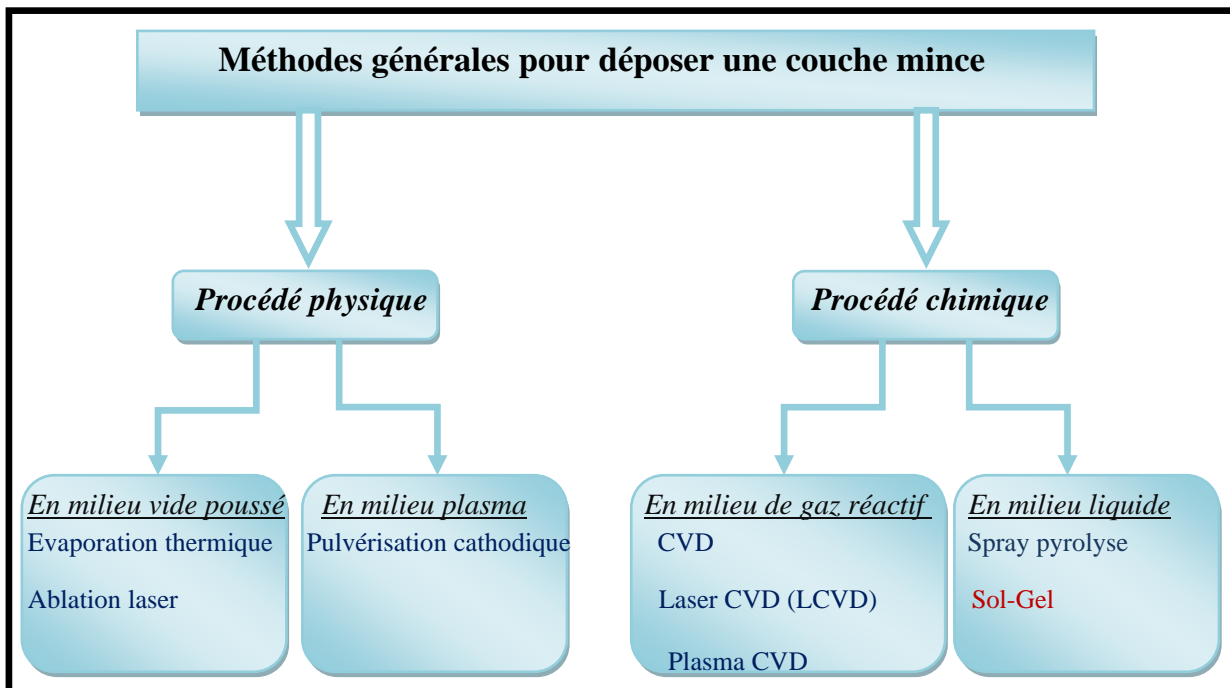


Figure 2.1 : Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

#### 2.3.1 : Processus Physique :

##### 2.3.1.1 : Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

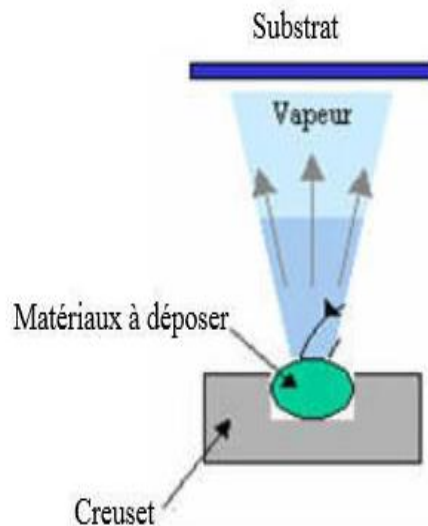
Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau

## **Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation**

d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [4]. Grâce à cette méthode, on peut déposer des métaux, des alliages ou des céramiques.

### **2.3.1.2 : L'évaporation sous vide :**

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter sa vitesse de croissance de film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa [5]).



**Figure 2.2 :** Principe de l'évaporation thermique.

### **2.3.1.3 : La pulvérisation cathodique (sputtering) :**

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [6,7].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées.

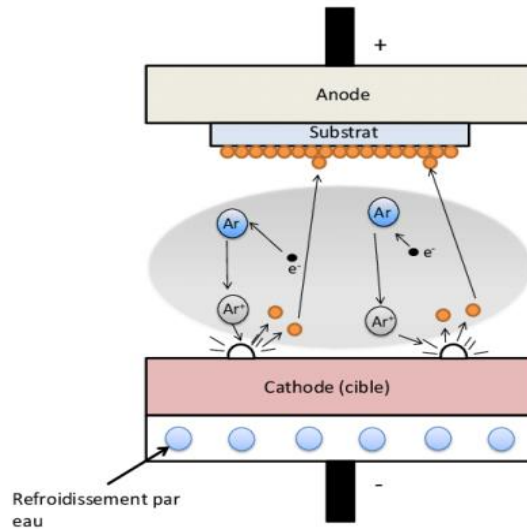


Figure 2.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [8].

### 2.3.1.4 : L'ablation laser :

Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (figure 2.4). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes. Où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [9].

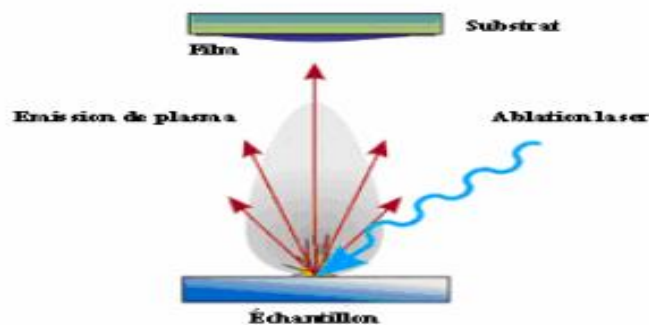


Figure 2.4 : Schéma de principe d'ablation laser.

### 2.3.2: Processus chimique :

#### 2.3.2.1 : Dépôts chimique en phase vapeur (CVD) :

Avec la technique CVD (en anglais : Chemical Vapor Deposition), on permet de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites. Le dépôt en phase vapeur (CVD) est un

---

## *Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation*

---

processus dans lequel les précurseurs gazeux réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique [10]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du CVD classique [11].

La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de variantes et de techniques dérivées, désignées par des acronymes [11].

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (CVD from a Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métalorganiques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, LaserEnhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.

Les principaux avantages de ces techniques sont d'obtention des couches minces de bonne qualité en terme de morphologie, de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Ces techniques ont des inconvénients aussi par exemple : Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés indésirables dans le dépôt et plusieurs paramètres entrent en jeu et être contrôlés : la concentration de vapeur, la composition du gaz, la température, le flux du gaz...

### **2.3.2.2 : Spray pyrolyse :**

Le procédé "spray pyrolyse" est une technique de dépôt utilisée dans la recherche pour apprêter les films minces et épais. Cette méthode consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs que l'on dépose sur un substrat chauffé, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple [13]. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [14] et dans la production de pile solaire [15].

Généralement, la température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche [12]. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [16], ou dans une enceinte dans le cas inverse [17].

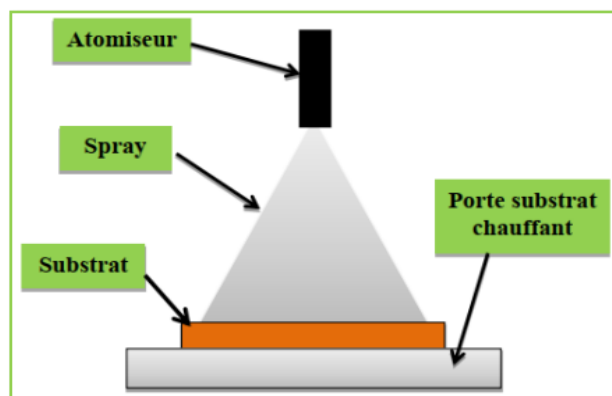


Figure 2.5 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [18].

### **2.3.2.3 : Le procédé solution-gélification (sol-gel) :**

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [19]. La méthode sol-gel est très importante pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins

## Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation

condensées qui forment des “gels”, à partir des “sols”, d’où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l’hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [20,21]. Elle présente l’avantage d’utiliser une chimie douce et de pouvoir obtenir des matériaux très purs et stoechiométriques [21]. L’élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite par quatre étapes importantes :

Mise en solution des précurseurs de base, gélification, séchage et un recuit.

La figure 2.6 élucide les étapes nécessaires du procédé sol-gel pour produire des diverses formes de matériaux.

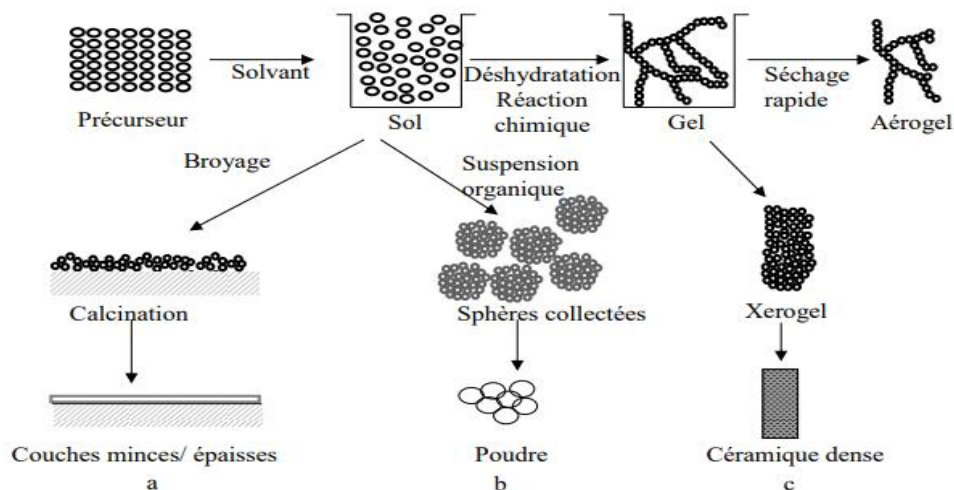


Figure 2.6 : Schéma sommaire et général des étapes suivies pour obtenir [22].

a- un matériau inorganique

b- un matériau organique

c- un verre ou un céramique

La polymérisation des précurseurs conduit à la formation d’un réseau stable, appelé gel. Ce dernier, peut être à son tour traité thermiquement pour former le matériau. On distingue deux modes de préparation distincts de revêtement [23] :

- ❖ La voie polymérique consiste à élaborer une solution de précurseurs, qui sera convertie en oxyde (fig. 2.7). La viscosité de cette solution évolue lors de l’évaporation du solvant et la gélification. L’élimination du solvant et des composés organiques, est accomplie par le traitement thermique. Cependant, la perte de masse importante empêche fréquemment la réalisation de couches épaisses sans recourir à des additifs.
- ❖ La voie colloïdale consiste à préparer une suspension de fines particules d’oxyde (dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm), dispersées dans une solution aqueuse. Dans ce cas,



la conversion en oxyde est réalisée chimiquement en solution avant le dépôt. Les couches obtenues sont poreuses, fragiles mais sans contraintes internes.

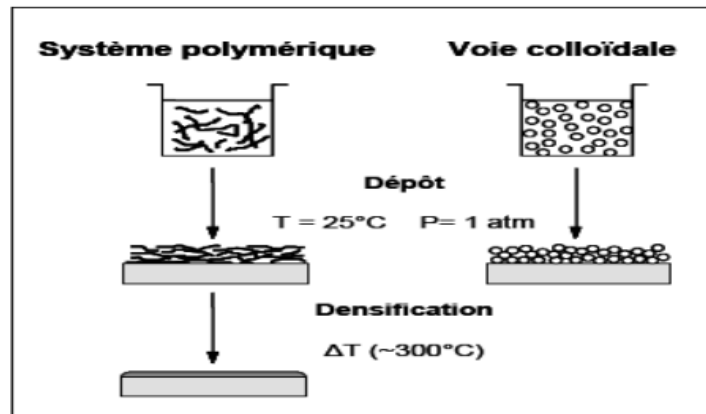


Figure 2.7 : Modes d'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel.

### 2.3.2.3.1 : Les différentes méthodes de dépôt du sol-gel en couches minces :

Il y a deux techniques qui sont souvent utilisées pour déposer une solution sur un substrat : spin-coating et dip-coating. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

#### 1 : Centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat donné [24]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés [25]. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de  $\text{cm}^2$ . Elle peut être décomposée en quatre phases [27,28] qui sont schématisées sur la figure (2.8) :

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide en excès vers l'extérieur du substrat.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et de diminuer l'épaisseur de la couche mince de façon uniforme.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

## Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation

L'épaisseur de ce film mince dépend de la vitesse de rotation, la concentration de solution, la viscosité de la solution et le taux d'évaporation [26]. Il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : l'épaisseur ( $h$ ) est alors donnée par la relation suivante :

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

Avec :

- $c$  : une constante.
- $e$  : la vitesse d'évaporation.
- $\eta$  : la viscosité de la solution.
- $\omega$  : la vitesse de rotation.
- $\rho$  : la densité de la solution.

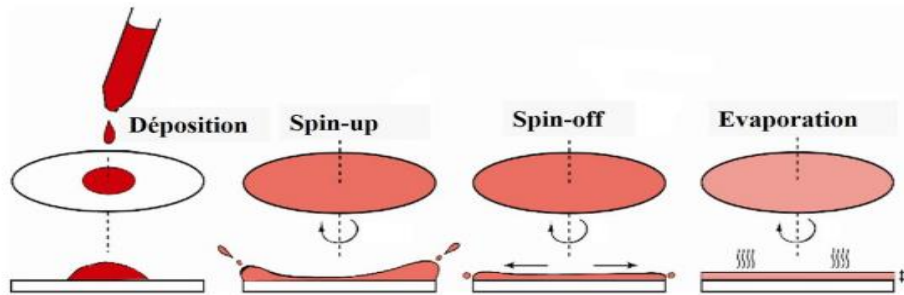


Figure 2.8 : Principe de la méthode spin coating [29].

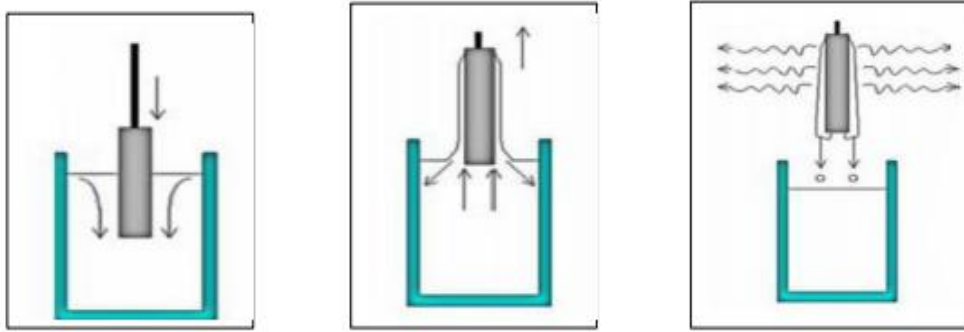
### 2 : Trempage–tirage ou dip-coating :

Cette technique consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante.

La réalisation des couches par dip-coating s'effectue en trois temps :

- 1- la préparation des substrats.
- 2- le dépôt du film par "dip-coating".
- 3- le séchage et le traitement thermique.

La figure (2.9) représente les trois étapes de dépôt par la technique Dip-Coating [30].



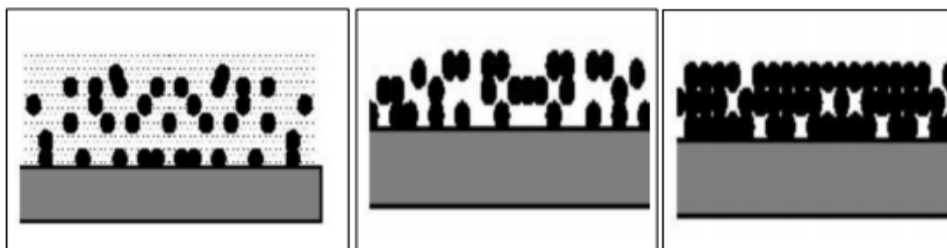
Trempage Formation de couche humide Evaporation du Solvant

Figure 2.9 : Dépôt de couches minces par trempage–tirage [30].

### 2.3.2.3.2. : Traitement thermique des couches minces :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est inclut par deux autres opérations : Le séchage et le recuit final (fig. 2.10).

- ✓ **Le séchage des couches minces :** L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Le séchage est un traitement thermique à basse température 100°C pendant 15 min, il permet d'éliminer la quasi-totalité du solvant et les autres composés volatiles dans la structure du gel.
- ✓ **Le recuit :** Le recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau [31]. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [32]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des hautes températures comprises entre 300 °C et 700 °C [33].



Dépôt

Séchage

Recuit

Figure 2.10 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

### **2.3.2.3.3: Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :**

✓ Les principaux avantages du sol-gel sont :

1. -Une meilleure pureté.
2. Une meilleure homogénéité.
3. Propriétés optiques des matériaux élaborés sont prometteuses.
4. La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
5. Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
6. Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
7. Facilité de dopage en grande quantité.
8. Une température de synthèse basse.

✓ Les principaux inconvénients du sol-gel sont :

1. Le prix élevé des précurseurs de synthèse.
2. Manipulation d'une quantité importante de solvants.
3. Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
4. 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, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.
5. Temps de recuit thermique généralement long, ce qui allonge le temps nécessaire à l'élaboration.

### **2.4 : Techniques de caractérisation :**

Dans cette partie nous allons rappeler le fonctionnement de différentes techniques de caractérisation des couches minces pour étudier les paramètres de dépôt et les propriétés structurales, optiques et électriques etc...

Parmi ces techniques :

- La diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale de nos films.
- La spectrophotométrie UV-VIS, pour la détermination de la transmittance, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

## Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation

-La technique de quatre pointes pour étudier les propriétés électriques (conductivité, résistivité...etc.) de nos films.

### 2.4.1 : Caractérisations structurales :

#### 2.4.1.1 : La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la technique la plus courante pour caractériser la structure de matériau cristallin. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline et amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince ou en poudre. Aussi elle permet de déterminer la structure du cristal et son degré de cristallinité, de savoir l'orientation des cristallites constituant le matériau, de savoir les positions cristallographiques des atomes, de calculer les paramètres du réseau, de calculer la taille des grains et de calculer la déformation et la contrainte.

#### ❖ Principe :

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre. Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction :  $I = f(2\theta)$  qui sont la base de l'analyse [34].

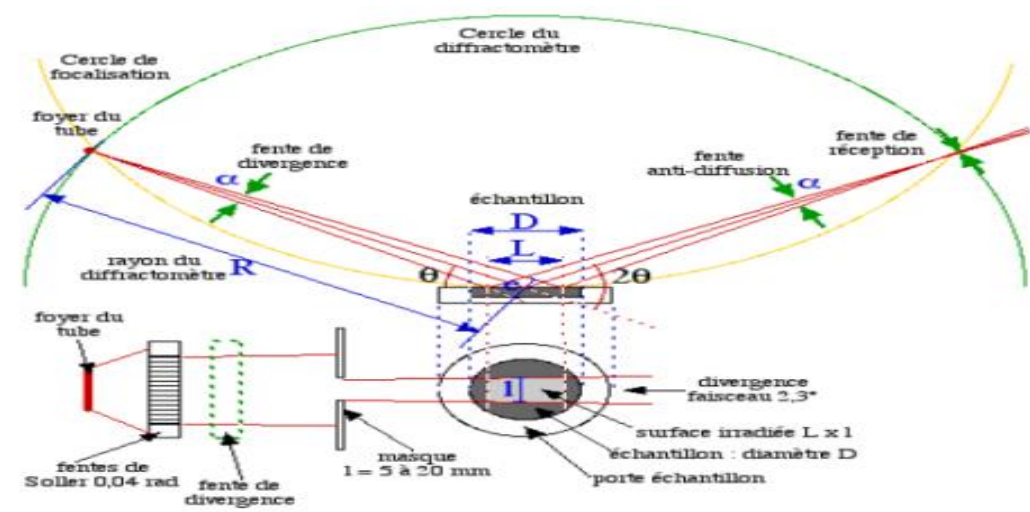


Figure 2.11 : Schéma de principe du diffractomètre.

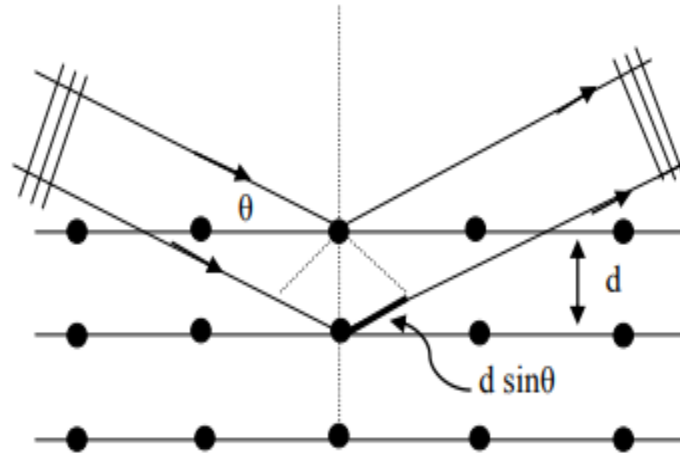


Figure 2.12 : Famille des plans cristallins en conditions de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$d_{hkl}$  : la distance inter réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon et nous intéressons d'identifier les paramètres suivants :

- **Tailles des grains (cristallites) :**

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, nous avons utilisé la relation de Scherrer [35,36] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.3})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains) (nm).

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM: Full Width Half Maximum) exprimée en radian.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

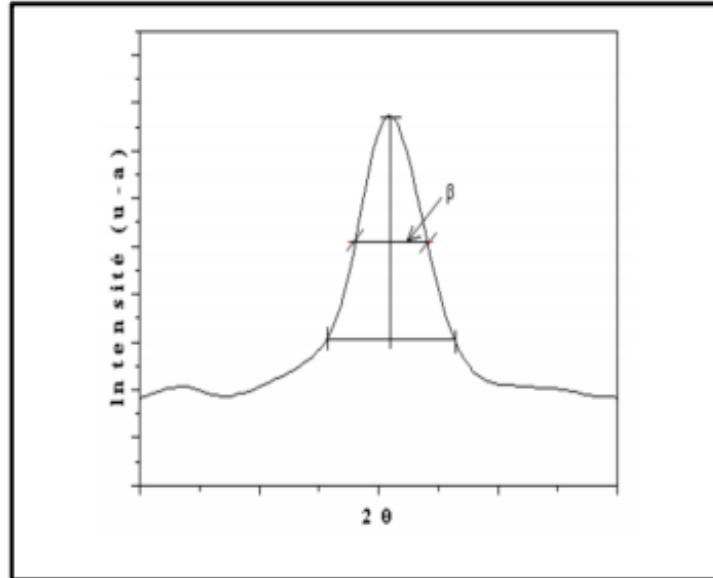


Figure 2.13 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons.

### ▪ Détermination des paramètres de la maille :

Dans le système hexagonal, la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  est reliée aux paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille et aux indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  par la relation suivante :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.4})$$

### ▪ Les Contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [36].

## Chapitre 2 : Techniques de dépôt et méthodes de caractérisation

Les contraintes  $\varepsilon$  ont été calculées par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \text{ (II.5)}$$

Où :

$\varepsilon$  : La déformation.

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur en radian.

$\theta$  : L'angle de diffraction.

### 2.4.2 : Caractérisation optique :

#### 2.4.2.1 : Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués en fonction de l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines : ultraviolets, infrarouges et micro-ondes visibles. Dans notre cas, nous avons utilisé spectrophotomètre d'enregistrement à double faisceau, dont le principe est représenté sur la figure (2.14). Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800 nm).

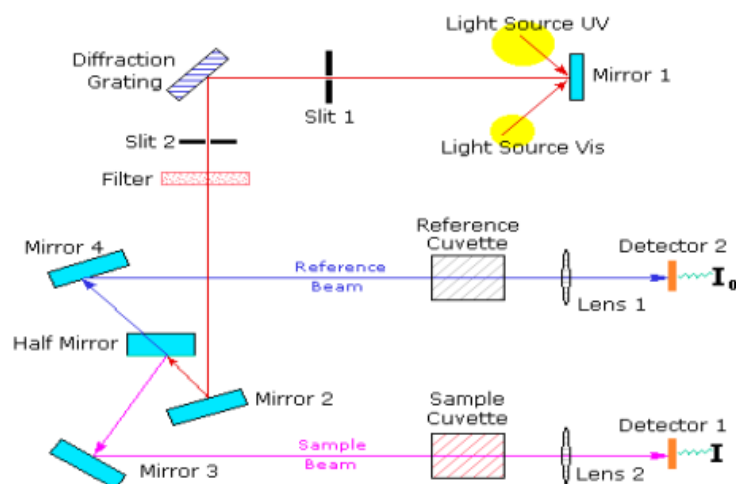


Figure 2.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le principe de la spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou

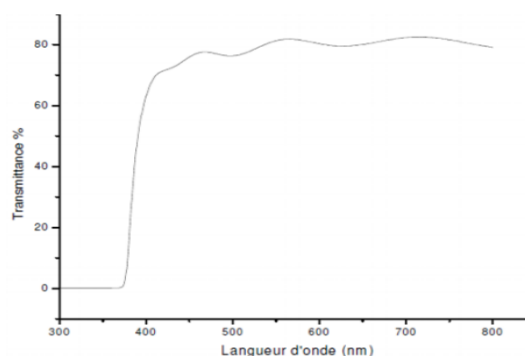


d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV – Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission [37].

### **2.4.2.2 : Les spectres de transmittance :**

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de  $\text{SnO}_2$ , ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident [38]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la Figure (II-15), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers les grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de  $\text{SnO}_2$ . Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



**Figure 2.15 :** Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

### 2.4.2.3 : Coefficient d'absorption optique :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en utilisant la loi de Beer-Lambert [39] :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

$I_0$  : l'intensité de la lumière incidente.

$I$  : l'intensité lumineuse transmise.

$\alpha$  : le coefficient d'absorption.

$d$  : l'épaisseur de la couche.

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.8})$$

Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient d'absorption du film, est lié au coefficient d'extinction  $k$  qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.10})$$

### 2.4.2.4. Détermination du gap optique :

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [40] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

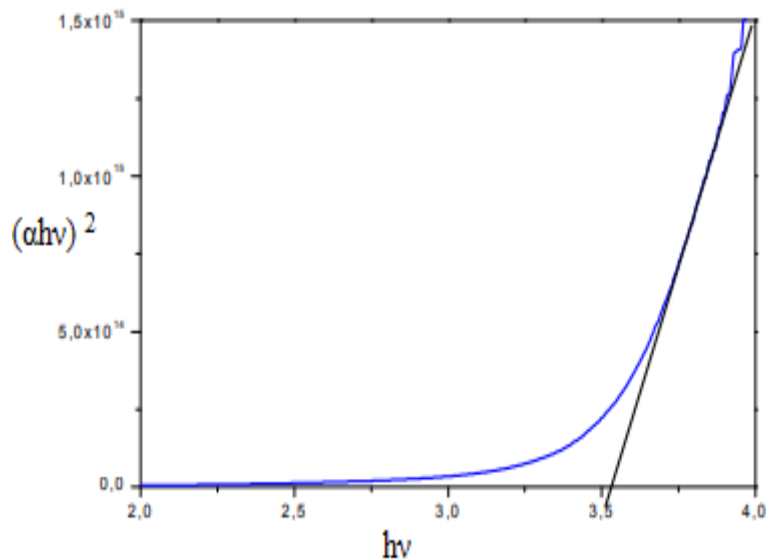
Avec :

$A$  : constante.

$E_g$  (eV) : gap optique.

$$h\nu : \text{l'énergie d'un photon en (eV)}, \quad h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.12})$$

La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie photonique  $h\nu$  (figure 2.16), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique.



**Figure 2.16** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

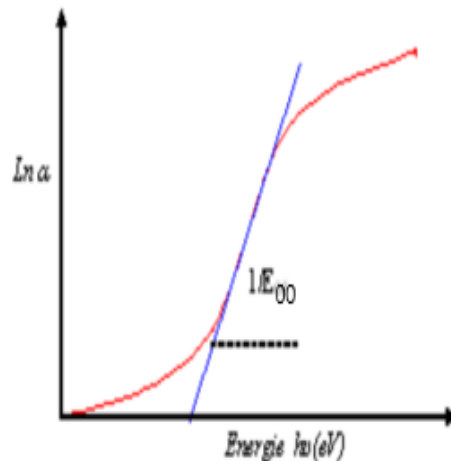
### 2.4.2.5 : Détermination de l'énergie d'Urbach :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [41] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.13})$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.14})$$



**Figure 2.17** : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince.

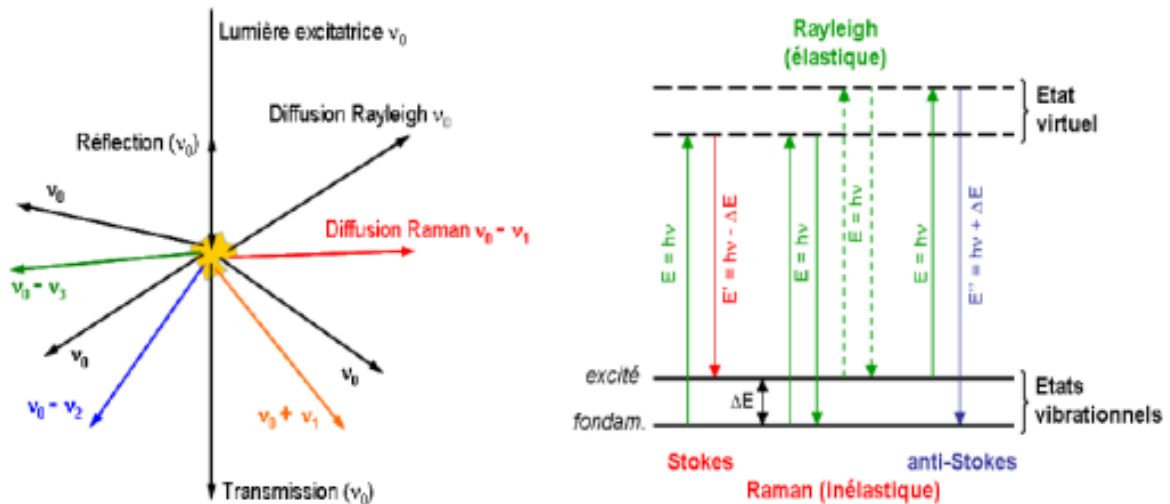
### 2.4.1.2 : Spectroscopie RAMAN :

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnelles et rotationnelles de molécules (ou groupe d'atomes) et fournit des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines.

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge / transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci a donné beaucoup de points positifs [42] :

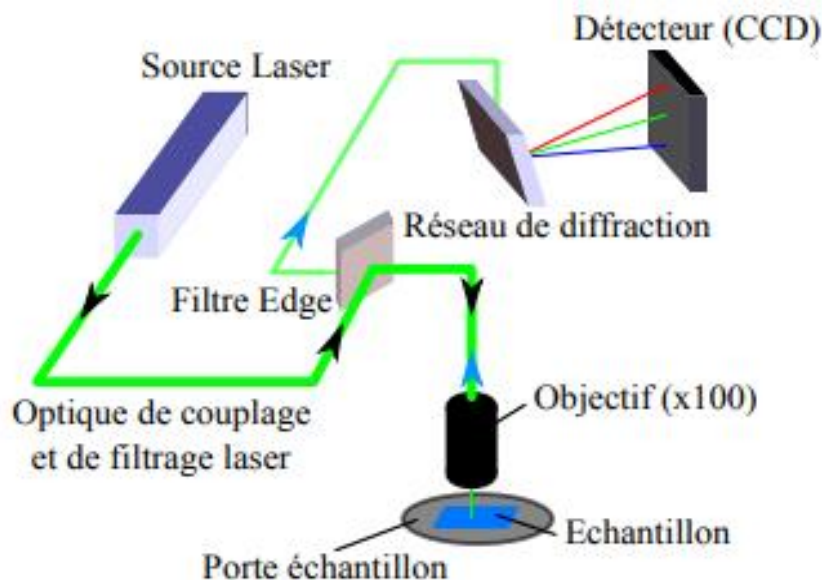
- L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.
- La possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques

Cette méthode est basée sur l'effet Raman qui est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. En effet, lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique (Rayleigh), ou avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman [43]. La figure (2.14) montre une illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [44].



**Figure 2.18** : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et analyser la lumière diffusée. En effet, la diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules entraîne l'apparition de radiations de faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente. Ces changements de fréquence, liés aux énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules, sont propres à chaque molécule et donc l'intensité du rayonnement diffusé est caractéristique du matériau [45]. La figure (2.15) représente un schéma de principe de la spectroscopie Raman [46].



**Figure 2.15** : Schéma de principe de la spectroscopie Raman [46].

### 2.4.3 : Caractérisation électrique :

#### 2.4.3.1 : Méthode de quatre pointes :

La résistivité d'un matériau est mesurée par la méthode quatre pointes. La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur substrat isolant (en verre). Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux points extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux points internes (figure II-19).

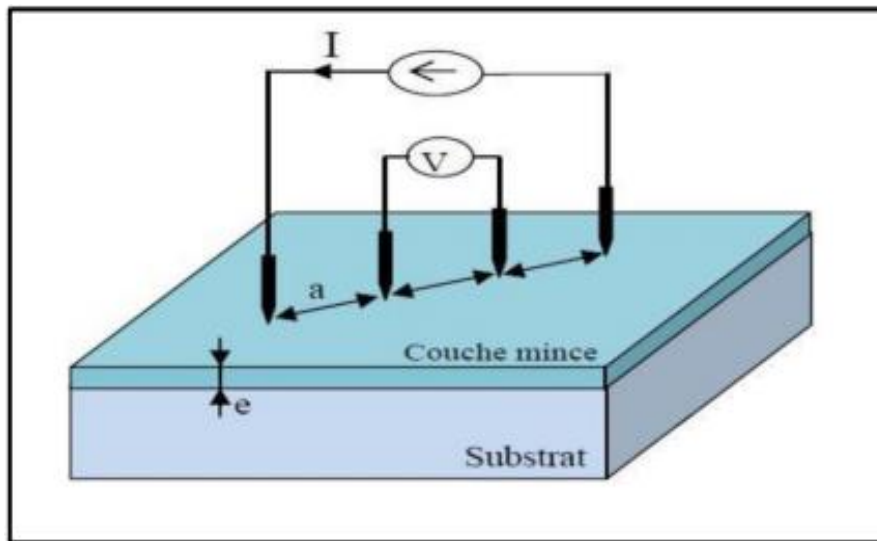


Figure 2.20 : schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{V}{I} \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$R_{\blacksquare} = \frac{V}{I} \quad (\text{II.16})$$

Donc :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d R_{\blacksquare} \quad (\text{II.17})$$

Où :

$R_{\blacksquare}$  : est la résistance carrée.

$d$  : est l'épaisseur de la couche.

### **2.5 : Conclusion :**

Dans le deuxième chapitre nous avons commencé par une description des couches minces, ainsi que nous avons présenté les différentes méthodes des dépôts des couches minces en particulier la technique sol-gel « spin-coating ». Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée dans le but d'analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électrique des films élaborés.

## Références chapitre 2 :

- [1] BENZAROUK Hayet, “Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes transparents conducteurs (OTC) en couches minces. Application à l’énergie solaire”, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhar Annaba, 2013.
- [2] K. Zine Ali, Mémoire de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).
- [3] L. Pawlowski, “dépôts physiques”, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [4] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [5] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268.
- [6] J.Jacque Bessot, S.Audisio, Techniques de l’ingénieur ; traitement de surface M5, 4pp. 1655-1660 (1989).
- [7] S.J.Chen and all : Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [8] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de  $Cu_2ZnSnS_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [9] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 953.
- [10] Sovar, Maria-Magdalena. “*Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus*”, Thèse de Doctorat. PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006
- [11] H. Katto and Y. Koga, J. Electrochem. Soc. 118/B76, 1619-1623,1971.
- [12] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc.Tech. 3 (1998) 2.
- [13] A. Mosbah, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [14] J.C. Manificier, Thin metallic oxides as transparent conductors, Thin Solid Films, 90(3), p. 297-308.1982.
- [15] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3, 084-148,1964.
- [16] Saleh Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [17] G. K.Wehner, Phys. Rev. 102 (1956) 690-704.



- [18] S. Dilmi, I.Tali, “Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse”, Mémoire de Master, Univ-Mohamed Boudiaf-M’silla, (2018).
- [19] J. J. Ebelmen, C. R. Acad. Sci. 19, 398 (1844).
- [20] D. L. Segal, Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, J. Non-Cryst. Sol. 63, 183 (1984).
- [21] C.J. Brinker and G.W. "Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing" Scherer, Academic press, San Diego (1990).
- [22] MEDJNOUN kahina, “Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche”, mémoire de Magister, Université MOULOUD MAMMERI Tizi Ouzou, 2009.
- [23] D. O. Cowan, J. Park, C. U. Pittman Jr, Y. Sasaki, T. K. Mukherjee, N. A. Diamond, Organic solid state. VII. Semiconducting polymers. Mixed valence ferrocene-ferrocenium polymers, Journal of the American Chemical Society, 94 (1972) 5110-5112.
- [24] J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata, J. Am. Ceram. Soc. 75 12 (1992) 346972.
- [25] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [26] K. Puttlitz, P. A. Totta, Area Array Interconnection Handbook, Kluwer, USA, (2001).
- [27] E.I. Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [28] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, D.-D. Lee, N. Yamazoe, Sens. Actuators, B: Chemical 46-2 (1998) 139-145.
- [29] R. Faller, T. Jue, M. L. Longo, S. H. Risbud, Handbook of Modern Biophysics Biomembrane Frontiers Nanostructure Models and the Design of Life, Humana Press, USA, (2009).
- [30] N. BOUBRIK, “ Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilises comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction”, thèse de Magister, Université Tizi-Ouzou, (2013).
- [31] M. Batzill, U. Diebold, Prog. Surf. Sci. 79 (2005) 147-154.
- [32] J. Livage, C. Sanchez et F. Babonneau, Molecular precursor routes to inorganic solids dans Chemistry of advanced materials: an overview, Edité par Wiley-VCH, New York (1998).

- [33] M.P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, brevet U.S. n°3 330 697, 11 juillet 1967.
- [34] Mostaghfir et al. Plasma Processes and Polymers Volume 4, Issue S1, (2007) Pages S359 – S363.
- [35] A. Bohre, K. Awasthi, Immobilization of Radioactive Waste in Ceramic Based Hosts, Germany, (2014).
- [36] Z. Sofiani, “ Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO ”, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [37]: A. S. FRANK, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [38] G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte solide Vitreux sous forme de Couches minces pour des Couches minces.
- [39] H. Kitaboyashi, and P. M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 481 (2001) 249.
- [40] Lilia Baghriche, “Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes de Zinc et Sulfure de Zinc Préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, 2015.
- [41] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [42] Amira BOUHALI, “Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de plomb, de strontium et de lanthane”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [43] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (4) (1988) 259 - 341.
- [44] B. Gilbert, Notes de cours, Université de Liege, 2005.
- [45] Audrey CHAPELLE, Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.
- [46] Florent 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.



# CHAPITRE 3:

## *Résultats et discussions*

### 3.1 : Introduction :

La méthode de sol-gel (solution-gélification) sera rapporté à un procédé simple en utilisant des précurseurs chimiques qui peuvent produire des couches minces avec une grande pureté et une bonne homogénéité à température ambiante et pression atmosphérique. Le procédé est largement utilisé pour la fabrication des oxydes métalliques comme le  $\text{SnO}_2$ .

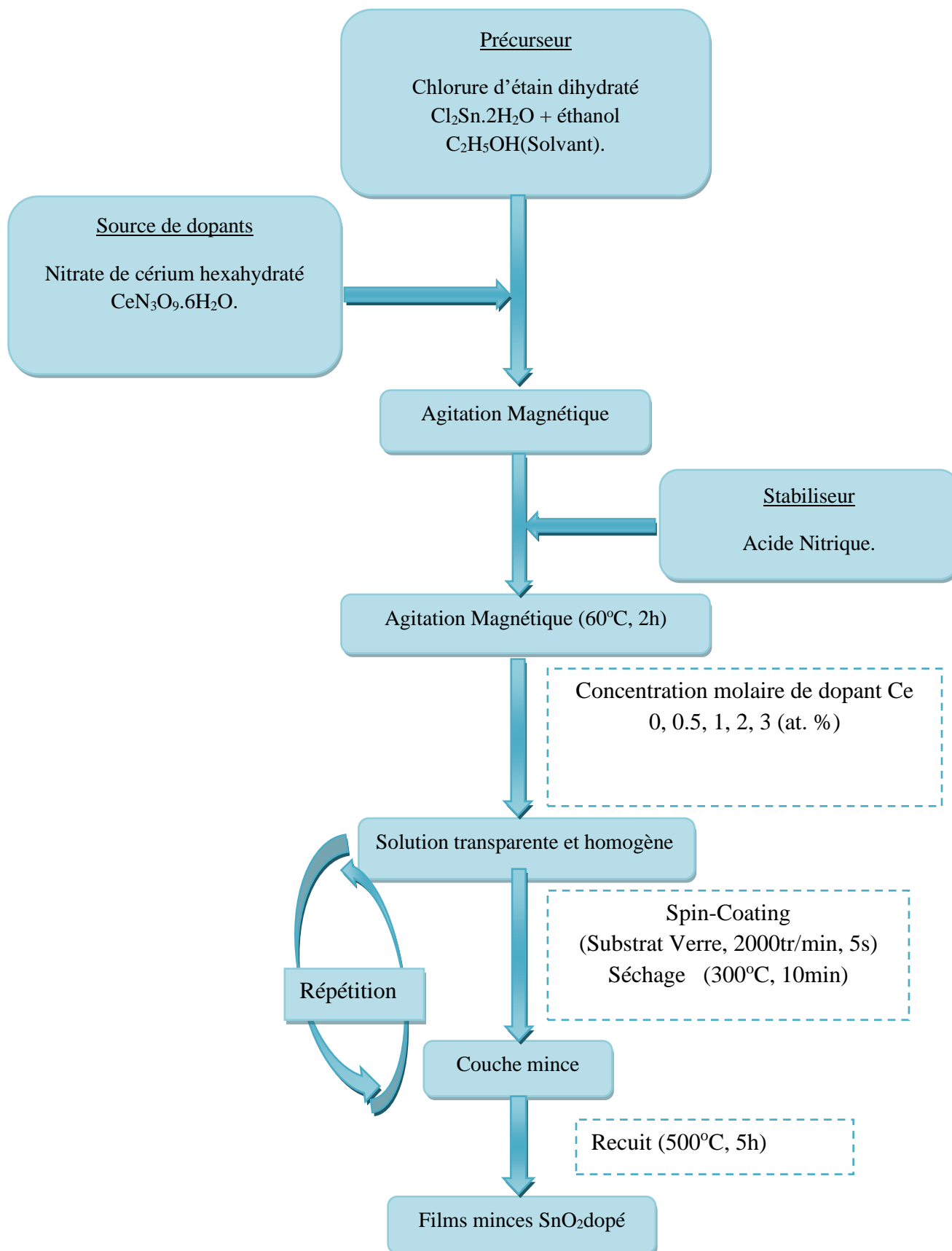
Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre est consacrée au système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé Cérium pour différents pourcentages (0.5%, 1%, 2%, 3%) en l'occurrence la technique de sol-gel en utilisant le procédé Spin-Coating. Tandis que, la seconde partie présente les différentes techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes ; La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques : le gap optique ; La spectroscopie Raman pour déterminer la cristallinité, la nature des contraintes et enfin, la technique des quatre pointes pour calculer la résistivité électrique.

### 3.2. Elaboration de couches minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) par la technique Sol-Gel Spin – Coating :

Les couches minces de  $\text{SnO}_2$  ont été préparées par la méthode sol-gel associé aux processus de centrifugation (Spin-Coating), en utilisant comme un produit de précurseur chlorure d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) et nitrate de Cérium (Ce) comme un produit de dopage. Les étapes pour obtenir les films sont présentées ci-dessus.

- Préparation et nettoyage des substrats.
  - Préparation chimique de la solution (pure et dopée) Par la méthode sol-gel pour obtenir le liquide sol.
  - Dépôt de la solution sur le substrat qui subit une rotation à grande vitesse.
  - Recuits les couches minces pour aboutir un matériau cristallisé.
- La figure 3.1 représente l'organigramme de synthèse de l'oxyde d'étain pur et dopé Cérium par la méthode sol-gel en utilisant le procédé Spin-Coating, tel que développé pour réaliser ce travail.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions



**Figure 3.1** : L'organigramme de synthèse de couches minces d'Oxyde d'étain pur et dopé Ce par la méthode Spin-Coating.

### 3.2.1 : Choix du substrat de dépôt :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour obtenir des couches minces de bonne qualité. Dans notre travail les substrats utilisés sont des lames de verre découpées en carrée de dimension (20×20 mm<sup>2</sup>) par un stylo à pointe. Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique mais il permet aussi de présenter une excellente transparence à la lumière visible ce qui le rend très adéquat pour étudier les propriétés optiques des couches minces déposées.

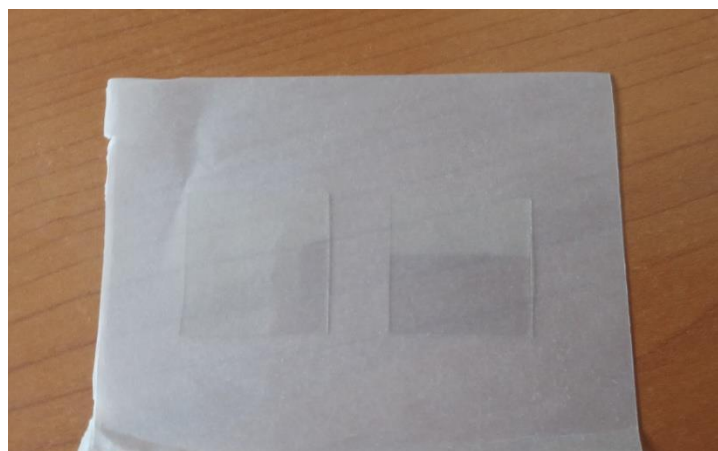


Figure 3.2 : Substrats de verres utilisés.

### 3.2.2 : Préparation des substrats :

La propriété et l'état de surface du substrat sont d'importants critères pour obtenir une bonne qualité de dépôt, adhérent et uniforme. Les substrats devraient être impeccablement nettoyés car la moindre impureté peut engendrer la concentration et le décollement des couches déposées. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

1. Immersion dans un bain d'acétone pendant 10 minutes.
2. Rinçage à l'eau distillée.
3. Immersion dans un bain d'éthanol pendant 10 minutes.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Séchage par un papier particulier ou à l'aide d'un séchoir.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

Après le séchage, On met la lame très doucement dans le bécher et on évite de toucher la surface du substrat pour éviter toutes contaminations. Les lames sont conservées dans un bécher couvert avec un papier aluminium pour éviter la poussière et les impuretés.

### 3.2.3 : Préparation des solutions :

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés :

#### 3.2.3. a : Matériaux du départ :

- **Chlorure d'étain** : Comme un précurseur.


Chlorure d'étain	
Apparence	Poudre solide cristalline blanche.
La formule moléculaire	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
Etat physique	Solide.
Masse moléculaire	225.63g/mole.
Densité	6.95 g/cm <sup>3</sup> à 20°C.
Point de fusion	247°C.
<b>Figure 3.3</b> : L'oxyde d'étain	

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimique du précurseur chlorure d'étain.

- **Nitrate de Cérium** : Comme une source de dopant.


Nitrate de Cérium	
Apparence	Cristaux incolores (hexahydrate).
Formule moléculaire	$\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
Masse moléculaire	434.22 g/mol.
<b>Figure 3.4</b> : Nitrate de Cérium	

Tableau 3.2 : Propriétés physico-chimique de dopant (nitrate de Cérium)



## Chapitre 3 : Résultats et discussions

- **Ethanol** : Alcool est utilisé comme un solvant.

Ethanol	
Apparence	Liquide incolore, légère odeur.
Formule moléculaire	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.
Masse molaire	46.068 g/mol.
Densité	0.789 g/cm <sup>3</sup> à 20°C.
Point de fusion	-114°C.

Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimique de solvant (Ethanol).

- **Acide nitrique** : comme un stabilisateur.

Acide nitrique	
Apparence	Liquide incolore à jaune.
Formule moléculaire	HNO <sub>3</sub> .
Masse molaire	63.01 g/mol.

Tableau 3.4 : Propriétés physico-chimique de l'acide nitrique.

### 3.2.3. b : Préparation de la solution pour le SnO<sub>2</sub> pur (non dopé) :

Dans notre travail, Les couches minces de SnO<sub>2</sub> ont été préparées à partir de chlorure d'étain (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) comme matériau source (de Sn) que nous avons dissous dans le solvant éthanol (le volume utilisé est 10 ml pour chaque dépôt) avec une concentration de (0.4 mol/litre). Après 10 minutes de l'agitation magnétique, Celle-ci a été stabilisée par quelques gouttes de l'acide nitrique, cette dernière joue le rôle d'un stabilisateur. Puis elle a été placée sur une plaque chauffante avec un agitateur magnétique à une température de 60 °C pendant 2 heures afin d'obtenir une solution finale homogène et transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol (figure 3.5).

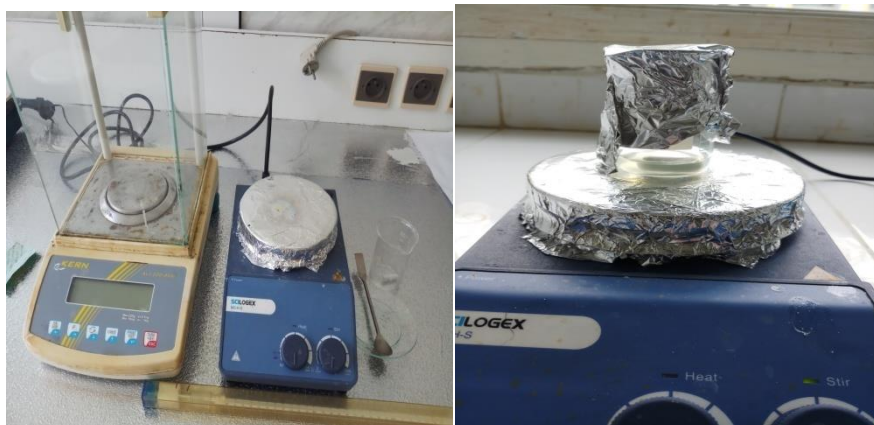
### 3.2.3. c : Préparation des solutions pour le SnO<sub>2</sub> dopé Cérium :

La solution de SnO<sub>2</sub> dopé Cérium a été élaborée par la méthode sol-gel. Nous avons suivi la même méthode que pour la préparation de SnO<sub>2</sub> pur. On dissout chlorure d'étain et nitrate de Cérium dans 10 ml de l'éthanol. Après 10 minutes on ajoute quelques gouttes de l'acide

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

nitrique (le stabilisateur). La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 60°C pendant 2h. La solution est devenue claire, homogène et transparente.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de dopage au Cérium pour différentes concentration (0.5, 1 ,2 et 3 at.%) sur les diverses propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub>.



(a)

(b)

**Figure 3.5 :** Outils utilisés pendant la préparation des solutions (a), Solutions pendant l'agitation (b).

### 3.2.4 : Dépôt des couches minces par Spin-Coating :

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> sont déposées sur des substrats en verre par la méthode Spin-Coating. Une légère quantité de la solution a été déposée sur un substrat puis elle a été mise en rotation avec une vitesse de 2000 rpm pendant 5 secondes pour produire une couche mince, cette opération a été répétée 5 fois. Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300°C pendant 10 min.



**Figure 3.6 :** Photographie du montage expérimental du Spin-Coating utilisé.

### 3.2.5 : Recuit des couches minces :

Après le dépôt, les couches minces obtenues ont été placées dans un four pour réaliser le recuit final à 500 °C pendant 5 heures pour éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans les solutions, cristalliser et densifier les couches minces.



Figure 3.7 : Four utilisée pour le recuit.

### 3.3 : Caractérisation de couches minces de SnO<sub>2</sub> pur et dopés Cérium :

Afin de déterminer la structure de nos couches et de s'assurer qu'il s'agit bien d'un composé monophasé et que le Cérium est bien inséré dans la matrice semi-conductrice SnO<sub>2</sub>, nous avons utilisé un ensemble de techniques expérimentales :

La caractérisation cristallographique par :

- La diffraction des rayons X (DRX)

Ensuite, la caractérisation optique réalisée par :

- La spectroscopie à réflexion UV-Visible
- La spectroscopie Raman

On termine par la caractérisation électrique en utilisant la technique des quatre pointes.

#### 3.3.1 : Caractérisation cristallographique (La diffraction des rayons X) :

La figure 3.8 représente les diffractogrammes obtenus pour l'oxyde d'étain dopé 1, 2 et 3 at.% synthétisés par la technique Spin-Coating à 500°C en comparaison avec celui de l'oxyde d'étain pur synthétisé dans les mêmes conditions.

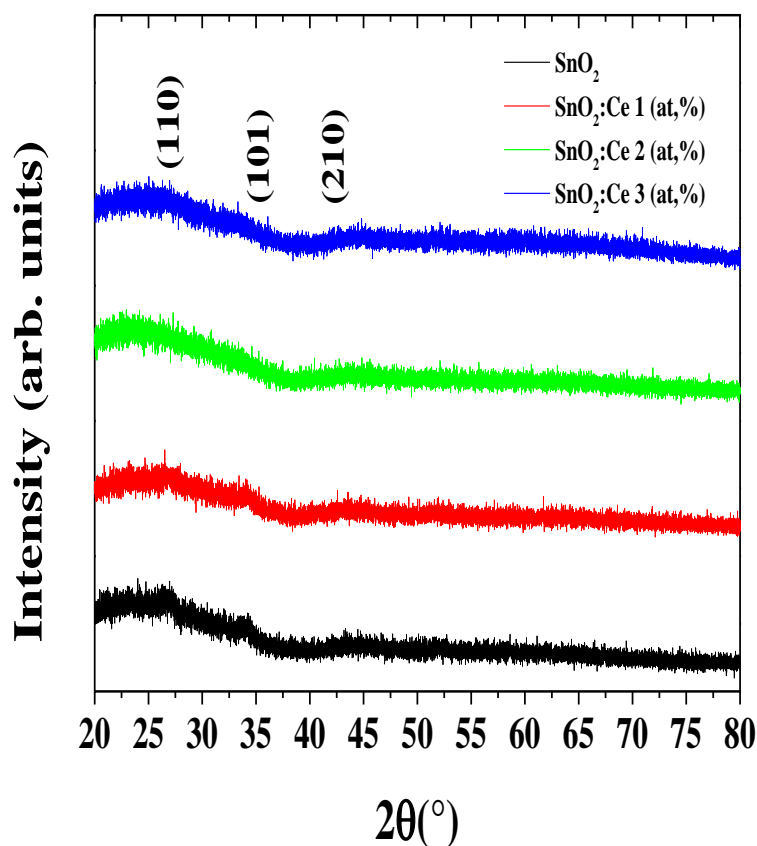
## Chapitre 3 : Résultats et discussions

En analysant les diffractogrammes obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies, ce qui prouve que les échantillons sont cristallisés.

L'identification des quatre échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence qui constituent le fichier JCPDS. Cette étude montre que les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase de l'oxyde d'étain pure, conformément au fichier standard JCPDS (41-1445), pour tous les échantillons.

D'après les diagrammes de diffraction, les pics de diffraction appartiennent à la structure de type rutile de couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Ce.

Aucune phase secondaire à base de Cérium (CeO<sub>2</sub>) n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX.



**Figure 3.8 :** Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X de SnO<sub>2</sub>: Ce (0, 1, 2 et 3 at.%) calciné  $T=500^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ .

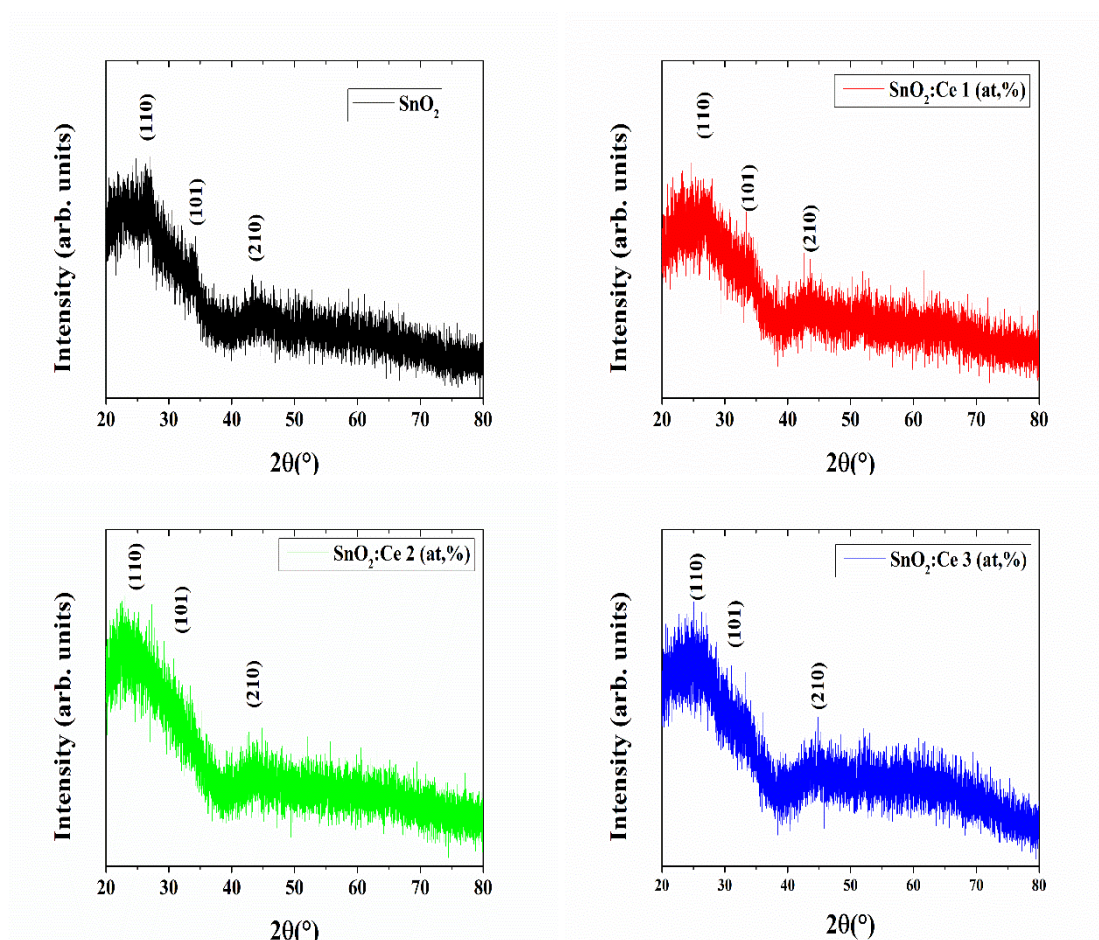


Figure 3.9 : Les diffractogrammes obtenus pour l'oxyde d'étain dopé au cérium (0, 1, 2 et 3 at. %) calciné  $T=500^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ .

### 3.3.2 : Caractérisation optique du composé SnO<sub>2</sub> dopé Cérium :

#### 3.3.2 a. Analyse par spectroscopie UV-Vis :

Les spectres de transmission optique des films minces de SnO<sub>2</sub> dopé Cérium déposés sur des substrats de verre ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 200-900 nm et sont présentés sur la figure (3. 10).

Il est clair que la transmission optique dans la région visible est 85 %, 91 %, 88 % et 87 % pour les concentrations du dopage de Cérium 0 at.%, 1 at.%, 2 at.% et 3 at.% dans les films de SnO<sub>2</sub> dopé Ce, respectivement. Ce résultat suggère que la qualité des films de SnO<sub>2</sub> dopé Ce est améliorée, ce qui est due à la basse diffusion ou à la basse absorption.

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

D'après ces résultats, il est évident que le dopage avec le Cérium aide l'amélioration de la transmission dans la région visible. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent dans les cellules solaires.

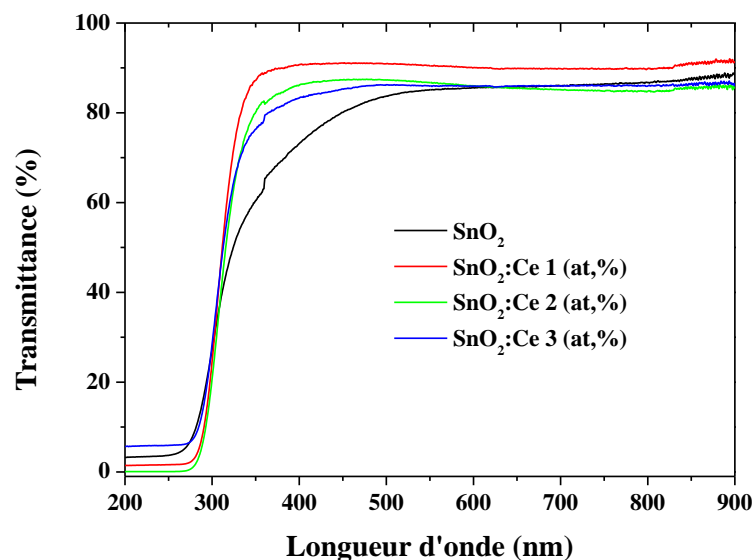


Figure 3.10: Spectres de transmission optique des films de SnO<sub>2</sub> dopé Ce.

La figure 3.11 montre la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Ce (0, 1, 2 et 3 at. %). Nous avons vu que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut s'obtenir par extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ . Le point d'intersection avec l'axe horizontal de l'énergie indique la valeur du gap.

Le tableau (3.5) nous donne les différentes valeurs du gap pour différentes concentrations :

Echantillon	Gaps (eV)
SnO <sub>2</sub>	3.75
SnO <sub>2</sub> : Ce 1 at. %	3.89
SnO <sub>2</sub> : Ce 2 at. %	3.85
SnO <sub>2</sub> : Ce 3 at. %	3.87

Tableau 3.5: Valeurs du gap optique de couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Ce.



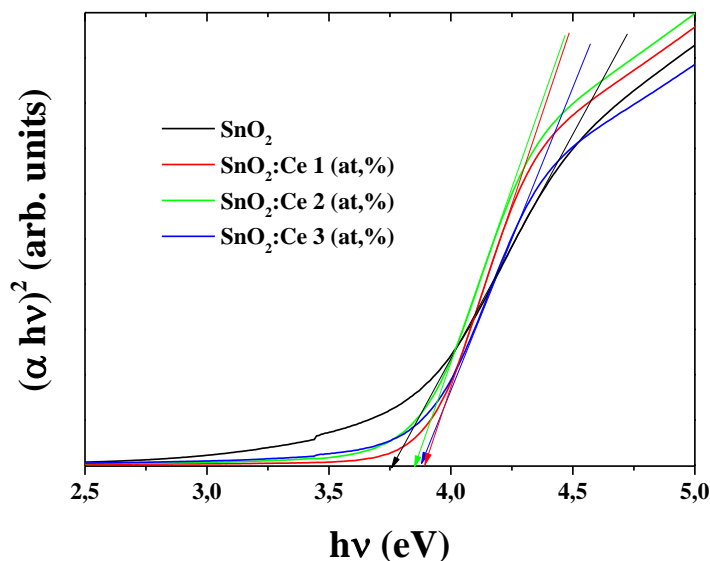


Figure 3.11 : Spectres  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie  $hv$  pour les couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées Ce.

On note que le gap optique de couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopée Ce (1, 2 et 3 at.%) est plus large que le gap de la couche mince de  $\text{SnO}_2$  pur. Ce décalage peut être expliqué par l'effet de Burstein-Moss [1,2] tout en assumant l'augmentation de la concentration en porteurs qui bloque les plus bas états dans la bande de conduction et le niveau de Fermi s'allonge à la bande de la conduction pour le dopage du type n. Nous remarquons aussi que l'énergie de gap diminue pour les films dopés Ce (2 et 3 at.%) par rapport au film dopé Ce 1 at.%. Ceci peut être expliqué par l'existence des défauts électroniques dans la bande interdite.

### 3.3.2 b. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse permettant de déterminer la cristallinité, la nature des contraintes et la présence de lacunes d'oxygène dans des matériaux massifs et couches minces de  $\text{SnO}_2$ . Elle est basée sur le processus Raman qui correspond à l'interaction entre les photons incidents et les modes de vibration optiques du réseau. Deux types de règles régissent ce processus : la conservation de l'énergie et les règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié.

La figure 3.12 représente les spectres Raman des films de  $\text{SnO}_2 : \text{Ce}$  (0, 1, 2 et 3 at.%). Les fréquences des différents pics comparées avec celles de la littérature [3-5]. Le pic le plus

intense à  $570\text{ cm}^{-1}$  attribué la fréquence de vibration de  $A_{1g}$  du réseau  $\text{SnO}_2$ . Les pics à  $465$  et  $783\text{ cm}^{-1}$  correspondent, respectivement, aux modes de vibration  $E_g$  et  $B_{2g}$ . Les modes  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  sont des modes non dégénérés qui vibrent dans un plan perpendiculaire à l'axe C et le mode  $E_g$  double dégénéré vibre dans la direction de l'axe C.

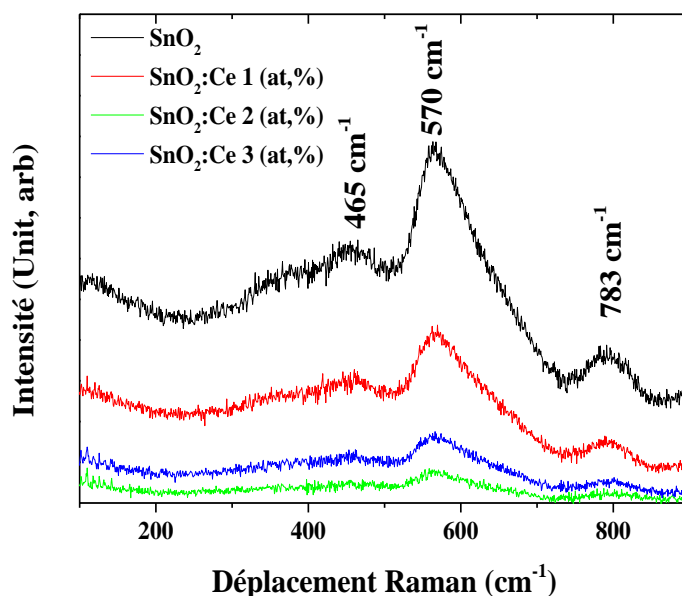


Figure 3.12 : Spectres Raman des couches minces de  $\text{SnO}_2:\text{Ce}$  (0, 1, 2 et 3 at.%) calciné à  $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

Après le dopage avec le Ce (1, 2 et 3 at. %) les pics de ces modes de vibration s'affaiblissent en intensité et se déplacent vers les basses ( $465$  et  $570\text{ cm}^{-1}$ ) et hautes ( $783\text{ cm}^{-1}$ ) énergies par rapport aux pics de  $\text{SnO}_2$  standard. Cette variation légère confirme que le réseau de  $\text{SnO}_2$  a subi une transformation microstructurale et une contrainte qui sont dues probablement à la substitution des cations  $\text{Sn}^{4+}$  par  $\text{Ce}^{4+}$ . Comme les rayons ioniques sont différents les uns des autres [6-8], nous pouvons conclure que l'insertion de Cérium dans la structure  $\text{SnO}_2$  a provoqué une compression et une distorsion dans le réseau.

### 3.4 : Caractérisation électrique de couches minces : Mesure de la résistivité électrique

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des semi-conducteurs. Nous avons étudié la résistivité en fonction de la concentration en Cérium. Les propriétés



## Chapitre 3 : Résultats et discussions

électriques de nos échantillons sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à 4 pointes.

La figure (3.13) montre la variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration en Cérium pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> : Ce (0, 0.5, 1, 2 et 3 at.%) recuites à 500 °C pendant 5 h.

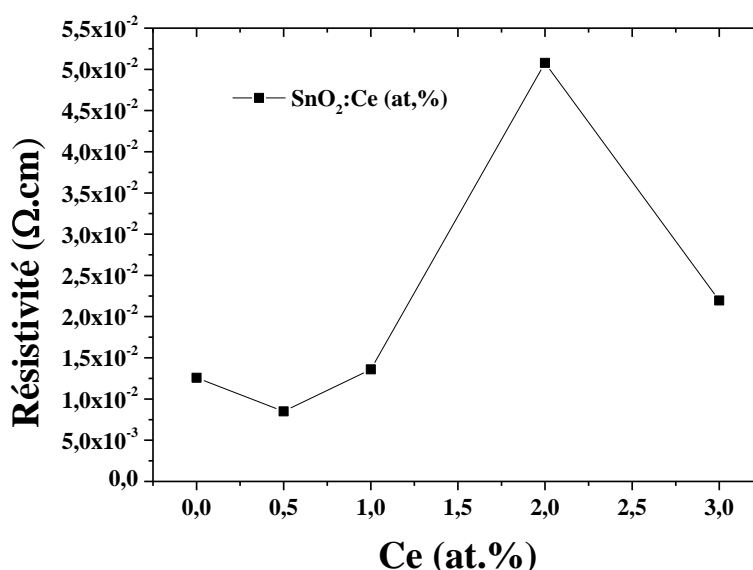


Figure 3.13 : Résistivité électrique des films de SnO<sub>2</sub> : Ce en fonction de la concentration du dopant.

On remarque sur la Figure 3.13 que la résistivité diminue après le dopage en Cérium et sa valeur minimale d'environ  $8,49 \times 10^{-3} \Omega * cm$  pour la couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée Ce (0.5 at. %). Cette diminution peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons et trous) provenant des ions donneurs Ce<sup>+3</sup> et Ce<sup>+4</sup> incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Sn<sup>+4</sup>. On voit aussi sur la Figure (3.13) que la résistivité des échantillons augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Ce (1 et 2 at.%). L'augmentation de la résistivité est probablement due à l'introduction de l'oxygène dans le réseau. Pour la couche mince SnO<sub>2</sub> : Ce 3 (at.%) la résistivité diminue à cause du défaut dans la matrice.

### 3.5 : Conclusion

Nous avons réussi à élaborer et caractériser des couches minces de SnO<sub>2</sub> : Ce déposées par la méthode sol-gel spin-coating à la température ambiante sur des substrats de verre.

---

### *Chapitre 3 : Résultats et discussions*

---

L'effet du dopage sur les propriétés structurale, optique et électrique de nos couches minces a été étudié. Les diagrammes de diffraction de DRX montrent que les couches obtenues se cristallisent dans la structure rutile. On a remarqué à partir des spectres d'UV-Vis que la transmittance est de l'ordre de 91%. Mais il faut encore travailler dessus car les propriétés électriques ne sont pas satisfaisantes vu que la chute de résistivité de nos couches dopées n'est pas importante que celle des couches dopées en Indium, malgré ça, ces résultats sont très encourageants.

### Références chapitre 3 :

- [1] E. Burstein; Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [2] T.S. Moss, Proc; Phys. Soc. Lond. B 67, (1954) 775.
- [3] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson, J. Phys. C 4 (1971) 2421.
- [4] R. Summitt, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3762.
- [5] P. S. Peercy and B. Morosin, Phys. Rev. B 7 (1973) 2779.
- [6] A. Punnoose, J. Hays, V. Shutthanandanet V. Gopal, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1559.
- [7] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin et K. M. Reddy, Phys Rev B 72 (2005) 075203.
- [8] A. Punnoose, M. H. Engelhard et J. Hays, Solid Stat.Comm. 139 (2006) 434.

---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du dopage des couches minces d'oxyde d'étain élaborées par la technique spin-coating. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces SnO<sub>2</sub> : Ce (0, 1, 2 et 3 at.%) par différentes méthodes : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible et Raman pour l'étude des propriétés optiques et enfin les quatre pointes pour calculer la résistivité de nos couches minces.

L'étude structurale des films minces par la diffraction des rayons X montre que tous les films de SnO<sub>2</sub> : Ce obtenus sont poly-cristallins avec une structure rutile.

L'influence du dopage sur les propriétés optiques a été étudiée par la spectroscopie UV-visible. L'ajout de dopant de Cérium aux films minces d'oxyde d'étain produit un élargissement au gap optique, ce qui peut être expliqué par l'effet de Moss-Burstein. Nous avons remarqué aussi que l'énergie du gap diminue pour la couche mince SnO<sub>2</sub> : Ce (2 at.%). Les spectres UV-Vis montrent que nos couches ont une forte transmittance, qui varie entre 87 à 91 %.

Les caractéristiques électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub> : Ce (0, 1, 2 et 3 at.%) montrent que la résistivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans les couches minces, et sa valeur minimale est d'environ  $8.49 \times 10^{-3} \Omega * cm$  pour la couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée Ce (0.5 at.%). Ce résultat a été interprété par l'introduction de l'oxygène dans le réseau, qui conduit à la réduction de Cérium sous forme oxydes. Donc on peut utiliser nos couches minces comme une fenêtre transparente conductrice dans les cellules solaires.

---

## Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons préparé des films minces d'oxyde d'étain pur et dopés au Cérium par la technique spin-coating. Les films ont été déposés sur des substrats de verre. Les couches minces ont été analysées par plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour analyser la structure des couches minces, la spectroscopie UV-visible et Raman pour déterminer les propriétés optiques des couches minces SnO<sub>2</sub> : Ce. Et enfin les quatre points pour étudier les propriétés électriques. A partir des résultats de DRX, on a constaté que les couches obtenues sont cristallisées dans une structure rutile. Les spectres UV-Vis montrent que nos couches ont une forte transmittance, qui varie entre 87 à 91%. Les propriétés électriques ne sont pas satisfaisantes ( $R=8.49 \times 10^{-3} \Omega * cm$ ), mais ces résultats sont très encourageants.

**Mots clés :** Couche mince, SnO<sub>2</sub> dopé, spin-coating.

## ملخص

قمنا في هذه المذكرة بدراسة خواص الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير النقي المطعمة بالسيريوم باستعمال تقنية تدوير المحلول. وضعت الأفلام على مساند الزجاج وقد تم تحليل هذه الأفلام الرقيقة من قبل العديد من التقنيات: انعراج الأشعة السينية DRX التحليل بنية الأفلام، وقياس الطيف لأشعة فوق البنفسجية المرئية ومطيافية رامان لتحديد الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة ل SnO<sub>2</sub>: Ce، وأخيرا تقنية الأربع نقاط لدراسة الخصائص الكهربائية. النتائج المحصل عليها بواسطة DRX تبين أن الطبقات الناتجة تبلورت في بنية روتيل. بينما نتائج قياس الطيف بالأشعة فوق البنفسجية المرئية أن النفاذية كبيرة وتتراوح بين 87 و 91%. الخواص الكهربائية ليست مرضية ( $R=8.49 \times 10^{-3} \Omega * cm$ ) ولكن هذه النتائج مشجعة جدا.

## الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير المطعم، تقنية تدوير المحلول.