

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département d'Electronique

N° :/2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Electronique

SPECIALITE: Microélectronique

Thème

Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ non dopées par la méthode de Sol-Gel

Présenté par : Boughazi Maha

Encadré par : Ayad Fayçal

Belmahnouf Roumaissa

Co-encadré par : Ayachi Masaouda

Jury de Soutenance

Encadreur : Ayad Fayçal

Grade

Univ MCAjjel

Examineur 1: Fates Rachid

Grade

Univ MCB jjel

Examineur 2: Merabet Souad

Grade

Univ MCA jjel

Promotion : 2021 /2022

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé en collaboration entre la Faculté des Sciences et de la Technologie/Université de Jijel et le Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique.

Nous tenons à remercier le directeur du Centre Dr. A. BENKRID, le directeur adjoint Aissa KEFFOUS, le directeur de division DDCCS Dr. Samira SALI, M^{me} AYACHI Messaouda (MPR) et à toute personne au sein du centre ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à M. Fayçal AYAD de nous avoir encadré pendant notre travail de mémoire. Il a su nous transmettre sa passion pour le domaine de la recherche d'informations.

Nos remerciements s'adressent aux membres de jury Mr. R. FATES et M^{me}. S. MERABET pour l'honneur qu'ils ont accordé en jugeant le présent travail.

Nous passons un grand merci pour Dr. F. Chouikh et O. Tekkouk pour leurs conseils et leur soutien durant la réalisation de notre travail.

Nos remerciements chaleureux s'adressent à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail sans oublier mes collègues de la promotion 2^{ème} année Master 2022.

A tous, un grand merci

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A ma chère maman Fatma qui a su me consolider durant
tous les moments de ma vie et qui m'a guidé par ses précieux conseils.*

Je t'aime de tout mon cœur.

A mon cher papa Abderrahmane l'homme de ma Vie

A ma soeur Rihab

A toute mes tantes : Nora, Souhila et Abla

A tous mes cousins : Riyad, Charef Eddine et Mohamed

A toute mes cousines : Imane, Nada, Ibtissem , Oumnia et Hayem

A toutes mes amies : Bouchra, Amani, Amira, Nada, Manar et Linda

A mes collègues de promotion Electronique 2022

A ma chère binôme ROUMAÏSSA et toute sa famille

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce
projet soit fait, je vous dis merci.*

Maha

Dédicaces

A mes chers parents,...

Pour tout leur amour, leur tendresse, leur soutien et leur prières tout au

long de mes études,

A mon cher mari....

Pour ses sacrifices, encouragements permanents

son soutien et sa patience,

A mes chères sœurs.

A mon cher frère,.... Pour son appui et son encouragement,

A ma chère binôme MAHA pour sa patience et son aide

A toute ma famille pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit

de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

ROUMAISSA

Remerciements	
Dédicace	
Table de matière	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique (propriétés et applications)

Introduction.....	4
I.1. Le Dioxyde d'Etain (SnO ₂)	4
I.2. Les propriétés de dioxyde d'étain(SnO ₂)	4
I.2.1. Propriétés structurales	4
I.2.2. Structure électronique	6
I.2.3. Propriétés électriques	7
a-Mesure de la résistivité	7
b-Mesure de la concentration des porteurs par effet Hall	8
I.2.4. Propriétés optiques	9
I.3. Différentes phases de SnO ₂	10
I.4. Application des couches minces d'oxyde d'étain	10
I.4.1. Vitrage à isolation thermique	10
I.4.2. Electrodes	10
I.4.3. Piles au lithium	11
I.4.4. Capteurs chimiques	11
I.4.5. Applications photovoltaïques	12
I.4.6. Application photo-catalytique	13
Conclusion.....	14

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de SnO₂

Introduction	16
II.1. Couches minces.....	16
II.1.1. Définition d'une couche mince.....	16
II.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	17
II.2. Elaboration de la couche mince.....	17
II.2.1. Procédé Sol-Gel.....	18
II.2.1.a. Introduction.....	18
II.2.1.b. Définition.....	18
II.2.1.c. Le principe.....	19
II.2.2. Dip-Coating (ou trempage-tirage).....	19
II.2.3. Spin-coating ou méthode de la tournette.....	19
II.3. Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel.....	22
II.4. Procédure d'élaboration des couches minces de SnO ₂	22
II.4.1. Préparation des solutions.....	22
II.4.2. Nettoyage des substrats.....	23
II.4.3. Dépôt des couches minces par spin-coating.....	23
II.5. Les techniques de caractérisations.....	24
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	24
A. Principe.....	25
B. Détermination de la taille des gains.....	26
II.5.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	27

II.5.2.1. Principe	27
II.5.3. Mesures de la photoluminescence.....	28
II.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
II.5.5. Spectroscopie de photoémission X (XPS).....	30
II.5.6. Spectroscopie UV-Visible.....	30
II.5.6.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	31
II.5.6.2. Détermination du gap optique.....	31
II.5.6.3. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre).....	32
Conclusion	32

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	34
III.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	34
III.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	35
- Détermination de gap optique.....	35
III.3. Photoluminescence.....	36
III.4. Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	37
III.5. Spectroscopie de photoémission X (XPS).....	38
Conclusion.....	39
Conclusion général.....	41

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	5
Figure I.2 : Structures cristallines des trois polymorphes de SnO ₂ à des pressions inférieures à 50 GPa.....	5
Figure I.3 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	6
Figure I.4 : Schéma du principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.....	7
Figure I.5 : Mesure de tension suivant le sens du courant et du champ magnétique.....	8
Figure I.6: Représentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain.....	9
Figure I.7 : Schéma du principe d'une électrode Si-TCO.....	13

Chapitre II :

Figure II.1 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	16
Figure II.2 : les trois modes de croissance d'une couche mince	17
Figure II.3 : Représentation des procédés les plus importants pour le dépôt de couches minces.....	18
Figure II.4 : Dépôt de couches minces par spin coating	21
Figure II.5 : Principe du dépôt par spin-coating	21
Figure II.6 : Dispositif expérimental de tirage des couches fabriquées au centre de recherche en technologie de semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) à Alger.....	24
Figure II.7: Principe de la loi de Bragg.....	25
Figure II.8: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	26
Figure II .9 : Principe du microscope électronique à balayage.....	28
Figure II.10 : Schéma du principe de la photoluminescence.....	29
Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	31

Chapitre III:

Figure III.1 : Image du MEB d'une couche mince de SnO ₂ non dopée.....	34
Figure III.2 : Spectre de transmittance d'une couche mince de SnO ₂ non dopée.....	35
Figure III.3 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$	36
Figure III.4 : spectre PL de la couche mince de SnO ₂ non dopé.....	37
Figure III.5 : spectre FTIR de la couche mince de SnO ₂ non dopé.....	38
Figure III.6: spectres de l'énergie de liaison de l'oxyde d'étain par XPS.....	38

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1 :	13
----------------------------	----

Chapitre II :

Tableau II.1 :	22
-----------------------------	----

Introduction générale

Introduction Générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance de la nanoscience et de la nanotechnologie, Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Si on peut qualifier le 20^{ème} siècle comme le siècle de la microélectronique, le 21^{ème} siècle sera certainement celui de la naissance de la «nanoscience » qui vise l'exploitation des nouveaux phénomènes qui touchent les nanomatériaux. Une des classes des nanomatériaux est celle des couches minces nanométriques.

On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables. D'autre part, les propriétés physiques des couches minces diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Le but de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain non dopées.

Durant ces dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. L'oxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de cette famille de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n.

C'est un composé semi-conducteur à large et direct gap (3.273eV) et l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme de couches minces.

C'est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaines pratiques tels que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents autres domaines tels que les électrodes, vitrage à isolation thermique, piles au lithium, capteurs chimiques, applications photovoltaïques,...etc.

Les propriétés des couches minces de SnO_2 sont étroitement liées aux procédés de fabrication. En effet, ce matériau peut se déposer en couches minces par des

Introduction Générale

procédés technologiques peu coûteux comme le dépôt en vapeur, la technique sol gel,... etc. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces SnO₂ non dopées par la méthode de sol gel (spin-coating).

Ainsi, ce mémoire sera organisé et divisé de la façon suivante :

Le premier chapitre est une présentation d'une manière assez générale des propriétés d'oxyde d'étain et de ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre sera consacré à quelques notions sur les couches minces, une description générale de leurs mécanismes de croissance et la présentation de quelques méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces couches, les avantages du procédé Sol-Gel et la procédure expérimentale utilisée pour l'élaboration de ces couches minces.

Dans le troisième chapitre nous regrouperons et nous discuterons les résultats de caractérisation obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I : Etude bibliographique (propriétés et applications)

Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteur (TCO : Transparent Conductive Oxydes) ainsi qu'une étude de quelques propriétés des couches minces d'oxyde d'étain. La dernière partie sera consacrée à la présentation de ses différentes applications.

I.1. Le Dioxyde d'Etain (SnO_2) :

Ces dernières années, les principales applications du SnO_2 ont été dans le secteur industriel. Actuellement, de nouvelles directions de recherche en optoélectronique suscitent un grand intérêt pour ce matériau en raison de ses multiples propriétés : conductivité thermique élevée, capacité calorifique élevée, constante diélectrique moyenne, conductivité élevée et faible absorption d'eau. Le Tin Oxyde SnO_2 est un semi-conducteur de type n appartenant à la famille TCO, non toxique et très abondant sur terre. C'est un avantage indéniable car cela réduit les coûts de fabrication. De plus, c'est un matériau chimiquement inerte et mécaniquement dur ; il est résistant aux hautes températures et stable à l'atmosphère.

Notre étude porte sur ce matériau dont nous allons passer en revue les principales propriétés. Celles-ci ont été largement étudiées par de nombreux auteurs, tant au niveau structurel qu'au niveau des propriétés électriques ou optiques.

I.2. Les Propriétés de dioxyde d'étain(SnO_2) :

I.2.1. Propriétés structurales :

Le dioxyde d'étain (SnO_2), la cassitérite, est le principal minerai d'étain (figure I.1). Il cristallise dans une structure de type rutile. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,4737$ nm et $c = 0,3186$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P42/mnm$). Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'étude des propriétés de ce composé a suscité récemment un intérêt croissant. L'oxyde d'étain IV, les stannates IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solides qui possèdent des propriétés physiques intéressantes. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO_2 présente des ruptures de la périodicité du réseau [1].

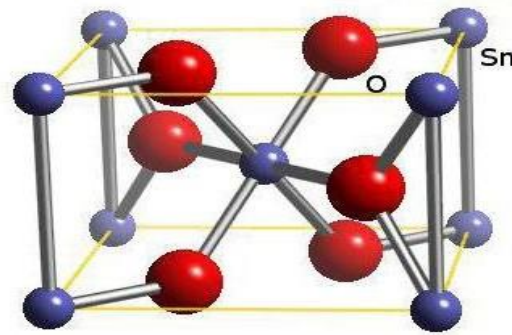


Figure I.1 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [1].

Différentes observations expérimentales montrent que SnO₂ subit des changements de phases à des pressions élevées [2]. Une transition de type rutile au type CaCl₂ s'effectue à 11,8 GPa. Une deuxième transition vers une structure de type α-PbO₂ commence à apparaître à partir de 12 GPa. Les deux phases α-PbO₂ et CaCl₂ se transforment en phase cubique de type fluorine à une pression supérieure à 21 GPa et à température ambiante. Lors de la diminution de la pression, une transformation inverse est observée et l'échantillon récupéré dans les conditions ambiantes se compose d'un mélange de deux phases, rutile et α-PbO₂. Pour des pressions inférieures à 50 GPa, l'ordre de transition de phases en fonction de la pression appliquée est donc le suivant :

rutile (P42/mnm) → type CaCl₂ (Pnmm) → type α-PbO₂ (Pbcn) → phase cubique de type Pa

La structure cristalline des phases obtenues après la transformation de la phase rutile est représentée dans la figure I.2.

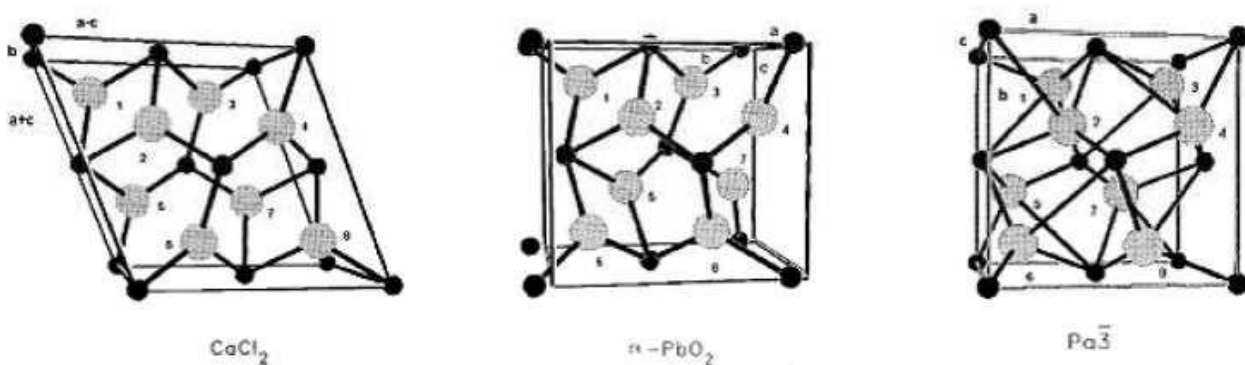


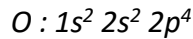
Figure I.2 : Structures cristallines des trois polymorphes de SnO₂ à des pressions inférieures à 50 GPa [3].

Enfin, notez qu'à des pressions supérieures à 50 GPa et jusqu'à 117 GPa, deux autres phases de zircon orthorhombique de type I (Pbca) et de type cotunnite (Pnam) se produisent [4].

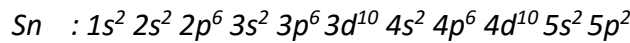
I.2.2. Structure électronique :

Dans sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme pauvre 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 [5-6]. La structure de la bande est caractérisée par :

- ✓ Une bande de valence (VB) formée par des orbitales moléculaires comprenant principalement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O_{2p}).



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



Dans le diagramme correspondant pour SnO₂ (Figure I.3), nous voyons que le modèle entièrement ionique décrit de manière satisfaisante la localisation des niveaux d'énergie dans le cristal. Le niveau supérieur de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le niveau inférieur de la bande de conduction est un état s de l'étain [7].

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 fait, la lacune d'oxygène résultante a 2 électrons, elle est donc dite neutre et peut céder sous l'influence de la température. Il y a donc simple ou double ionisation de ce dernier. Les électrons libérés peuvent se lier aux atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺. Et se comportent comme des donneurs d'électrons à [8].

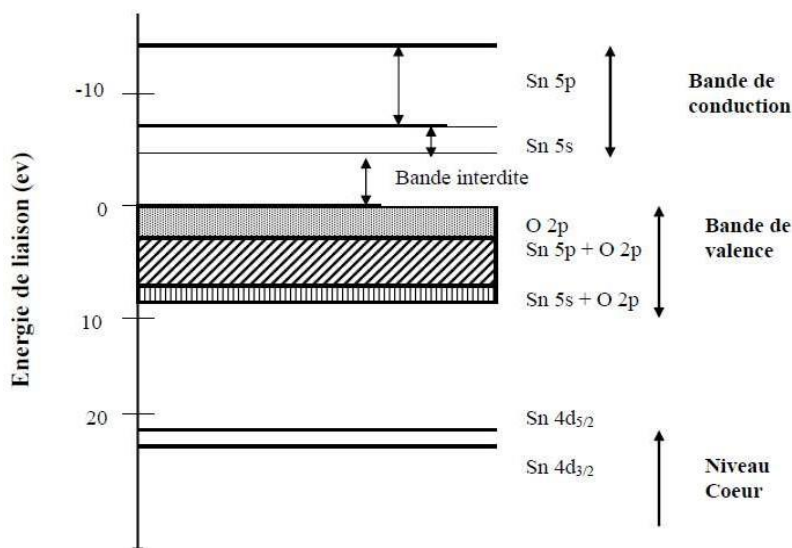


Figure I.3 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂ [7].

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki et al. ont mis en évidence l'existence dans SnO₂

d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes, définie par x dans SnO_{2-x} , dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10^{-3} et 10^{-2} % [8].

I.2.3. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des propriétés SnO2 sont la résistivité du film, la densité de porteurs de charge et le transport. Plusieurs techniques peuvent être utilisées:

a-Mesure de la résistivité :

Ceci est fait en plaçant quatre pointes pour la distance S sur la surface de l'échantillon avec une pression égale. Les mesures électriques sont effectuées à l'aide d'une échelle de résistance à quatre points, comme illustré à la figure I.4.

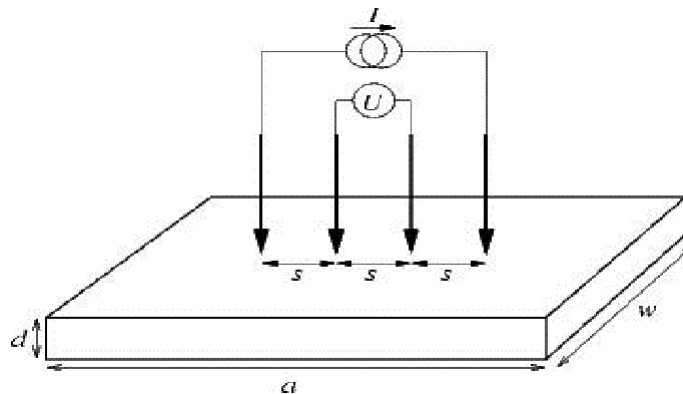


Figure I.4 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 points [9].

La source de courant force une certaine intensité entre les deux points extérieurs et mesure une différence de potentiel entre les deux points internes. Cette méthode permet d'éliminer la résistance de contact parasite entre les pointes et les matériaux. Grâce à cette technique, il apparaît que dans le cas de films minces, la résistance carrée R et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega.cm$) sont données par les relations :

$$R = 4.53 * V/I \quad \text{et} \quad r = 4.53 * d * V/I \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec V représentant la tension mesurée (V), I le courant imposé (A) et l'épaisseur d des films (cm).

Cependant, pour appliquer ces formules, il est nécessaire de prendre en compte deux paramètres relatifs à l'épaisseur de la classe (d):

$d < 0.1 s$: Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique sont réparties verticalement dans la couche par rapport à des points. Dans ce cas, on peut considérer qu'il n'y a pas de perte de signal due à la propagation dans la couche profonde.

Les pointes doivent être situées à plus de 20 secondes des bords de l'échantillon. Cela permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies, évitant ainsi la perturbation des lignes

de champ résultant des limites de l'échantillon reflétant le champ électrique.

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée σ et exprimée en $W^{-1}.cm^{-1}$ ou $S.cm^{-1}$) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = n * q * \mu \dots\dots\dots(I.2)$$

Avec n : densité de porteurs de charges (porteurs. cm^{-3}). μ : Mobilité des porteurs de charges ($cm^2. V^{-1}.s^{-1}$). q : Charge de l'électron.

b-Mesure de la concentration des porteurs par effet Hall :

Ces mesures consistent à appliquer un champ magnétique B verticalement à l'échantillon carré dont les quatre coins sont reliés aux instruments de mesure.

Le champ magnétique génère une force qui tend à séparer les charges positives des charges négatives, créant ainsi un champ électrique faible E (appelé champ de Hall) qui développe une tension V_H appelée tension de Hall.

Pour éliminer les effets parasites, en particulier à cause des effets des contacts sur l'échantillon, quatre mesures sont effectuées en fonction de la direction du courant du I et du champ magnétique, comme indiqué sur la figure I.5. Sur cette figure, les flèches indiquent la direction de l'écoulement du courant.

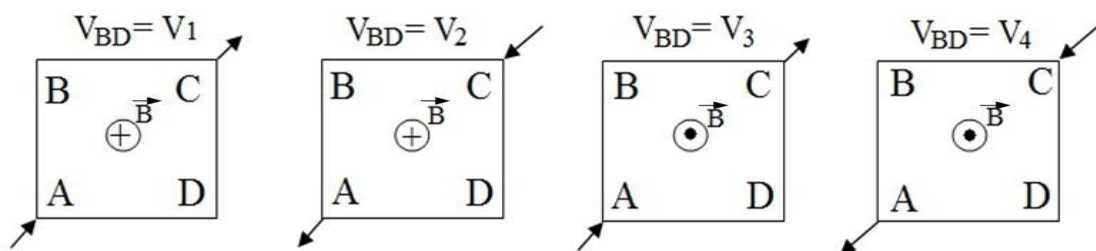


Figure I.5 : Mesure de tension suivant le sens du courant et du champ magnétique.

La tension de Hall sera donnée par la relation suivante :

$$V_H = (V_2 + V_3 - V_1 - V_4) \dots\dots\dots (I.3)$$

Connaissant la tension de Hall et la résistivité, nous pourrions établir les grandeurs relatives à la mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la densité (respectivement exprimée en $cm^2. V^{-1}.s^{-1}$ et cm^{-3}) par les formules suivantes [10] :

$$\mu_H = ([d * V_H] / [B * I * \rho]) \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec : d : épaisseur (cm).

V_H : tension de Hall (V).

B : champ magnétique (T).

I : courant imposé (A).

ρ : résistivité ($\Omega.cm$).

q : charge de l'électron (C).

I.2.4. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées à des effets intrinsèques et extrinsèques. Des transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitation dus à l'interaction de Coulomb. Les propriétés extrinsèques font référence aux dopants ou aux défauts qui créent généralement des états électroniques discrets dans la bande interdite et affectent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées à l'aide de diverses techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, spectroscopie optique, ellipsométrie spectroscopique. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le dioxyde d'étain est un oxyde transparent et conducteur. Il est considéré comme un semi-conducteur de type n'ayant un large gap direct dont la valeur varie entre 3.6 et 4.2 eV. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs k (figure I.6) (k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [11].

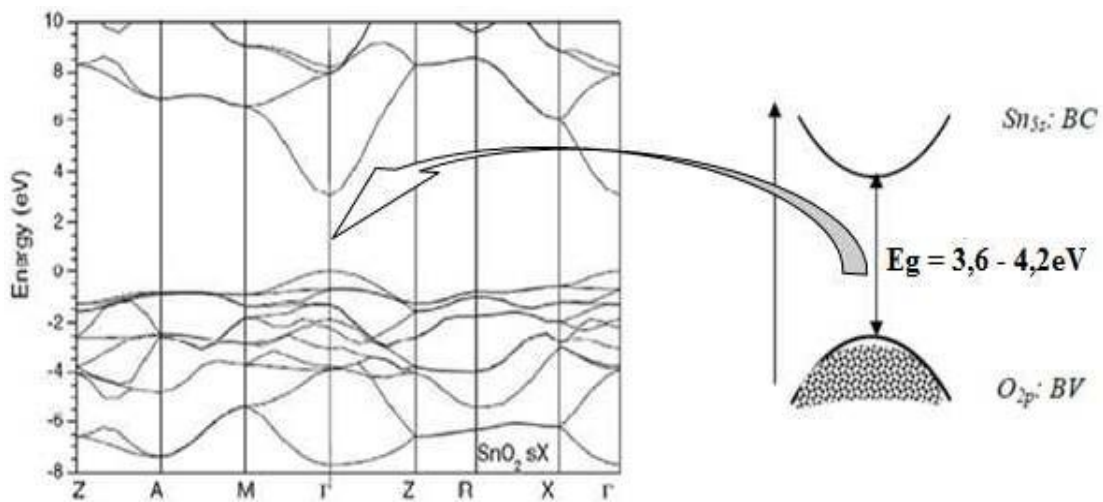


Figure I.6: Représentation de la structure de bande de l'oxyde d'étain [11].

Du fait de sa grande énergie de gap, SnO_2 possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 85%, comme le montre la figure I.8. Cette dernière illustre la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde dans des couches minces de dioxyde d'étain dopé fluor [12].

Son seuil d'absorption de base se situe dans le domaine de l'ultraviolet.

I.3. Différentes phases de SnO_2 :

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C . Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn_3O_4 . La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C . Cette phase se décompose en SnO_2 et Sn à une température de recuit de 450°C . Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO_2 . La phase Sn_3O_4 apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes et se transforme en SnO_2 après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure [14].

I.4. Application des couches minces d'oxyde d'étain :

Les propriétés du dioxyde d'étain mentionnées ci-dessus permettent d'envisager l'utilisation de ce matériau dans de nombreuses applications. Nous présenterons ensuite les principales utilisations de ce matériau.

I.4.1. Vitrage à isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence, mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge, soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [15]. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm d'épaisseur) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il est préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques relativement moindres [16].

I.4.2. Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme une anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. [15] Kotz montre dans ces travaux que lors de la

décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_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 très faible quantité et sont plus rapidement détruits.

I.4.3. Piles au lithium :

Au milieu des années 1990, les chercheurs ont porté une attention particulière à l'utilisation d'alliages binaires contenant du lithium comme matériau alternatif pour les électrodes négatives. Un grand intérêt a été réservé à SnO_2 au vu de ses capacités importantes, puisqu'il a été qualifié depuis 1997 comme le remplaçant potentiel du graphite à cause de sa haute capacité spécifique et son faible cout. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et de diminuer l'encombrement qui lui est lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain sous forme de composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$, ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [17].

Cependant, la mise en œuvre pratique de SnO_2 est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge / décharge. Le groupe du chimiste James Tour a révélé une anode aux propriétés remarquables, présentant les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain (SnO_2). L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions de lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode fabriquée à partir de dioxyde d'étain seul. D'autres travaux ont été menés par Lupo et al. En utilisant un composé formé à partir de nanoparticules de SnO_2 avec des sphères de carbone commandées (SnO_2/MCS) utilisé comme anodes, et les résultats expérimentaux obtenus montrent une capacité spécifique de l'ordre de 500 mAh g^{-1} . Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Ayorinde Hassan et al. Aboutissant à une capacité spécifique de 604 mAh g^{-1} , ce qui a validé expérimentalement l'approche de l'utilisation du SnO_2 comme anode. Peichao Lian et al. Ont procédé à la synthèse du composé $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ dont les performances électrochimiques montrent une importante capacité spécifique de 1304 mAhg^{-1} . Ils ont conclu que le composé $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ peut être utilisé comme anode pour les batteries d'ion de lithium [17].

I.4.4. Capteurs chimiques :

L'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques à la surface de la couche modifie sa conductivité en modifiant les états électroniques du semi-conducteur en déplaçant les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction

Ce processus se déroule en trois étapes [18] :

Premièrement, la couche entre en contact avec l'air et l'adsorption des molécules de dioxygène produit leur dissociation et leur ionisation sous forme d'O (l'espèce la plus stable à haute température) en retirant un électron de la bande de conduction de la couche.

Deuxièmement, les molécules de gaz réducteur à détecter en surface réagissent avec les anions, donnant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique proportionnellement au nombre de sites d'oxydation actifs et au nombre de gaz chimisorbé en surface molécules.

Dans une troisième étape, après interruption du gazage, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau sur la surface de l'oxyde et revient à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

I.4.5. Applications photovoltaïques :

Principe de la cellule solaire réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon atteint le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, il ne sera pas absorbé ; le milieu est alors transparent. Lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g), le photon transfère son énergie à un électron dans la bande de valence avec passage à la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il faut séparer les électrons et les trous formés afin d'attirer les électrons vers les électrodes collectrices.

Cette séparation est réalisée par un champ électrique (permanent et indestructible) créé dans la plupart des cas par l'union de deux semi-conducteurs de types différents, par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur, ou par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de charge est de les porteurs sont différents, avec les oxydes métalliques, les cellules solaires 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.7) [18].

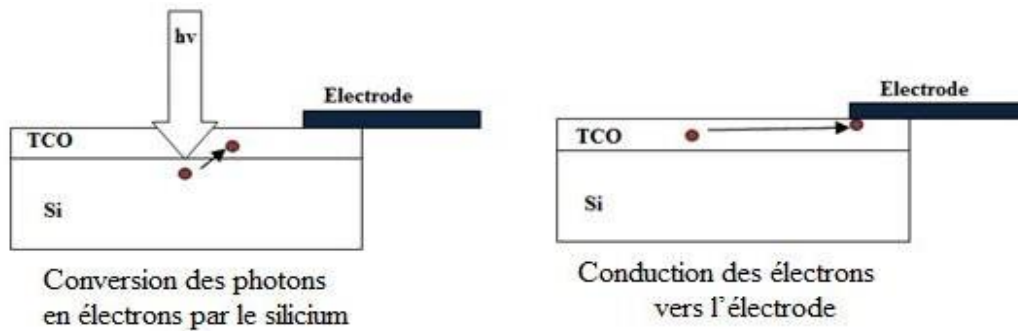


Figure I.7 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO [18].

Matériau	Propriétés
SnO ₂ :F	Meilleure stabilité chimique
SnO ₂ :F, ZnO:F	Plus faible toxicité
SnO ₂ :F, ZnSnO ₃	Meilleur contact avec Si
SnO ₂ :F, TiN	Meilleure résistance mécanique
SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄	Meilleure stabilité thermique
Cd ₂ SnO ₄ , ZnO:F	Meilleure transparence
In ₂ O ₃ :Sn	Meilleure conductivité

Tableau I.1 : Choix des couches TCO [19].

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule solaire en raison des trois propriétés suivantes [19] :

- ✓ couche conductrice : haute conductance avec un SnO₂ dopé au fluor ou à l'antimoine.
- ✓ couche barrière de protection contre les produits chimiques : Le silicium déposé sur le verre rencontre des problèmes d'oxydation, tandis que l'oxyde d'étain a l'avantage d'avoir une stabilité plus longue que le dioxyde de silicium.
- ✓ couche antireflet/anticouleur.

I.4.6. Application photo-catalytique :

La photo-catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les catalyseurs 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. Ces oxydes sont également actifs dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non dopé possède des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x. Teraoka et al. ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même, un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO₂ est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence de molécules O₂ à 180°C [1].

Conclusion :

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde d'étain. Nous avons exposé dans un premier temps les différentes propriétés structurales, optiques et électronique ainsi que ses principales applications possibles. Nous avons montré que grâce à ses propriétés, le SnO₂ en couches minces est présent dans d'innombrables domaines et son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

Références chapitre I:

- [1] Nassima BOUFAA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2), Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [2] Abdelkader ELAZIOUTI, Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photo-catalyse pour la dépollution, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf Oran, 2014.
- [3] J. Haines and J. M. Léger, X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides, *Phys. Rev. B* **55**, 11144 – Published 1 May 1997.
- [4] Wael HAMD, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2 , Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [5] Abdul Faheem Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO_2 thin films annealed in air, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [6] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, Fabrication and caractérisation of indium-doped p-type SnO_2 thin films, *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 282-285.
- [7] Tawous KACEL, Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [8] Mounir GAIDI, Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble, 1999.
- [9] <http://pmrb.free.fr/work/thse/htm/mainse26.html>.
- [10] <http://nbauduin.free.fr/french/chapitre1.html>.

- [11] Lagha-Menouer KAHINA, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2011.
- [12] H. O. Pierson, Principles, Technology, and Applications. Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [13] M. O. Orlandi, A. J. Ramirez , E. R. Leite, E. Longo, SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Towards a relationship between structural and optical properties, Crystal Growth & Design 8 (3) (2008) 1067-1072.
- [14] Souad LAGHRIB, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif.
- [15] L. Joret, A. Prost, Couches minces à base d'oxydes transparents conducteurs Vitrages à isolation thermique renforcée, Techniques de l'ingénieur, 1999.
- [16] Hocine SEFARDJELLA, Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [17] 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.
- [18] A. Ricaud, « Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés », Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 1997.

**Chapitre II : Techniques
d'élaboration et de caractérisation
(SnO₂)**

Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes techniques d'élaboration des couches minces et notamment celle choisie dans notre cas ainsi que le protocole expérimental utilisé, ensuite nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées des couches minces élaborées.

II.1. Couches minces :

II.1.1. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé "substrat" (voire la figure II.1).

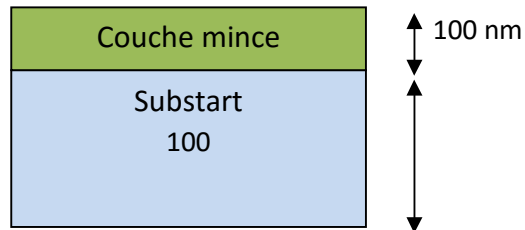


Figure II.1 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

La couche mince a pour but de conférer à la surface de la pièce des propriétés particulières tout en bénéficiant des propriétés volumiques du substrat (généralement : résistance mécanique), par exemple :

- ❖ Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.
- ❖ Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infra-rouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.
- ❖ Economique : l'élaboration des composants électroniques avec un peu d'étape technologique [1].

II.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince:

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlot de plus grande dimension et enfin la formation d'une couche mince continue par remplissage d'espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, on classe la croissance de film mince sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure II.2.

1- Croissance bidimensionnelle dite de Frank -Vander - Merwe :

Cette croissance se fait couche après couche et la surface reste plane au cours de dépôt.

2- Croissance tridimensionnelle (3D) de Vollmer-Weber :

Dans ce mode des petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et poussent en îlots.

3- Croissance de Stranski- Krastanov :

C'est une combinaison des deux modes précédents, elle débute comme croissance 2D mais après quelques couches atomiques elle devient 3D [2].

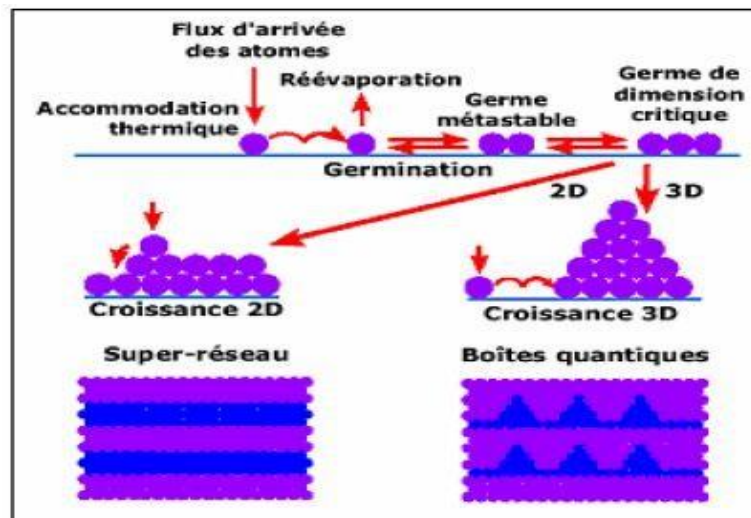


Figure II.2 : les trois modes de croissance d'une couche mince [3-4].

II.2. Elaboration de la couche mince :

Pour élaborer une couche mince on utilise plusieurs technique de dépôt, technique physique comme l'ablation laser, l'évaporation et la pulvérisation cathodique et des techniques chimiques comme CVD , Sol Gel, Spray Pyrolyse...etc, (figure II.3).

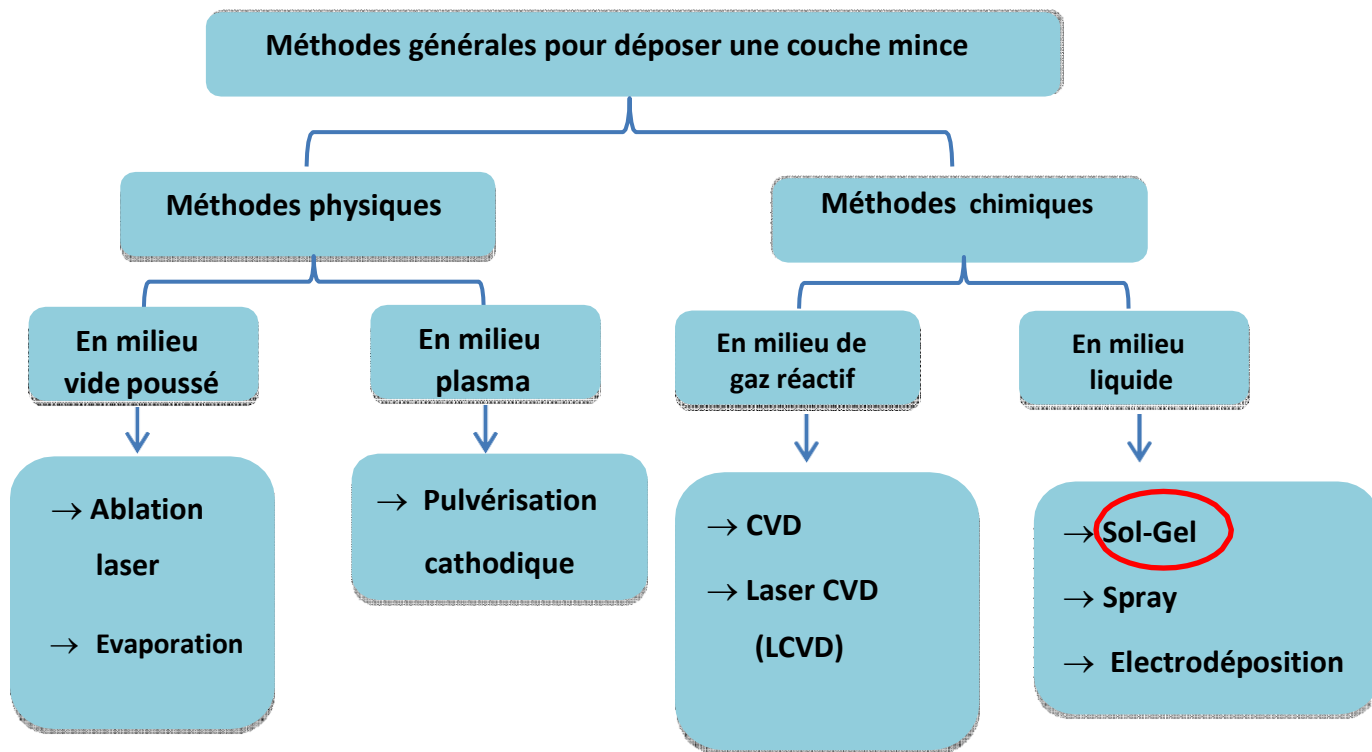


Figure II.3 : Représentation des procédés les plus importants pour le dépôt de couches minces.

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de sol gel pour le dépôt de nos couches mince et plus exactement le spin-coating.

II.2.1. Procédé Sol-Gel :

II.2.1.a. Introduction :

La méthode « sol gel » est la méthode la plus utilisée pour la préparation des composés organiques et notamment les oxydes nanostructurés par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse [5].

II.2.1.b. Définition :

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux à l'état solide sous forme de couches minces. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température [6].

II.2.1.c. Le principe :

Dans la réalisation d'une couche mince par voie sol-gel, on peut distinguer les trois étapes suivantes [7] :

- Préparation de la solution.
- Dépôt de la couche mince.
- Traitement thermique.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

Les techniques les plus connues et les plus utilisées sont :

II.2.2. Dip-Coating (ou trempage-tirage) :

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur de dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation [8].

II.2.3. Spin-coating ou méthode de la tournette :

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

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

La méthode de spin-coating est utilisée pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 μm [9].

Cette technique est réalisée en quatre étapes principales :

Première étape : dépôt de la solution sur le substrat :

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être fixe ou animé d'une rotation appropriée pour étaler le produit à la surface du substrat. La quantité de solution versée sur le substrat est de quelques gouttes, il est parfois nécessaire d'utiliser un micro filtre pour éliminer les particules qui pourraient se déposer dans la solution et qui pourraient provoquer des défauts dans la couche déposée.

Deuxième étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up) :

La deuxième étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation. Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Dans un premier temps, la solution s'étale lentement, puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat se propage radialement vers l'extérieur et recouvre tout le substrat. Lorsque le substrat atteint la vitesse terminale souhaitée, la couche devient très fine et les forces visqueuses équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

Troisième étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off) :

Dans la troisième étape, le substrat tourne à vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement progressif de la couche liquide (éjection du liquide en excès sous forme de gouttelettes). L'épaisseur du film liquide est homogénéisée et le liquide en excès est éliminé du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution, diluant la solution au point où suffisamment de solvant s'évapore et la viscosité augmente jusqu'à un niveau où l'écoulement s'arrête. La phase de spin-off a lieu quelques secondes après la phase de "spin-up".

Quatrième étape : évaporation :

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante. Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer [10].

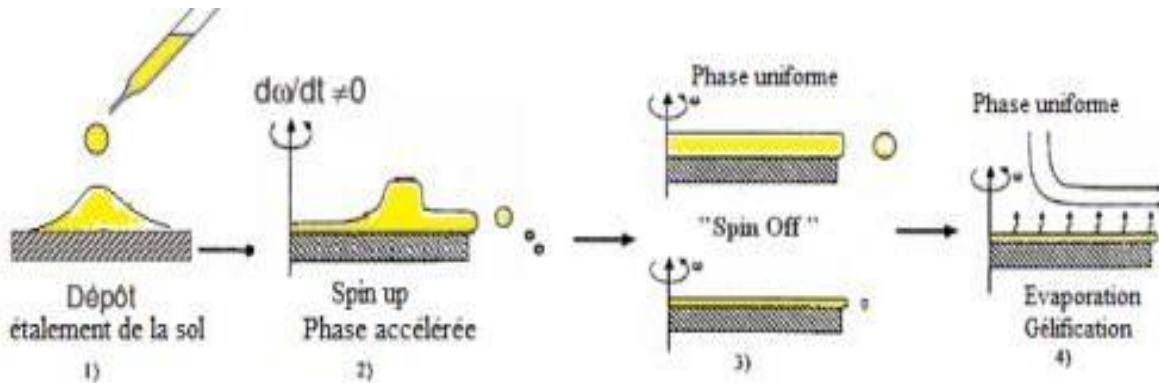


Figure II.4 : Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [11].

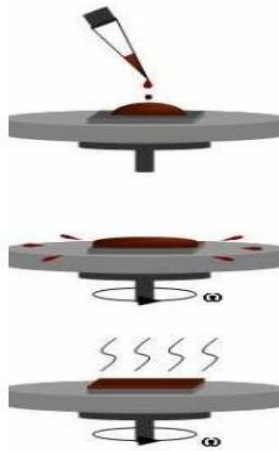


Figure II.5 : Principe du dépôt par spin-coating.

Une fois le mouvement de rotation est arrêté, l'utilisation des couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée. Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération) [11].

II.3. Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel :

Les différents avantages et inconvénients du procédé Sol Gel sont résumés dans le tableau II.1.

Avantages	Inconvénients
La synthèse se fait à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres. Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible.	La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs Centaines de nanomètres.
Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.	Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
Dépôt de couches minces sur les deux Faces du substrat en une seule opération.	Manipulation d'une quantité importante desolvants.
Facilité d'obtention de dépôts multicouches.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients divers du procédé Sol Gel [12-13-14-15].

II.4. Procédure expérimentale :**II.4.1. Préparation des solutions :**

Dans notre cas, la solution a été préparée à partir du précurseur chlorure d'étain déshydraté d'étain (SnCl₂) · 2H₂O, éthanol (C₂H₆OH) avec une concentration de 0.5 mol/L. nous avons dissout une masse de chlorure d'étain dans un volume du éthanol, A l'aide d'une pipette on ajoute quelques gouttes de HCl. Le tout est agité par un agitateur magnétique à 60°C pendant deux heures. On obtient ainsi un Sol transparent et homogène. L'acide HCl joue le rôle d'un catalyseur et facilite l'alcoolyse. D'autre part, la solubilité du précurseur dans l'éthanol, est augmentée pour des concentrations importantes.

II.4.2. Nettoyage des substrats :

Nous avons utilisé des substrats de verre. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✚ Lavage à l'aide d'un détergent.
- ✚ Rinçage à l'eau dionisée puis à l'acétone pendant 15 min.
- ✚ Rinçage à l'eau distillée puis à l'éthanol pendant 15 min.
- ✚ Rinçage à l'eau dionisée.
- ✚ Enfin séchage.

II.4.3. Dépôt des couches minces par spin-coating :

La technique utilisée pour élaborer nos couches minces est la technique du spin-coating. L'élaboration des couches minces SnO_2 par la voie Sol-gel est réalisée au niveau du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) à Alger (figure II.6).

a)



b)



c)



Figure II.6 : Dispositif expérimental d'élaboration des couches minces au centre de recherche en technologie de semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) à Alger.

Le dépôt des couches par spin-coating est réalisé en déposant à l'aide d'une seringue une petite quantité de la solution sur un substrat de verre. Ensuite, le spin-coater tourne à une vitesse angulaire de 2500 tr/min pendant 60 secondes. Une procédure multicouche a été utilisée pour obtenir un dépôt final de 3 couches. Après dépôt de chaque couche, les échantillons ont été séchés à 200°C pendant 10 minutes pour évaporer le solvant. Après le dépôt final, le film a été recuit à 500°C pendant 1 heure.

II.5. Les techniques de caractérisations :

Après la fabrication des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 , celles-ci sont ensuite analysées par différentes techniques de caractérisation structurales et optiques. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont : MEB, la spectrophotométrie UV-Vis, FTIR, PL et XPS

II.5.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X par le réseau cristallin permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [16].

A- Principe :

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique. La distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance inter-réticulaire (Figure.II.7). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés sous forme de réseau cristallin. Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes à la même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté [17].

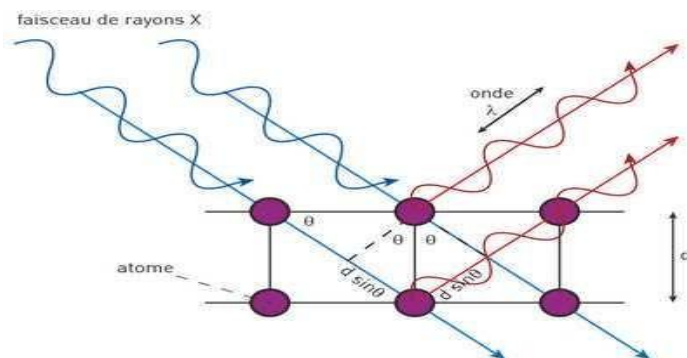


Figure II.7: Principe de la loi de Bragg [17].

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg

$$[12] : \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller hkl consécutifs.

- ✓ θ : angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire.
- ✓ λ : longueur d'onde du faisceau incident des rayons X.
- ✓ n : ordre de diffraction (nombre entier).

Les spectres, c'est-à-dire l'intensité I diffractée en fonction de l'angle 2θ à la surface de l'échantillon, sont enregistrés avec un diffractomètre à poudre automatisé de type Siemens (BRUKER-AXS type D8), qui travaille en géométrie Bragg-Brentano dans les conditions suivantes :

La source des rayons X est générée par une anti-cathode en cuivre alimentée par un générateur de tension 40 kV-40 mA.

Le rayonnement X utilisé est K α du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenu par un monochromateur de germanium monocristallin.

L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.

Les spectres de DRX des échantillons sont pris pour 2θ entre 20° et 80° avec un pas de $0,02$.

L'identification des phases par les raies de diffraction présentes dans les spectres DRX a été possible grâce aux fichiers JCPDS.

B. Détermination de la taille des gains :

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [18] donnée par la relation II.2. Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions d'élaboration optimisées sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots \text{(II.2)}$$

Où :

- ✓ β : est la largeur, exprimée en radian, à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.8) ; en anglais FWHM (Full Width Half Maximum).
- ✓ D: est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).
- ✓ θ : est l'angle de diffraction en degré.
- ✓ λ : est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

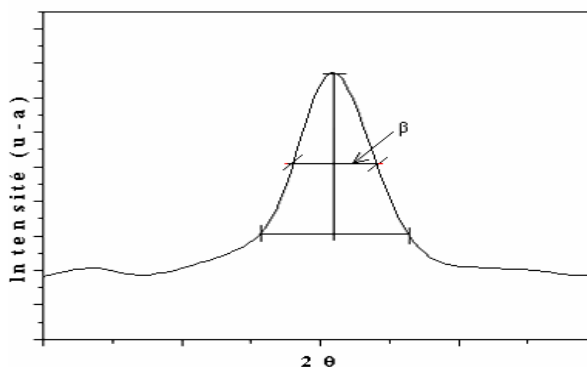


Figure II.8: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.5.2. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB en français, SEM en anglais) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. C'est la plus utilisée parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement.

II.5.2.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux, ces derniers sont captés par des détecteurs appropriés. L'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. Le microscope électronique à balayage possède deux types de détecteurs : Un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires qui permet respectivement d'obtenir des informations sur la composition et sur la topographie des échantillons analysés.

La figure ci-dessous montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [19].

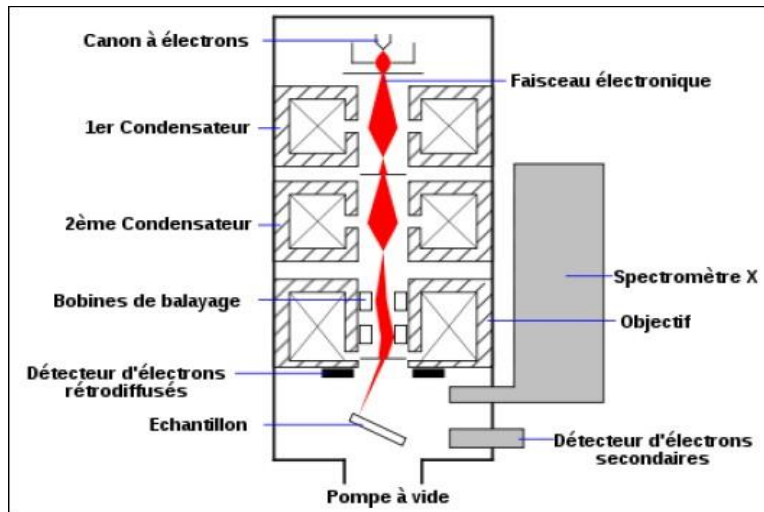


Figure II .9 : Principe du microscope électronique à balayage [19].

II.5.3. Mesures de la photoluminescence :

La spectroscopie photoluminescence est une des techniques de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les propriétés physiques et électroniques des matériaux, mais également de qualifier la qualité cristalline des couches minces en déterminant la présence de défauts dans le cristal et leur nature. Cette technique consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau monochromatique. Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser ou lampe avec une énergie supérieure à celle du gap. Ces derniers passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créées se recombinent avec émission de photons (figure II.10). La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison. La configuration expérimentale de la PL nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuels défauts à sa surface [19].

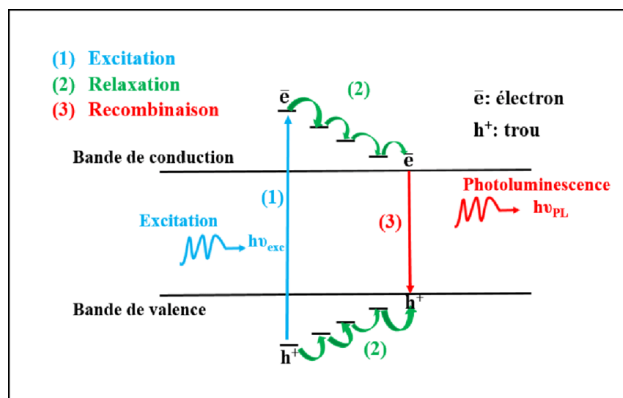


Figure II.10 : Schéma de principe de la photoluminescence [19].

II.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de FTIR repose sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière, cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons chimiques de tous les composants présents dans les produits analysés. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie), mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes aux quelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption [19].

II.5.5. Spectroscopie de photoémission X (XPS) :

La spectroscopie de photoémission X est une technique d'analyse dont le principe est de collecter les électrons émis par un matériau lorsqu'il est soumis à un rayonnement de photons X. Lorsque le faisceau de rayons X rencontre un matériau, l'interaction électron-matière peut entraîner l'émission d'un électron. Cet électron peut avoir deux origines. Le photoélectron provient de l'ionisation d'un électron de cœur (couche K par exemple) suite à l'absorption du rayonnement X. La relaxation de l'atome vers son état fondamental peut se faire si un électron d'une couche électronique supérieure (couche L) se recombine avec le trou. L'énergie libérée par ce processus peut être captée par un autre électron d'une couche supérieure, qui sera éjecté; c'est l'électron Auger. L'émission de ces électrons par le matériau est limitée par leur libre parcours moyen dans le solide, qui est de quelques dizaines d'angströms seulement. Ainsi, en XPS, seuls les plans atomiques les plus proches de la surface sont sondés [20].

II.5.6. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive basée sur le passage d'un état fondamental à un état excité d'un électron dans un atome ou une molécule par excitation d'une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre contient une source composée de deux lampes qui fournissent une émission continue sur toute la gamme de longueurs d'onde UV-Vis. En déplaçant un monochromateur, les longueurs d'onde peuvent être sélectionnées et ainsi la gamme spectrale peut être balayée.

Le faisceau de photons de la longueur d'onde sélectionnée traverse 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 de sortie à l'intensité d'émission.

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type **UV-3101 PCSHIMADZU** dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.11. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Alors, on arrive à enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'Ultra-Violet et Visible. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer des caractéristiques optiques telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction [21].

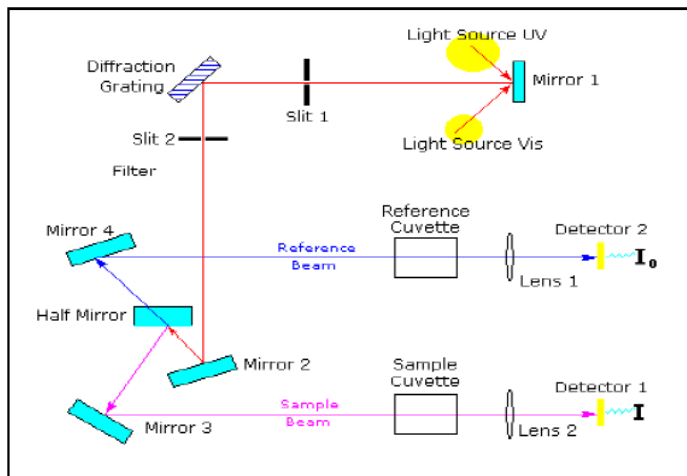


Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [22].

II.5.6.1. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [23] :

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(II.3)$$

Si la transmission T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots\dots\dots(II.4)$$

où d est l'épaisseur de la couche à analyser, T est la transmittance et k est le coefficient d'extinction.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes [23].

II.5.6.2. Détermination du gap optique :

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par [24] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots (II.5)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) = f(h\nu) \dots\dots\dots (II.6)$$

B est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide), E_g est le gap optique exprimé en eV, hν est l'énergie photonique en eV, m = 2, pour un gap indirect et m= 1/2 dans le cas d'une transition directe.

II.5.6.3. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :

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 [25]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_\infty}\right) \dots\dots\dots (II.7)$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_\infty} \dots\dots\dots (II.8)$$

Conclusion :

Dans ce chapitre, après avoir choisi la méthode sol-gel comme technique de synthèse, nous avons d'abord détaillé notre protocole qui nous a permis l'élaboration de nos couches, puis nous avons présenté un aperçu sur les techniques de caractérisation utilisées. Le chapitre suivant sera consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

Références chapitre II:

- [1] Taouririt Takieddine, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université Med Khider- Biskra, 2013.
- [2] M. Bouyacoub, « Elaboration et caractérisation des couche minces de ZnO dopé Fer »Master en électronique, Département d'électronique, Université de Jijel 2015.
- [3] Noua Bouhssira, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [4] Rahal Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Mémoire de Magister, Université d'El oued,2013.
- [5] N. Bouhssira, « Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation et pulvérisation magnétron et étude de leur propriétés», Doctorat en sciences : en physique, Département de physique. Université de Constantine 1 (2013).
- [6] M.Ayachi ,« Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de Zno dopées Al », thèse de Magister, Université de Jijel (2010).
- [7] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de siliciun, obtenues par voie sol-gel », Thèse Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [8]<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/SpinDipsolGel.png/500pxSpinDipsolGel.png>.
- [9] J. Porque, Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxy-silane : Application à la réalisation de circuits photoniques, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 (1998).
- [10] D. Meyerhofer, J. Appl, Characteristics of resist films produced by spinning, Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances: Volume 23, Phys. 49 (1978) 3993-97.
- [11] E.I. Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley-VCH: Weinheim (1997) 86-94.
- [12] Thi Thanh VAN TRAN, Vitrocéramiques nano-structurées SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie Sol-Gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares, Thèse de Doctorat, Université Lille 1 Science et Technologie, 2011.

- [13] El-hachmi BENYAHIA, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [14] Tawous KACEL, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [15] Salim CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif, 2012.
- [16] Amjaad ZAREFY, Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces (Pt=Co)₃=IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2011.
- [17] Yacine BENLATRECHE, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat, institut des sciences et technologies, Paris, 2011.
- [18] Abdellah MOUSTAGHFIR, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [19] M.Ayachi, «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux métaux de transition », These de Doctorat en science :en physique, Département de physique. Université Mohammed Seddik Benyahia-Jijel.
- [20] H.Florent «Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce,Tb,Yb) », These de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.
- [21] Hannane BENELMADJAT, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [22] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progress in Solid State Chemistry 18 (4) (1988) 259 - 341.
- [23] Kaïs DAOUDI, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé a l'étain obtenus par voie sol-gel, Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
- [24] Tayeb BROURI, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [25] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction :

Dans ce chapitre nous avons présenté et commenté les résultats obtenus pour la couche mince SnO₂ non dopée, préparée par le procédé sol-gel et plus exactement la technique « spin-coating ».

III.1. Microscope électronique à balayage (MEB):

La morphologie de notre couche mince de SnO₂ non dopée déposée sur un substrat en silicium a été analysée par microscope électronique à balayage. L'image du MEB de film est représentée sur la figure III.1, où on observe une couche présentant une morphologie de surface homogène composée de grains nanocristallins orientés au hasard. Nos résultats sont en bon d'accord avec les résultats trouvés dans d'autres travaux [1].

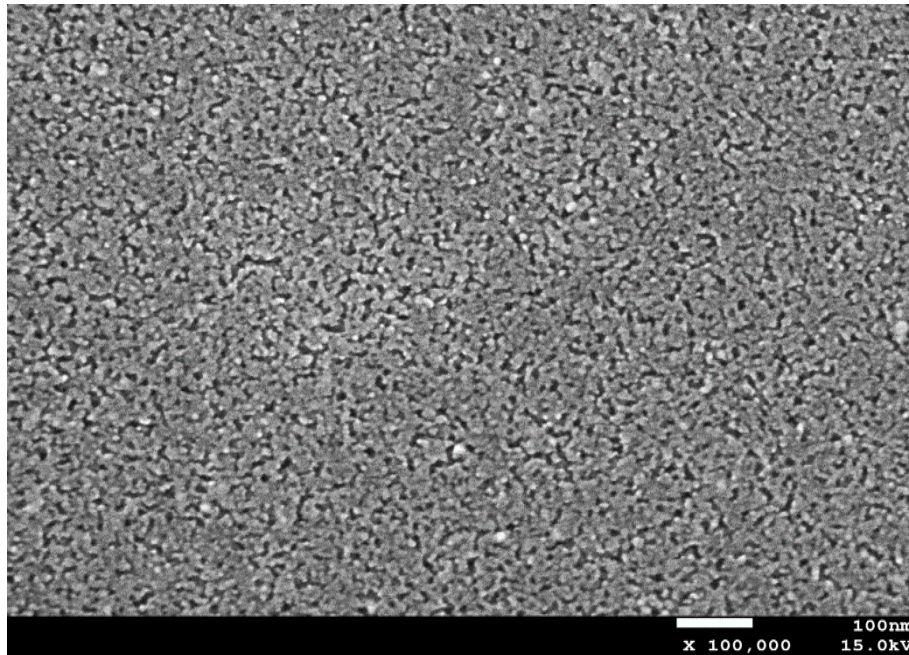


Figure III.1 : Image du MEB de couche mince de SnO₂ non dopée.

III.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

La figure III.2 représente la courbe de transmittance optique de couche mince de SnO₂ non dopée en fonction de la longueur d'onde. Les mesures ont été obtenues dans la gamme des longueurs d'onde (350- 800 nm). On remarque que le film présente une transparence élevée dans le domaine visible variant entre 80 et 90%. Ce qui le rend adapté aux dispositifs là où la transparence est recommandée, tels que les cellules solaires. On voit également une chute abrupte dans la région des longueurs d'onde inférieures à 415 nm correspondant à l'absorption fondamentale du matériau (inter bande BV-BC). Ces résultats coïncident avec ceux trouvés par Y.J. Xing et al [8].

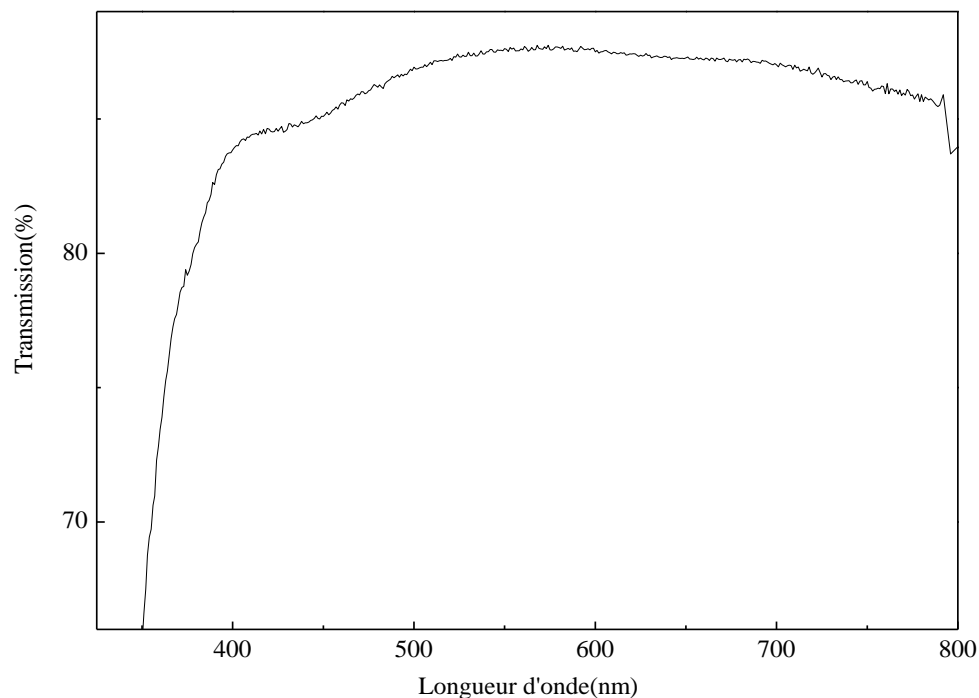


Figure III.2 : Spectre de transmittance de couche mince de SnO₂ non dopée.

-Détermination de gap optique :

Le gap optique est obtenu par la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon et défini par le modèle de Tauc :

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

Où, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_g est la largeur du gap optique et B est une constante. Les valeurs du gap optique des films de SnO_2 ont été obtenues par extrapolation linéaire sur l'axe x de $(\lambda h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$).

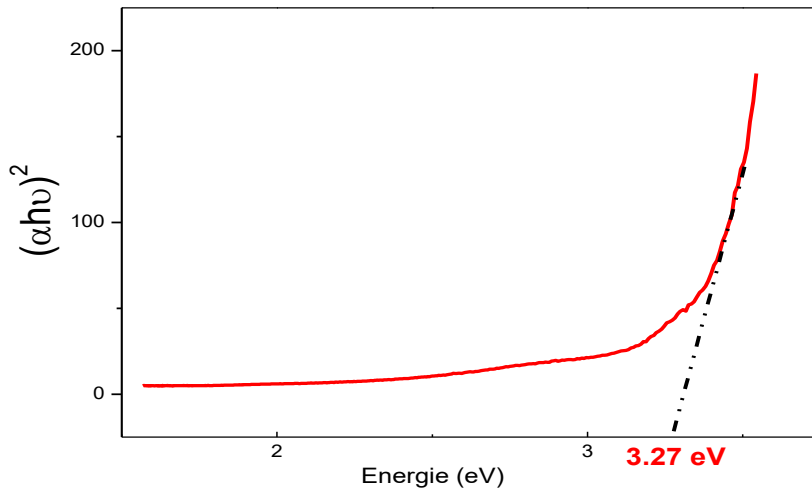


Figure III.3: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour notre couche.

III.3. Photoluminescence :

Semblable à la spectroscopie UV-visible, l'étude de la photoluminescence est également une autre caractérisation importante pour déterminer la qualité optique et pour étudier les états énergétiques des défauts dans le réseau cristallin [2]. La figure III.5 montre le spectre de PL de la couche mince de SnO_2 non dopée. Le fort pic d'émission dans le bleu à 442 nm (2.80eV), peut être attribué aux lacunes d'oxygène qui génèrent des niveaux dans la bande interdite [1-3-4]. Ensuite un pic d'émission jaune-vert à 532 nm (2.33eV), qui est attribué aux défauts structuraux dans le matériau comme l'étain interstitiel Sn_i [1-5-6-7]. De plus, on remarque l'absence de l'émission correspondante à la recombinaison directe entre un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence appelée l'émission de bord de bande.

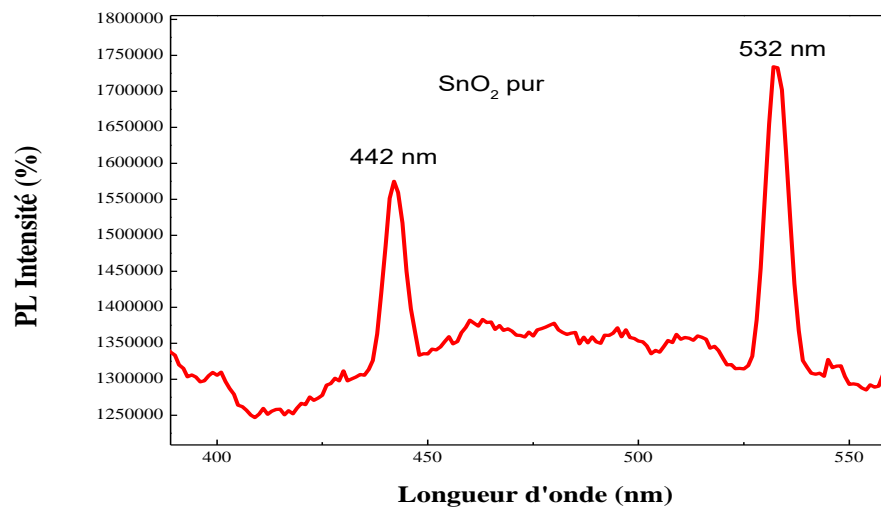


Figure III.4 : spectre de PL de la couche mince de SnO₂ non dopée.

III.4. Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La figure III.13 montre le spectre FTIR de film de SnO₂ non dopés dans la plage de 3800 à 300 cm⁻¹.

D'après la figure, on distingue 3 bandes situées à 622, 1111 et 1741 nm respectivement. La bande à 622 nm est attribuée de la liaison O-Sn-O confirmant ainsi la formation du dioxyde d'étain. Pour les bandes à 1111 et 1741 nm, elles correspondent aux vibrations d'étirement de C-O et C=O respectivement. Ces résultats s'accordent bien avec ceux rapportés dans la littérature.

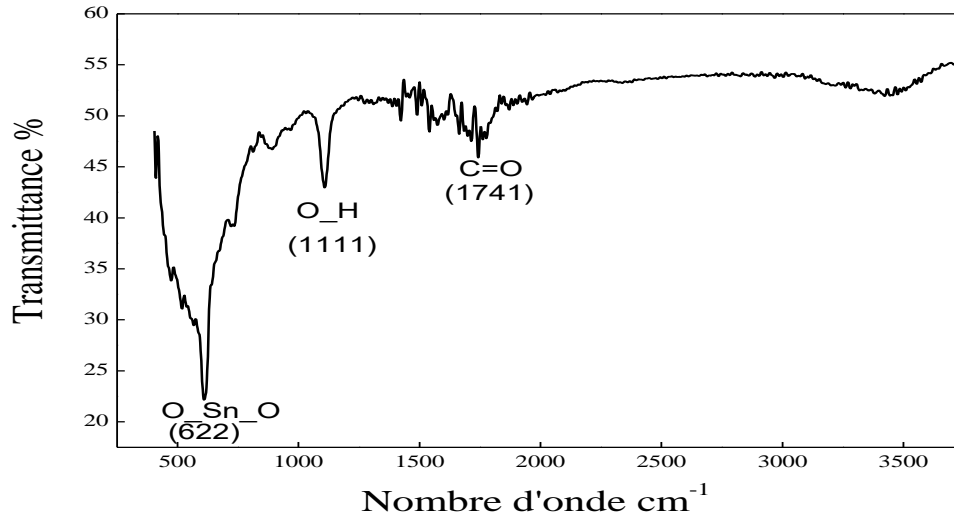


Figure III.5 : spectre FTIR de couche de SnO₂ non dopée

III.5. Spectroscopie de photoémission X (XPS) :

La spectroscopie de photoémission X est une technique d'analyse dont le principe est de collecter les électrons émis par un matériau lorsqu'il est exposé à un rayonnement photonique X.

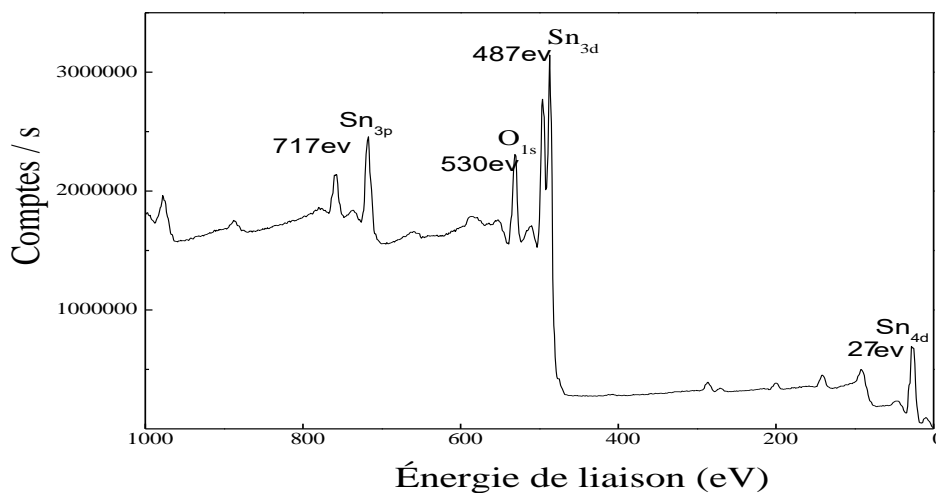


Figure III.6: spectres de l'énergie de liaison de l'oxyde d'étain par XPS.

La figure III.6 présente le spectre XPS d'une couche d'oxyde d'étain en fonction de l'énergie de liaison, où chaque signal est attribué aux niveaux électroniques des espèces présentes à la surface de la couche.

Ce spectre présente une bonne pureté. En effet, seuls les niveaux de cœur liés à Sn et O sont détectables dans le spectre.

Un pic à 530 eV attribué à l'oxygène définit sa liaison avec l'étain.

Généralement, les trois états d'oxydation de l'étain sont enregistrés à trois énergies de liaison qui sont Sn^0 (485,0 eV), Sn^{+2} (485,9 eV) et Sn^{+4} (486,6 eV).

Un pic à 487 eV de Sn3d correspond à l'état de liaison Sn^{+4} dans le SnO_2 .

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des couches minces de SnO_2 non dopées. Les différentes mesures montrent :

- une morphologie de surface homogène composée de grains nanocristallins orientés au hasard.
- une transmittance élevée dans la région visible (80-90%) avec une énergie de gap d'environ 3.27eV.
- Le spectre de PL montre l'existence de lacunes d'oxygène et de défauts de structure.
- Les résultats de FTIR et XPS confirment la formation d'une couche mince d'oxyde d'étain.

Références chapitre III:

- [1] Teldja BOUCHERKA, Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain non dopé, dop (In, Al) et co-dopé Al-Co par voie sol-gel, UNIVERSITE DE JIJEL, Thèse de doctorat en science, 2021.
- [2] y.J. Xing, Z.H.Xi, Z.Q. xue, X.D. zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Wang, J. Xu, Y.Song,S.L. Zang, D.P. Yu, Optical properties of the ZNO nanotubes synthesized via vapor phase growth, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1689.
- [3] P. Sakthivel, R. Murugan, S. Asaithambi, M. Karuppaiah, G. Vijayaprasath, S. Rajondran, Y. Hayakawa, G. Ravi, Radio frequency power induced changes of structural, morphological, optical and electrical properties of sputtered cadmium oxide thin films, Thin Solid Films 654 (2018) 85-92.
- [4] C. Mrabet, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Improvement of the optoelectronic properties of tin oxide transparent conductive thin films through lanthanum doping, J. Alloys Compd. 666 (2016) 392-405.
- [5] W. Xiaolong, W. Xuan, D. Qingyin, Z. Hongli, L. Bo, Y. Jingkai, Mutual Effects of Fluorine Dopant and Oxygen Vacancies on Structural and Luminescence Characteristics of F Doped SnO₂ Nanoparticles Materials 10 (2017) 1398.
- [6] P.S. Shajira, M.J Bushiri, B.B Nair V.G. Prabhu, Energy band structure investigation of blue and green light emitting Mg doped SnO₂ nanostructures Synthesis of blue and green light emitting Mg doped SnO₂ nanostructures Synthesized by combustion method, J. Lumin. 145 (2014) 425-429.
- [7] J. Jeong, S.P. Choi, C.I. Chang, D.C. Shin, J.S. PARK, B-T lee, Y.J. park, H.J. Song, Photoluminescence properties of SnO₂ thin films grown by thermal CVD, Solide Stat. Commun. 127 (2003) 595-597.
- [8] G. Turgut, E-F. Keskenler, Se. Aydin, E. Sonmez, S. Dogan, B. Duzgun, M. Ertugrul, effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films, Superlattices and Microstruct. 56(2013) 107-116.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) déposées par la technique Spin-Coating sur du verre comme substrat.

Cette technique a permis la croissance de films homogènes composés de grains nanocristallins orientés au hasard.

L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible, la Photoluminescence, la spectroscopie IR, et XPS.

L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Une haute transparence dans le visible variant entre 80% et 90% a été remarquée, ce qui les rend appropriées pour une utilisation dans une application photovoltaïque.

Le spectre d'émission (PL) montre l'émission bleue et jaune-verte. Les bandes d'émission bleue se produisent en raison des lacunes d'oxygène et celles de l'émission jaune-verte correspondent aux défauts structuraux dans le matériau.

Les caractérisations par FTIR et XPS indiquent la formation d'oxyde d'étain.

Enfin, une mesure par DRX sera d'une grande utilité pour confirmer encore plus nos résultats.

Résumé

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un matériau binaire, semi-conducteur. On trouve les couches minces de SnO_2 dans plusieurs applications telles que: les capteurs chimiques, vitrage à isolation thermique, piles au lithium, applications photovoltaïques et photo-catalytique, ...etc. C'est l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie. Dans ce travail, nous avons caractérisé des couches minces de SnO_2 non dopées. Ces dernières ont été élaborées par la voie « sol gel » et déposées sur des substrats de verre par la technique spin-coating. Les principales techniques de caractérisation utilisées sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible, la Photoluminescence, la spectroscopie IR, et XPS. Les résultats du MEB montrent une morphologie de surface homogène. Les résultats de la spectroscopie UV-Visible ont révélé une transmittance élevée dans la région visible (80-90%) avec un gap de 3.27eV. Le spectre de PL montre l'existence de lacunes d'oxygène et de défauts de structure. Enfin, les mesures de FTIR et XPS confirment la formation de la couche mince d'oxyde d'étain.

Mots clés : SnO_2 , couche mince, sol-gel, spin-coating, UV-Visible, transmittance, gap optique, MEB, FTIR, XPS, PL.

ملخص

أكسيد القصدير (SnO_2) هو مادة ثنائية أشباه الموصلات. تم العثور على طبقات رقيقة من SnO_2 في العديد من التطبيقات مثل: أجهزة الاستشعار الكيميائية، والزجاج العازل للحرارة، وبطاريات الليثيوم، والتطبيقات الكهروضوئية والحفز الضوئي، إلخ. إنها واحدة من أكثر المواد التي تمت دراستها في العقد الماضي. في هذا العمل، قمنا بتمييز أغشية SnO_2 الرقيقة غير المكسوة. تم تطوير الأخير بواسطة مسار "جل محلول محلول" (sol gel) وترسب على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الدوران. تقنيات التوصيف الرئيسية المستخدمة هي: الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، التلألؤ الضوئي، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، و XPS. تظهر نتائج SEM مورفولوجيا سطحية متجانسة. أظهرت نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية نفاذية عالية في المنطقة المرئية (80-90%) مع وجود فجوة قدرها 3.27 فولت. يُظهر طيف PL وجود شواغر أكسجين وعيوب هيكلية. أخيرًا، تؤكد قياسات FTIR و XPS تكوين طبقة رقيقة من أكسيد القصدير. الكلمات الرئيسية: SnO_2 ، طبقة رقيقة، جل سول، طلاء بالدوران، مرئي للأشعة فوق البنفسجية، نفاذية، فجوة بصرية، SEM، FTIR، XPS، PL.

Summary

Thin layers of SnO₂ are found in several applications such as: chemical sensors, thermally insulated glazing, lithium batteries, photovoltaic and photocatalytic applications, etc. It is one of the most studied materials of the last decade. In this work, we characterized thin layers of undoped SnO₂. These layers were developed by the “sol gel” method and deposited on glass substrates by the spin-coating technique. The main characterization techniques used are: scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy, Photoluminescence, IR spectroscopy, and XPS. The SEM results show a homogeneous surface morphology. The UV-Visible spectroscopy results revealed a high transmittance in the visible region (80-90%) with a gap of 3.27eV. The PL spectrum shows the existence of oxygen vacancies and structural defects. Finally, FTIR and XPS measurements confirm the formation of the thin layer of tin oxide.

Keywords: SnO₂, thin layer, sol-gel, spin-coating, UV-Visible, transmittance, optical gap, SEM, FTIR, XPS, PL.