



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie  
Département des sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par

**Mebarki Meriem**

Le : 10-06-2024

## **L'effet de la molarité sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'étain**

---

### **Jury :**

<b>Mme. Ouanassa Haif Khaif</b>	M.C.A	Université M <sup>ed</sup> Khider de Biskra	Présidente
<b>Mme. Kenza Almi</b>	M.C.A	Université M <sup>ed</sup> Khider de Biskra	Rapporteur
<b>Mme. Louiza Arab</b>	M.C.A	Université M <sup>ed</sup> Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2023-2024

## **DEDICACES**

**A mon cher père Ayache,  
qui m'a toujours soutenu,**

**A cette grande personne qui souhaitait que ses yeux soient heureux de voir le jour de ma remise des diplômes, à celle qui a été enterrée avant que son souhait ne se réalise, au secret de ma mère, que dieu l'ait pitié d'elle, je lui dédie mon diplôme et ma réussite.**

**A ma chère sœur Naziha, qui m'a toujours soutenu et encouragé.**

**A mes frères et mes sœurs,  
Et à ceux et celles que j'aime.**

**A mes chères amies et camarades Fatima, Nasrine**

**A mes amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables,**

**A tous ceux qui m'ont appris sincèrement,**

**A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu un jour.**

## Remerciement

Tout d'abord, je présente mon expression de remerciement à "**ALLAH**" de m'avoir donné la volonté nécessaire pour étudier et pour ma présence sur la voie du savoir.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon encadreur **Mme. Almi Kenza** pour son aide et ses conseils, ses directions à propos du sujet proposé.

Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail :

Présidente : **Ouanassa Haif Khaif**

Examinatrice : **Louiza Arab**

Je tiens à exprimer mon remerciement à **Boughzala Nasrine** qui m'a bien aidé à mes travaux de recherche.

# Tables des matières

## Liste des Tableaux

## Liste des Figures

Introduction Générale .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Etude Bibliographique sur SnO<sub>2</sub>

I. Oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	3
I.2. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain.....	4
I.2.1. Structure cristallographique.....	4
I.2.2. Structure électronique de bande.....	5
I.3. Propriétés optiques et électriques de l'oxyde d'étain.....	6
I.3.1. Propriétés optiques .....	6
I.3.2. Propriétés électriques.....	7
I.4. Les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	8
I.5. Techniques de dépôt des couches minces .....	9
I.5.1. Définition d'une couche mince.....	9
I.5.2. Etapes de formation d'une couche mince.....	9
I.5.3. Critères pour le dépôt de couches minces.....	10
I.5.4. Les Méthodes d'élaboration de couches minces.....	10
I.5.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	11
I.5.4.1.a. Evaporation thermique .....	11
I.5.4.1.b. Pulvérisation cathodique.....	12
I.5.4.1.c. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD) .....	13
I.5.4.2. Dépôts chimique en phase vapeur (CVD) .....	14
I.5.4.3. Dépôts chimique en phase liquide (CSD) .....	15
I.5.4.3.1. Spray pyrolyse .....	15
I.5.4.3.2. Méthode sol-gel .....	16
I.5.4.3.2.1. La méthode de trempage ou Dip-coating.....	17
I.5.4.3.2.2. La Méthode Spin-Coating.....	17
I.6. Effet de molarité sur les propriétés physiques des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	20

I.7. Applications d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	21
I.7.1. Applications photovoltaïques.....	21
I.7.2. Electrodes.....	21
I.7.3. Piles au lithium.....	21
I.7.4. La photo catalyse .....	22
I.7.5. Détection de gaz .....	22

## **Chapitre II : Matériels et Caractérisation**

II.1. Produits chimiques Utilisés .....	27
II.2. Matériels utilisés .....	27
II.3. La Méthode utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.....	27
II.3.1. Choix du substrat de dépôt .....	29
II.3.2. Nettoyage du substrat .....	30
II.3.3. Préparation de la Solution .....	30
II.3.4. Dépôt par la Méthode de Spin Coating.....	31
II.3.5. Recuit des Films Minces .....	32
II.4. Techniques de caractérisation des films minces .....	32
II.4.1. Caractéristiques optiques.....	32
II.4.1.1.La Spectroscopie ultraviolette et visible .....	32
II.4.1.1.a. Détermination d'épaisseur des échantillons .....	34
II.4.1.1.b. Détermination du coefficient d'absorption.....	35
II.4.1.1.c. Détermination de gap optique et l'énergie d'urbach .....	35
II.4.2. Caractéristiques électriques.....	37

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III.1. Caractérisation optique.....	40
III.1.1. Transmittance et Absorption optique .....	40
III.1.2. Bande interdite et énergie d'Urbach .....	42
III.1.2.1. Les résultats d'acide chlorhydrique.....	42
III.1.2.2. Les résultats d'acide acétique.....	45
III.2. Les Propriétés électriques.....	47
III.2.1. Les résultats d'acide chlorhydrique .....	48

III.2.2. Les résultats d'acide acétique.....	<b>49</b>
Conclusion Générale.....	<b>53</b>

## Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de SnO <sub>2</sub> .....	<b>3</b>
Tableau II.3.1 : les résultats du calcul de la masse de Chlorure d'étain dihydraté.....	<b>31</b>
Tableau III.1 : l'énergie de gap Eg et d'Urbach Eu dans le cas de HCl.....	<b>43</b>
Tableau III.2 : l'énergie de gap Eg et de l'énergie d'Urbach Eu dans le cas de l'acide acétique .....	<b>46</b>
Tableau III.3 : les propriétés électriques des films minces SnO <sub>2</sub> (cas de HCl).....	<b>48</b>
Tableau III.4 : les propriétés électriques des films minces SnO <sub>2</sub> (cas d'acide acétique).....	<b>49</b>

## Liste des Figures

Figure I.1 : Maille élémentaire du dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	4
Figure I.2 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain .....	5
Figure I.3 : transmittance optique des films SnO <sub>2</sub> pour différentes résistivité des films .....	6
Figure I.4 : Diagramme énergétique du SnO <sub>2</sub> . .....	7
Figure I.5 : les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	9
Figure I.6 : Classification des procédés de dépôt de couches minces .....	11
Figure I.7 : Creuset d'évaporation thermique. ....	12
Figure I.8 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible .....	13
Figure I.9 : Schéma de principe d'ablation laser. ....	14
Figure I.10 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD .....	14
Figure I.11 : Schéma du dispositif spray pyrolyse .....	15
Figure I.12 : La réaction sol-gel de base .....	16
Figure I.13 : Dépôt de couches minces par dip-coating (a) Trempage et tirage du substrat dans la solution à vitesse constante (b) Formation de la couche. ....	17
Figure I.14 : Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.....	18
Figure I.15 : Dépôt de couches minces par spin coating.....	18
Figure I.16 : Schéma de principe d'une électrode Si-TC. ....	21
Figure I.17 : Exemple de détecteur de gap. ....	22
Figure II.1 : traitement thermique des couches minces. ....	32
Figure II.2 : Spectroscopie visible et ultraviolette. ....	33
Figure II.3 : Principe des mesures de transmission UV-visible. ....	34
Figure II.4 : Schéma illustrant la détermination de la bande interdite .....	35
Figure II.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes. ....	35
Figure II.6 : Schéma de dispositif quatre pointes alignées.....	37
Figure III.1 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde. Cas de HCl. ....	40



Figure III.2 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde. Cas d'acide Acétique. ....	41
Figure III.3 : Spectres de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Cas de HCl. ....	41
Figure III.4 : Spectres de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Cas d'acide Acétique. ....	42
Figure III.5 : Détermination du gap optique des spectres HCl. ....	42
Figure III.6 : Détermination de l'énergie d'Urbach des spectres HCl. ....	43
Figure III.7 :L'énergie de gap et d'Urbach en fonction de la molarité : cas de HCl .....	44
Figure III.8 : Détermination du gap optique des spectres. Cas d'acide acétique. ....	45
Figure III.9 : Détermination du gap optique d'énergie d'Urbach. Cas d'acide Acétique. ....	45
Figure III.10 :L'énergie de gap et d'Urbach en fonction de la molarité .Cas d'acide acétique. ....	46
Figure III.11 : L'effet du catalyseur sur l'énergie de gap de l'oxyde d'étain .....	47
Figure III.12 : Variation de la conductivité et la résistance surfacique en fonction de la molarité. Cas d'HCl .....	49
FigureIII.13 : Variation de la conductivité et la résistance surfacique en fonction de la molarité. Cas d'acide acétique. ....	50
Figure III.14 : l'effet du catalyseur sur la conductivité électrique des couches minces de SnO <sub>2</sub> à différentes molarités. ....	50

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

---

Les semi-conducteurs transparents sont des matériaux qui se caractérisent par la présence d'une transparence optique élevée dans le domaine visible et d'une conductivité électrique modérée fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. Ces conditions peuvent être obtenues dans divers oxydes tel que l'oxyde d'indium, d'étain, de cadmium, de zinc ... et aussi dans des combinaisons de ceux-ci. Parmi ces matériaux on trouve, l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui est un semi-conducteur de type n à base d'oxyde métallique largement utilisé dans diverses applications en raison de sa large bande interdite, ajustable par dopage avec des autre éléments chimiques. En plus, il a une structure cristalline stable, et une bonne résistance aux acides ce qui le fait un bon matériau pour des applications nécessitant une stabilité thermique, mécanique et chimique, ainsi que dans des conceptions nanostructures telles que des couches minces, des nano fils ou des nanoparticules.

Les propriétés physiques des couches minces de  $\text{SnO}_2$  sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Ces propriétés à l'état nanostructure dépendent de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur, la molarité ...etc. Diverses études ont été faites pour bien optimiser les paramètres d'élaboration des couches minces de ce matériau, pour améliorer ses propriétés physiques et notamment les propriétés électriques à fin d'élargir son domaine d'application.

Par ailleurs, le choix du bon processus d'élaboration, telle que la technique de dépôt, le choix de solvant, du catalyseur ...etc joue un rôle crucial dans l'élaboration de films minces, en améliorant les réactions chimiques impliquées dans divers processus de dépôt. Cela peut conduire à des taux de dépôt améliorés, à un meilleur contrôle des propriétés du film et à des films de meilleure qualité.

L'objectif principal de ce travail consiste à étudier l'influence de la molarité sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'étain élaborées par la méthode sol-gel en testant deux types de catalyseurs. La technique spin-coating a été choisie pour la déposition des couches minces.

En plus d'une introduction générale, le manuscrit est organisé selon trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre introduire une recherche bibliographique sur l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , et ces propriétés principales. Il donne quelques détails sur les techniques de dépôts des couches minces d'oxydes transparents conducteurs et expose quelques travaux relatifs à notre

## Introduction Générale

---

étude. Le chapitre se termine par la présentation des applications principales de l'oxyde d'étain.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériels et des produits utilisés lors de le travail expérimental. Il présente aussi le protocole expérimental suivi pour la préparation des couches minces de SnO<sub>2</sub> ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés de nos échantillons.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

On termine le mémoire par une conclusion générale dans laquelle on résume nos résultats principaux obtenus dans cette étude suivi de quelques perspectives pour améliorer l'étude dans des travaux ultérieurs.

**Chapitre I :**  
**Etude**  
**Bibliographique sur**  
**SnO<sub>2</sub>**

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> ainsi que les propriétés essentielles (cristallographiques, électronique, optiques et électriques), suivies par présentation des étapes de formation et croissance d'une couche mince et leurs techniques d'élaboration, puis quelques données sur les applications potentielles de cet oxyde.

## I. Oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>

Dans la nature, le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), également connu sous le nom d'oxyde stannique, se présente sous forme de cassitérite, qui est la principale source minérale d'étain. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir.

La cassitérite est un minéral connu depuis plus de 5000 ans, caractérisé par un éclat adamantin. Il peut être transparent ou translucide, avec un clivage imparfait, une dureté et une densité élevée. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1600 °C) [1].

Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.

**Tableau I.1** : Propriétés physico-chimiques de SnO<sub>2</sub>[2].

Propriété	Valeur
Formule	SnO <sub>2</sub>
Structure	Tétragonal
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	150.69
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point de fusion °C	1500-1630 °C
Point d'ébullition °C	1800-1900 °C
Densité (g /cm <sup>3</sup> )	6.90

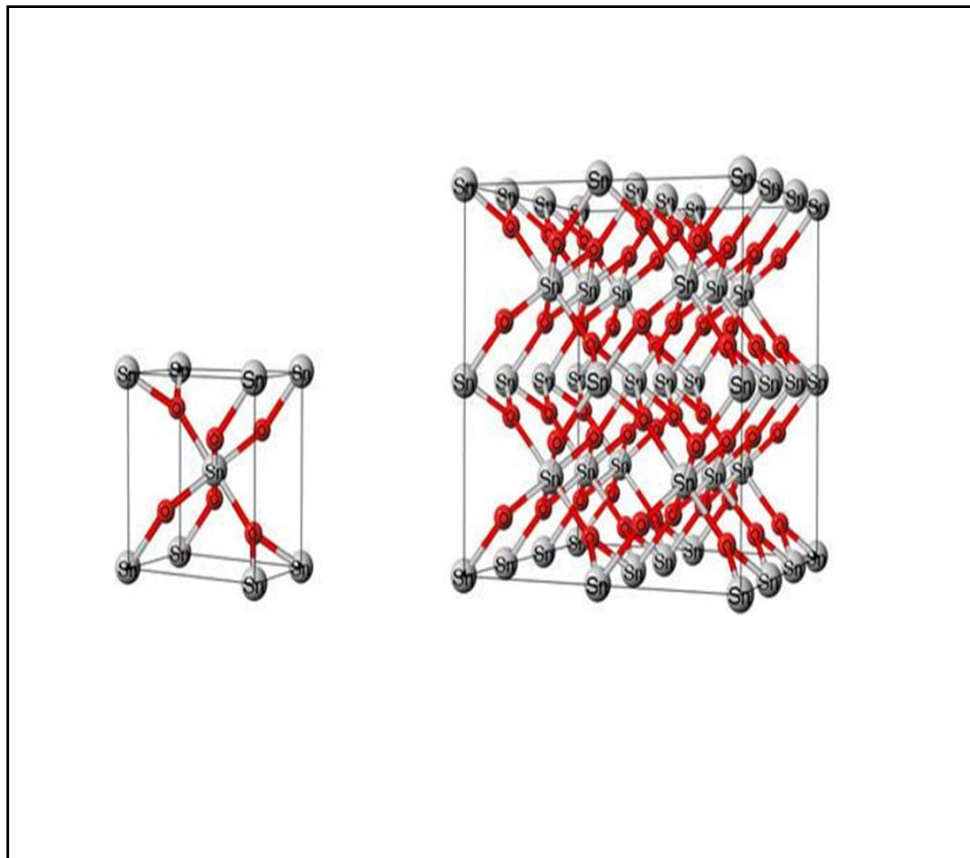
## I.2. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain

### I.2.1. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain se cristallise avec une structure tétragonale de type rutile comme le montre la figure I-1[3].

Les paramètres de la maille élémentaire est quadratique ( $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm), chaque maille élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle [4].

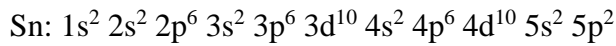
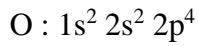
L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ) donnée par  $(u ; u ; 0)$ ,  $(1-u ; 1-u ; 0)$ ,  $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$  et  $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$  avec  $u = 0.31$ . L'étain occupe la position 2a :  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  et  $(0 ; 0 ; 0)$ . Les rayons ioniques du cation Sn<sup>4+</sup> et de l'anion O<sup>2-</sup> ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm.



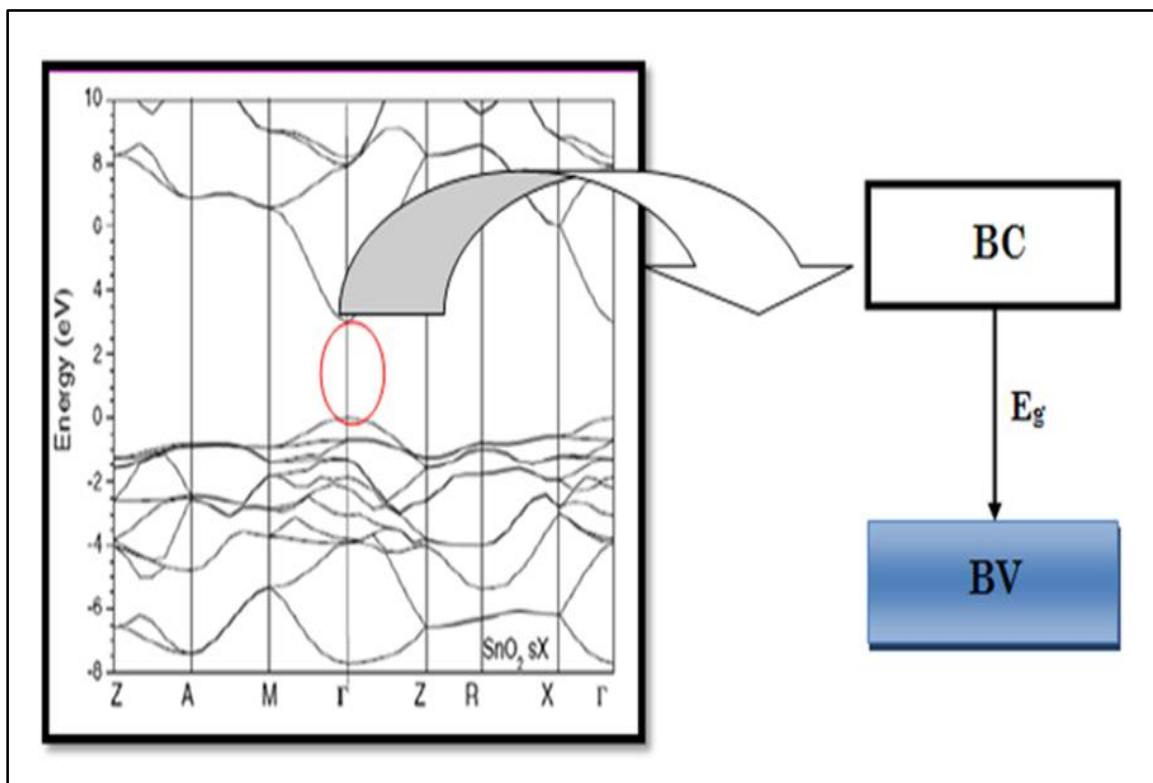
**Figure I.1** : Maille élémentaire du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> [3]

### I.2.2. Structure électronique de bande

Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) est un isolant dans sa forme stœchiométrique, mais lorsqu'il est déficient en oxygène, il se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6–4,2 eV [2]. Les configurations électroniques de l'oxygène et d'étain sont :



Les ions Sn<sup>4+</sup> ont 10 électrons dans leur couche externe d qui est 4d<sup>10</sup> et les couches internes sont toutes remplies.



**Figure I.2** : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [4].

La figure I.2 montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en même ligne. Cela signifie que le matériau est un semi-conducteur à bande interdite directe. Dans ce cas, les électrons de la bande de valence peuvent être excités par des photons vers la bande de conduction sans dissipation d'énergie sous forme de phonons[5].



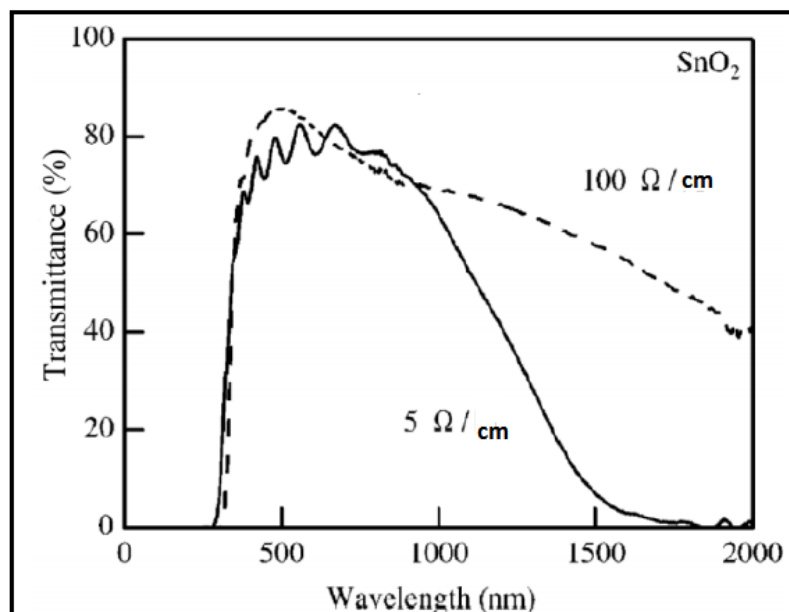
### I.3. Propriétés optiques et électriques de l'oxyde d'étain

#### I.3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont étroitement liées à ses propriétés électriques et peuvent être expliquées à partir du modèle de bande. Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec ce matériau, elle sera entièrement absorbée si l'énergie associée  $E = h \cdot \nu = hc/\lambda$  est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire si elle est au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) [6].

La transparence d'un matériau dans la gamme visible dépend principalement de son énergie de bande interdite, qui doit être suffisamment large pour permettre le passage de la lumière sans absorption significative. Pour assurer une excellente transparence sur l'ensemble du spectre visible, le gap doit être d'au moins 3,1 eV, ce qui garantit que les photons ne sont pas absorbés mais transmis à travers le matériau [6]. Dans le domaine de la lumière visible, le SnO<sub>2</sub> sous forme de couche mince avec un gap d'énergie de 3,8 eV est un matériau transparent [6]. Le spectrophotomètre UV-Visible confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films SnO<sub>2</sub> transparents avec une transmission de 80 à 90% dans le visible [7].

La figure I.2 ci-dessous montre la transmission optique de l'oxyde d'étain dans des films de différentes conductivités.



**Figure I.3** : transmittance optique des films SnO<sub>2</sub> pour différentes résistivité des films [8]

### I.3.2. propriétés électriques

Parmi les oxydes métalliques les plus courants, l'oxyde d'étain se distingue en tant que semi-conducteur à large bande interdite, avec une valeur d'énergie de bande interdite comprise entre 3,6 et 4,2 eV [9,10], ce semi-conducteur intrinsèque est effectivement un isolant (SnO<sub>2</sub> stœchiométrique), mais lorsqu'il s'éloigne de la valence, il devient relativement un matériau avec une bonne conductivité. Pour avoir un état non stœchiométrique il est nécessaire de faire un dopage intrinsèque, qui est réalisé par des lacunes d'oxygène [11]. 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. La lacune d'oxygène créée possède 2 électrons-elle est alors dite neutre- qu'elle peut céder sous l'effet de la température, entraînant une ionisation simple ou double. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn<sup>+4</sup>. Ils deviennent alors Sn<sup>+2</sup> et se comportent comme des donneurs d'électrons[12]. ( voir la figure I-4)

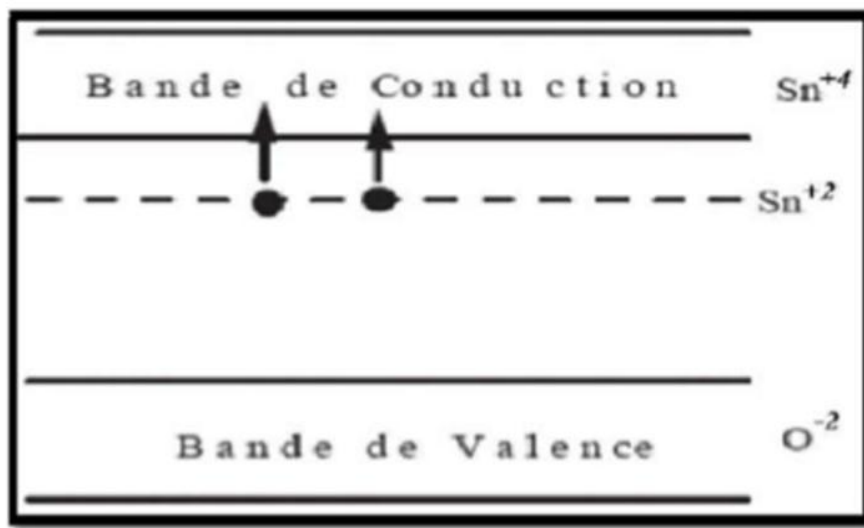


Figure I.4 : Diagramme énergétique du SnO<sub>2</sub>[13].

Les propriétés électriques de l'oxyde d'étain sont décrites [14] par :

**Conductivité électrique :**

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

$\sigma$  : La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

$q$  : la charge électrique élémentaire de l'électron

$n_v$  : le produit de la densité de porteurs de charges en cm<sup>-3</sup>

$\mu$  : la mobilité de ces charges en cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

$\rho$  : La résistivité définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega$ .cm.

### Résistance surfacique $R_s$ :

La résistance de surface est définie comme le rapport entre la résistance spécifique et l'épaisseur de la couche selon une relation :

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

### Mobilité $\mu$ (cm<sup>2</sup> /V.S) :

La mobilité est liée directement aux mécanismes de diffusion et on ne peut pas la contrôler directement. En général, quand on augmente la concentration des porteurs. Ces mécanismes limitent la mobilité, Par conséquent, la mobilité est un paramètre important qui influe sur la conductivité[ 3,14].

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

$\tau$ : Temps de relaxation entre deux collisions

$l$  : libre parcours moyen.

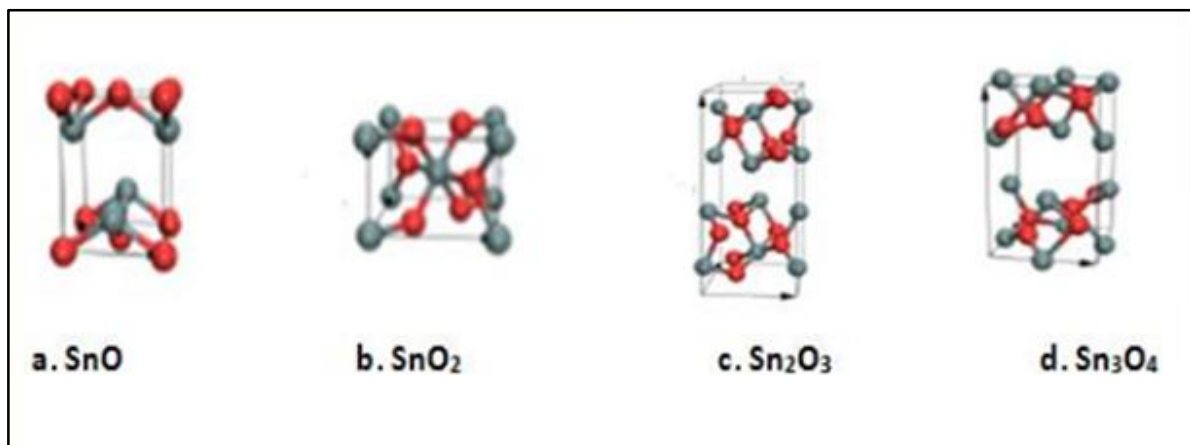
$V_f$ : vitesse de l'électron.

$m^*$  : la masse effective de l'électron dans le matériau.

## I.4. Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes à des températures inférieures à 350°C, et c'est seulement à partir de cette température que la cristallisation de ces films débute. Cette transition de l'amorphousité à la cristallinité est un phénomène observé dans la fabrication de ces films minces[15]. Les couches minces d'oxyde d'étain élaboré par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO<sub>2</sub>. La phase Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apparaît lors d'un

traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et se transforme en  $\text{SnO}_2$  après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant une durée d'une heure [16].



**Figure I.5** : les différentes phases de l'oxyde d'étain

## I.5. Techniques de dépôt des couches minces

### I.5.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". L'une des dimensions de cette couche est son épaisseur qui a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches d'environ 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés différentes par rapport au corps massif [11].

### I.5.2. Etapes de formation d'une couche mince

Il y a plusieurs étapes dans la croissance d'une couche mince [11] :

- . L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat
- . La diffusion en surface des atomes
- . L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables
- . La nucléation de la couche
- . La croissance en volume

. La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou sur le substrat

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi.

### **I.5.3. Critères pour le dépôt de couches minces**

Le choix du processus de dépôt est important car il affecte les propriétés physiques du matériau déposé, telles que les propriétés électriques et optiques, la microstructure, la morphologie et la dureté de surface. Ces propriétés varient selon le processus de dépôt utilisé, il est donc important de choisir le bon processus en fonction de l'application visée [17].

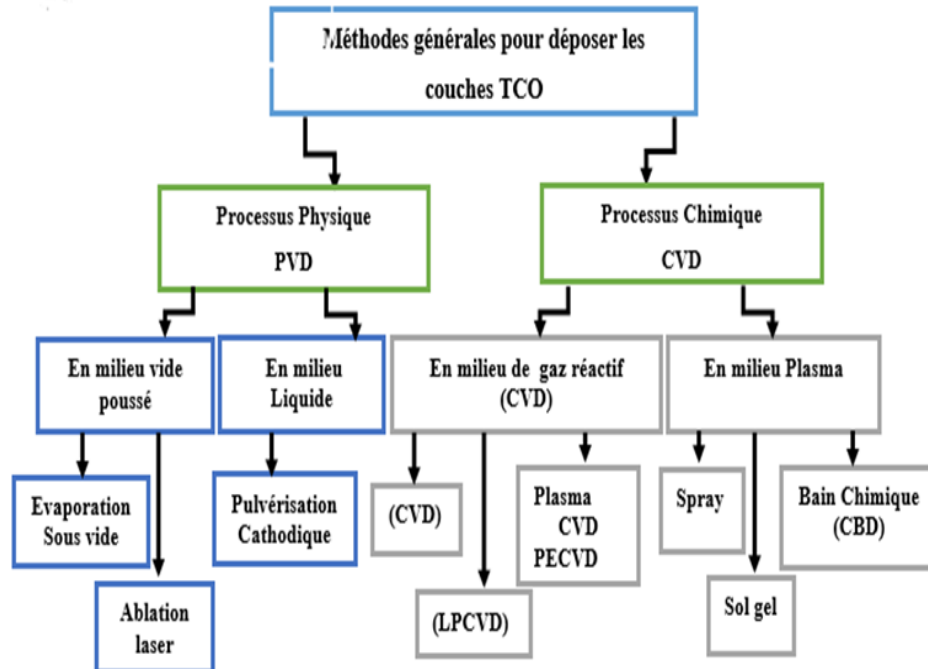
Il existe plusieurs critères pour le dépôt de couches minces

- Le matériau à déposer.
- La nature du substrat sur lequel le film doit être déposé.
- L'épaisseur du film requis.
- La structure du film.
- L'application du film mince [3].

### **I.5.4. Les Méthodes d'élaboration de couches minces**

Les méthodes de dépôt en phase vapeur se divisent en deux catégories : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les méthodes de dépôt physique sont en général en cours de recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus [15].

Les procédés PVD et CVD se distinguent par la manière dont le transport des matériaux et le dépôt des films sont facilités [15] Comme le montre le schéma :



**Figure I.6** : Classification des procédés de dépôt de couches minces [3].

### I.5.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

#### I.5.4.1.a. Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Dans ce processus, le matériau à déposer est chauffé pour produire une vapeur qui se condense ensuite sur un substrat, formant ainsi une couche mince (figure 7). Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), induction d'un champ magnétique, bombardement électronique ou par laser [18].

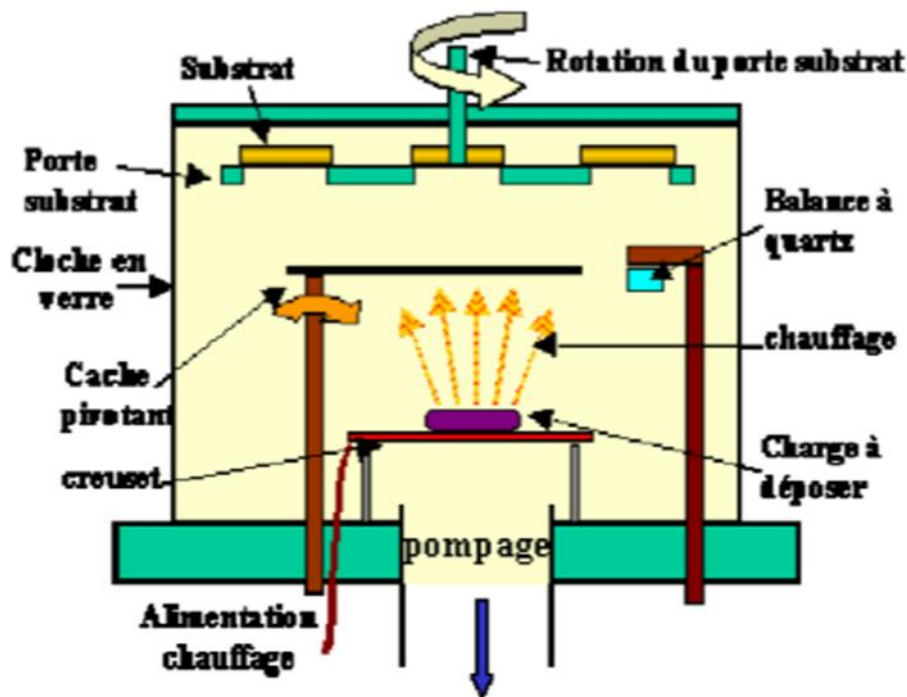


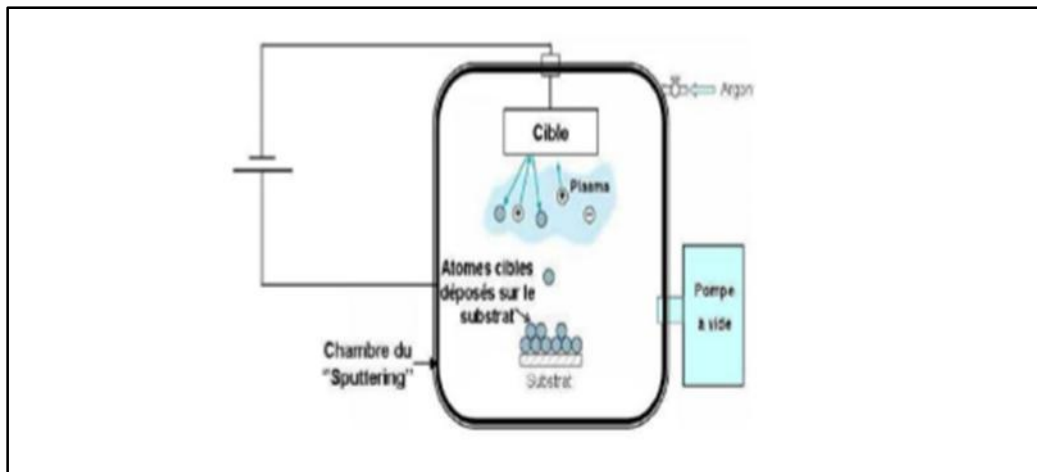
Figure I.7 : Creuset d'évaporation thermique [19].

L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé[18].

#### I.5.4.1.b. Pulvérisation cathodique

Le procédé a été utilisé pour la première fois par le physicien Grove en 1852. Aujourd'hui, le dépôt par pulvérisation a atteint un haut niveau de maturité industrielle. La technique est utilisée dans de nombreux domaines, notamment la chimie, l'optique, la mécanique et l'optoélectronique [3]. Dans ce processus, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz, généralement de l'Argon, à basse pression. Une décharge électrique est ensuite provoquée dans ce gaz. Cette décharge a pour fonction d'ioniser les atomes de gaz, les transformant en ions. Ces ions sont ensuite accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cathode composée du matériau à déposer, appelé la cible. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une

pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [20].



**Figure I.8** : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [3].

#### I.5.4.1.c. Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD)

Le principe de cette technique implique d'irradier la surface du matériau à évaporer, placé dans un creuset, avec un faisceau laser de haute puissance. En conséquence, la vapeur du matériau se condense sur le substrat. L'élévation très rapide de la température dans la petite zone de surface du matériau irradié entraîne une évaporation instantanée, assurant ainsi une reproduction fidèle de la stœchiométrie du matériau source dans le flux de vapeur et généralement dans la couche déposée. Cette technique donne de bons résultats pour les dépôts des supraconducteurs, d'alliages ferroélectriques et des mélanges des matériaux composés. Elle permet de reproduire la stœchiométrie des matériaux massifs dans les couches minces déposées[21].

Le dépôt des couches minces de SnO<sub>2</sub> par PLD offre l'avantage d'utiliser des pressions d'oxygène élevées, permettant ainsi la réalisation de films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [20].



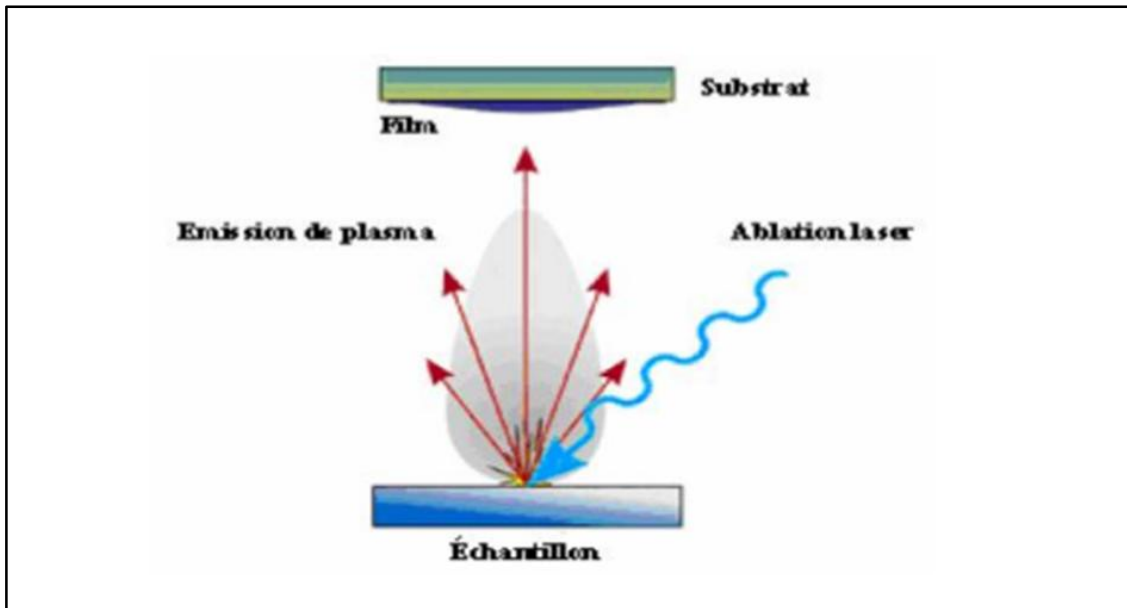


Figure I.9 : Schéma de principe d'ablation laser [22].

#### I.5.4.2 Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [22]. Il existe plusieurs formes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui se distinguent par la manière dont les réactions chimiques sont déclenchées et les conditions du procédé. Le schéma ci-dessous illustre le principe de la CVD :

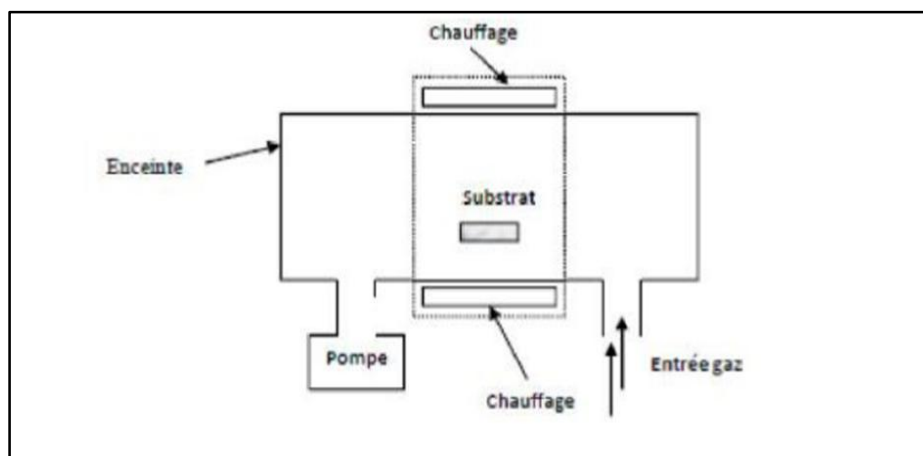


Figure I.10 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD [22]

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, pour que la

réaction chimique voulues puisse avoir lieu. Or, de nombreux matériau être chauffés à ces températures sans se détériorer ou faire l'objet de modifications caractéristiques physiques[23].

### I.5.4.3. Dépôts chimiques en phase liquide (CSD)

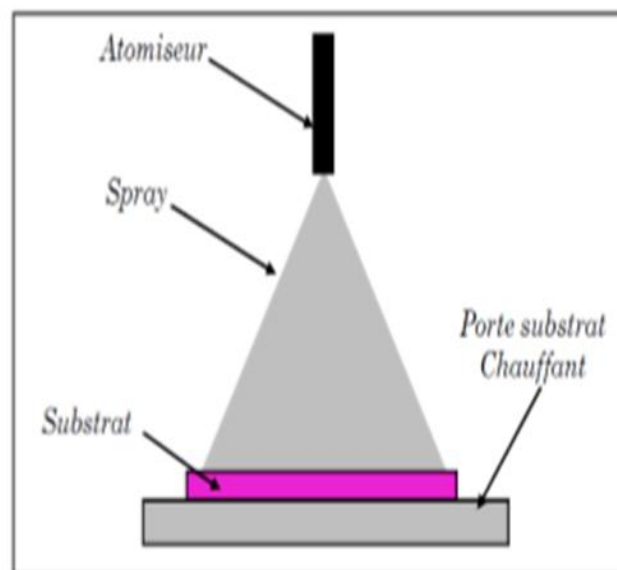
#### I.5.4.3.1. Spray pyrolyse

La pyrolyse par pulvérisation est une technique de traitement envisagée par la recherche pour préparer des films minces et épais, des revêtements céramiques et des poudres. Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt de film, la pyrolyse par pulvérisation représente une méthode de traitement très simple et relativement rentable [24].

Nous résumons la méthode du spray par les deux étapes suivantes[25] :

-Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

-Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.



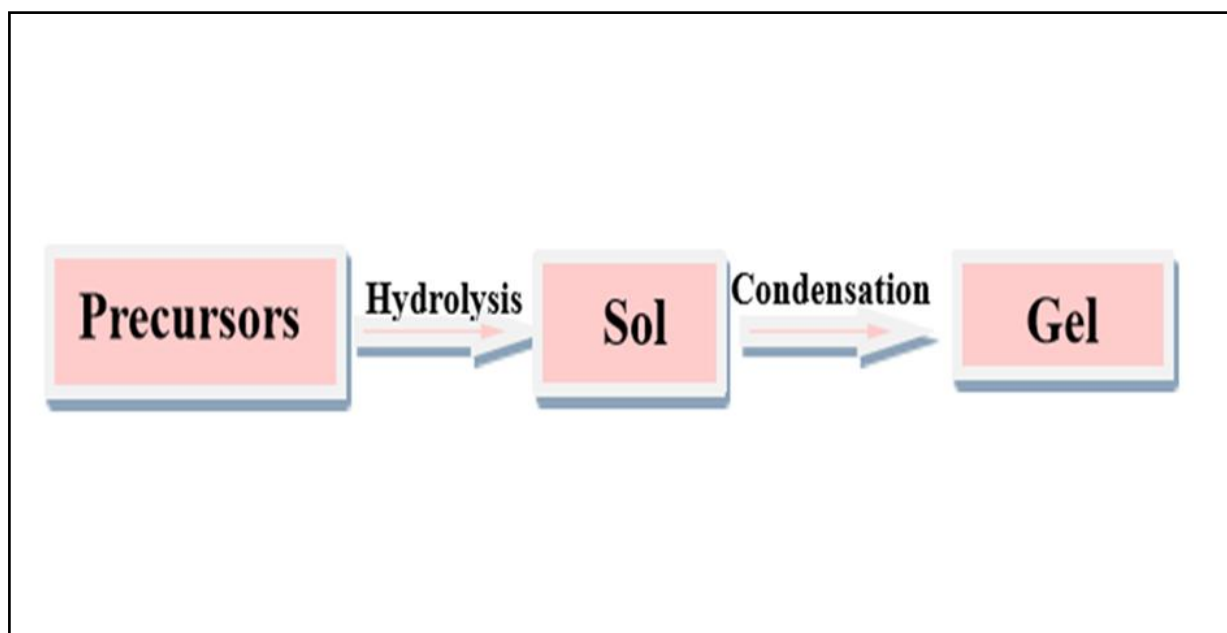
**Figure I.11** : Schéma du dispositif spray pyrolyse [2]

### I.5.4.3.2. Méthode sol-gel

Un sol : est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La Taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation [14].

Un gel : est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales. Le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (Macromolécules), le gel est appelé polymérique [14].

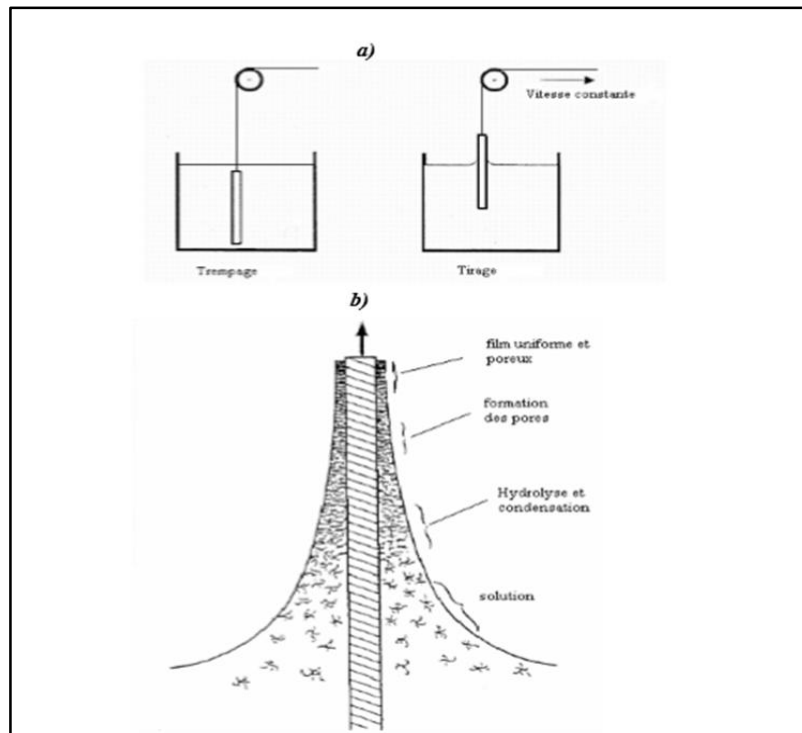
La méthode sol-gel est utilisée pour produire une large gamme d'oxydes dans différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande polyvalence confère à cette technique une grande importance dans divers domaines technologiques, tels que l'optique [14]. Le principe de cette méthode se présente en une solution contenant des précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques.



**Figure I.12** : La réaction sol-gel de base [15]

### I.5.4.3.2. 1. La méthode de trempage ou "Dip-coating"

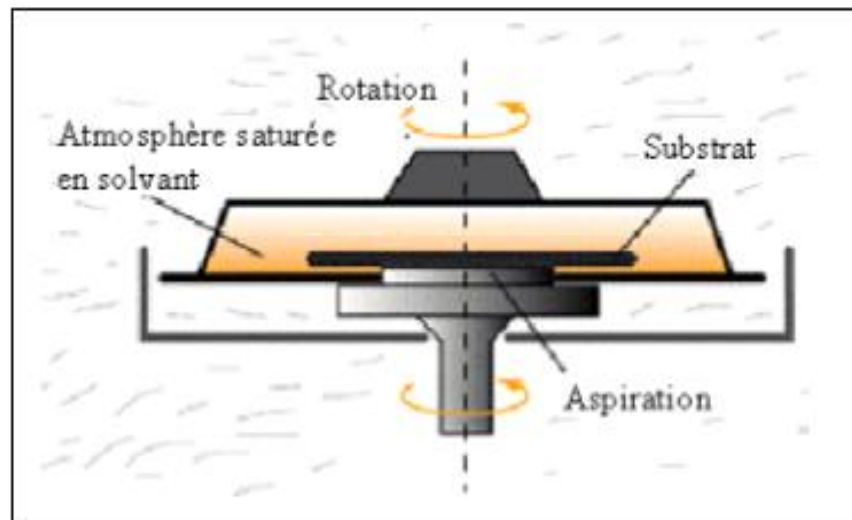
Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer normalement à la surface du liquide dans des conditions très contrôlées et stables (vitesse constante) pour obtenir un film d'épaisseur régulière [26].



**Figure I.13** : Dépôt de couches minces par dip-coating (a) Trempage et tirage du substrat dans la solution à vitesse constante (b) Formation de la couche [27].

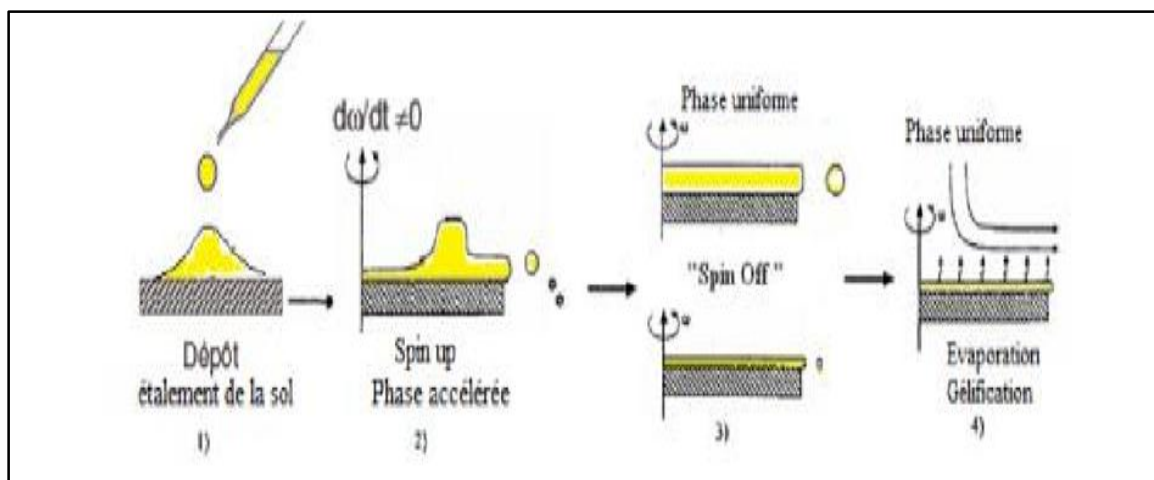
### I.5.4.3.2.2. La Méthode Spin-Coating

Le principe de cette méthode est d'étaler une goutte de solution (gel) sur un substrat en rotation. La solution est versée au centre du substrat manuellement. La technique repose sur un 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. L'induction par centrifugation est utilisée pour fabriquer des films minces d'une taille inférieure à 1 micromètre[9].



**Figure I.14** : Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating[28].

La méthode de spin-coating peut être décomposée en quatre phases (figure) :



**Figure I.15** : Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [29].

- 1- Dépôt de la solution sur le substrat : Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat
- 2- Le début de la rotation (Spin –up): Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat s'étale le liquide radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat
- 3- Rotation à vitesse constante (Spin- Off) : Dans cette étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme). En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où le solvant est suffisamment évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse.
- 4- Evaporation : Dans la dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation des solvants les plus volatils c'est elle qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé par la relation suivante [9].

$$h = c \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.4})$$

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.

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) [9].

## I.6.Effet de molarité sur les propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub>

La littérature montre que la concentration molaire joue un rôle prédéterminant comme un paramètre d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain. Voici quelques résultats montrant l'effet de la molarité sur les propriétés physiques de SnO<sub>2</sub>, qui servent comme références pour les résultats de notre travail.

- **Effet sur les propriétés optiques :**

L'étude de l'effet de la concentration sur les propriétés de l'oxyde d'étain a montré que la valeur de la transmission est d'environ 77-95% dans la marge 400-1100nm [7,30] , et que la bande interdite optique diminue progressivement avec la diminution de la concentration de la solution de 4.11eV à 3.56eV [7,30,31].

D'autre étude montre que la bande interdite optique diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de solution[6,32].

- **Effet sur les propriétés structurales**

La variation de la concentration de la solution affect la structure cristalline. Les études dans ce domaine ont confirmé, que la diminution de la concentration de la solution diminue les intensités des pics. Cela signifie que les films déposés à une concentration élevée et recuits à 500°C ont une meilleure cristallinité [30].

- **Effet sur les propriétés électrique**

Après plusieurs études sur l'effet de la molarité sur les propriétés électriques d'oxyde d'étain, les chercheurs ont trouvé que :

La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution[6].

Et d'autre chercheurs ont trouvé que la conductivité électrique augmente avec la diminution de la concentration de la solution diminue [8].

## I.7. Applications d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>

L'oxyde d'étain est un matériau polyvalent largement utilisé en raison de ses propriétés physiques électriques et optiques uniques. Nous allons citer, en ce qui suit, quelques applications.

### I.7.1.Applications photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique.

En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées[16].

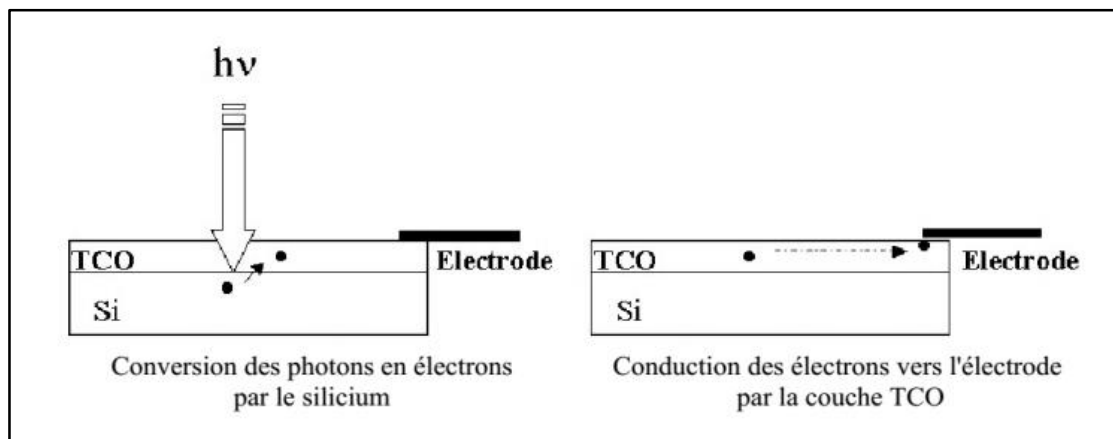


Figure I.16 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO[28].

### I.7.2.Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple[22].

### I.7.3. Piles au lithium

Dans un type de batterie, le composé de lithium forme la cathode et l'anode est constituée de carbone graphite. Afin de minimiser l'utilisation du carbone graphite et de réduire la taille du carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydes à titre



d'exemple dioxyde d'étain. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO<sub>2</sub> sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain[2].

#### I.7.4. La photo catalyse

Les systèmes à base de SnO<sub>2</sub> peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. 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 ....

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles [22].

#### I.7.5. Détection de gaz

SnO<sub>2</sub> est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) ou toxiques (CO, H<sub>2</sub>S) [22].



**Figure I.17** : Exemple de détecteur de gaz [22].

## Références

- [1] Hamd W. Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat, Université de Limoges 2009.
- [2] Smaali A, Cheraiet R. Etude des propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par voie Sol-Gel. Mémoire de Master, Université laarbi tebessi tebessa 2017.
- [3] Hachoun Z. Performance des TCO (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) en applications technologiques. Thèse de Doctorat, Université Hassiba Ben bouali de Chlef 2021.
- [4] Brouri T. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est 2011.
- [5] Kacel T. Couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif 2007.
- [6] Allag A. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider–Biskra 2018.
- [7] Derrar K, Zaabat M, Zerrouk I, Hafdallah A, Rouabah N, Gasmi B. Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of solution concentration. vol. 397, Trans Tech Publ; 2019, p. 179–86.
- [8] Bennaceur K. Elaboration and characterization of SnO<sub>2</sub>: In thin films deposited by spray pyrolysis technique. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider–Biskra 2020.
- [9] Boucherka T. Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain non dopé, dopé (In, Al) et co-dopé Al-Co par voie sol-gel. Thèse de Doctorat, Université de Jijel 2021.
- [10] Boukechour S. Elaboration des poudres à base d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain dopés et purs. Thèse de Doctorat, Université de Jijel 2020.
- [11] Houaidji N. Synthèse et caractérisation des couches minces du SnO<sub>2</sub> : (F, Co) destinées à des applications photovoltaïques. Thèse de Doctorat, Université de Badji Moktar Annaba 2021.

- [12] Gaidi M. 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 de Doctorat 1999.
- [13] Haya S, Halimi O. Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO<sub>2</sub> dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. Thèse de Doctorat, Université de Frères Mentouri-Constantine 2018.
- [14] Memmeri L. Etude spectroscopique et électrique des couches minces SnO<sub>2</sub>. Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaïa 2022.
- [15] Khelifi C. Tin dioxide SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray technique: Properties and Applications. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider–Biskra 2018.
- [16] Messadia S, Rachech A. Contribution à l'étude des propriétés des films minces de SnO<sub>2</sub> dopé Fe. Thèse de Doctorat, Université de Tebessa 2019.
- [17] Martin P. Introduction to surface engineering and functionally engineered materials. John Wiley&Sons; 2011.
- [18] Ynineb F. Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO). Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine 2010.
- [19] Khechba M, Halimi R. Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier. Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine 2008.
- [20] Yehiaoui S. L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider–Biskra 2014.
- [21] Laghrib S. Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: in par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation. Thèse de Doctorat, Université ferhat Abbas-Setif 2018.
- [22] Benyahia S, Aoumeur A. Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dopé fluor (F) par procédé Sol-Gel. Mémoire de Master, Université Ibn khaldoun-Tiaret 2015.

- [23] Semmari S. L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Etain (SnO<sub>2</sub>) déposées par spray Ultrasonique. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra 2012.
- [24] Perednis D, Gauckler LJ. Thin film deposition using spray pyrolysis. *J Electroceramics* 2005;14:103–11.
- [25] Hadjaj N. Etude microstructurale et optique des films minces nanostructures du SnO<sub>2</sub> dopé azote par spray pyrolyse ultrasonique. Mémoire de Master, Université Ibn khaldoun-Tiaret 2018.
- [26] Chadou I. Etude des propriétés électroniques des Couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenues par Sol-Gel. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif 2007.
- [27] Brinker CJ, Scherer GW. The physics and chemistry of sol-gel processing. *Sol-Gel Sci* 1990;3:115–9.
- [28] Khechba M, Bouabellou A. Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain. Université Frères Mentouri Constantine 2018.
- [29] Meriem B. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel. Mémoire de Master, Université de Boumerdès 2017.
- [30] Belhamri S, Hamdadou N-E. Improved properties of SnO<sub>2</sub> thin films obtained via spin coating method by varying the solution concentration. *Surf Rev Lett* 2018;25:1850092.
- [31] Habubi NF, Abood ZM, Algamel AN. Molar concentration Effects on the Optical and Structural Properties of nanostructural SnO<sub>2</sub> Thin Films. *Int Lett Chem Phys Astron* 2016;65:81.
- [32] Derrar K, Zaabat M, Zerrouk I, Hafdallah A, Rouabah N, Gasmi B. Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of solution concentration. vol. 397, *Trans Tech Publ*; 2019, p. 179–86.

# **Chapitre II :**

## **Matériels et Caractérisation**

Dans ce chapitre nous allons présenter en détail l'ensemble des produits et des matériels utilisés dans l'élaboration de nos échantillons ainsi que le protocole expérimental suivis lors de préparation de ces échantillons. Nous allons aussi présenter les méthodes de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés physiques de nos échantillons.

## II.1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette expérience sont :

### Ethanol

Formule moléculaire :  $C_2H_5OH$

Apparence : liquide incolore, d'odeur caractéristique

Masse molaire :  $46.07 \text{ g.mol}^{-1}$

Densité :  $0.81 \text{ Kg /L}$

Pureté (%) : Supérieure à 96 %



### Chlorure d'étain dihydrate

appelé aussi chlorure stanneux ou sel d'étain

Formule moléculaire :  $(SnCl_2, 2H_2O)$

Apparence : Solide cristallin blanc ; incolore

Masse molaire :  $225.63 \text{ g.mol}^{-1}$

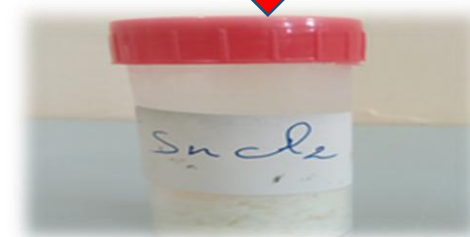
Masse volumique :  $2.71 \text{ g.cm}^{-3}$

Densité : 2.71

Point d'ébullition :  $652^\circ\text{C}$

Point de fusion :  $38^\circ\text{C}$

Pureté (%) : 99



### Acide acétique

Formule moléculaire :  $C_2H_4O_2$

Apparence : Liquide incolore, d'odeur âcre et fortement vinaigrée

Masse molaire :  $60.05 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique :  $1.049 \text{ g.cm}^{-3}$

Densité : 1.05

Pureté (%) : 99.5



### Chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)

Formule moléculaire :  $HCl$

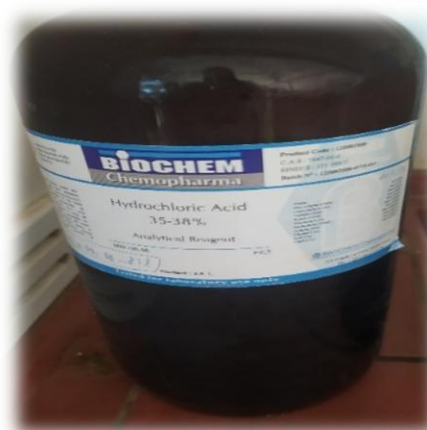
Masse molaire :  $36.46 \text{ g.mol}^{-1}$

Densité : 1,477 g/l

Point de fusion :  $-114,2^\circ\text{C}$  ( $158,8 \text{ K}$ )

Couleur : incolore

Type acide : acide fort



### Acétone

Formule moléculaire :  $C_3H_6O$

Masse molaire :  $58,08 \text{ g/mol}$

Densité :  $784 \text{ kg/m}^3$

Point d'ébullition :  $56 \text{ }^\circ\text{C}$

Point de fusion :  $-95 \text{ }^\circ\text{C}$



II.2. Matériels utilisés

- ❖ Stylo coupeur de diamants
- ❖ les substrats de dépôt
- ❖ Agitateur à plaque chauffante magnétique
- ❖ Appareil de Spin Coating
- ❖ Four



Stylo coupeur de diamants  
les substrats de dépôt



Agitateur à plaque chauffante magnétique



Four



Appareil de Spin Coating



## II.3. La méthode expérimentale utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain

### II.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats sont un élément essentiel dans la fabrication des couches minces, Dans notre travail, nous avons choisi des substrats en verre clair de surface environ 2cm x 5cm, pour un certain nombre de raisons :

- Grande transparence
- Raisons économiques[1].

### II.3.2. Nettoyage du substrat

Afin d'obtenir de bonnes propriétés du film, la surface du substrat sur lequel le film sera déposé doit être propre. La poussière et les impuretés peuvent réduire l'adhérence du film au substrat, il est donc nécessaire de le nettoyer des impuretés, des empreintes et des huiles et de vérifier qu'il n'y a pas de rayures ou de dommages sur sa surface.

La surface du substrat est nettoyée selon le protocole suivant :

- Laver soigneusement le substrat avec de l'eau distillée et du savon.
- Séchage à l'aide de papier absorbant.
- Placer dans un bain d'acétone pendant 10 minutes pour éliminer les impuretés organiques. Laver avec de l'eau distillée.
- Placer dans un bain d'éthanol pendant 10 minutes. Laver ensuite avec de l'eau distillée.
- Et enfin sécher à l'aide d'un séchoir.

### II.3.3. Préparation de la solution

Afin de déposer des couches minces d'oxyde d'étain par la méthode de spin-coating sur la surface du substrat, nous avons préparé plusieurs solutions avec différentes concentrations (0.1 ,0.2 ,0.3 ,0.5 mol /l).

Pour chaque concentration, deux solutions sont préparées comme suit :

- Préparer la première solution en dissolvant la quantité souhaitée de Chlorure d'étain dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml d'éthanol et en ajoutant quelques gouttes de HCl.

- La deuxième solution a été préparée en dissolvant la quantité souhaitée de Chlorure d'étain dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml d'éthanol, en ajoutant cette fois-ci quelques gouttes d'acide acétique  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Ces deux solutions sont bien agitées pour un bon moment, avant de commencer le processus de dépôt sur le substrat.

La masse de chlorure d'étain est calculée comme suit :

$$m = M.C.V \quad (\text{II.1})$$

m : Masse du matériau utilisés (g).

M : Masse molaire du matériau (g/mol), dans le cas de chlorure d'étain dihydraté est égale 225.63 g/mol.

C : Concentration de la solution (mol/l)

V : Volume du solvant(l)

Le tableau II.3.1 présente les résultats du calcul :

**Tableau II.3.1** les résultats du calcul de la masse de Chlorure d'étain dihydraté.

concentration de la solution (mol /l)	masse de Chlorure d'étain dihydraté (g)
0.1	2.2563
0.2	4.5126
0.3	6.7689
0.5	11.2815

### II.3.4. Dépôt par la Méthode de Spin Coating

Le processus de précipitation se déroule selon les étapes suivantes :

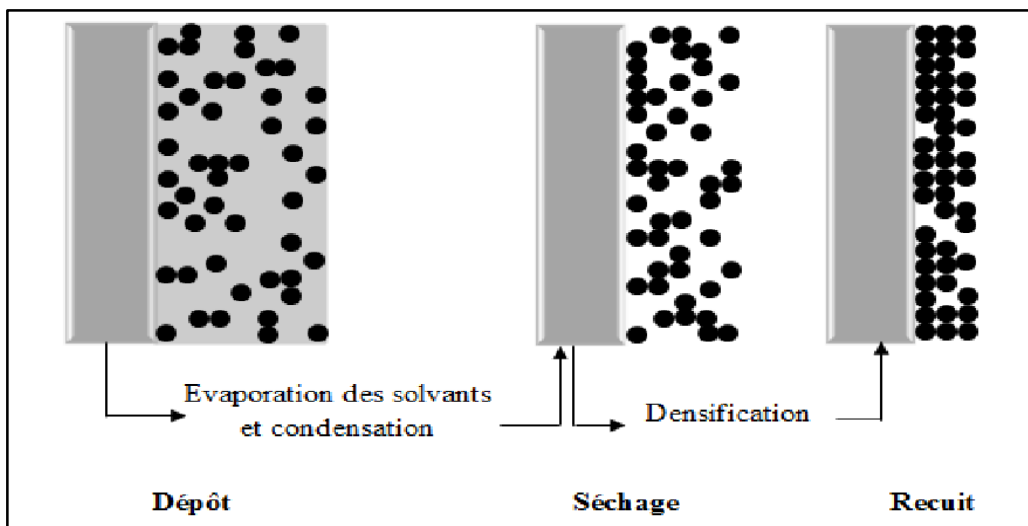
- Placer le substrat en verre sur l'appareil et le fixer.
- Appliquer des gouttes de la solution préparée sur la surface du substrat.
- le substrat est mis en rotation 3000 tr/min par l'appareil pendant 30 secondes, ce qui permet au gel de s'étaler uniformément sur la surface du substrat.
- Arrêter l'appareil.

- Retirer le substrat et le placer dans une étuve à 240 °C pour le sécher pendant 10 minutes.
- Répéter le processus 6 fois pour obtenir 6 couches sur la surface du substrat.

### II.3.5. Recuit des Films Minces

Il s'agit de l'étape finale du dépôt des couches minces. Après l'étape de séchage du film final, l'échantillon subit un traitement thermique de recuit dans un four à une température constante de 500°C pendant une heure. Les échantillons sont alors prêts à être analysés.

La Figure II.1 montre l'influence du séchage et du traitement thermique sur la formation des couches minces.



**Figure II.1:** traitement thermique des couches minces[2].

### II.4. Techniques de caractérisation des films minces

Les techniques d'analyse et de caractérisation des couches minces constituent une étape importante dans la compréhension des propriétés des couches minces, telles que les propriétés électriques et structurales. Dans ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Vis pour la caractérisation optique, un dispositif à quatre points pour la caractérisation électrique.

## II.4.1. Caractéristiques optiques

### II.4.1.1. La Spectroscopie ultraviolette et visible

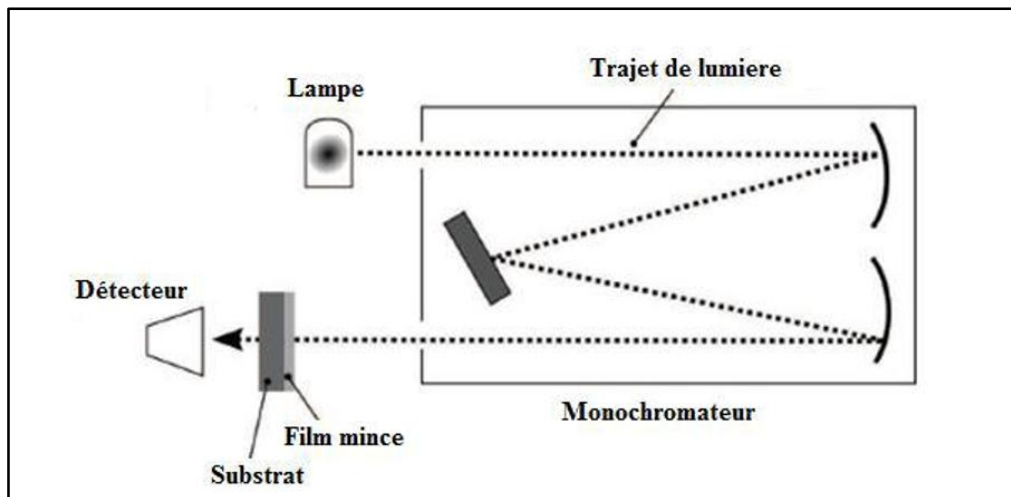
Les méthodes optiques seront utilisées pour connaître un grand nombre de paramètres. Les domaines de la spectroscopie sont différenciés en fonction de la gamme de longueurs d'onde. On trouve les bandes suivantes : UV-visible, infrarouge et micro-ondes. En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; tels que : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction[3].



**Figure II.2 :** Spectroscopie visible et ultraviolette.

- **Principe de travail**

L'appareil de spectroscopie ultraviolette et visible renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible (Figure II.3). En déplaçant le monochromateur, il est possible de sélectionner les longueurs au choix et de balayer la gamme spectrale. 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 compare l'intensité de sortie à l'intensité d'émission[ 2].



**Figure II.3:** Principe des mesures de transmission UV-visible[4].

Les spectres obtenus donnent la courbe de transmission (absorbance, réflectance) en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le rayonnement UV-visible.

#### II.4.1.1.a. Détermination d'épaisseur des échantillons

Il existe plusieurs techniques, parmi lesquelles[5] :

- **La méthode gravimétrique**

Le substrat est pesé à l'aide d'une balance sensible avant et après le dépôt, puis la différence entre les deux est calculée. Nous peut calculer l'épaisseur à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (\text{II.2})$$

$\Delta m$  : Différence de poids du substrat (g)

$\rho$  : densité des films minces ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$S$  : Surface du substrat ( $\text{cm}^2$ )

- **La méthode de programmation :**

Cette méthode permet de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction de l'échantillon préparé. Elle est basée sur les valeurs de perméabilité,

### II.4.1.1.b. Détermination du coefficient d'absorption

Le spectre de transmittance permet de déterminer le coefficient d'absorption, en utilisant la relation de (Beer-Lambert)[3], qui s'écrit comme suit :

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

$\alpha$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$d$  : épaisseur du film mince (cm)

A partir de la relation de transmittance donnée, l'expression du coefficient d'absorption peut être écrite comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.4})$$

$$\alpha = 2.303A \frac{1}{d} \quad (\text{II.5})$$

A : Absorbance.

### II.5.1.1.c. Détermination de gap optique et l'énergie d'Urbach

Le gap énergétique est l'énergie nécessaire pour déplacer les électrons du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. La valeur de ce gap énergétique peut être calculée à l'aide de la méthode de Tauc [3].

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.6})$$

A : Constant.

$E_g$  : La bande interdite (eV).

$h\nu$  : L'énergie des photons (eV).

En traçant une courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  et en traçant la tangente à la partie linéaire de cette courbe, on peut obtenir la valeur de la bande interdite en déterminant l'intersection de cette ligne avec l'axe  $h\nu$  figure (II.4).

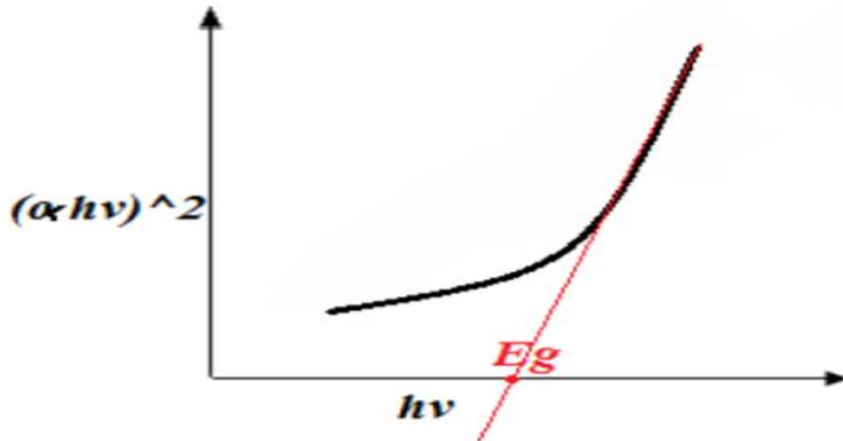


Figure II.4 : Schéma illustrant la détermination de la bande interdite

L'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) est souvent interprétée comme la largeur de la queue des états de défauts localisés dans la bande interdite associée au désordre. L'équation suivante qui relie le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie photonique  $h\nu$  permet d'estimer l'énergie d'Urbach [3]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{II.7}$$

Où  $\alpha_0$  est une constante.

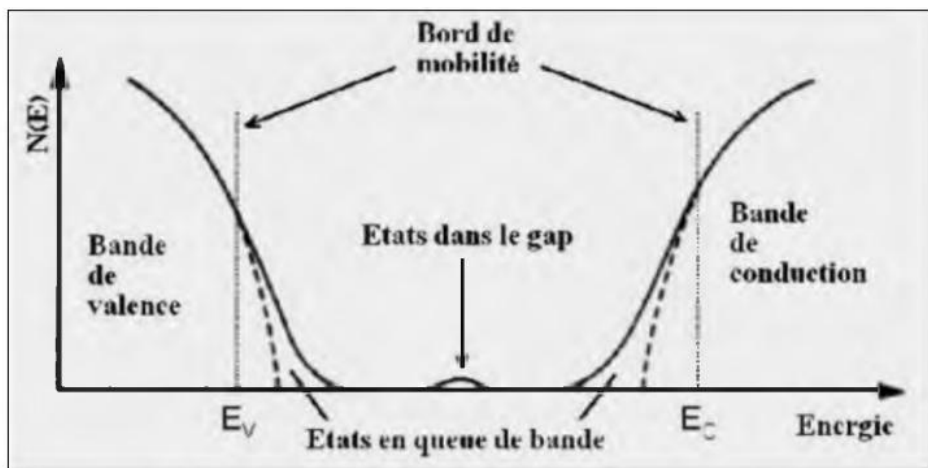
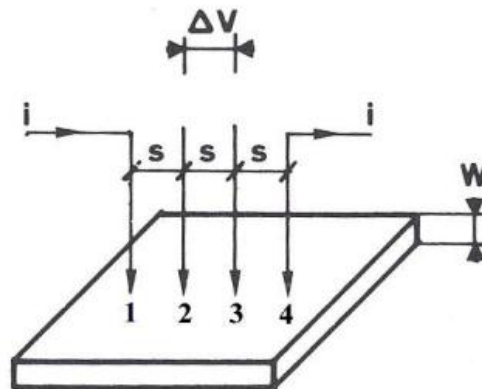


Figure II.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [3].

## II.4.2. Caractéristiques électriques

- **La méthode de quatre points**

Il peut être utilisé pour un alliage, une plaquette ou une couche déposée sur un substrat diélectrique. Quatre pointes métalliques sont appliquées sur l'échantillon, alignées ou disposées en carré[6].



**Figure II.6:** Schéma de dispositif quatre points alignées[7].

Le principe de mesure est basé sur l'application de quatre pointes métalliques alignées et équidistantes sur la surface de l'échantillon à analyser. Un courant électrique  $I$  est circulé entre les deux sondes extérieures et la tension  $U$  est mesurée entre les deux sondes intérieures. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e.  $d \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies [7].

Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donné par :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.8})$$

$\rho$  : la résistivité de la couche

$d$  : est l'épaisseur de la couche

Le rapport  $\rho/d$  caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega/\text{cm}$  ( $R_s$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ .)

$K$  : est un coefficient en considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2 / \pi)$  [7].



## Références

- [1] Benaceur K. Elaboration and characterization of SnO<sub>2</sub>: In thin films deposited by spray pyrolysis technique. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider-Biskra 2020.
- [2] Khechba M, Bouabellou A. Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain. Thèse de Doctorat, Université de Frères Mantouri Constantine 2018.
- [3] Allag A. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider–Biskra 2018.
- [4] Bourahla M. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel. Mémoire de Master, Université de Boumerdès 2017.
- [5] Guesmia A. Effect of “La” and “Ba” Doping on the physical properties of CuO thin films. Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider–Biskra 2023.
- [6] Smaali A, Cheraiet R. Etude des propriétés physiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par voie Sol-Gel. Mémoire de Master, Université laarbi tebessi tebessa 2017.
- [7] Boucherka T. Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain non dopé, dopé (In, Al) et co-dopé Al-Co par voie sol-gel. Thèse de Doctorat, Université de Jijel 2021.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et Discussion**

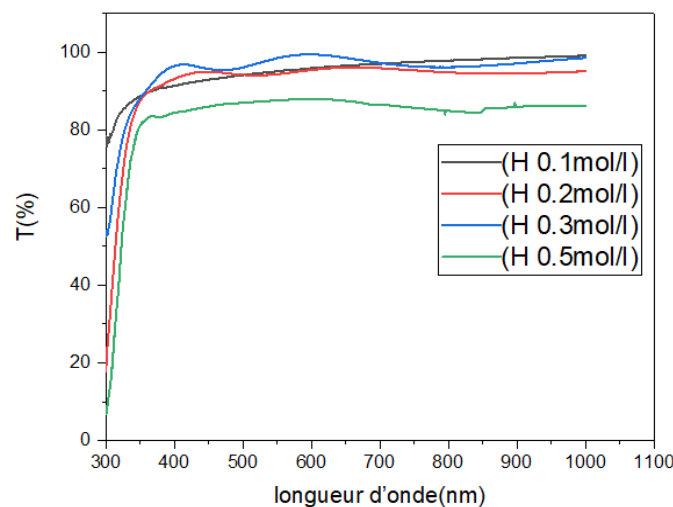
Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus de l'étude de l'influence de la molarité sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain élaborées par deux voies dans lesquelles nous avons testé l'utilisation de deux types de catalyseurs à savoir le chlorhydrate d'hydrogène et l'acide acétique.

### III.1.Caractérisation optiques

La caractérisation optique de nos échantillons de SnO<sub>2</sub> a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 300 nm jusqu'à 1000nm.

#### III.1.1.Transmittance et Absorption optique

La figure III.1 et III.2 montrent les différents spectres de la transmittance en fonction de la molarité pour les échantillons de HCl et l'acide acétique respectivement. La figure III.1 montre que la transmittance de nos échantillons varié entre 85% et 98% dans le visible et les spectres de la figure III.2 varient entre 89% et 99%.

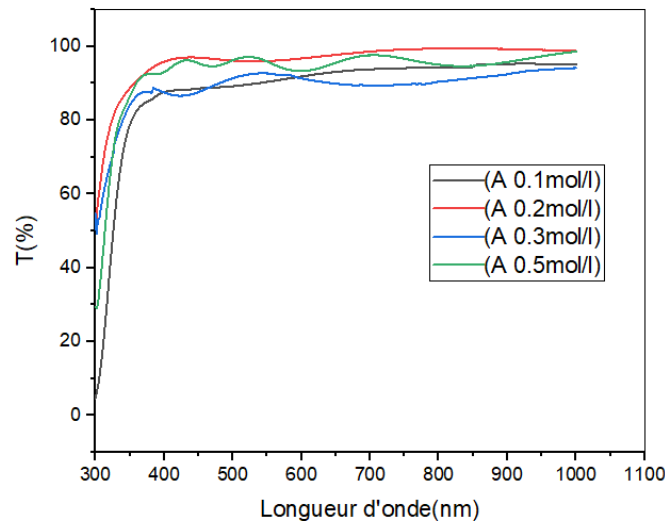


**Figure III.1** : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.

Cas de HCl.

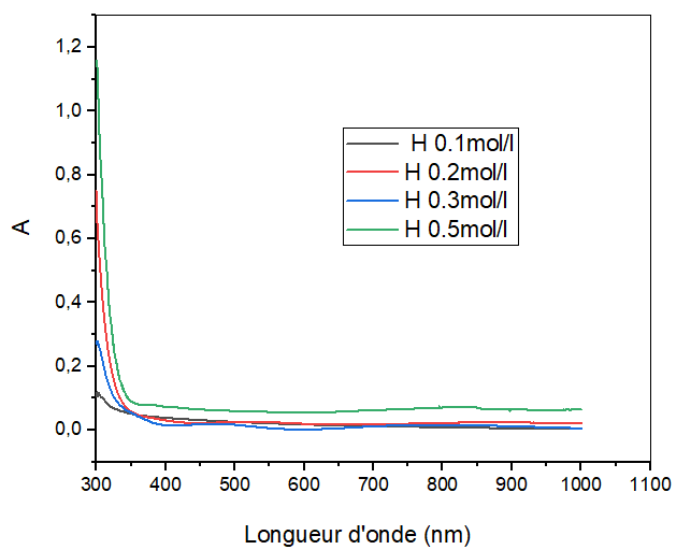
On peut clairement constater une diminution de la valeur de la transmittance au fur et à mesure que la molarité augmente dans les spectres de HCl par rapport aux spectres de l'acide acétique. Ceci peut être justifié par le fait que l'augmentation de la concentration de la solution augmente le nombre de grains diffusés sur le substrat au cours de la déposition de la

ce qui augmente la possibilité de collision entre les atomes de la matière et les photons de la lumière augmentant ainsi le taux de la lumière absorbée et par conséquent réduisant la quantité de la lumière transmise. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature.[1,2]

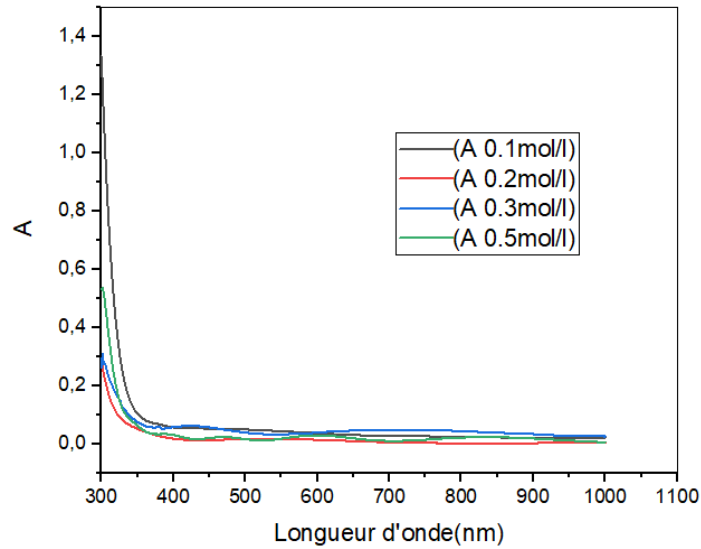


**Figure III.2** : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde.  
Cas d'acide Acétique.

Inversement aux spectres de la transmittance, les spectres de l'absorption (figure III.3 et III.4) montrent une augmentation de l'absorption en augmentant la molarité. Ce qui est nettement observé dans les spectres de HCl. Généralement, on peut observer une faible absorption dans tous les spectres de l'absorption ce qui démontre la translucidité des couches minces de SnO<sub>2</sub>.



**Figure III.3** : Spectres de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Cas de HCl.

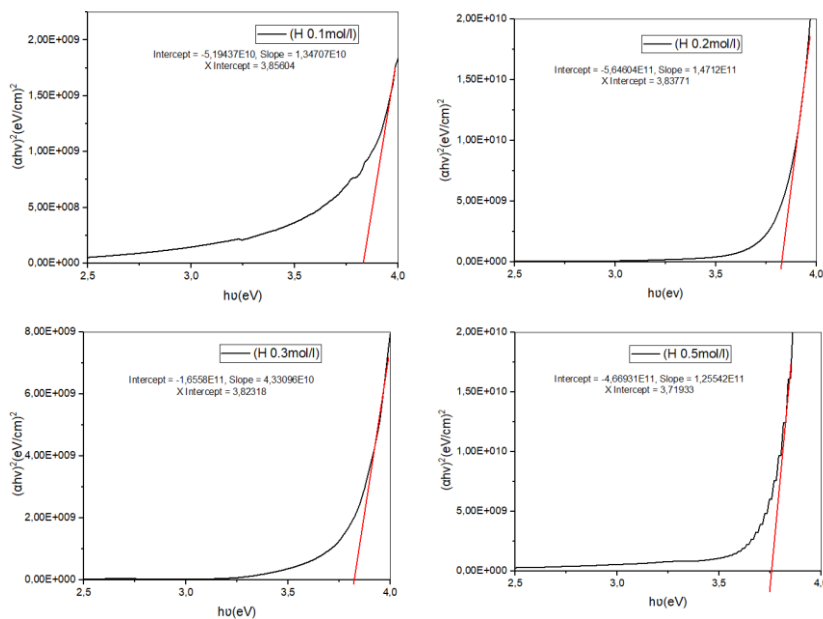


**Figure III.4** : Spectres de l'absorption en fonction de la longueur d'onde.  
Cas d'acide Acétique.

### III.1.2. Bande interdite et énergie d'Urbach

#### III.1.2.1. Les résultats d'acide chlorhydrique

L'énergie de gap  $E_g$  et d'Urbach  $E_u$  sont déterminés suivant la loi de Tauc à partir des courbes de la figure III.5 et III.6 respectivement.



**Figure III.5** : Détermination du gap optique des spectres HCl.

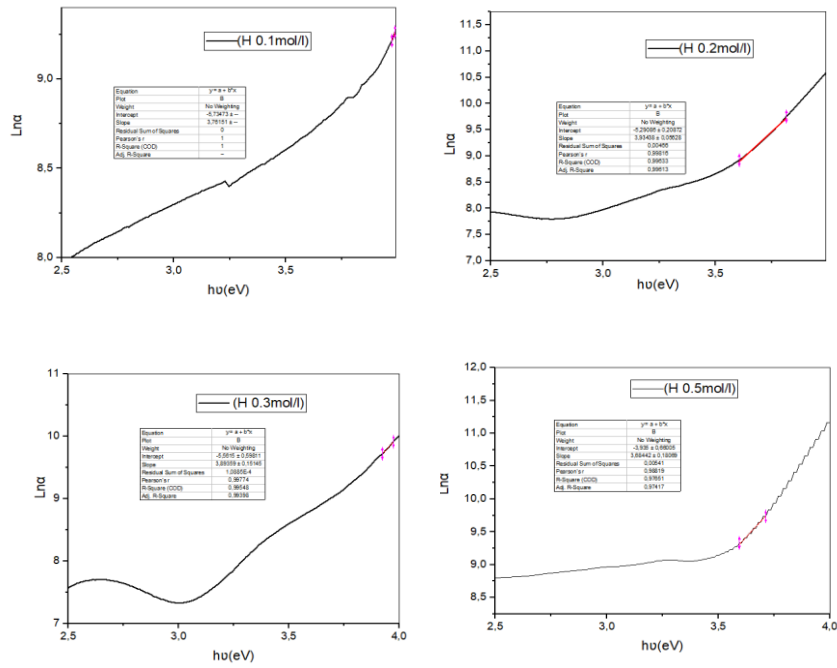


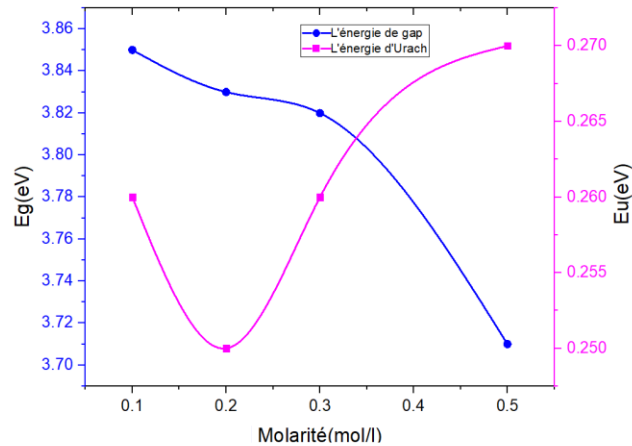
Figure III.6 : Détermination de l'énergie d'Urbach des spectres HCl.

Les valeurs de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach sont résumées dans le tableau (III.1). Il est clair que les valeurs de la bande d'énergie optique varient entre 3.71eV et 3.85eV, ces résultats sont en bonne concordance avec la valeur de la bande d'énergie de l'oxyde d'étain rapportée dans la littérature[1,2].

Tableau III.1 : l'énergie de gap Eg et d'Urbach Eu dans le cas de HCl.

	0.1 mol/l	0.2mol/l	0.3mol/l	0.5mol/l
Eg (eV)	3.85	3.83	3.82	3.71
Eu (eV)	0.26	0.25	0.26	0.27

En outre, on peut remarquer que l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la molarité. Mais ce n'est pas le cas pour l'énergie d'Urbach, où on remarque globalement une augmentation de ses valeurs en augmentant la molarité. Ce comportement est bien illustré dans La figure III.7.



**Figure III.7 :** L'énergie de gap et d'urbach en fonction de la molarité : cas de HCl

On peut expliquer la diminution de l'énergie de gap en fonction de la molarité par l'augmentation du taux de défauts engendré par l'augmentation de la concentration de la solution. Lorsque la concentration des atomes augmente ceci engendre l'augmentation du désordre dans le réseau de la couche mince. Par conséquent une augmentation de l'énergie d'urbach qui est caractérisée par le taux de désordre. L'augmentation de l'énergie de d'urbach génère des queues d'énergie dans la bande interdite ce que réduit l'écart énergétique entre la bande de valence et de la conduction et diminue ainsi l'énergie de gap.

III.1.2.2. Les résultats d'acide acétique

Les figures III.8 et III.9 déterminent l'énergie de gap et d'urbach respectivement dans le cas de l'acide acétique.

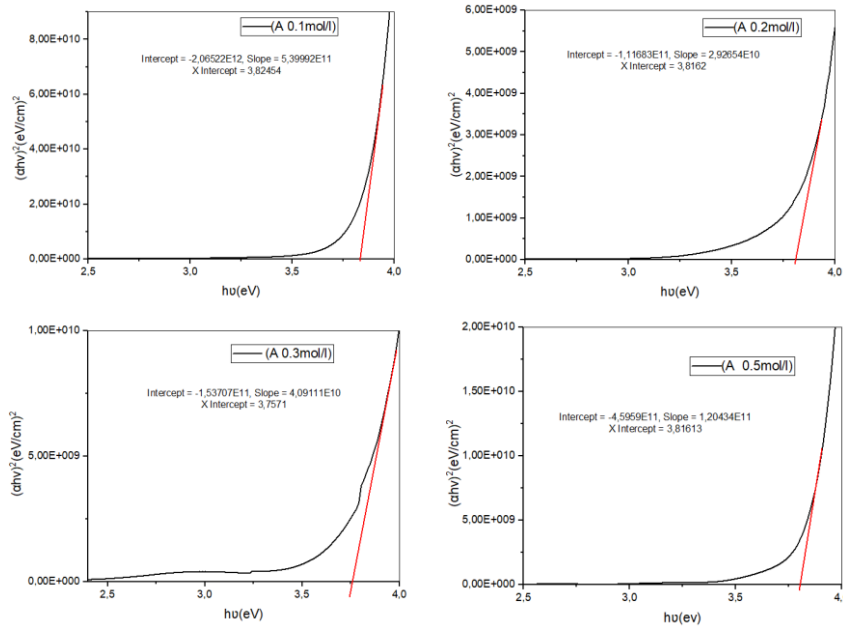


Figure III.8: Détermination du gap optique des spectres. Cas d'acide acétique.

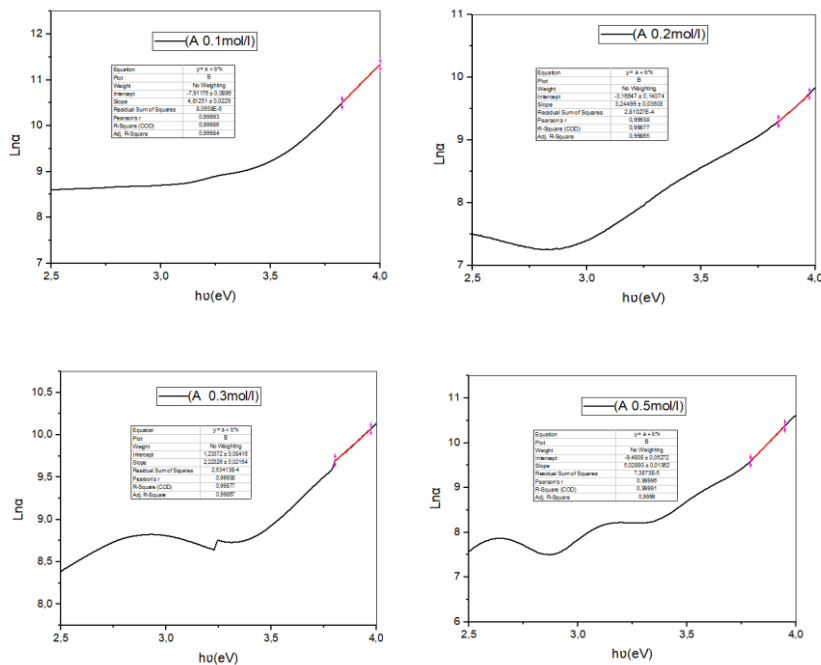


Figure III.9: Détermination d'énergie d'urbach des spectres. Cas d'acide Acétique.

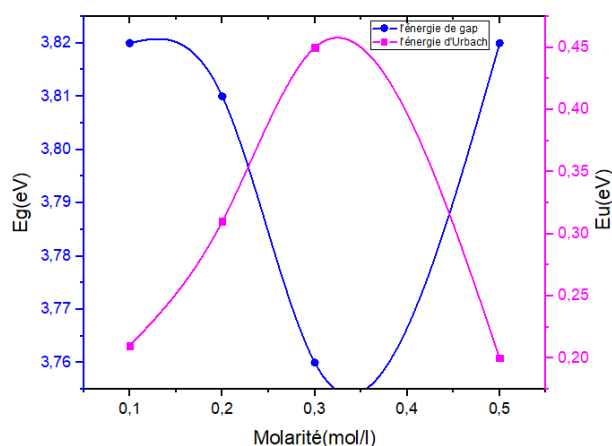


Les résultats de l'énergie de gap et d'Urbach sont résumés dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2** l'énergie de gap  $E_g$  et de l'énergie d'urbach  $E_u$  dans le cas de l'acide acétique

	0.1mol/l	0.2mol/l	0.3mol/l	0.5mol/l
$E_g$ (eV)	3.82	3.81	3.76	3.82
$E_u$ (eV)	0.21	0.31	0.45	0.2

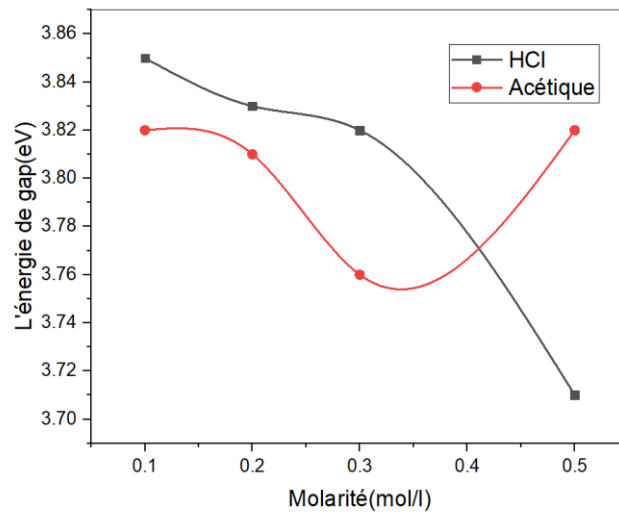
D'après les résultats du tableau ci-dessus, les valeurs de l'énergie de gap varient entre 3.76 eV et 3.82 eV. Ceci montre une fois encore que nos résultats s'accordent bien avec les références. On peut constater le même comportement que ceux des résultats de l'HCl pour la variation de l'énergie de gap et l'énergie d'urbach dans le cas de l'acide acétique, sauf pour le cas de la molarité de 0.5 mol/l, où on constate une augmentation de la valeur de  $E_g$  et une diminution de la valeur de  $E_u$ . Ce qu'est bien illustré par le graph III.10.



**Figure III.10** :L'énergie de gap et d'urbach en fonction de la molarité .Cas d'acide acétique.

Le changement de comportement de l'énergie  $E_g$  dans le cas de la molarité 0.5m/l peut revenir au phénomène de diffusion de la lumière déjà mentionnée en haut. À des concentrations élevées, le nombre des particules augmentent et mène à des interactions entre les particules ce qui augmente la formation des granulats. Ces dernières favorise la diffusion

de la lumière et diminue ainsi son taux absorption comme l'indique la figure III.4. Ceci conduit à une surestimation de la valeur du l'énergie du gap.



**Figure III.11** : L'effet du catalyseur sur l'énergie de gap de l'oxyde d'étain

Figure III.11 montre l'influence du catalyseur sur l'énergie du gap à différentes molarités. On peut remarquer une légère différence entre les valeurs du gap des échantillons préparés par les deux types de catalyseur. Les échantillons préparés en utilisant l'acide acétique comme catalyseur montrent un gap inférieur à celui des échantillons préparés en utilisant le catalyseur HCl, pour des molarités inférieures à 0.5 mol/l. Les échantillons du catalyseur HCl montrent une décroissance monotone des valeurs du gap en fonction de la molarité où on enregistre la valeur la plus basse à 0.5 mol/l et qui est égale à 3.71.

### III.2. Les Propriétés Electriques

Les propriétés électriques de nos échantillons déposées à différentes molarités dans le cas de HCl et de l'acide acétique ont été caractérisées par la technique de quatre pointes. Les épaisseurs moyennes des couches minces de l'oxyde d'étain préparées sont calculées par le programme Herbal. La valeur moyenne de l'épaisseur dans les deux cas (HCl, Acide Acétique) égale à : 211,15nm.

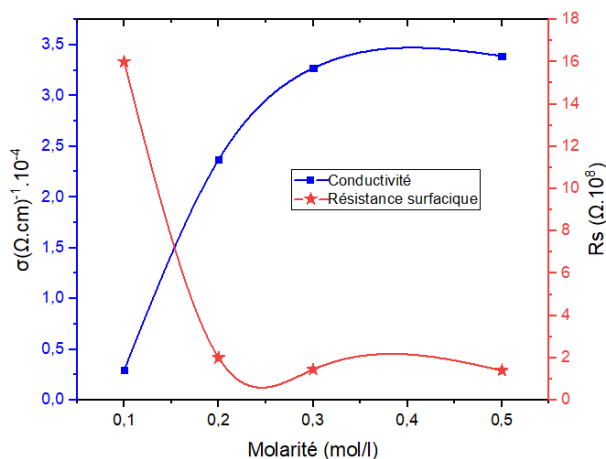
### III.2.1. Les résultats d'acide chlorhydrique

Le tableau III.3 résume les propriétés électriques des échantillons du cas de HCl. Les résultats révèlent une conductivité relativement faible pour toutes les molarités, elle est de l'ordre de  $10^{-4}$  S/cm. Ces valeurs correspondent à la valeur de la conductivité électrique des couches minces de l'oxyde d'étain à son état pure qui varie entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  S/cm d'après la littérature[3]. Selon la figure III.12, On peut remarquer une augmentation de la conductivité de la valeur  $0.29 \cdot 10^{-4}$  S/cm à la valeur  $3.39 \cdot 10^{-4}$  S/cm qui correspond à une diminution de la résistance surfacique de la valeur  $16 \cdot 10^8 \Omega$  à la valeur  $1.45 \cdot 10^8 \Omega$  en fonction de l'augmentation de la molarité.

**Tableau III.3** : les propriétés électriques des films minces SnO<sub>2</sub> (cas de HCl).

Molarité (mol/l)	Résistance surfacique $R_s (\Omega \cdot 10^8)$	Résistivité $\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	Conductivité $\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot 10^{-4}$
0.1	16	33760	0.29
0.2	2	4220	2.37
0.3	1.45	3059.5	3.27
0.5	1.40	2954	3.39

L'augmentation de la conductivité électrique des films SnO<sub>2</sub> avec l'augmentation de la molarité est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs de charge libres, car l'augmentation du nombre de particules provoque la formation de défauts intrinsèques ce qui augmente ainsi la conductivité et diminue la résistivité [4,5,6]



**Figure III.12** : Variation de la conductivité électrique et la résistance surfacique en fonction de la molarité. Cas d'HCl

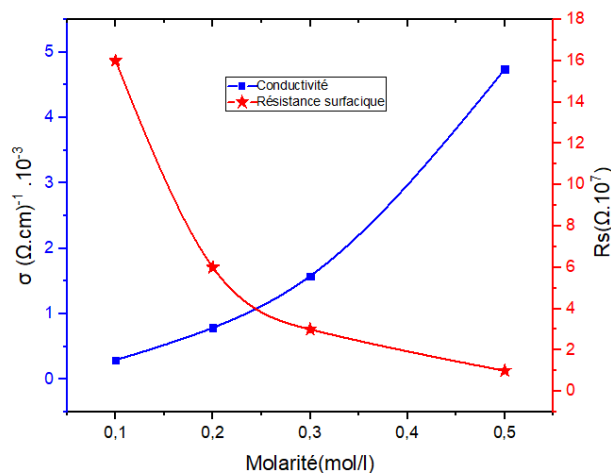
### III.2.2. Les résultats d'acide acétique

La variation de la résistance surfacique, la résistivité et de la conductivité électrique en fonction de la molarité sont présentées dans le tableau III.4.

Les valeurs obtenues de la conductivité électrique dans le cas de l'acide acétique sont modérées par rapport à celles du cas HCl. Elles évoluent de la valeur  $0.29 \cdot 10^{-3}$  S/cm à la valeur  $4.47 \cdot 10^{-3}$  S/cm qui correspondent à la diminution de la résistance surfacique de la valeur  $16 \cdot 10^7 \Omega$  à la valeur  $10^7 \Omega$ . (Figure III.13)

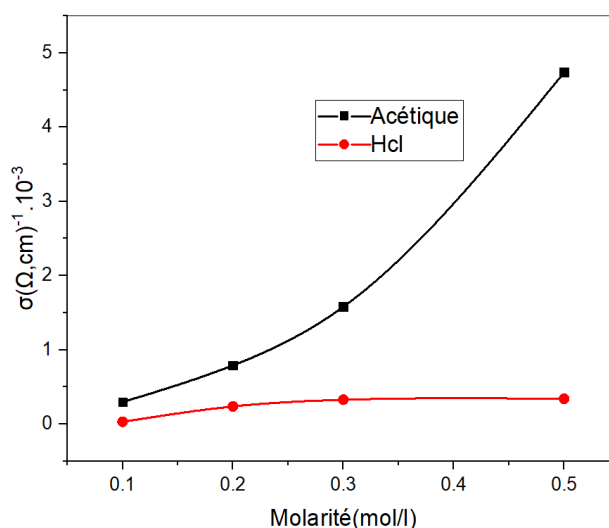
**Tableau (III.4)** : les propriétés électriques des films minces SnO<sub>2</sub> (cas d'acide acétique)

Molarité (mol/l)	Résistance surfacique $R_s$ ( $\Omega \cdot 10^7$ )	Résistivité $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Conductivité $\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> . 10 <sup>-3</sup>
0.1	16	3376	0.29
0.2	6	1266	0.79
0.3	3	633	1.58
0.5	1	211	4.74



**Figure III.13** : Variation de la conductivité électrique et la résistance surfacique en fonction de la molarité. Cas d'acide acétique.

La figure III.14 présente une comparaison entre les valeurs de la conductivité électrique des échantillons préparés en utilisant le catalyseur HCl et ceux préparés en utilisant l'acide acétique. Il est clair que la conductivité dans le cas de l'acide acétique évolue d'une manière significative que celle de HCl. Ceci montre l'effet remarquable du catalyseur sur les propriétés électriques de nos échantillons. On nécessite plus de caractérisation pour pouvoir expliquer cette influence du catalyseur sur les propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain.



**Figure III.14** : l'effet du catalyseur sur la conductivité électrique des couches minces de SnO<sub>2</sub> à différentes molarités.

### Références

- [1] Derrar K, Zaabat M, Zerrouk I, Hafdallah A, Rouabah N, Gasmi B. Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of solution concentration. vol. 397, Trans Tech Publ; 2019, p. 179–86.
- [2] Belhamri S, Hamdadou N-E. Improved properties of SnO<sub>2</sub> thin films obtained via spin coating method by varying the solution concentration. Surface Review and Letters 2018;25:1850092.
- [3] Yahiaoui S. L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> élaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider–Biskra 2014.
- [4] Allag A. Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray. Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Khider–Biskra 2018.
- [5] Abdelkrim A, Rahmane S, Abdelouahab O, Abdelmalek N, Brahim G. Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. Optik 2016;127:2653–8.
- [6] Memarian N, Rozati S. Toward Finding a Commercial Method for Deposition of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Thin Films. Acta Physica Polonica A 2012;122:202–6

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> sont utilisées dans plusieurs applications, comme dans la conception des cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant.

L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces de semi-conducteur à base de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) déposés sur substrat du verre par la méthode spin-coating. Pour analyser les propriétés de nos échantillons, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation : UV-visible pour étudié les propriétés optiques et la méthode de quatre points pour la caractérisation électriques.

Dans ce travail nous nous intéressons à étudier l'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées en utilisant deux types de catalyseurs. Pour ce faire nous avons préparé deux séries d'échantillons de molarité (0.1 ,0.2, 0.3, 0.5) mol/l. En utilise l'acide HCl comme catalyseur dans la première série et l'acide acétique dans la deuxième série.

Les résultats principaux de notre étude se résument dans les points suivants :

L'analyse optique montre que la transmittance des couches minces de SnO<sub>2</sub> préparées par les deux types de catalyseurs à savoir l'HCl et l'acide acétique varié entre 85% et 99% dans le visible lorsque la molarité augmente de 0.1 jusqu'à 0.5 mol/l. Dans le cas de l'HCl, l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la molarité. Cette énergie est inférieure dans le cas de l'acide acétique par rapport à celle de l'HCl pour des molarités inférieures à 0.5 mol/l.

L'analyse électrique montre que la conductivité des couches minces de SnO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la molarité pour les deux types de catalyseurs acide de chlorhydrique et Acide acétique. La conductivité électrique prend des valeurs supérieures dans le cas de l'acide acétique par rapport à l'HCl dans toutes les molarités étudiées.

Les effets spécifiques de la molarité sur les propriétés des couches minces de l'oxyde d'étain dépendent du type de catalyseur utilisé. Par conséquence ; les catalyseurs aident à obtenir des caractéristiques de film mince plus efficaces, contrôlées et souhaitables pour des molarités bien déterminée.

Comme perspectives son suggère d'affiner l'intervalle de la molarité et d'étudier des molarités inférieure à 0.1 mol/l et plus que 0.5 mol/l. On suggère aussi de faire d'autre caractérisation pour confirmer et donner plus d'interprétation aux résultats obtenus.



### Résumé

L'oxyde d'étain connait depuis de nombreuses années un intérêt industriel à cause de ses propriétés intéressantes qui sont importantes dans plusieurs applications telles que les applications optoélectronique. Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la concentration molaire sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'étain préparées en utilisant deux types de catalyseur par voie sol-gel. Les films ont été déposés sur des substrats de verre par la technique Spin Coating. Pour cette étude nous avons préparé deux séries de molarité 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 mol/l des films minces de  $\text{SnO}_2$ ; une série concerne la solution préparée en utilisant le catalyseur acide chlorhydrique, et une série concerne la solution préparée en utilisant le catalyseur acide acétique. La caractérisation par UV-Visible et quatre pointes a abouti aux résultats suivants : les valeurs de l'énergie de gap relatives au catalyseur HCl sont supérieures aux celles relatives au catalyseur acide acétique pour des molarités inférieures à 0.5 mol/l. La plus basse valeur enregistrée dans cette gamme de molarité est celle de HCl : 0.5 mol/l qui est égale à 3.71 eV. La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la molarité de 0.1 à 0.5 mol/l. Dans le cas du catalyseur HCl, elle augmente de  $0.29 \cdot 10^{-4}$  à  $3.39 \cdot 10^{-4}$  S/cm, et dans le cas de l'acide acétique, elle augmente de  $0.29 \cdot 10^{-3}$  à  $4.74 \cdot 10^{-3}$  S/cm. L'utilisation de l'acide acétique comme catalyseur améliore la conductivité électrique 10 fois plus que le fait l'utilisation de HCl.

### المخلص:

عرف أكسيد القصدير منذ القدم بخصائصه المهمة في العديد من التطبيقات مثل التطبيقات الضوئية و الإلكترونية، وفي هذا العمل قمنا بدراسة تأثير التركيز المولي على الخصائص الضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير المحضر بمحفزين مختلفين باستخدام طريقة سول-جال. تم ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد القصدير على مساند زجاجية باستخدام تقنية الطلاء بالدوران. بالنسبة لهذه الدراسة، أعدنا سلسلتين ذات تراكيز مختلفة 0.1، 0.2، 0.3، 0.5 مول/لتر من الشرائح الرقيقة: سلسلة لحمض الهيدروكلوريك و أخرى لحمض الأسيتيك. بينت نتائج التوصيف باستخدام الأشعة فوق البنفسجية المرئية و المجسات الأربعة على أن فجوة الطاقة باستخدام حمض الهيدروكلوريك أكبر منها في حالة حمض الأسيتيك و ذلك من اجل تراكيز أقل من 0.5 مول/لتر ولقد سجلنا أقل قيمة عند 0.5 مول/لتر في حالة HCL ، والتي تساوي 3.71 eV. أظهرت النتائج أن الناقلية الكهربائية تزداد بزيادة التراكيز المولية. حيث سجلنا في حالة المحفز HCl ارتفاع قيم الناقلية  $0.29 \cdot 10^{-4}$  S/cm إلى  $3.39 \cdot 10^{-4}$  S/cm وفي حالة حمض الأسيتيك ارتفعت من  $0.29 \cdot 10^{-3}$  S/cm إلى  $4.74 \cdot 10^{-3}$  S/cm. إضافة حمض الأسيتيك كمحفز يحسن التوصيل الكهربائي ب 10 مرات أكثر من استخدام المحفز HCl في مجال التركيز من 0.1 - 0.5 مول/لتر.



Département des Sciences de la matière

قسم : علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

## تصريح شرفي

### خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): ..... صيار كين ..... مريم .....

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء تخصص: فيزياء المواد .....

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 21.01.29.99.0 الصادرة بتاريخ: 2024/03/14 .....

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة قسم: العلوم المادة: .....  
والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء والبيئة والعلوم الطبيعية والبيئة

عنوانها: l'effet de la molarité sur les propriétés .....

physique des couches minces d'oxyde d'étain .....

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 29/05/2024 .....

إمضاء المعني بالأمر