

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Energétique et Mécanique des Fluides

Par

CHADOU Ilhem

THEME

Etude des Propriétés Electriques des Couches Minces de SnO₂
Obtenues par Sol-Gel

Soutenue Publiquement le: 05/09/07
Devant la commission d'examen :

Président:	L. Louail	Professeur	(UFAS – Sétif)
Rapporteur:	H. Amardjia-Adnani	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)
Examineur:	Z. Ounoughi	Professeur	(UFAS – Sétif)
Examineur:	D. Abdi	Maître de conférences	(UFAS – Sétif)
Examineur:	M. Boumaour	Directeur de recherche	(UDTS - Alger)

DEDICACES

Jedédie cemodeste travail

Principalement à mes très chères parents

A mes frères et ma sœur

A Hichem et sa femme Fatima

Un grand câlin à mon frère Akram

A Mohamed Réda avec un immense et affectueux merci

A tous mes collègues

Aux gens que j'aime bien

Remerciements

Je suis très reconnaissant à madame H. Amardjia-Adnani, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté de diriger cette thèse. J'ai beaucoup apprécié son soutien. Ses conseils se sont toujours révélés judicieux. Ses remarques constructives m'ont été précieuses pour la rédaction de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur L. Louail, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir bien voulu juger ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Z. Ounoughi, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis honoré que Madame D. Abdi, Maître de conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, a voulu prendre part du jury. Qu'elle trouve ici mes sincères remerciements.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers Monsieur M. Boumaour, Professeur et directeur de l'UDTS (Unité de Développement des Technologies du Silicium) à Alger, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury. Je le remercie particulièrement par sa gentillesse et par son aide et sa contribution pour la caractérisation de nos échantillons.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M.R. Bekli pour ses précieuses remarques et suggestions. Je mesure la chance d'avoir bénéficié de sa compétence et de son dynamisme.

Je tiens également à remercier les gens de l'UDTS d'Alger qui m'ont fait profiter de leurs compétences à travers les différentes techniques de caractérisations.

La préparation du montage dip-coating et l'élaboration des couches sont le fruit d'une forte collaboration avec mes collègues M^{ed}.Réda, Messaoud et taous. Je les remercie très chaleureusement pour leurs aides.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont enseigné, spécialement Mr. Gallel et Mr. Chagaar.

Je finirais par remercier ma famille qui ont su garder leur calme quand il le fallait, et qui ont su m'encourager dans tous les chemins que j'ai choisis et sur qui je pourrais toujours compter.

A tous un grand merci.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I

CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Introduction.....	3
I. Cellules photovoltaïques classiques.....	4
I.1. Composition des cellules photovoltaïques.....	4
I.2. Principe de la conversion photovoltaïque.....	5
I.3. Fonctionnement des cellules photovoltaïques.....	6
I.4. Rendement énergétique des cellules photovoltaïques.....	7
I.5. Différents matériaux photovoltaïques.....	7
I.5.1. Les matériaux III-V.....	8
I.5.2. Les matériaux II-VI.....	8
I.5.3. Les matériaux I-II-VI ₂	9
I.5.4. Les oxydes poreux	9
I.5.5. Les polymères.....	9
II. Cellules solaires nanocristallines.....	10
II.1. Principe de la cellule photoélectrochimique en couches minces.....	10
II.2. Structure d'une photopile nanocristalline.....	10
II.3. Fonctionnement d'une photopile nanocristalline.....	12
II.4. Procédé de fabrication.....	13
II.4.1. Choix du matériau nanocristallin.....	13
II.4.2. Colorant de la photopile nanocristalline.....	14
II.4.3. L'électrolyte.....	14
III. Différences entre les piles classique et les piles nanocristallines.....	15
IV. L'oxyde d'étain dans les cellules photovoltaïques.....	15
IV.1. Rôle de l'oxyde d'étain dans les cellules photovoltaïques.....	16
IV.2. L'oxyde d'étain pour les cellules nanocristallines.....	16
Conclusion.....	18
Références.....	

CHAPITRE II

PROCEDE SOL-GEI ET ELEBORATION DES COUCHES MINCES

Introduction.....	23
-------------------	----

I. Procédé Sol-Gel.....	23
I.1. Définitions.....	23
I.2. Mécanismes réactionnels.....	24
I.2.1. L'hydrolyse de l'alcoxyde	24
I.2.2. La condensation.....	24
I.3. Transition sol-gel.....	25
II. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	26
III. Différentes méthodes Sol-Gel de dépôts des couches minces.....	27
III.1. Centrifugation 'spin-coating'.....	27
III.2. Trempage-tirage 'dip-coating'.....	28
III.3. Autres méthodes.....	31
IV. Densification des couches minces.....	31
IV.1. Séchage des films.....	31
IV.2. Recuit des films.....	32
V. Avantages et inconvénients du procédé.....	32
V.1. Avantages.....	32
V.2. Inconvénients.....	33
Conclusion.....	33
Références.....	34

CHAPITRE III

SYNTHESE DES COUCHES MINCES DE SnO₂ ET METHODE DE CARACTERISATION UTILISEES

I. Elaboration des couches minces de SnO₂ par la voie Sol-Gel.....	35
I.1. Choix du procédé Sol-Gel.....	35
I.1.1. Préparation de la solution de SnO ₂	35
I.1.2. Sol du SnO ₂ dopées à l'indium.....	36
I.1.3. Préparation des substrats.....	36
I.1.4. Procédé dip-coating.....	36
I.1.5. Recuit des films.....	37
I.2. Transition Sol-Gel.....	38
I.3. Adhésion des films.....	40
II. Méthodes de caractérisation.....	40
Principe général d'une méthode de caractérisation.....	40
II.1. Méthode des quatre pointes.....	41
II.2. Ellipsométrie spectroscopique.....	42
II.3. Spectrophotomètre UV-Visible.....	42
II.4. Diffraction de rayon X.....	43
Références.....	45

CHAPITRE IV

L'OXYDE D'ETAIN EN FILMS MINCES

Introduction.....	48
I. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain.....	48
II. Propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain.....	49
II.1. L'oxyde d'étain semi conducteur.....	49
II.1.1. Rappel.....	49
II.1.2. Dopage de l'oxyde d'Etain.....	51
II.1.3. Dopage à l'indium.....	51
II.2. Structure électronique de l'oxyde d'étain.....	52
II.3. Lacunes de l'oxyde d'étain.....	53
II.4. Effet de la taille de grain.....	54
Références.....	57

CHAPITRE V

CARACTERISATION ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ETAIN

I. Propriétés électriques des couches de SnO₂ obtenues.....	60
I.1. Morphologie des couches du SnO₂ synthétisés.....	60
I.1.1. Taille des grains.	60
I.1.2. Densification des couches.....	62
I.1.2.1. Epaisseur des couches.....	62
I.1.2.2. Effet du temps de recuit.....	63
I.2. Résistivité des films.....	65
A) Couches non dopées.....	66
B) Couches dopées à l'indium.....	67
C) Commentaires.....	68
I.3. Influence de la méthode d'élaboration sur la conductivité électrique.....	69
II. Propriétés électroniques et optiques.....	71
II.1. Mesure du gap par la méthode optique.....	71
II.1.1. Transmission.....	71
II.1.2. Absorption optique des semi-conducteurs.....	71
II.1.3. Détermination du gap d'énergie.....	72
II.2. Transmission des films d'oxyde d'étain.....	73
II.3. Absorption des couches de l'oxyde d'étain.....	80
II.4. Gap du dioxyde d'étain.....	81
II.5. Indice de réfraction.....	82
Références.....	86
Conclusion générale.....	89

INTRODUCTION
GENERALE

"L'énergie est le sang de l'économie et une clef de la protection de l'environnement" dit Jeanne Hersch (philosophe).

Introduction générale

L'augmentation énorme de la consommation énergétique mondiale, et la menace de l'énergie fossile ont encouragé la recherche de nouvelles sources alternatives de l'énergie; les crises économiques des années 70 (flambée des prix du pétrole, 1973) puis les accidents successifs de plusieurs centrales nucléaires, comme celle de Tchernobyl (URSS, 1986), ont augmenté les doutes concernant les énergies fossiles et atomiques, par contre elles renforcèrent l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables.

L'énergie photovoltaïque s'impose comme une des sources d'énergies renouvelables les plus prometteuses et les plus écologiques; car elle n'émet pas de gaz à effet de serre, ne produit pas de déchets et n'entraîne aucun risque sur l'environnement. Cette forme d'énergie inépuisable, peut être produite localement et selon leurs besoins, pour autant qu'elle continue à progresser techniquement et qu'elle se rapproche des coûts des autres énergies. Cela nécessite d'encourager les efforts de recherche et de développement et, en parallèle, d'agir sur le prix des autres énergies.

La conversion photovoltaïque qui transforme directement l'énergie solaire en électricité est effectuée à l'aide de matériaux semi-conducteurs de haute pureté tel que le silicium, le germanium, ou par des composés semi-conducteurs tel que l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe) ou le cuivre indium disilénide (CIS). La synthèse de ces matériaux et les techniques d'élaboration des composants peu coûteux, font des cellules photovoltaïques de bons candidats pour s'intégrer dans les systèmes de production d'électricité actuelle, malgré que leur rendement ne soit pas suffisamment élevé.

Des efforts de recherche importants ont été développés dans le monde pour réaliser des cellules solaires. Une technique mise au point par le Professeur Graetzel de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), apparaît comme une solution pour produire

des cellules solaires à faible coût et les rendre compétitives sur le marché de l'électricité. Ces cellules sont basées sur des matériaux peu coûteux et offrent l'avantage d'une élaboration facile à température ambiante. Cela autorise la réalisation de grandes surfaces.

Le développement des cellules de Graetzel ou cellules nanocristallines à colorant est très intense. Ces cellules sont une alternative crédible aux dispositifs classiques à jonction p-n, tant sur le point de vue économique que technique. Les cellules nanocristallines sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un semi-conducteur inorganique déposé sur un substrat conducteur; la génération des paires électron-trou est réalisée dans une monocouche de molécules de colorant située à l'interface du semi-conducteur nanocristallin. Des rendements de conversion sous des conditions standard d'illumination (AM 1,5 et 1000 W/m²) de plus de 10 % ont été mesurés et certifiés. Malgré les derniers développements, la recherche sur les cellules solaires nanocristallines en est toujours à ses débuts lorsqu'on la compare au silicium en termes de performances en stabilité et en efficacité.

Dans notre laboratoire, une stratégie a été proposée et mise en oeuvre pour réaliser une cellule solaire nanocristalline à base de colorant. Pour optimiser nos recherches, le travail a été partagé sur les membres du laboratoire. Pour ce qui nous concerne, nous avons pour tâche l'étude détaillée de l'oxyde d'étain transparent sous forme d'un film mince, qui est utilisé comme électrode ou matériau de substrat dans les cellules nanocristallines.

Au départ on doit synthétiser des couches minces d'oxyde d'étain, pur et dopé à l'indium, déposé sur des substrats en verre par la méthode dip-coating du procédé Sol-Gel, puis les caractériser par différentes techniques. Le but de notre travail est l'amélioration de la transmission optique de ces couches minces, et de leurs conductivités électriques.

Ce présent mémoire comporte cinq chapitres; le premier chapitre, où nous décrivons les cellules photovoltaïques, est partagé en deux parties. La première partie est un rappel sur les cellules photovoltaïques classiques et les différents matériaux utilisés. La deuxième partie décrit les cellules de Graetzel, leur mécanisme de fonctionnement suivi d'une comparaison avec les cellules traditionnelles. On termine par exposer le rôle de l'oxyde d'étain dans les cellules nanocristallines.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des réactions menant à l'assemblage des précurseurs formant le gel, ce qui génèrera le matériau désiré. On verra les différents paramètres influant la transition Sol-Gel. Ensuite on introduira les principaux processus intervenant à l'élaboration des couches minces de qualité, grâce au procédé Sol-Gel, ainsi que le rôle du séchage et du recuit durant la préparation de ces couches.

Notre méthode expérimentale, qui a été utilisée pour synthétiser les couches minces d'oxyde d'étain dopées et non dopées à l'indium déposé sur des substrats en verre, a été décrite, d'une manière détaillée, dans le troisième chapitre. Ce dernier est terminé par une présentation des techniques de caractérisation des couches obtenues.

Dans le quatrième chapitre, on a étudié les différentes propriétés structurale et électrique de l'oxyde d'étain. Nous expliquons pour quelles raisons la conductivité des matériaux augmente ou diminue.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats et des spectres expérimentaux concernant les caractéristiques électriques et optiques de nos couches. Nous examinerons en détail la résistivité électrique des films obtenus, ainsi que leur transmission, ou l'absorption optique, qui va nous servir à déterminer le gap.

CHAPITRE I

CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Introduction

L'énergie photovoltaïque a une importance majeure parmi les autres sources d'énergie renouvelable. Elle est exclusivement dominée par les technologies de semi-conducteur utilisées dans les piles solaires. La demande croissante suscite une recherche permanente de cellules moins chères et rentables

Dans ce chapitre, nous présenterons les cellules solaires traditionnelles qui convertissent directement la lumière en électricité par l'effet photovoltaïque qui apparaît au niveau de la jonction des semi-conducteurs. Puis on discutera d'un type de cellules solaires, dit cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant qui fonctionnent selon un autre principe et offrent par leur simplicité de fabrication l'espoir d'une réduction significative du prix de l'électricité solaire. On terminera avec un bref rappel sur l'utilisation de l'oxyde d'étain comme électrodes dans les cellules nanocristallines.

I. Cellules photovoltaïques classiques

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs à semi-conducteurs de haute pureté (le semi-conducteur conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins bien qu'un métal [1]) produisent de l'électricité du moment qu'elles sont exposées au rayonnement solaire.

I.1. Composition des cellules photovoltaïques

Les caractérisations de base des composants d'une cellule photovoltaïque sont les mêmes; la cellule est composée de plusieurs couches [2] (figure I-1):

- une couche "anti-reflet" sur la face avant dont le but est de faciliter la pénétration d'un maximum de photons à travers la surface et de réduire les pertes par réflexion.
- une grille conductrice avant "collectrice des électrons" qui sert de cathode et qui ne doit pas être sensible à la corrosion. Elle est sous la forme d'un peigne, et n'occulte qu'une faible portion de surface (5 à 10 % [3]).
- une couche de type (n) ayant des porteurs de charge libres négatifs (électrons).
- une couche dopée (p) ayant des porteurs de charges positives (trous), crée une jonction avec la couche précédente.
- une surface conductrice en métal "grille collectrice arrière" qui joue le rôle de l'anode.

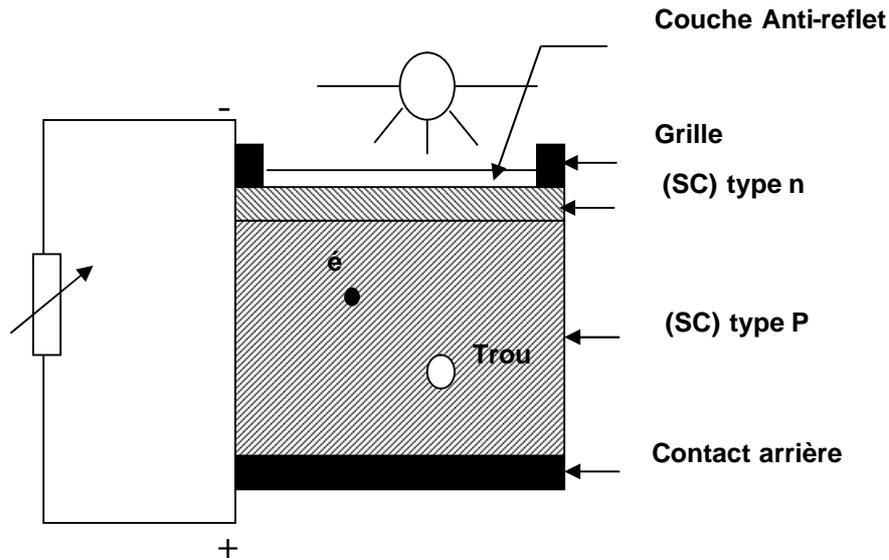


Figure I-1: Structure simple d'une cellule photovoltaïque [2]

Les cellules photovoltaïques ne transforment qu'une partie de l'énergie incidente en électricité; le reste étant dissipé sous forme de chaleur [4]. La réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile peut être réduite en la couvrant par une couche antireflet. Il est possible aussi, d'utiliser une couche du semi-conducteur constitué de minuscules pyramides [3] qui piègent les radiations arrivant sous des angles d'incidences différents.

I.2. Principe de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la manière la plus élégante de produire de l'électricité. Le terme photovoltaïque vient du grec " photos " qui désigne la lumière et " voltaïque " un mot dérivé du physicien italien Alessandro volta qui a beaucoup contribué à la découverte de l'électricité et d'après qui on a aussi nommé l'unité de tension électrique le "volt".

La conversion photovoltaïque est basée sur l'absorption des photons dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap du semi-conducteur utilisé [2,3]; celle-ci conduit à la génération de paires électron-trou qui sont ensuite séparées grâce à la présence d'un champ électrique permanent à l'interface entre les zones n et p de la jonction. Il en résulte l'apparition d'une différence de potentiel au voisinage de la jonction (entre les contacts métalliques).

La séparation des porteurs est obtenue par un champ électrique [1] qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différent (hétérojonctions), ou par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky), ou à l'interface de deux zones d'un même semi-conducteur dont les concentrations en électrons libres sont différentes (homojonction ou jonction p-n).

Pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques, il faut éviter la recombinaison trop rapide des charges (paires électron-trou) qui sont créés par l'absorption des photons solaires et d'augmenter la mobilité des électrons dans le matériau. Pour cela, l'un des facteurs clés est le contrôle du taux d'impuretés dans le semi-conducteur [5].

I.3. Fonctionnement des cellules photovoltaïques

L'énergie électrique disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est fonction:

- Des caractéristiques du type de rayonnement: la répartition spectrale, et l'angle d'incidence.
- La quantité d'énergie reçue.
- La surface de la cellule, sa forme et ses caractéristiques dimensionnelles (sa taille) [2].
- Des conditions ambiantes (météorologiques [3]) de fonctionnement de la cellule photovoltaïque (température de l'environnement, vitesse du vent,...).

Le bon fonctionnement d'une cellule nécessite une absorption maximum de la lumière sur tout le spectre solaire; car tous les photons solaires n'ont pas la même énergie [6], et une collecte efficace des porteurs générés par les photons sans perte de ces derniers (diffusion des charges dans le matériau sans disparaître sous l'effet des processus de recombinaison).

La performance des cellules solaires, sous différentes conditions d'éclairage, est illustrée par la caractéristique ou la courbe I-V (relation entre le courant et la tension des cellules). Les cellules photovoltaïques fonctionnent à des tensions relativement stables tandis que le courant continu qu'elles produisent varie avec l'intensité de la lumière. Pour obtenir une puissance suffisante, les cellules sont reliées entre elles [2] et constituent un panneau solaire (encapsulés dans des modules). La puissance électrique fournie dépend de l'intensité de l'ensoleillement; elle est nulle la nuit et maximum quand le soleil est au

zénith. En pratique, le module solaire avec la plus grande efficacité aura la plus petite surface et produira plus d'énergie pendant une période déterminée. Le constructeur de systèmes photovoltaïques vend de la puissance et non du rendement, mais en pratique pour des raisons technico-économiques le rendement est un critère très important [5].

le système photovoltaïque comprend généralement [2]: un panneau photovoltaïque, une batterie pour le stockage de l'électricité, une diode anti-retour qui évite que la batterie se décharge dans les panneaux à la nuit, un régulateur qui gère la charge de la batterie afin de lui éviter tout dommage irréversible (trop forte surcharge ou décharge complète), et éventuellement un onduleur pour l'utilisation des appareils en 220V qui transforme le courant continu produit par le générateur photovoltaïque en courant alternatif. L'énergie produite est envoyée dans le réseau électrique de distribution public.

I.4. Rendement énergétique des cellules photovoltaïques

L'efficacité d'une photopile est le rapport entre la puissance à la sortie du module solaire et la puissance des rayons solaires reçu; la connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances des cellules photovoltaïques qui sont dues essentiellement à leurs technologies (structures internes des matériaux utilisés et leurs caractéristiques). Le coût de l'électricité photovoltaïque doit pourtant être réduit pour être compétitif avec les autres sources de production. Ceci nécessitera de nouvelles approches technologiques permettant un abaissement des coûts et/ou une augmentation du rendement de conversion. Les rendements obtenus industriellement sont inférieurs à ceux atteints en laboratoire, et il faut au moins quelque années pour les transposer les résultats de recherche au stade industriel [2]. Le rendement maximum atteint plus de 24% [5] en laboratoire pour 12 à 16% au niveau des modules commercialisés. Les modules à base de silicium (cristallin et amorphe) représentent pratiquement 90% de la production mondiale annuelle [7]. Les travaux doivent permettre d'améliorer le rendement de conversion et d'envisager une utilisation diversifiée des matériaux dans le domaine de la production d'énergie.

I.5. Différents matériaux photovoltaïques

La majorité des modules photovoltaïques sont fabriqués à partir de cellules au silicium cristallin (mono ou polycristallin) ou au silicium amorphe [2]. Chacune a ses avantages; les cellules monocristallines ont une grande efficacité et une longue durée de

vie, elles ont été les plus favorisées par l'industrie. Les cellules amorphes ont un coût plus abordable et fonctionnent en faible éclairage [5], mais elles n'offrent pas le meilleur rendement. S'il s'agit de produire de l'énergie de moyenne puissance; la filière actuelle est, sans conteste, le silicium polycristallin, son rendement est presque aussi bon, et son coût nettement moins élevé [5,7].

Le silicium n'est pas le seul matériau photovoltaïque; il existe d'autres matériaux semi-conducteurs binaires et ternaires qui connaissent un développement remarquable dans la technologie des cellules solaires pour permettant un haut rendement. On cite quelque uns de ces matériaux qui sont déposées en couches minces:

1.5. 1. Les matériaux III-V

Ces matériaux constituent par la combinaison d'éléments de la colonne III (Ga, In, Al) et de la colonne V (As, Sb); la famille de semi-conducteurs qui a été la plus étudiée pour la conversion photovoltaïque. Les technologies associées à ces matériaux ont atteint une sophistication remarquable dans les années 80 [7], et ont permis des rendements très élevés avec des cellules monocristallines multicouches [8] ($\approx 30\%$ [2,5]) mais leur coût est très élevé.

1.5.2. Les matériaux II-VI

Une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs apparaît aux propriétés ajustables tel que CdTe, CdS, CdSe, (Cd, Hg) Te, ZnTe, ZnS. Ces matériaux possèdent également des absorbeurs très adaptés au spectre solaire [1] (en particulier le CdTe de $E_g=1.5$ eV absorbe près de 99% de la lumière visible [2]). L'obtention de rendements élevés repose en fait sur l'optimisation de l'ensemble de la structure des cellules de type hétérojonction [1,2,7]: verre/SnO₂/CdS/CdTe/contact, éclairée du coté verre à travers le SnO₂. La jonction p-n est formée spontanément après recuit entre CdS qui reste n [1] et CdTe qui devient p [8]. Un rendement record de 16.4 % a été obtenu en 2001 [7], toutefois plus en raison de la haute toxicité du cadmium, les cellules à base de ce matériau ne connaissent pas les développements escomptes.

1.5.3. Les matériaux I-III-VI₂

Les composées I-III-VI₂ dits chalcopyrite [1] a un bon fonctionnement pour les cellules solaires en couches minces, ils sont définis par un coefficient d'absorption optique très élevé [2], C'est le cas du CuInSe₂ noté CIS de réseau cristallin irrégulier et instable.

A partir du CIS par substitution partielle indium/galium ou/et sélénium/soufre, on obtient une famille de composés compatibles entre eux (Cu(In,Ga)(S,Se)₂) [7]. Dans ce cas, la structure qui s'est imposée: verre/molybdène/Cu(In,Ga)Se₂ –appelé CIGS-/CdS/ZnO, travaille avec un éclairage venant du côté du CIGS (20-30 % de gallium) à travers la couche d'oxyde transparent conducteur de ZnO dopée Al. Un rendement près de 19 % a été obtenu.

Des travaux faits sur les ternaires de CuGaSe₂ et CuInS₂ a priori mieux adaptés que le CIGS. Les rendements obtenus sont cependant significativement inférieurs à 10-11% du fait d'une moins bonne qualité de l'interface [7].

1.5.4. Les oxydes poreux

Une nouvelle génération de cellules photovoltaïque est née ces dernières années, elle est basée sur l'utilisation de colorants. Il s'agit d'un principe nouveau par rapport aux cellules solaires classiques à jonctions [7,8]; la génération des paires électrons-trou est réalisée dans une monocouche de molécules de colorant située à l'interface du semi-conducteur nanocristallin. La cellule doit atteindre actuellement des rendements de 10 %.

1.5.5. Les polymères

L'utilisation des polymères est également considérée dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Les jonctions basées uniquement sur des films de polymères conjugués (polythiophène, polyacétylène, polyaniline) de type donneurs d'électrons [7], ces polymères sont mélangés avec des accepteurs d'électrons (cristal liquide) de façon à séparer les paires électron-trou. Le rendement obtenu est de 6.5 % à cause justement de la nature du mélange et des problèmes de recombinaisons électroniques associée à l'oxydation de la cellule.

II. Cellules solaires nanocristallines

Une variété de matériaux photovoltaïques organiques actuellement est explorée dans le but de développer un rendement élevé, à une large surface, et à un prix réduit; solutions de rechange les piles solaires traditionnelles [9]. L'une des technologies les plus prometteuses a été développée par l'équipe du professeur Graetzel, après avoir étudié le mécanisme de la photosynthèse [1,2,10].

Les cellules de Graetzel sont des cellules photoélectrochimiques [11] qui brisent l'obstacle de la rentabilité économique utilisant du verre et des composées chimiques peu cher, non toxiques et en quantité infimes.

II.1. Principe de la cellule photoélectrochimique en couches minces [1]

Les cellules de feuilles végétales absorbent la quasi-totalité de la lumière solaire incidente grâce aux molécules de chlorophylle. Ces dernières sont logées dans des cellules en forme de galettes empilées (les thylakoïdes), elles même abritées dans les chloroplastes. Par ailleurs, les fonctions de la séparation des charges et du transport des charges sont effectuées par une suite de médiateurs placés dans la membrane où s'effectue la photosynthèse [2].

Dés l'année 1985; l'équipe de Graetzel a décidé de fabriquer une structure physicochimique optimale qui sépare les fonctions d'absorptions de la lumière et de collecte des électrons.

II.2. Structure d'une photopile nanocristalline

La structure d'une cellule nanocristalline est simple [1] (figure I-2): une couche mince d'un semi conducteur à grand gap tel que le TiO_2 , transparent à la lumière visible, est déposée sur un substrat transparent recouvert d'une fine couche d'oxyde transparent conducteur SnO_2 (électrode négative). Un colorant chimique organométallique, qu'on appelle sensibilisateur, qui est greffé à la surface du semi-conducteur sous la forme d'une couche monomoléculaire [2,7], représente la composante absorbeur du système. La contre électrode de $\text{SnO}_2/\text{verre}$ est disposée parallèlement à la photoanode à une distance déterminée par un espace mince d'environ $60 \mu\text{m}$ [11], une infime quantité de platine ($5-10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) est déposée à sa surface. Ce sandwich doit être traité à température de 120°C

pendant deux minute [11] pour améliorer le contact des différents composants de la cellule, tel que la filtration du colorant à l'intérieur du TiO_2 . Enfin, l'interstice entre les électrodes est rempli, à travers un trou réalisé sur la contre électrode, d'une solution contenant le médiateur redox dans un solvant organique très peu volatile, afin de transporter les charges électriques entre les électrodes [2]. Le médiateur ayant permis d'obtenir les meilleurs rendements est le couple redox iodure- tri iodure (I^-/I_3^-), ce couple redox a le comportement cinétique idéal pour l'opération de la cellule solaire sensibilisée à colorant [12].

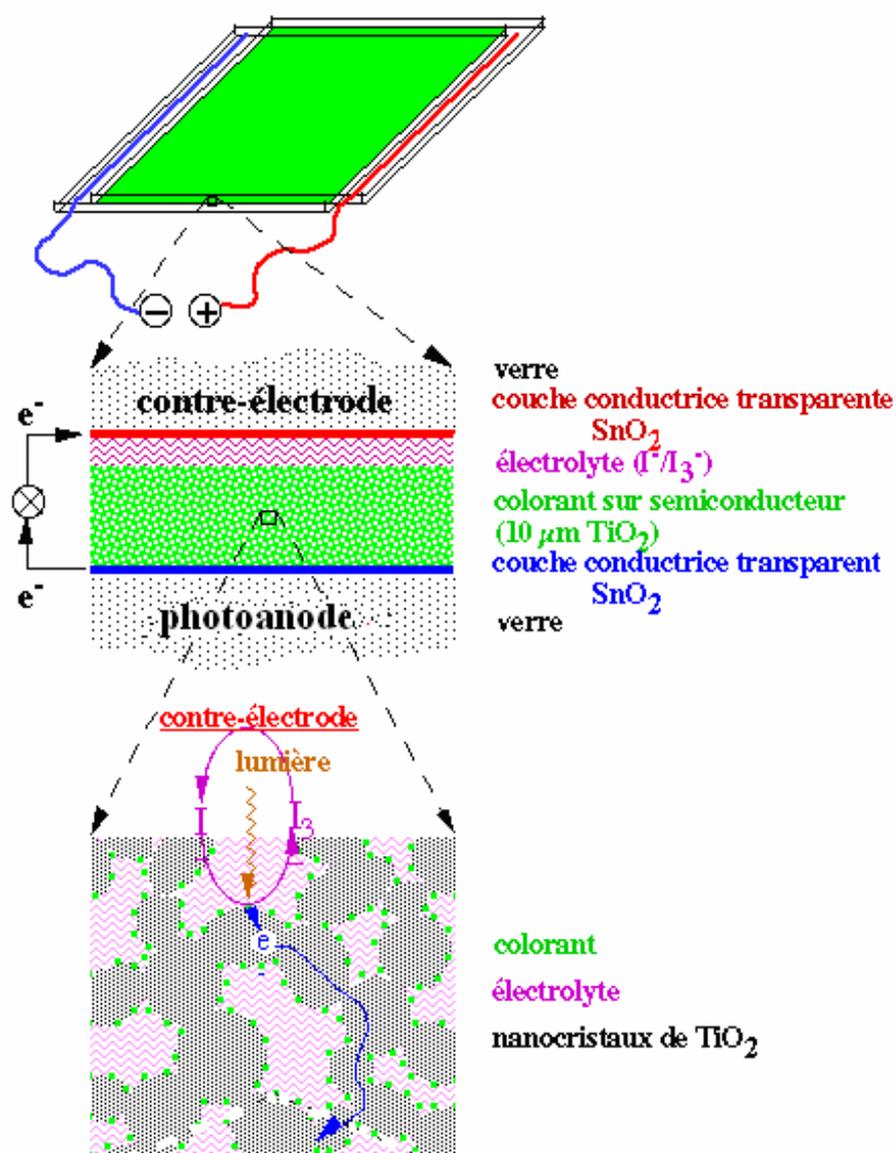


Figure I-2: Structure d'une cellule solaire nanocristalline à colorant [10]

II.3. Fonctionnement d'une photopile nanocristalline

L'énergie de la lumière absorbée par le colorant qui est utilisée pour injecter un électron dans le semi-conducteur (TiO_2) [9,12,13] provoque un passage des électrons de l'état fondamental du colorant D à l'état excité D^* , laissant une charge positive dans le colorant qu'est en contact avec l'électrolyte [1,2] (figure I-3).

Les électrons injectés traversent la couche du TiO_2 , qui ayant une bande de conduction proche de celui de l'état excité du colorant, dans une picoseconde [2,12], puis ils sont collectés au bord de la cellule; c'est-à-dire sur la couche de SnO_2 déposée sur le substrat [10]. Ces électrons forment un courant électrique qui est dirigé vers un circuit externe [2] produisant de l'énergie électrique.

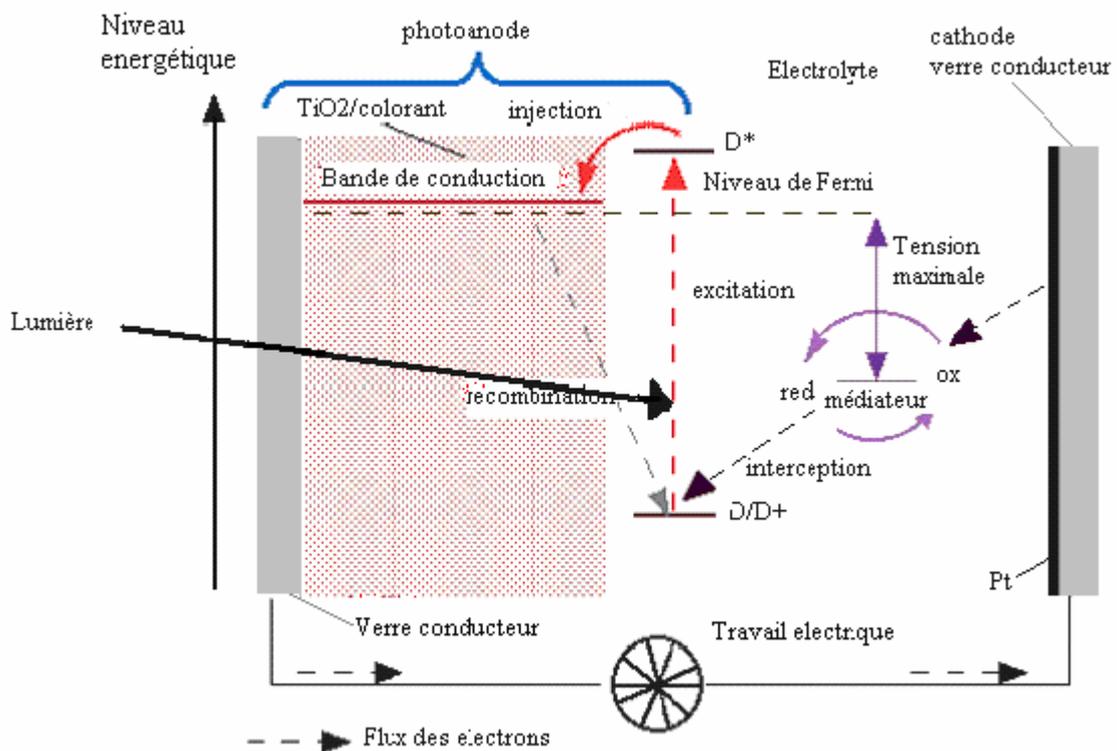


Figure I-3: Principe de fonctionnement d'une cellule nanocristalline selon Graetzel [14]

Les charges positives migrent du colorant oxydé au médiateur présent dans l'électrolyte [13] (interception), pour récupérer leurs états fondamentaux. La régénération du colorant par l'espèce redox (des ions d'iode) se produit dans un temps très court

d'environ de 10 ns [12]. Le médiateur oxydé en tri-iodure diffuse à travers la solution [5], provoque les réactions d'oxydation (des pertes d'électrons par l'électrolyte) à l'interface colorant électrolyte [1].

Si le circuit externe est fermé; le retour des électrons de conduction libérés par le colorant (recombinaison très lent entre l'électron dans la bande de conduction et le trou sur le colorant oxydé) passe à la cathode où une réaction de réduction par le médiateur régénère la composition initiale de l'électrolyte [1,2,9,15].

De ce fait, en transformant l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, arrive à obtenir une cellule qui génère un photo-courant de 16 mA/cm^2 [10]. La tension maximale aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel d'oxydoréduction de la solution [1,2], les recombinaisons réduisent cette tension [16].

Remarque importante

Pour assurer l'injection rapide et efficace d'électron, l'énergie du colorant LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupé du colorant) doit être plus haute que celle du bord de la bande de conduction du TiO_2 . Pour régénérer la molécule de colorant et accomplir le circuit, l'énergie du HOMO (l'orbitale moléculaire le plus fortement occupée) de colorant doit se trouver au-dessous du potentiel d'oxydation du médiateur redox [2].

II.4. Procédé de fabrication

II.4.1. Choix du matériau nanocristallin

La photoanode de la cellule photovoltaïque nanocristalline consiste généralement en un oxyde nanocristallin (support de colorant) déposé sur un substrat conducteur qui collecte les électrons [2,17].

L'absorption de la lumière par une couche monomoléculaire de colorant déposé sur un film semi-conducteur de surface plane ou lisse est toutefois très faible (moins de 1% de la lumière incidente [1,2] est absorbée). Pour obtenir un rendement photovoltaïque appréciable et augmenter l'absorption, on doit employer un film poreux de très haute rugosité [1]. Ce film est constitué par l'assemblage de grains d'une dizaine de nanomètres

de diamètres, forment une structure en sorte d'éponge après un recuit à 450° C [10,12,16,18]. Le colorant chargé de convertir les photons lumineux en électrons est adsorbé à la surface de chaque grain. Il est inutile d'essayer d'épaissir la couche de colorant puisque on ne saurait plus collecter le surplus de charges ainsi générées.

L'alternative des photopiles électrochimiques a longtemps été impossible, à cause de la difficulté de trouver un semi-conducteur dont les propriétés physiques soient à la fois compatibles avec l'exposition à la lumière solaire et au contact d'un électrolyte liquide qui est lui-même illuminé [1]. En effet, tous les semi-conducteurs sensibles à la lumière visible, quand ils sont en contact avec un électrolyte, sont sujets à la corrosion par oxydation. Seuls quelques semi-conducteurs oxydométalliques (tels SnO₂, ZnO ou TiO₂) peuvent rester stable au contact de certains électrolytes, mais comme ils n'absorbent que la lumière UV, ils sont quasi inopérants sous illumination solaire.

II.4.2. Colorant de la photopile nanocristalline

Le colorant constitue l'élément clé de notre cellule solaire (absorbe la lumière et crée des paires électron-trou), il est choisi à partir de molécules complexes dont la structure est analogue à celle de la chlorophylle [2].

Des dizaines de colorants ont été essayés au laboratoires tels que (5-amino-1,10-phenanthroline) bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate acide)-ruthénium(II) (Ru1), (1,10-phenanthroline) bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate acide)-ruthénium(II) (Ru2), (5-amino-1,10-phenanthroline) bis-(2,2'-bipyridine)-ruthénium(II) (Ru3) et *cis*-dithiocyanato-*N,N*-bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate acide)-ruthénium(II) (N3) [9]. Généralement le complexe de bipyridine de ruthénium (désignation exacte: *cis*-dithiocyanato bis 2,2'-bipyridyl-4',4'-dicarboxylate acide)-ruthénium (II) désigné sous le nom de N3) à gap de 1,63 eV [1] est le colorant qui a donné les meilleurs résultats; une monocouche de ce colorant adsorbée sur la surface de TiO₂ poreuse est suffisante pour rassembler une grande partie du spectre solaire [15,19].

II.4.3. L'électrolyte

La pile solaire photoélectrochimique exige un électrolyte qui est un matériau organique conducteur de trous contient le couple redox [11], tel que l'acétonitrile [20]. Les électrolytes les plus utilisables sont basés sur des liquides ioniques [11] (iodures

dialkyliques d'imidazolium et selenocyanates, iodures hexaalkyl-substitués de guanidinium) ou d'un mélange d'un liquide ionique avec des sels d'iodure. L'avantage de ces électrolytes est leur concentration élevée en iodure, conductivité élevée, basse évaporation et bonne stabilité électrochimique [21]. Cependant, l'inconvénient est la viscosité élevée.

Les problèmes de la cellule nanocristalline, qui doivent être résolus pour l'usage pratique, sont l'emploi du liquide organique et le I_2 (ou I_3^-) corrosif [12,20]. Comme solution; le liquide devrait être solidifié [12,18,20]. Ceci a été en partie réalisé par les sels fondus, les films de polymères [21], ou par des semi-conducteurs de type p [1]. Une autre approche pour stabiliser la partie liquide organique est d'employer l'eau, mais l'efficacité et la stabilité de la cellule dans une phase aqueuse ont été basses [18]. Pour la corrosion, on peut changer le couple redox [22].

III. Différence entre les piles classiques et les piles nanocristallines

Dans une cellule solaire traditionnelle, un seul matériau exécute les trois fonctions essentielles: absorbe les rayons solaire (convertir les photons en électrons et en trous), supporte le champ électrique nécessaire pour séparer les porteurs de charge, et être conducteur des porteurs libres vers les contacts collecteurs de la cellule [2,12]. Pour exécuter ces trois tâches efficacement, le matériau semi-conducteur doit présenter une très grande pureté.

Par contre; dans les cellules nanocristallines, l'absorption des rayons lumineux est faite par une monocouche de colorant à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin qui n'est pas dense comme le silicium mais poreux; cette même couche génère les porteurs de charge. La séparation des charges s'effectue à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Ces cellules sont peu coûteuses, efficaces, stables, et elles ont une très bonne transparence.

IV. L'oxyde d'étain dans les cellules photovoltaïques

L'oxyde d'étain connaît depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de ses intéressantes propriétés électriques et optiques. Ses utilisations sont multiples; catalyse [23], capteur de gaz [24-26] pour la détection et la mesure de la concentration des éléments

toxiques et du taux des gaz explosifs dans l'atmosphère (CO, CO₂, NO_x, éthanol...), transistor [27], Vitrage à isolation thermique (réflexion de la chaleur) [28], électrode transparente et conductrice [25,29], anode à la batterie secondaire d'ion de lithium (piles à accumulation) [30,31]...etc.

Dans notre étude; nous nous attacherons au domaine de ses applications dans les cellules photovoltaïques nanocristallines.

IV.1. Rôle de l'oxyde d'étain dans les cellules photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé grâce à ses propriétés uniques par rapport aux autres oxydes transparents [32-34] tel que l'oxyde de zinc et le Cd₂SnO₄,.... L'oxyde d'étain est utilisé comme matériau de substrat [35] dans les photopiles solaires en couches minces à base de CuInSe₂ (CIS), CdTe et au silicium amorphe a-Si [36], en jouant le rôle de couche transparente conductrice et barrière de protection chimique (résistance élevée à la corrosion) [37]. Cet oxyde permet la collection des électrons formés par la conversion des photons [35], il devrait avoir une conductivité électrique élevée à température ambiante. Les films d'oxyde d'étain ont de bon rendement dans les dispositifs des cellules solaires basés sur le silicium [38]. Pour les même raisons précédentes, l'oxyde d'étain est utilisé dans les cellules nanocristallines; ce qui est notre objectif dans ce présent travail.

IV.2. L'oxyde d'étain pour les cellules nanocristallines

Le processus de conversion de la lumière en électricité nécessite un semi-conducteur de type n de large bande gap [39] capable d'accepter l'électron qui provient du colorant excité.

La plupart des piles solaires sensibilisées à colorant sont faites à partir du semi-conducteur TiO₂, déposé sur des substrats en verre recouverts par des couches de SnO₂. Ce semi-conducteur possède un problème de recombinaison entre les électrons et les accepteurs de l'électrolyte ou avec le colorant oxydé. Pour diminuer le taux de recombinaison, le choix du matériaux semi-conducteur adéquat est nécessaire [12,40]. Quelques applications exigent que le potentiel de la bande de conduction de l'électrode nanoporeuse choisit doit être supérieur à celui du TiO₂ [41]. Pour cela, des électrodes tel

que Nb_2O_5 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , et Ta_2O_5 ont été examinées dans les piles solaires à base de colorant [16,22, 41].

L'expérience des piles solaires à semi-conducteurs faites à partir du SnO_2 [16,41] offre l'avantage que ce matériau est un meilleur accepteur d'électron que le TiO_2 (Son potentiel de la bande de conduction est approximativement 0,5 eV plus positif que celui du TiO_2 [22,41,42]), en plus; il a une meilleure stabilité dans le domaine UV-Visible, et on peut améliorer sa conductivité par le dopage. Ceci pourrait être un moyen efficace pour augmenter le taux de collection des électrons injecté [39].

La pile solaire sensibilisée à colorant basée sur le semi-conducteurs de SnO_2 est de la forme: Verre/ SnO_2 :F/ SnO_2 /colorant/électrolyte/Pt/ SnO_2 :F [22]. L'absorption de la lumière par le colorant a pour résultat l'injection rapide d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur.

Les études faites sur les piles solaires basées sur les électrodes de SnO_2 nanoporeuse, montrent la basse efficacité de conversion de cette dernière par rapport à celles basées sur le TiO_2 [39,41,42]. D'après Nam-Gyu Park [42], pour augmenter le courant et la tension de ces piles nanocristallines, la face extérieur de SnO_2 doit être sensibilisée par une couche mince de MgO , ZnO , TiO_2 ..., puis on rajoute le colorant. J. Bandara [40] indique qu'une couche de NiO (de type p), par exemple, sur du SnO_2 pourrait améliorer l'efficacité de la cellule, car le NiO agit comme une barrière contre la recombinaison; la jonction formée entre le SnO_2 et le NiO facilite le transfert des électrons.

Des essais ont été faits aussi par Weon-Pil Tai [15,19] pour diminué le taux de recombinaison. Pour cette raison, il a utilisé comme électrode deux semi-conducteurs le SnO_2 et le TiO_2 (ayant des bandes de conceptions décalées entre eux). Il distingue deux forme d'électrode: SnO_2 - TiO_2 électrode composée (mélange) et SnO_2 / TiO_2 électrode couplée. Il a remarqué que la recombinaison de charge est moins importante dans le système couplé que dans le système composé; le transfert d'électrons entre les deux semi-conducteurs de l'électrode couplé est plus rapide. Le système d'électrode composé montre ainsi une efficacité plus basse que celle du système d'électrode couplé.

Conclusion

L'invention des cellules photovoltaïques nanocristallines constitue un saut technologique considérable par rapport aux technologies existantes. En effet, ces cellules présentent de réelles perspectives d'avenir à cause de leur simplicité de conception et de réalisation, et de leur coût réduit.

La réalisation de cellules de Graetzel, qui sont basées sur un nouveau matériau photovoltaïque à oxyde semi-conducteur de structure poreuse est utilisé en tant qu'électrode conductrice transparente, est encore loin d'être au point; aucune de ces cellules n'est encore disponible sur le marché. Les expériences ont porté sur des cellules de très petites dimensions; il faut encore compter plusieurs années de recherche pour espérer développer une production industrielle en série. Ainsi ; la présence de l'électrolyte liquide constitue l'inconvénient majeur de cette technologie avec sa faible stabilité dans le temps (évaporation); il doit être remplacé par un nouveau matériau solide conducteur de trous.

Références

- [1] Alain Ricaud, *"Photopiles solaires"*, Lausanne, 1997
- [2] *"Material for photovoltaic"*, MRS Bulletin (October 1993) 18-67
- [3] M.Orgeret, *"Les piles solaires; les composant et ses applications"*, Masson, paris, 1985
- [4] Jean-Michel Nunzi, *"Organic photovoltaic materials and devices Molecular photonics: Materials, physics and devices"*, C. R. Physique 3 (2002) 523-542
- [5] Therry lucas, *"Photovoltaïque: la course au rendement"*, Technologies (MAI 1990) 53-59
- [6] *"Photovoltaic Solar Energy"*, Conference, Luxembourg (CEE), 1977
- [7] Daniel Lincot, *"Matériaux pour la conversion photovoltaïque"*, L'actualité chimique (Mars 2002) 144-148
- [8] Richard corkish, *"Solar Cells"*, Encyclopedia of Energy 5 (2004) 545-557
- [9] Julie.H.Snook, Lynne A. Samuelson, Jayant Kumar, Young-Gi Kim, et James E. Whitten, *"Ultraviolet photoelectron spectroscopy of nanocrystalline TiO₂ films sensitized with (2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) dyes for photovoltaic applications"*, Organic Electronics Vol 6, N° 2 (April 2005) 55-64
- [10] Greg P. Smestad et Michael Gzaetzel, *"Demonstrating Electron Transfert and Nanotechnology: A Natural Dye- Sensitized Nanocristalline Energy Converter"*, Journal of chemical education 75 (jun 1998) 752-756
- [11] Helene Paulsson, Lars Kloo, Anders Hagfeldt et Gerrit Boschloo, *"Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells with ionic liquid electrolytes"*, Journal of Electroanalytical Chemistry 586 (2006) 56-61
- [12] Brian A. Gregg, François Pichot, Suzanne Ferrere, et Clark L. Fields, *"Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces"*, J. Phys. Chem. B105 (2001) 1422-1429
- [13] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Henrik Lindström, Egbert Figgemeier, Anna Holmberg, Viviane Aranyos, Eva Magnusson et Lennart Malmqvist, *"A system approach to molecular solar cells"*, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1501-1509
- [14] Michael Graetzel, *"Les nouvelles cellules nanocristallines état actuel de la technologie"*, 6^{ème} symposium photovoltaïque national SIG, Genève (24/25 Novembre 2005)

- [15] Weon-Pil Tai, *"Photoelectrochemical properties of ruthenium dye-sensitized nanocrystalline SnO₂:TiO₂ solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 65–73
- [16] K. Tennakone, P.V.V. Jayaweera et P.K.M. Bandaranayake, *"Dye-sensitized photoelectrochemical and solid-state solar cells: charge separation, transport and recombination mechanisms"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158 (2003) 125–130
- [17] Supachai Ngamsinlapasathiana, Thammanoon Sreethawongb, Yoshikazu Suzukia, et Susumu Yoshikawa, *"Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2129–2140
- [18] Masao Kaneko, Takayuki Hoshi, Yuuki Kaburagi et Hirohito Ueno, *"Solid type dye-sensitized solar cell using polysaccharide containing redox electrolyte solution"*, Journal of Electroanalytical Chemistry 572 (2004) 21–27
- [19] Weon-Pil Tai, Kozo Inoue, *"Eosin Y-sensitized nanostructured SnO₂/TiO₂ solar cells"*, Materials Letters 57 (2003) 1508–1513
- [20] Luke B. Roberson, Mark A. Poggi, Janusz Kowalik, Greg P. Smestad, Lawrence A. Bottomley et Laren M. Tolbert, *"Correlation of morphology and device performance in inorganic–organic TiO₂–polythiophene hybrid solid-state solar cells"*, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1491–1499
- [21] O.A. Ileperumaa, M.A.K.L. Dissanayakeb, S. Somasunderama, et L.R.A.K. Bandara, *"Photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile-based and polyethylene oxide-based polymer electrolytes"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 117–124
- [22] T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, H. Cachet et P. Falaras, *"Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155 (2003) 163–170
- [23] Pietro Siciliano, *"Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method"*, Sensors and Actuators B 70 (2000) 153–164
- [24] Jianrong Zhang et Lian Gao, *"Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method"*, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1425–1430
- [25] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu et ZhiZhen Ye, *"Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films"*, Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282–285

- [26] N. Chiodini, C. Canevali, F. Morazzoni, R. Scottia et C.L. Bianchib, *"Defect chemistry in ruthenium-supported tin dioxide: a spectromagnetic approach"*, International Journal of Inorganic Materials 2 (2000) 355–363
- [27] Jung Chuan Chou et Yii Fang Wang, *"Preparation and study on the drift and hysteresis properties of the tin oxide gate ISFET by the sol-gel method"*, Sensors and Actuators B 86 (2002) 58–62
- [28] Joret, Prost, *"Vitrages à isolation thermique renforcée"*, Techniques de l'ingénieur, BE 9080, Novembre 1999
- [29] L.L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, et J. Gonzalez-Hernandez, *"Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by Sol Gel process"*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1037–1042
- [30] J.Santos-Pena, T.Brousse, L.Sanchez, J.Morales et D.M.Schleich, *"Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrodes"*, Journal of power sources 97-98 (2001) 232-234
- [31] John H. Harreld, Jeff Sakamoto, et Bruce Dunn, *"Non-hydrolytic sol-gel synthesis and electrochemical characterization of tin-based oxide aerogels"*, Journal of Power Sources 115 (2003) 19–26
- [32] K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, et M. Murozono, *"A Pyrosol Technique to Deposit Highly Transparent, Low-Resistance SnO₂:F Thin Films from Dimethyltin Dichloride"*, The Electrochemical Society Vol 146, N° 6 (1999) 2113-2116
- [33] T.W.Kim, D.U.Lee, M.Jung, J.H.Lee, D.C.Choo, J.W.Cho, K.Y.Seo, et Y.S.Yoon *"Dependence of the structural, the electrical, and the optical properties on the Ar/O₂ flow-rate ratios for SnO₂ thin films grown on P-InP (100) substrates at low temperature"*, Applied surface science 182 (2001) 69-76
- [34] J. Puetz, G. Gasparro, et M.A. Aegerter, *"Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings"*, Thin Solid Films 442 (2003) 40–43
- [35] P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, A. Hanafusa, T. Hibino, et K. Omura, *"A pyrosol process to deposit large-area SnO₂:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 67 (2001) 179-185
- [36] C.R. Osterwald, T.J. McMahon, J.A. del Cueto, J. Adelstein, and J. Pruet, *"Accelerated stress testing of thin-films modules with SnO₂:F transparent conductors"*, Conference, Colorado (24-26 mars 2003)

- [37] A. J. Moulson et J. M. Herbert, *"Electroceramics, Materials – Properties – Applications"*, John Wiley, 2003
- [38] Seok-Kyun Song, *"Characteristics of SnOx films deposited by reactive-ion-assisted deposition"*, Physical review B Vol 60, N° 15 (12 October 1999-I) 11137- 11148
- [39] Chi-Hwan Han, Bernard Jousseume, Marie-Claude Rascle, Thierry Toupance, Hubert Cachet, et Vincent Vivier, *"Nanocrystalline F-doped tin dioxide materials: texture, morphology and photosensitization with a perylene-substituted organotin"*, Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 1247–1254
- [40] J. Bandara, C.M. Divarathne, S. D. Nanayakkara, *"Fabrication of n–p junction electrodes made of n-type SnO₂ and p-type NiO for control of charge recombination in dye sensitized solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 81 (2004) 429–437
- [41] S. Chappel et A. Zaban, *"Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18nm SnO₂ colloids"*, Solar Energy Materials a Solar Cells 71 (2002) 141–152
- [42] Nam-Gyu Park, Man Gu Kang, Kwang Sun Ryu, Kwang Man Kim et Soon Ho Chang, *"Photovoltaic characteristics of dye-sensitized surface-modified nanocrystalline SnO₂ solar cells"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161 (2004) 105–110

CHAPITRE II

*PROCEDE SOL-Gel
ET ELABORATION DES COUCHES
MINCES*

Introduction

Le procédé Sol-Gel est connu depuis longtemps [1,2], il n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. Il apparaît comme une technique de choix pour obtenir des matériaux aux nouvelles propriétés [2-4], sous diverses formes (monolithes, fibres, poudres et en cas particulier des films minces), ayant une grande homogénéité et puretés [5-7]. Ceci à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles.

Ce procédé de chimie douce, correspondant à l'abréviation de solution- gélification, tient son nom de la transformation qui s'opère lors du passage du sol au gel. Le principe de ce procédé est très simple; il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs, qui formeront un gel humide à basse température [6] par le passage de deux principales étapes qui sont: l'hydrolyse, et la polymérisation (ou la condensation). Ce gel sera densifier par recuit thermique pour donner un gel sec (xérogel ou aérogel) sans passer par la fusion [3,5,6].

Dans notre travail, et grâce à ce procédé, on élabore des films minces de l'oxyde d'étain pour modifier les propriétés de surface des substrats de verre. Le procédé de dépôt le plus utilisé est le trempage 'dip-coating'.

I. Procédé Sol-Gel

I.1. Définitions

Un sol: est une dispersion stable de particules colloïdales (diamètre de 1 à 1000 nm [5]) au sein d'un liquide.

Un gel: est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, étendu à travers un milieu liquide d'une manière stable.

- Si le réseau solide est constitué des particules colloïdales, le gel est dit **colloïdal**.

- Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé **polymérique**.

Un Colloïde: est une suspension de fines particules, soit liquides ou solides, dans un fluide ou milieu dispersant. Ces particules sont organisées selon un arrangement tridimensionnel lâche mais défini, et confèrent rigidité et élasticité au mélange.

Un précipité: est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

I.2. Mécanismes réactionnels

Le procédé Sol-Gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation [1,6]. Les précurseurs les plus utilisés sont des alcoxydes [5,6] de formule générale $M(OR)_n$, où M désigne un métal de valence n, et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) . Le sol utilisé pour le dépôt des couches minces peut être préparé à partir des précurseurs d'alcoxyde ou par des sels métalliques [8] tels que les chlorures, les acétates, les nitrates et les carbonates [9], mais les précurseurs d'alcoxyde offrent des films de haute qualité [10].

Le procédé Sol-Gel repose essentiellement sur deux réactions; l'hydrolyse et la condensation.

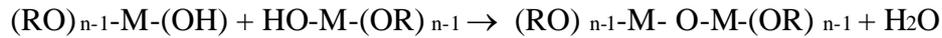
I.2.1. L'hydrolyse de l'alcoxyde: C'est une étape de substitution nucléophile [6,11] des groupements alcoxydes OR par des groupements hydroxyles OH [5,7]. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau (ou d'humidité [12]) et d'une libération d'alcool à température ambiante.



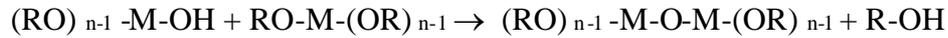
I.2.2. La condensation: Se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH (élimination de molécules d'eau et d'alcool) [5,11] au profit des pontages M-O-M [1], et conduit à une structure continue tridimensionnelle comportant des groupements hydroxyles terminaux [7].

L'étape de condensation se représente comme suit [5]:

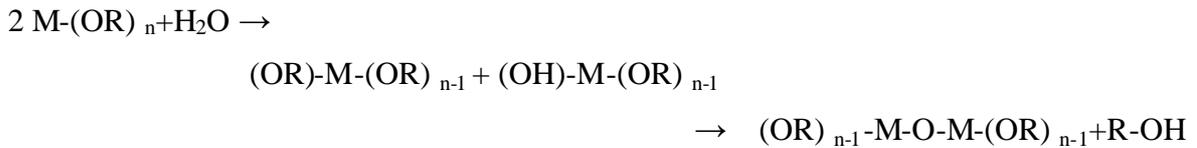
◆ *Déshydratation*



◆ *Dé-alcoolisation*



Mattox [12] résume les différentes étapes de réaction par:



Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, il se forme des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités.

I. 3. Transition Sol-Gel

Le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble, la stabilité des dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer. Si on déstabilise le sol par l'augmentation d'évaporation des solvants, les précurseurs se rapprochent les uns des autres, il y a alors agrégation. C'est une croissance des chaînes polymériques au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation qui forme des amas, dont la taille croît avec le temps, sous forme d'une structure solide désordonnée qui contient des masses liquides emprisonnées. Sous l'effet du traitement thermique, les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol; il y a gélification [5]. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent.

Le point de transition Sol-Gel est défini comme l'instant où l'une des chaînes polymériques atteint une dimension macroscopique. La transition Sol-Gel n'est pas réversible, lorsque l'élaboration de la solution est complète; la structure finale du gel se met en place au moment des réactions. Le matériau final prend des formes très différentes; matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, fibres, et des films minces.

II. Paramètres influençant la cinétique des réactions

L'hydrolyse et la condensation vont imposer les caractéristiques du gel obtenu; les vitesses de réaction, et la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faut tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration:

- **La température:** Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- **Choix de l'alcoxyde et de sa concentration:** Le choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde [6], et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol est importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules, aptes à se lier, sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- **Le solvant:** Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il faut souvent les stabiliser pour éviter les réactions entre les différents composants susceptibles et de réguler la cinétique de réaction de l'hydrolyse trop rapide par l'ajout des modificateurs tels que les alcools, les acides carboxyliques... [5] qui permettent de diminuer la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau. Donc il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun [8]. Le sol de départ est généralement une solution alcoolique. Le solvant joue le rôle de: solubilisation, stabilité chimique, mouillage de la surface du substrat, et influence sur la viscosité du film et sa porosité en raison de sa forte volatilité lors du séchage et du recuit.
- **pH du sol (choix du catalyseur):** Le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions [5]; les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction: le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). On peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

III. Différentes méthodes Sol-Gel de dépôt des couches minces

De nombreux procédés industriels de dépôt des couches sur des substrats ont été développés, ayant chacune leurs caractéristiques propres. Le choix de la méthode dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille [1].

III.1. Centrifugation 'spin-coating'

Une goutte de sol est déposée sur un substrat, la rotation de celui-ci entraîne l'étalement du liquide. Le film ainsi formé s'amincit par l'écoulement centrifuge et évaporation. On distingue quatre phases [5]:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1) Dépôt | 3) Spin-off (rotation à vitesse constante) |
| 2) Spin-up (début de rotation) | 4) Evaporation. |

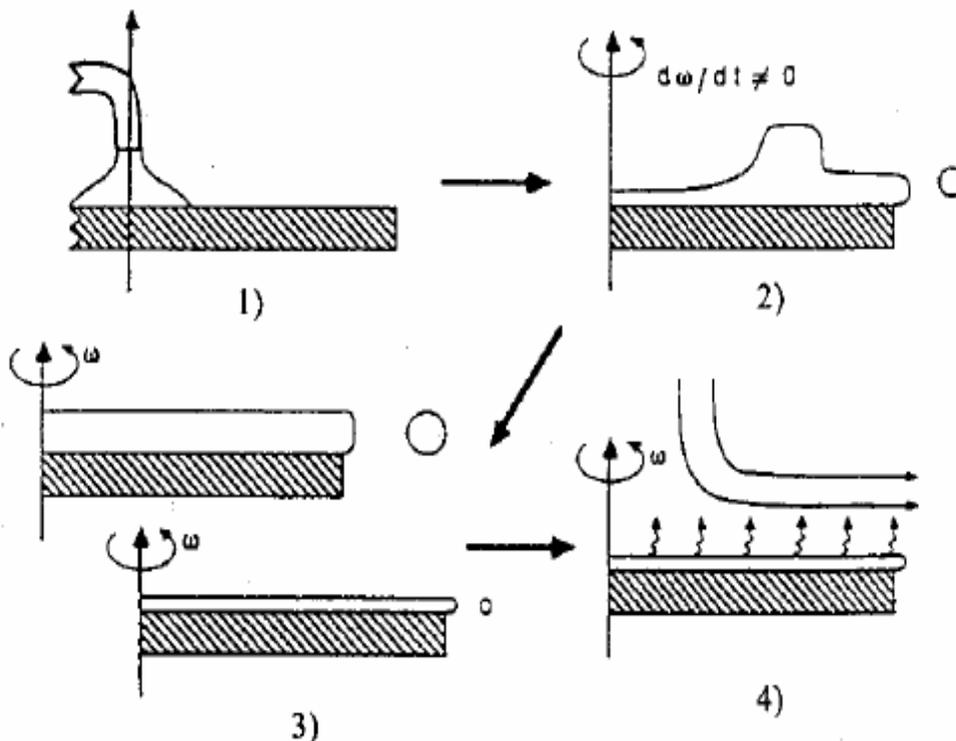


Figure II-1: Dépôt de couches minces par centrifugation [5]

L'excès de liquide déposé sur le substrat (phase de dépôt) s'écoule radialement vers l'extérieur sous l'effet de la force centrifuge, durant la phase de spin-up. Puis cet excès sur le périmètre est éjecté sous forme de gouttelettes; c'est le spin-off. Durant cette phase, la

vitesse d'élimination du liquide en excès diminue, cela est dû à l'amincissement du film devenant de plus en plus résistif à l'écoulement, et à l'augmentation de la viscosité due à la concentration en composés non volatils [5]. Finalement, l'évaporation devient le mécanisme d'amincissement dominant.

L'avantage de cette méthode est que le film tend à devenir uniforme pendant le spin-off. Si l'on suppose que la viscosité ne varie pas sur le substrat; cette tendance reflète un équilibre entre les deux forces principales: force centrifuge (radiale, dirigée vers l'extérieur) et force visqueuse ou friction (radiale, dirigée vers l'intérieur).

Cette méthode donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm²; pour des petites surfaces planes ou courbes telles que les lentilles de contact et les écrans de télévision [2,6].

Meyerhofer [5] prend en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt et donne l'épaisseur par la relation suivante:

$$z = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot e}{2\rho_0 \cdot \omega^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec:

- z: L'épaisseur du film
- e: La vitesse d'évaporation
- η : La viscosité de la solution
- ω : La vitesse de rotation du substrat
- ρ : La densité de la solution
- ρ_0 : La densité initial de la solution

Pour une solution dont la viscosité est donnée, il est possible de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

III.2. Trempage-tirage 'dip-coating'

C'est le procédé le plus utilisé [2]. 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.

Le substrat entraîne le sol qui se sépare en deux parties au dessus du niveau du liquide: la partie la plus proche du substrat est entraînée, l'autre retombe dans le récipient. La position de la ligne de séparation entre ces deux parties définit l'épaisseur de la couche déposée [5,8].

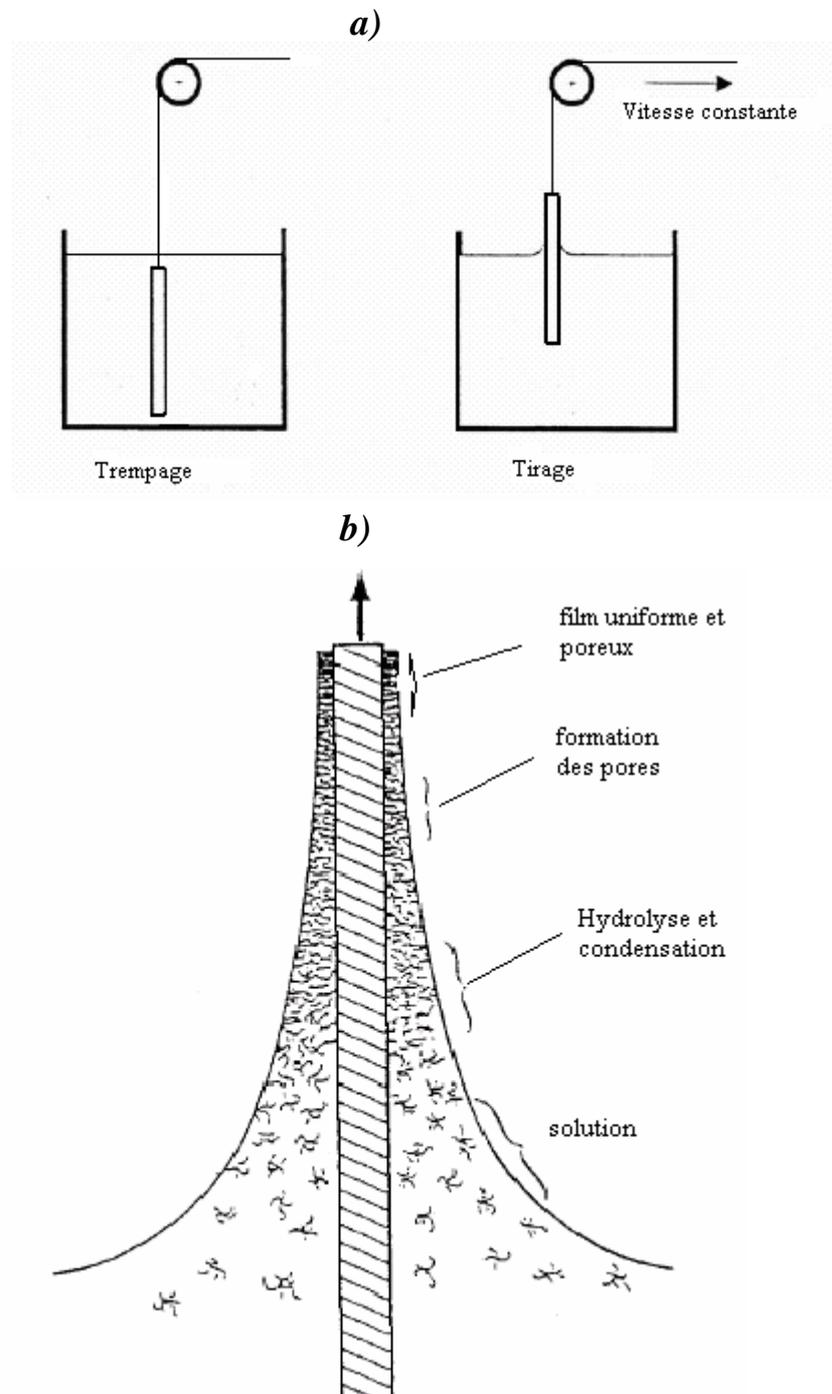


Figure II-3: Dépôt de couches minces par dip-coating [5]

- (a) Trempage et tirage du substrat dans la solution à vitesse constante
 (b) Formation de la couche

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux; les changements de dépôt produit par le drainage de la solution; l'hydrolyse-condensation se fait spontanément à l'air [3].

L'épaisseur des couches résulte de six forces [5]:

- Le frottement visqueux du substrat sur le liquide (vers le haut).
- La force de gravitation.
- La force de tirage ou la force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendantes de sol) arrivant dans la région de dépôt.
- La résultante des forces de tension superficielles dans le ménisque de courbure concave.
- La pression.
- Le gradient de tension de surface.

Quand la viscosité du sol η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez grandes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé z est telle qu'il y a équilibre entre les forces de frottement visqueux (proportionnel à $\eta v/z$) et de gravitation ($\rho g z$), les autres deviennent négligeables, est donné par [5]:

$$z = c \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}}$$

Où :

- v : la vitesse de tirage.
- ρ : la densité de la solution
- η : la viscosité de la solution
- g : la constante de gravité
- c : une constante.

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, et afin de tenir compte de la tension de surface liquide- vapeur γ_{lv} , l'épaisseur du film doit être modifiée selon la relation dérivée de Landau et Levich [5]:

$$z = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

Plus la vitesse de tirage est rapide, plus le film sera épais. L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m² [2,3].

III.3. Autres méthodes [8]

- **L'enduction laminaire 'roll-coating'**: À étendre un film liquide à l'aide d'un rouleau, On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

- **Le spray-coating**: Consiste à pulvériser la solution sur le substrat. Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

IV. Densification des couches minces

L'élaboration de couches minces par la voie Sol-Gel, permet la fabrication des films protecteurs, conducteurs, ou antireflets. La formation de dépôt de bonne qualité est suivie par le séchage qui s'effectue pour éliminer la quasi-totalité du solvant, et le recuit par traitement thermique qu'il permet de transformer le gel en un film dense.

IV.1. Séchage des films

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, il s'accompagne d'une contraction qui doit se produire de façon très homogène et très lentement. Lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure, on obtient un type de matériau qu'on

appelle xérogels (gel sec) [6]. Ce dernier contient généralement une petite quantité de liquide non éliminé (solvant non évaporés, eau absorbée) qui va disparaître grâce à un traitement thermique.

IV.2. Recuit des films

Après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Ces produits disparaissent par le recuit qui peut être réalisé sur une large gamme de température (généralement comprises entre 200° C et 700° C, pour des températures supérieures le recuit seront appelé recuit à hautes températures) et sur des durées variables. Le gel recuit ou aérogel (appelé séchage hypercritique) est caractérisé par une très grande porosité avec une densité très faible (10-200 kg/m³), la structure du réseau est conservée [6], et la densification du gel permet d'obtenir le matériau désiré.

Remarque: Le traitement thermique de recuit se fait à température modérée sous atmosphère contrôlée (air, oxygène, argon,...selon la nature du matériau).

V. Avantages et inconvénients du procédé

V.1. Avantages

- Le procédé Sol-Gel permet d'élaborer des matériaux sans passer par la fusion à basse température [3,7].
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du gel.
- La pureté du matériau obtenu grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques (grande pureté et meilleure homogénéité).
- La possibilité de dopage relativement simple en phase sol [6].
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).

On peut également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince:

- La possibilité de dépôt sur un des substrats de forme complexe et de grand taille.
- Le dépôt sur une ou deux faces.
- Le contrôle de l'épaisseur grâce au dépôt multicouche.
- La qualité de sol nécessaire relativement faible.

- Bonne résistance mécanique.

V.2. Inconvénients

- Le coût élevés des précurseurs alcoxydes [3,13].
- Manipulation de grande quantité [3,13].
- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation [3].
- Temps de processus longs [2].
- Laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé.

Conclusion

Les techniques Sol-Gel sont un outil incontournable dans certains nombres de domaines en l'industrie. Elles sont couramment utilisées pour fabriquer des matériaux très variés de propriétés (optiques, électriques, mécaniques ou chimiques) développées pour des utilisations précises.

Le développement de films minces par le procédé Sol-Gel a été ces dernières années l'un des plus grands centres d'intérêt, au regard de la qualité des couches minces déposées et de son coût, mais également pour sa facilité.

Références

- [1] Pierre Roy, "*Les matériaux sol- gels pour l'électronique*", L'actualité chimique (mars 2002) 79-82
- [2] Pascale Steenhoudt, "*Développement et applications de films Sol-Gel*", Techniwatch Avril 2001
- [3] Jacques Livage, "*Les procédés Sol- Gel*", Revue verre vol 6, N°5 (octobre 2000) 1-5.
- [4] Tomoe Sanada, Kazuhiro Yamamoto, Noriyuki Wada, et Kazuo Kojima, "*Green luminescence from Mn ions in ZnO-GeO₂ glasses prepared by sol-gel method and their glass ceramics*", Thin Solid Films 496 (2006) 169 – 173
- [5] C.Jeffey Brinker, et George W.Scherer, "*Sol-Gel Science, The physics and Chemistry of Sol-Gel processing*", Academic Press, San Diego, USA, (1990)
- [6] J. PBoilot et J. Mugnier, "*Propriétés et application des céramiques*", Édition Hermes, paris, 2001
- [7] N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, M. Veith et S. Hufner, "*Chimical vapour and Sol-Gel syntheses of nanocomposites and ceramics using metal organic precursors*", Scripta mater 44 (2001) 2157–2160
- [8] Françoise PAILLe, "*Xérogels de silice dopés par les nanocristaux de CdS. Elaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques*". Thèse doctorat, Lyon- 1997
- [9] M. Gulielmi, et G. Carturan, "*Precursors for sol-gel preparations*", J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 16–30.
- [10] Oomman K. Varghese, et L.K. Malhotra, "*Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films*", Sensors and Actuators B 53 (1998) 19–23
- [11] S. Yamabe et S. Okumoto, "*Sol-Gel Reactions: Theory Encyclopedia of Materials*", Science and Technology (2001) 8692-8698
- [12] Jean Pierre Chatelon, "*Etude de différents paramètres d'élaboration de films minces d'oxyde d'étain obtenus par la technique Sol-Gel*", Thèse doctorat, Lyon- 1995
- [13] R. C. Mehrotra, "*Chemistry of alkoxide precursors*", J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 1–6

CHAPITRE III

*SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES
DE SnO₂ ET METHODE DE
CARACTERISATION UTILISEES*

I. Elaboration des couches minces de SnO₂ par la voie Sol-Gel

Les couches minces d'oxyde d'étain ont été déposées sur des substrats de verre par la méthode dip-coating du processus Sol-Gel. La compréhension des mécanismes de formation de ces couches se révèle nécessaire à l'obtention d'un dépôt homogène de haute qualité. C'est pourquoi, la synthèse des solutions, l'élaboration de couches minces par la méthode de dip-coating et leurs traitements thermiques, ont été présentés dans ce chapitre.

I.1. Choix du procédé Sol-Gel

Les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires [1]. Les films d'oxyde d'étain de bonne qualité ont été développés par plusieurs techniques physiques et chimiques tel que; CVD (Chemical Vapor Deposition) [2-4], pulvérisation [5], spray pyrolyse [6,7],...etc. Le plus simple et le plus économique est le processus Sol-Gel [8,9]. Le choix de cette méthode convient parfaitement à la réalisation des couches minces d'oxyde d'étain avec l'épaisseur souhaitée, une bonne homogénéité et une grande pureté [1].

Les différents processus Sol-Gel sont basés sur l'utilisation des dispersions colloïdale d'oxyde d'étain [8,10], pour l'obtention des films minces du SnO₂. L'éventail des précurseurs initiaux est relativement large: l'alcoxyde métallique de l'étain (Sn(OC₂H₅)_n, Sn(OC₃H₇)₄ [11], ou Sn(OC₄H₉)₂) et tous les produits permettant d'arriver à cet alcoxyde comme SnCl₂ [12], SnCl₄ [13,14], SnCl₂-2H₂O [15-17], SnCl₄-5H₂O [1,18], où ces produits sont ajoutés à des solvants d'alcools (méthanol, éthanol [15,17], butanol [11,14], propanol [11,13,14]), ou les acétones [19] (acétylacétone) ou encore des hydroxydes d'ammonium (NH₄OH) [16,18]).

I.1.1. Préparation de la solution du SnO₂

La solution de SnO₂ a été préparée par l'utilisation d'un mélange de chlorure d'étain SnCl₂-2H₂O avec l'éthanol absolu, agité et chauffé dans un bécher fermé. Puis on a ouvert le bécher pour faire évaporer tous l'alcool, contenu dans la solution, jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche nanocristalline qui est l'alcoxyde de SnO₂. Cette poudre, à laquelle nous avons ajouté l'éthanol absolu, a donné une solution qu'on a agitée et chauffée pendant

quelques minutes. La solution finale est légèrement jaunâtre et transparente. Cette préparation a été publiée dans l'article [20].

1.1.2. Sol du SnO₂ dopés à l'indium

La solution du SnO₂ dopés à l'indium a été préparée grâce à la référence [21], par Melle Laghrib Souad (doctorante au sein de notre laboratoire), au laboratoire de la physique de la matière condensée et des nanostructures à l'Université Claude Bernard de Lyon 1.

1.1.3. Préparation des substrats

Le choix des substrats dépend du couple substrat/sol. Il faut bien entendu que l'adhésion du sol sur le substrat soit bonne. Les substrats les plus utilisées sont les lames de verre, de pyrex, de silice pure ou de silicium monocristallin.

Nos substrats sont des lames de verre de laboratoire de dimension (1x 7.5 x 0.15 cm³) d'indice de réfraction 1.5. Ces substrats ont été nettoyés par un détergent avec une brosse douce, puis ils sont émergés dans un bac à ultrasons dans l'éthanol, puis dans l'acétone, puis dans l'eau distillée; chacune des étapes dure dix minutes. Enfin ils sont chauffés à l'air ambiante avant d'être conservés à l'abri de la poussière avec du papier Joseph. Le substrat, ainsi préparé, doit être rincé à l'eau distillée puis chauffé avant son immersion dans la solution. Le nettoyage a pour but l'élimination de la poussière et de la graisse se trouvant à la surface. Ceci étant pour assurer une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface, ainsi qu'une bonne adhésion du film.

1.1.4. Procédé dip-coating

Ce procédé a été effectué dans une boîte de verre propre à température ambiante, voir figure (III-1). Le taux d'humidité, mesuré par un thermohydromètre, est situé entre 20 et 40 %.



Figure III-1: Montage du dip-coating

Le substrat a été immergé verticalement dans la solution à une vitesse constante à l'aide d'un moteur. Il est maintenu pendant quelques secondes pour favoriser un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Puis il est retiré de la solution à la même vitesse que celle de son immersion. Le substrat est maintenu immobile hors de la solution puis nous l'avons séché à l'air ambiant à température de 100° C pendant dix minutes.

Le cycle (tirage + séchage) a été répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final à multicouches (de trois, cinq et sept couches).

1.1.5. Recuit des films

Le recuit s'accompagne d'une réduction du volume. Le recuit est nécessaire pour la densification des films du SnO₂ après l'élimination des solvants [20].

Le recuit a été réalisé sous oxygène à 500° C, pour des durées différentes (1,2 et 3 heures), grâce à un four tubulaire, voir figure (III-2). Ce four est constitué d'un cylindre comprenant la partie chauffante, à l'intérieur duquel passe un tube en quartz contenant

l'échantillon enfermé à l'intérieur. Ce four est très bien adapté pour le recuit sous oxygène. Les échantillons sont refroidis lentement dans le four après leurs recuits.



Figure III-2: Four tubulaire et dispositif de recuit sous oxygène

I.2. Transition Sol-Gel

Dans la préparation de la solution, on a employé de l'éthanol C₂H₅-OH (l'éthanol est un solvant de point d'ébullition de 78.5° C) au chlorure d'étain pour ajuster la viscosité du sol et pour contrôler l'épaisseur des films produits [22].

Soulignant que ce procédé d'élaboration est toutefois assez sensible au taux d'humidité de l'atmosphère environnante [20]; en effet, ce taux d'humidité joue un rôle important dans l'évaporation des solvants les plus volatils; l'humidité de l'atmosphère ambiante peut changer l'hydrolyse et la vitesse d'évaporation des solvants, et ainsi modifier l'écoulement de la solution le long du substrat.

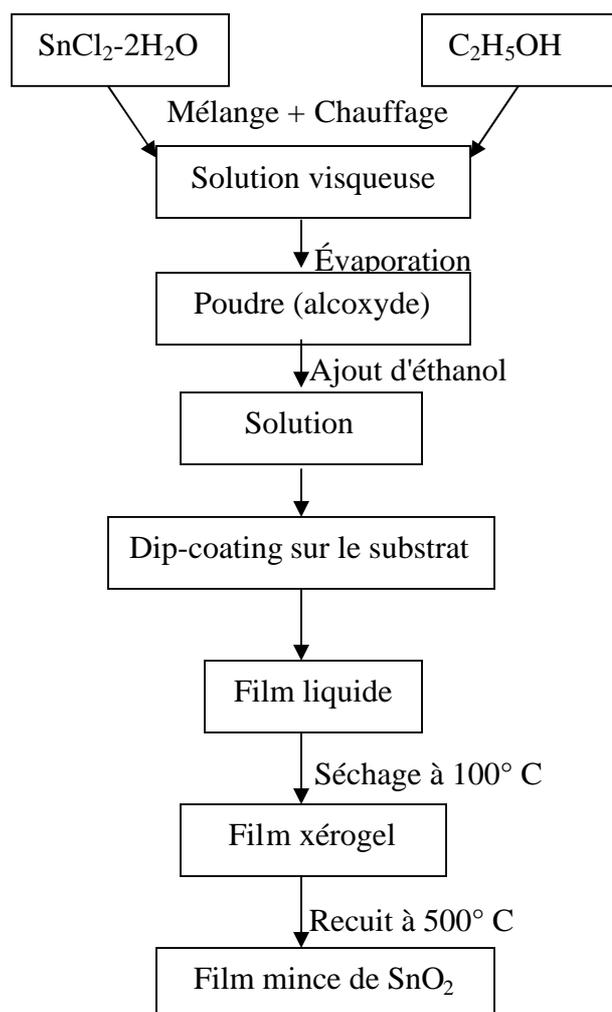
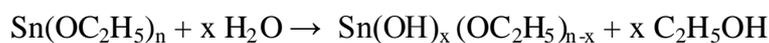


Figure III-3: Elaboration des couches minces du SnO₂ par le procédé Sol-Gel

Considérant l'hydrolyse à partir de l'étape de tirage; le substrat est tiré hors de la solution sous l'humidité environnante. La réaction d'hydrolyse est donnée par:



La condensation se poursuit durant les premiers instants du séchage. A cette étape; on a une formation des liaisons Sn-O-Sn avec élimination de molécules d'alcool ou de molécules d'eau (disparition totale des groupements OH ou OR). La densité du matériau augmente par évaporation du solvant restant; on obtient un xérogel de formule générale SnO₂.

La transition Sol-Gel des suspensions SnO₂ colloïdales est le résultat d'une agrégation; les particules primaires (≈ 2 nm [23]) se relient ensemble par des liaisons d'hydrogène, ayant lieu entre les molécules d'eau et les groupes OH, provoquant ainsi la formation d'un réseau continu d'agrégats liés. Cette agrégation dépend de la concentration de la solution et de la présence de quelques additifs, qui modifient la stabilité des suspensions colloïdales.

La qualité des films obtenus par le processus dip-coating dépend de la composition chimique de la solution, la viscosité, le contact de la solution avec le substrat, la vitesse de tirage, l'évaporation et la condensation.

I.3. Adhésion des films

Après plusieurs essais, on a constaté que les couches d'oxyde d'étain obtenues sont insolubles dans l'eau et difficilement attaquables par les acides. Ce qui implique que le dépôt est très adhérent et très stable. Contrairement à T. D. Senguttuvan [15] qui dit que lorsque le pH de la solution est inférieur à 1.9, la solution obtenue est claire et les films déposés n'adhèrent pas au substrat, le pH de notre solution est de 0.58 ce qui va entraîner une vitesse d'hydrolyse importante et une bonne adhésion.

L'adhérence est une propriété macroscopique qui a lieu à l'interface couche-substrat. Elle est produite par la diffusion des atomes ou des molécules du sol vers le substrat afin de réaliser l'homogénéité du dépôt. On parlera donc de mouillabilité entre le substrat en verre et le sol. L'uniformité de la couche et de son épaisseur dépendent du type et de la forme du substrat, de son nettoyage avant dépôt, et de la vitesse de trempage et de tirage dans la solution. Le séchage à 100° C peut améliorer l'adhérence, et le recuit à 500° C favorise la diffusion rapide entre le dépôt et le substrat.

II. Méthodes de caractérisation

Plusieurs techniques d'analyse de surface sont actuellement utilisées pour analyser et déterminer les propriétés des matériaux.

Principe général d'une méthode de caractérisation:

Toute méthode de caractérisation est basée sur un même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde qui joue le rôle d'une excitation (peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique,...etc) sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, une analyse de la réponse que l'on obtient [24].

Nous allons nous limiter dans cette étude aux méthodes basées sur la détermination des caractéristiques électriques et optiques.

II.1. Méthode des quatre pointes

Pour la détermination de la résistance surfacique (R_{\square}) qui caractérise les couches minces, nous avons utilisé souvent la méthode des quatre pointes (figure III.4).

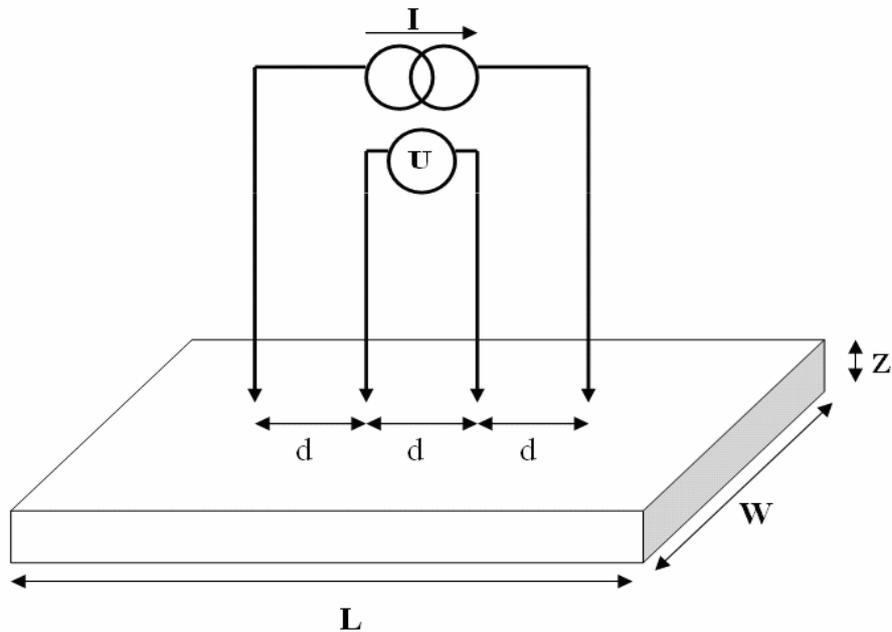


Figure III-4: Méthode des quatre pointes

En appliquant sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées et espacées d'une distance d (de 1mm), nous mesurons la tension entre les deux points centrales suite au passage d'un courant par les pointes externes. Ces mesures permettent une connaissance rapide de la résistance par carrée de nos films suivant la relation: $R = 4.53 \frac{\Delta V}{I}$. Couplées à

une mesure d'épaisseur (z) à l'aide d'un ellipsomètre (DRE ELX-02C), effectué au laboratoire de l'Unité du Développement des Technologies du Silicium (UDTS) à Alger, nous pouvons déterminer la résistivité (ρ) des films suivant la relation: $\rho = z \cdot R$

II.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface non destructif, permettant la détermination des propriétés optiques des matériaux et/ou l'épaisseur des couches minces. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de la polarisation rectiligne d'un faisceau de lumière incident, après avoir traversé la couche et sa réflexion sur une surface plane de l'échantillon. La polarisation de la lumière devient elliptique [24] (figure III-5). La mesure de la variation de la polarisation entre l'onde incidente et l'onde réfléchie, permet de déduire les propriétés optiques de l'échantillon: épaisseur, coefficient d'extinction et son indice de réfraction.

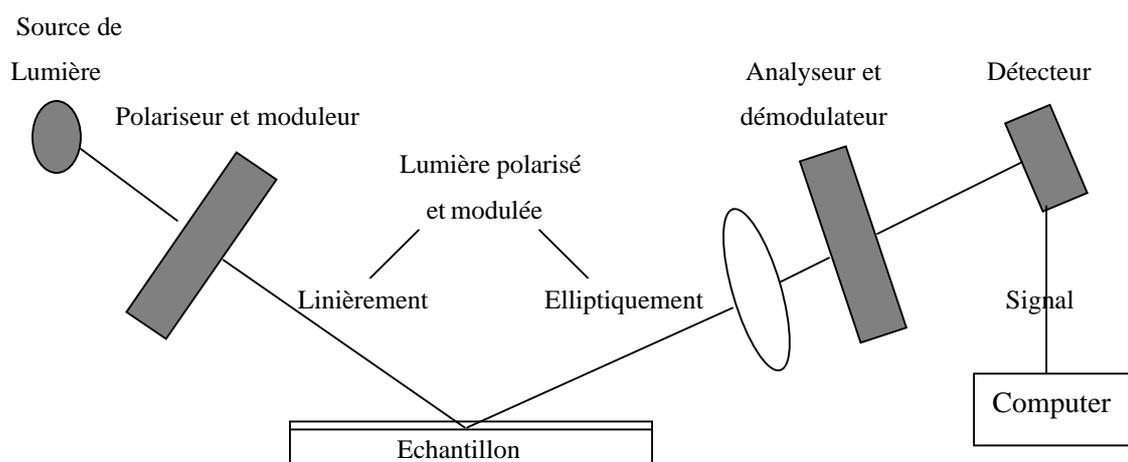


Figure III-5: Principe de l'ellipsomètre à modulation de phase [24]

II.3. Spectrophotomètre UV-Visible

Nous avons déterminé la transmission et l'absorption de nos couches minces à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-NIR (Varian-Cary 500) à double faisceau. Le premier est un faisceau de référence ayant comme cible une lame de verre vierge (lames de

verre de microscope) recuite à 500° C, et l'autre faisceau traverse l'échantillon à analyser. La gamme de longueur d'onde est prise entre 200 et 1100 nm.

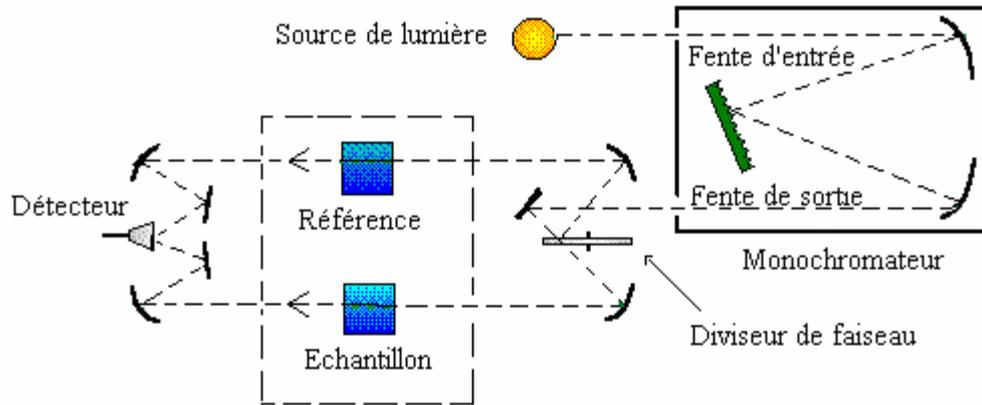


Figure III-6: Schéma désigne le principe d'un spectrophotomètre double faisceau

Le spectrophotomètre est constitué d'une source émettant un faisceau de lumière dans la direction du monochromateur. Ce dernier permet en le déplaçant de sélectionner des longueurs d'ondes bien déterminées et de faire ainsi un balayage de la gamme. Le faisceau de photons, à la longueur d'onde sélectionnée, passe à travers un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis traverse l'échantillon et/ou la référence. Un détecteur reçoit alternativement les signaux de la référence (substrat de verre) et de l'échantillon. La différence entre les deux signaux est enregistrée en fonction de la longueur d'onde de la lumière. On obtient ainsi le spectre de l'intensité d'émission ou d'absorbance du film. Ces spectres nous renseignent sur l'absorption ou la transmission des films obtenus, et peuvent être utilisés pour évaluer les constantes optiques et le calcul des épaisseurs des films.

II.4. Diffraction des rayons X

Pour la détermination de la taille de grain; nous avons utilisé quelques échantillons que nous avons caractérisés à l'INSA de Lyon, par diffraction de rayons X, à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820, de type θ - 2θ . Les angles de diffraction utilisés varient entre 20° à 70°, avec une radiation $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$). La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et de mesurer leurs intensités après diffusion. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans

certaines directions; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle diffractogramme. L'indexation de ce dernier, qui passe par la comparaison entre le spectre expérimental et le catalogue des fiches ASTM (American Society of Testing Materials), permet d'identifier les phases présentes dans notre échantillon.

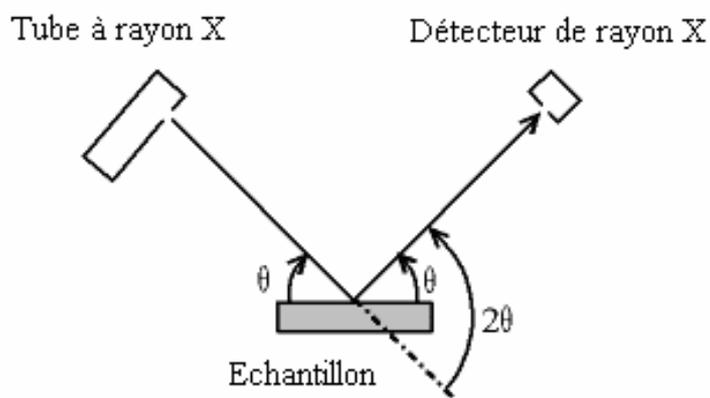


Figure III-7:Montage de Bragg-Brentano

Le calculs de la taille des grains (D) est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur H (mesurée en 2θ) du pic de diffraction à l'aide de la formule de Debye Scherrer [25]:

$$D = \frac{k \lambda}{H \cos \theta}$$

Où :

D: La taille moyenne des grains

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

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

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

k: Constante de Cherrer, qui égal à 0.9 [25,26,27].

Références

- [1] Feng Gu , Shu Fen Wang , Chun Feng Song , Meng Kai Leu, Yong Xin Qi , Guang Jun Zhou, Dong Xu, et Duo Rong Yuan , "*Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles*", Chemical Physics Letters 372 (2003) 451–454
- [2] S.R. aghunath reddy, A.K.Mallik et S.R.Jawalekar, "*UV absorption studies of undoped and fluorine-doped tin oxide films*", Thin solid films 143 (1986) 113-118
- [3] K.H.Kim et J.S.Chun, "*X-Ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapour deposition*", Thin solid films 141 (1986) 287-295
- [4] A.K.Saxena, R.Thangaraj, S.P.Singh et O.P.Agnihotri, "*Characterization of fluorine-doped SnO₂ films prepared by chemical vapor deposition*", Thin solid films 131 (1985) 121-129
- [5] RG.Goodchild, J.B.Webb, et D.F.Williams, "*Electrical properties of highly conducting and transparent thin films of magnetron sputtered SnO₂*", J.Appl.Phys 57 (15 March 1986) 2308-2310
- [6] J.Melsheimer et D.Ziegler, "*Band Gap energy and urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide*", Thin solid films 129 (1985) 35-47
- [7] J.Melsheimer et B.Tesche, "*Electron microscopy studies of sprayed thin tin dioxide films*", Thin solid films 138 (1986) 71-78
- [8] Yi Hu et S.H. Hou, "*Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ thin films from colloidal precursors*", Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 21–25
- [9] Jianrong Zhang et Lian Gao, "*Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method*", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1425–1430
- [10] Cornel Cobianu, Cristian Savaniu, Octavian Buiu, Dan Dascalu, Maria Zaharescu, Constanta Parlog, Albert van den Berg, et Bela Pecz, "*Tin dioxide sol–gel derived thin films deposited on porous silicon*", Sensors and Actuators B 43 (1997) 114–120
- [11] S.Shukla, L. Ludwigb, C. Parrish, et S. Seal, "*Inverse-catalyst-effect observed for nanocrystalline-doped tin oxide sensor at lower operating temperatures*", Sensors and Actuators B 104 (2005) 223–231
- [12] Masashi Shoyama et Noritsugu Hashimoto, "*Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of SnO₂ thin films prepared by sol–gel method*", Sensors and Actuators B 93 (2003) 585–589
- [13] Pietro Siciliano, "*Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method*", Sensors and Actuators B 70(2000)153–164

- [14] R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, et A. Licciulli, "**Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films**", Sensors and Actuators B 58 (1999) 283–288
- [15] T. D. Senguttuvan et L. K. Malhotra, "**Electronic structure of Sol-Gel derived SnO₂ thin films**", J. Phys Chem Solids Vol 58, N°1 (1997) 19-24
- [16] M.A. Dal Santosa, A.C. Antunesa, C. Ribeiroa, C.P.F. Borgesa, S.R.M. Antunesa, A.J. Zarab, et S.A. Pianarob, "**Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process**", Materials Letters 57 (2003) 4378–4381
- [17] L.L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, et J. Gonzalez-Hernandez, "**Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by Sol Gel processus**", Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1037–1042
- [18] E.A. Moraisa, L.V.A. Scalvib, V. Geraldoa, R.M.F. Scalvib, S.J.L. Ribeiroc, C.V. Santillic, et S.H. Pulcinellc, "**Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films**", Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1857–1860
- [19] Chi-Hwan Han, Bernard Jousseume, Marie-Claude Rascle, Thierry Toupance, Hubert Cachet, et Vincent Vivier, "**Nanocrystalline F-doped tin dioxide materials: texture, morphology and photosensitization with a perylene-substituted organotin**", Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 1247–1254
- [20] C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, et J.A. Roger, "**Sb-doped SnO₂, transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique**", Thin Solid Films 263 (1995) 37-41
- [21] Zhenguog Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, et ZhiZhen Ye, "**Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films**", Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282–285
- [22] L. Berguiga, J. Bellessa, F. Vocanson, E. Bernstein, J.C. Plenet, "**Carbon nanotube silica glass composites in thin films by the sol-gel technique**", Optical Materials 28 (2006) 167–171
- [23] L.R.B. Santos, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, "**Sol-Gel transition in SnO₂ colloidal suspensions: viscoelastic Properties**", Journal of Non-Crystalline Solids 247 (1999) 153-157
- [24] A. Cornet, et J.P. Deville, "**Physique et ingénierie des surfaces**", Edition EDP Sciences 1998.

- [25] Wang Dazhi, Wen Shulin, Chen Jun, Zhang Suyuan, et Li Fangqing, "**Microstructure of SnO₂**", Physical review B, Vol 49, N° 20 (15 Mai 1994-II) 14282-14285
- [26] Sutapa Roy Ramanan "**Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts**", Thin Solid Films 389(2001) 207-212
- [27] Mira Ristic, Mile Ivanda, Stanko Popovic, Svetozar Music, "**Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route**", Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 270–280

CHAPITRE IV

L'oxyde d'Etain en films minces

Introduction

L'oxyde d'étain est une poudre blanche sans odeur, inflammable. Sa densité est de 6.95 g/cm^3 , et sa température de fusion est de 2273 K . En couche mince; c'est un oxyde transparent qui possède un large champ d'application technologique grâce à ses remarquables propriétés: bonne conductivité électrique, transparence dans le visible, réflexion dans l'infrarouge, absorption dans l'ultraviolet, et bonne adhésion aux substrats. En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation industrielle, où des efforts considérables ont été concentrés par sa synthèse.

Les travaux qui sont fait, en générale, sur le SnO_2 depuis des dizaines d'années ont pour but de trouver le meilleur compromis possible entre une bonne transmission optique et une bonne conductivité électrique.

I. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain se cristallise après un recuit à température de 400° C [1-3], avec une structure cristalline tétragonal [2,4,5] de type rutile [6-10]. Sa maille conventionnelle ($a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.185 \text{ \AA}$) contient six atomes [6,7]: deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}}^{4+} = 0.71 \text{ \AA}$) et quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$). 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.

La position d'oxygène est donné par: $(u, u, 0)$

$$(1-u, 1-u, 0)$$

$$\left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} \right)$$

$$\left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \right)$$

L'étain occupe la position: $(0, 0, 0)$ et $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$.

Avec: $u = 0.31$

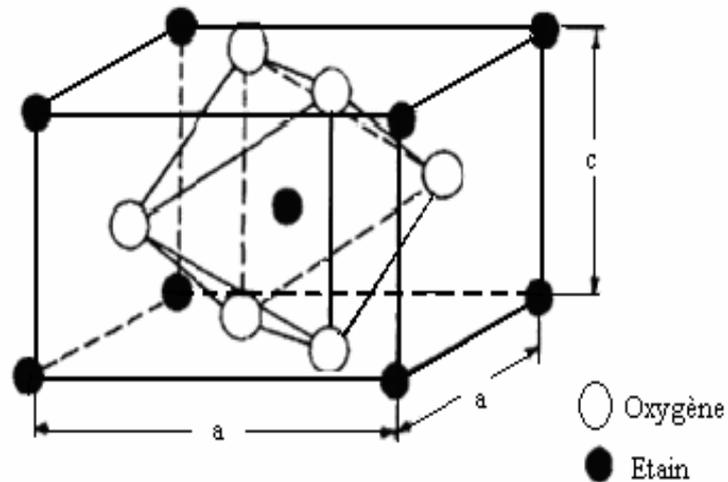


Figure IV-1: Structure rutile de l'oxyde d'étain [11]

Les films de SnO_2 obtenues par la méthode dip-coating du procédé Sol-Gel sont amorphes [12]. La morphologie de ces films à $T=773\text{ K}$ [13] est poreuse (structure d'éponge nanocristallin) [4,14]; en effet, elle est constituée par des grains sphériques de SnO_2 (cassitérite) et des trous ou vide de dimension nanométrique. Dans la référence [15] l'existence du vide dans la structure de SnO_2 est confirmée même pour le cas des couches dopées à l'indium. Les grains sont reliés entre eux par des cols et forment de petits amas. La surface supérieure de l'oxyde d'étain est lisse et plus dense que le reste de la couche en profondeur [14]. A l'interface entre la couche et le substrat, il y a établissement d'une couche d'oxyde d'étain nanocristallin amorphe [4,7,14,16] suivis de grains cristallins arrangés au dessus; ce qui affecte directement la rugosité de la surface [7]. Pour un dépôt multicouche; chaque couche individuelle se compose d'une interface mince relativement dense sur sa partie externe, et qui se trouve sur une partie interne plus poreuses [14]. D'après Wang Dazhi [4]; le volume du vide entre les grains est très large; et peut être occupé par d'autres molécules tel que O_2 ,...

II. Propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain

II.1. L'oxyde d'étain semi conducteur

II.1.1. Rappel

L'étude des propriétés électriques des semi-conducteurs joue un rôle important dans la détermination de leurs nature, conducteurs ou diélectriques, ce qui pourrait faciliter à l'utilisateur la détermination du domaine d'application.

D'un point de vue électronique, les semi-conducteurs se distinguent des autres matériaux par leur structure de bande. La dernière bande pleine est la bande de valence et la première bande vide est la bande de conduction, entre les deux bandes il existe une bande interdite appelée gap du matériau E_g . Si ce gap est très grand, quasiment aucun électron ne peuple la bande de conduction à température ambiante; le matériau est isolant. Par contre lorsque le gap diminue, un certain nombre d'électron sont excitées et passent dans la bande de conduction et le matériau présente une conductivité qui peut devenir appréciable; le matériau est dit semi-conducteur. Pour les métaux; la bande de valence n'est que partiellement occupée par les électrons, et elle chevauche la bande de conduction. Les électrons de valence peuvent, ainsi, accéder facilement à des états non occupés et se déplacer lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la résistivité électrique est comprise entre 10^{-3} et 10^9 (Ωm) [17] et dépend fortement de: la nature et la concentration des impuretés, la perfection cristalline et les conditions opératoires.

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur sont modifiées par un dopage de manière contrôlée avec des atomes spécifiques, afin d'accentuer soit une conduction par électron (semi-conducteur type n) soit une conduction par les trous (semi-conducteur type p). Lorsque le dopage est important; le niveau de fermi qui caractérise l'énergie des électrons dans un matériau [18] se rapproche de la bande des porteurs majoritaires. Noté que la conductivité électrique d'un semi-conducteur extrinsèque augmente avec la température, ceci est généralement la conséquence de l'augmentation plus rapide du nombre de porteurs que de la diminution de la mobilité.

Pour synthétiser un oxyde transparent présentant un bon caractère semi-conducteur, il faut trouver un compromis entre la structure bien cristallisée et une structure possédant

une quantité importante de lacune d'oxygène ceci afin d'avoir un nombre suffisant de porteurs de charge dans le matériau [19].

II.1.2. Dopage de l'oxyde d'étain

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage. Le dopage à faible pourcentage massique permet d'accroître considérablement la conductivité d'un semi-conducteur, et donc de limiter leur perte ohmique.

On peut doper l'oxyde d'étain par F [20], Sb [14,21], Cu, Ni [22], In [23,24], et avec les métaux nobles Pd et Pt [12,22]. Les dopants tels que In, F, et Sb ont été employés fréquemment pour l'obtention de couches minces transparentes sur des substrats en verre.

Les dopants sont des défauts dans les films d'oxyde d'étain [12,25]. Cela signifie que le dopant peut changer la distribution électronique orbitale du Sn. Une charge du dopant déforme la structure géométrique des molécules [26] et génère les niveaux localisés dans le gap. Les dopants changent ainsi la position du niveau de fermi [12]; par exemple: il est près de la bande de conduction dans le cas de dopage par Sb ou F (donneur), dans le cas du dopage par l'In ou le Pd (accepteur) le niveau de fermi est près de la bande de valence. Le dopant par Pt n'a aucune influence sur le niveau de fermi.

II.1.3. Dopage à l'indium

Dans certaines conditions, la substitution du Sn avec un élément de la famille III, du tableau périodique, peut rendre le SnO₂ de type p; grâce au dopage à l'indium [23,24] par exemple. Le matériau obtenu est caractérisé par une bonne transparence, et peut être utilisé comme électrode [10,27].

Le type n ou p des couches minces de SnO₂ dopées à l'indium dépend de la température de recuit [23,24]; cela peut être expliquée, en considérant la coexistence des donneurs, qui sont les lacunes d'oxygène et de l'étain interstitiel, et des accepteurs; la substitution du Sn par In. À une plus basse température, les atomes d'indium ne sont pas activés; ainsi les films sont de type n en raison des défauts intrinsèques. À une température varie entre 500° C et 550° C, l'In se substitue à l'étain; les films sont de type p. Aux températures supérieures à 550° C, la concentration des donneurs s'accroît en raison des

défauts intrinsèques, ainsi la concentration en trou diminue. Il a été constaté que 525° C est la température optimale pour obtenir des films de type p avec des concentrations en trou plus élevées.

La mobilité des porteurs est inversement proportionnelle à la concentration en trou; quand la concentration des trou est faible, la mobilité des porteurs augmente même lorsque les films sont polycristallins. La concentration en trou la plus élevée réalisée d'après les références [23,24] était de $1.85 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le cas du rapport In/Sn de 0.2 à température de 525° C. pour la même valeur de la température; si $\text{In/Sn} \leq 0.2$, les films sont de type p, par contre lorsque le rapport $\text{In/Sn} \geq 0.4$, les films sont de type n comme le film de ITO (Indium Tin Oxyde).

II.2. Structure électronique de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de large gap, ce dernier varie entre 2.7 à 4.6 eV, avec une bande de valence pleine dérivée du niveau de O 2p ($\text{O}^2:1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$) et une bande de conduction vide du niveau du Sn 5s [28]. La configuration électronique de l'étain ($\text{Sn}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$) permet de prévoir deux séries de combinaisons organiques correspondant aux valences 4 et 2; l'étain retrouve la valence 4 beaucoup plus stable.

La largeur de la bande de valence serait de 7.5 eV [29] (figure III-2); les états p de l'oxygène représentent une bande à des énergie de liaisons comprise entre 0 et 2 eV, ceci constitue une bande d'énergie de 2 à 5 eV entre les orbitales Sn 5p et O 2p. La partie la plus basse de la bande de valence résulterait des fortes interactions entre les états Sn 5s et O 2p. Les derniers niveaux cœurs de l'étain Sn 4d (les états Sn $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$) sont situés respectivement à 22.2 et 23.2 eV. La bande de valence est caractérisée par une grande énergie de liaison avec une hybridation de O 2p-Sn 5s et O 2p-Sn 5p [29,30]

Ce qui concerne la bande de conduction; le niveau d'énergie vide le plus bas est Sn 5s, suivi par les états Sn 5p [28].

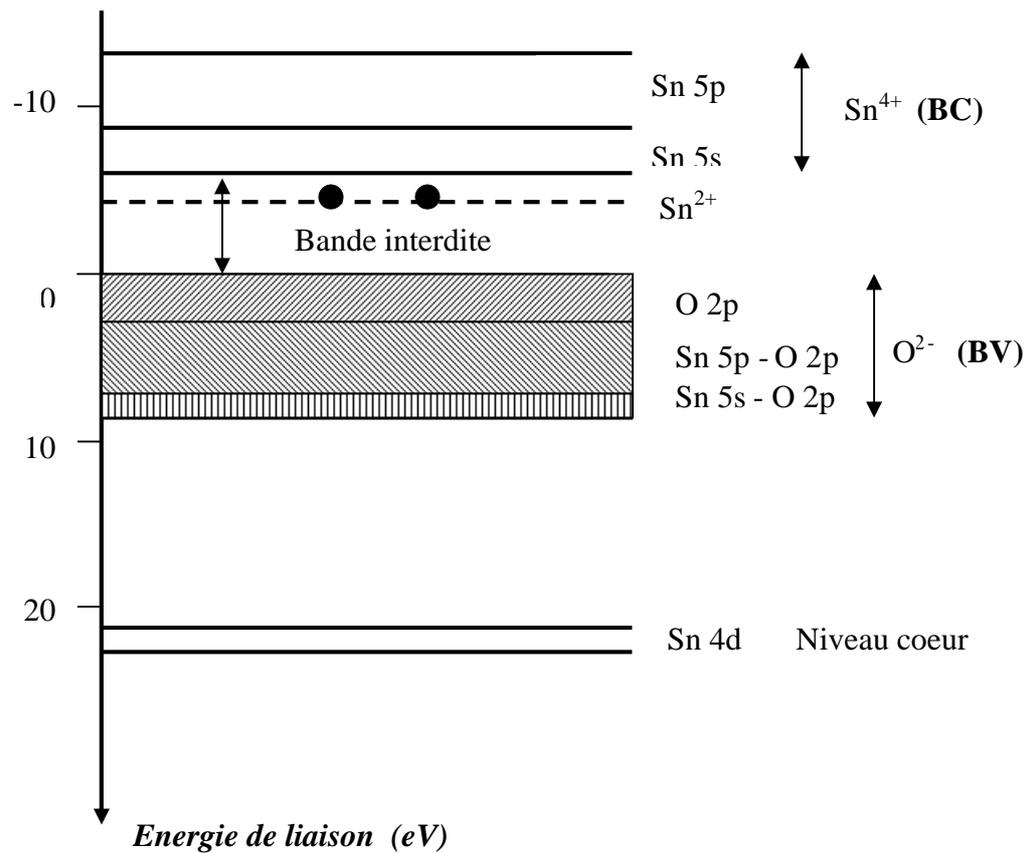


Figure IV-2: Diagramme énergétique du SnO₂ [29]

Dans notre cas, lorsqu'on dope le SnO₂ à l'indium pour augmenter la conductivité des films, on introduit des états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du SnO₂. L'atome d'indium qui ayant une masse proche de celle de l'étain se met en substitution dans la maille cristallographique [31]. L'indium aura tendance à donner un électron pour conserver la neutralité des charges, il va donc donner naissance à un site accepteur et une conduction de type p.

II.3. Lacunes de l'oxyde d'étain

Les lacunes d'oxygène dans les couches minces sont le type de défauts prédominants, et les atomes d'étain interstitiels peuvent facilement se diffuser vers la surface et y être oxydés. COX et al [30] classe ces lacunes comme suit:

- **Les lacunes de volume:** sont des lacunes à l'intérieur du réseau, elles agissent en tant que donneurs d'électron avec des niveaux d'énergie, situé dans la bande interdite à environ 0,1 eV en dessous de la bande de conduction, et sont associés aux atomes d'étain ionisés Sn^{2+} . Ce type de lacunes accroît considérablement la conductivité et régie les propriétés électriques du matériau.
- **Les lacunes superficielles:** sont des lacunes en oxygène située à la surface du matériau. En présence de ce type de défaut; des niveaux d'énergie donneurs apparaissent dans la bande interdite se trouvant très proche de la bande de valence.

Les lacunes d'oxygène dans les couches d'oxyde d'étain permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n [7,12,14,15,32]. La concentration des électrons dans le SnO_2 pur résulte principalement d'un manque de stoechiométrie [8,33], qui crée des états électroniques supplémentaires de type donneur à l'intérieur de la bande interdite. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons qui peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} , ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons. Cela veut dire que la conductivité du SnO_2 dépend de l'existence des états donneurs proche de la bande de conduction former par la vacance d'oxygène [17]. Lorsque le SnO_2 est parfaitement stoechiométrique; il se comporte comme un isolant à température ambiante [8]. Sa résistivité est probablement de l'ordre de $10^6 \Omega\text{m}$ [10], cette dernière varie généralement entre 10^4 et $10^6 (\Omega\text{m})$ [17].

II.4. Effet de la taille des grains

Les propriétés électriques des couches de dioxyde d'étain dépendent fortement de leur composition (dopage, stoechiométrie) [1] et de leur structure (taille des grains, joints de grains, porosité,...) [7,12,21]. Généralement, le mécanisme de conduction électrique dans les films de SnO_2 est contrôlé par le transport des porteurs de charge à travers les joints de grains [7,34]. Un excellent oxyde transparent conducteur est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une forte concentration de porteurs. Cette dernière dépend fortement de la mobilité; quand elle était basse, la mobilité de porteur était haute, quoique les films aient été polycristallins [22].

Un matériau polycristallin se compose par des grains, aux frontières de chaque grain, il y a une barrière de potentielle qui règle la conductivité [35]. A la surface du grain,

les états électroniques sont modifiés en raison d'une part d'un phénomène intrinsèque et d'autre part d'un phénomène extrinsèque [6,18]. Le phénomène intrinsèque résulte de la rupture de la périodicité du réseau; due à la brusque discontinuité du réseau cristallin, ce qui entraîne l'existence des états électroniques localisés aux joints de grains différents de ceux du volume. Le phénomène extrinsèque résulte de l'adsorption à la surface d'atomes étrangers (des impuretés) d'une part et de la distorsion du réseau d'autre part. Dans le cas où l'existence des états de surface (états supplémentaires) se situent dans le gap, ils piègent les porteurs libres et limitent leurs mouvement.

La conductivité électrique du SnO_2 peut être contrôlée par la largeur du col entre deux grains et la largeur de la zone de déplétion qui est peu conductrice. La diminution de la taille d'un grain conduit à l'augmentation de la zone de déplétion par rapport au volume, et donc à une plus grande influence de cette zone sur la conductance totale du matériau. Yamazoe [36] a établi une corrélation entre la résistance électrique du dioxyde d'étain et la taille des grains. Il distingue trois modes de conduction, selon la taille du grain D et l'épaisseur de la zone de déplétion L (figure IV-3):

- Pour les gros grains ($D \gg 2L$): la conductance de l'ensemble est contrôlée par les joints de grain. La largeur de la zone de déplétion est trop faible pour influencer la conductivité. Seules les barrières de potentiel situées aux joints de grains limitent la conductivité.
- Lorsque la taille de grains D est du même ordre que $2L$ ($D \geq 2L$): le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre deux grains, qui devient brusquement bloquant ou passant selon D . La conductance est ainsi contrôlée par la zone de déplétion et la largeur du col entre les grains.
- Si les grains sont très petits ($D < 2L$): la déplétion est totale, se qui induit une faible conductivité.

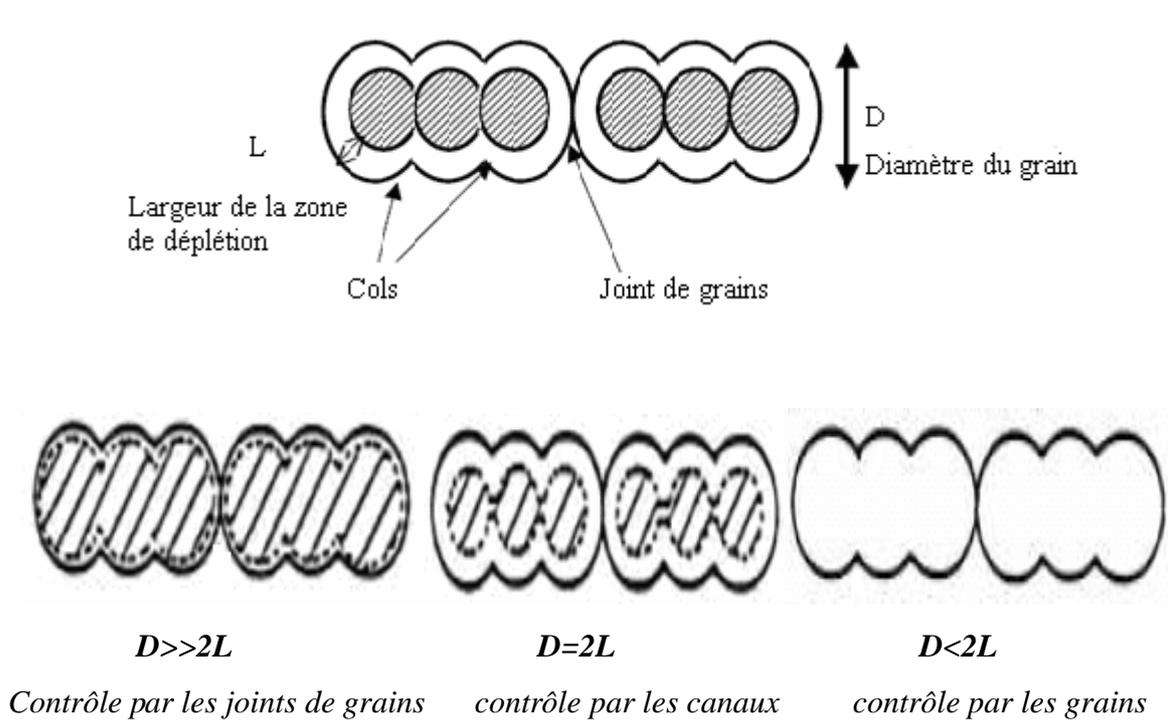


Figure IV-3: Modèles de conduction dans le SnO_2 d'après Yamazoe [37]

Références

- [1] A.S. Ryzhikov, R.B.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova, G.A. Dosovitsky, A.M. Gilmudinov, V.F. Kozlovsky, et A.M. Gaskov, "*Microstructure and electrophysical properties of SnO₂, ZnO and In₂O₃ nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering*", Materials Science and Engineering B 96 (2002) 268-274
- [2] K.H.Kim et J.S.Chun, "*X-Ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapour deposition*", Thin solid films 141 (1986) 287-295
- [3] M.N.Islam et M.O.Hakim, "*Tentative energy-band parameters of SnO₂ thin films prepared by the pyrosol process*", Journal of materials science letters 4 (1985) 1125-1130
- [4] Wang Dazhi, Wen Shulin, Chen Jun, Zhang Suyuan, et Li Fangqing, "*Microstructure of SnO₂*", Physical review B, Vol 49, N° 20 (15 Mai 1994-II) 14282-14285
- [5] Radheshyam Rai, T.D. Senguttuvan, S.T. Lakshmikumar, "*Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO₂*", Computational Materials Science 37 (2006) 15–19
- [6] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, "*The surface and materials science of tin oxide*", Progress in Surface Science 79 (2005) 47–154
- [7] Seok-Kyun Song, "*Characteristics of SnOx films deposited by reactive-ion-assisted deposition*", Physical review B, Vol 60, N° 15 (15 October 1999-I) 11137-11148
- [8] T. D. Senguttuvan et L. K. Malhotra, "*Electronic structure of sol gel derived SnO₂ thin films*", J. Phys Chem Solids Vol 58, N° 1 (1997) 19-24
- [9] R. G. Egdell, J. Rebane, T. J. Walker, et D.S.L.Law, "*Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO₂*", Physical review B, Vol 59, N° 3 (15 January 1999-I) 1792-1799
- [10] Mira Ristic, Mile Ivanda, Stanko Popovic, et Svetozar Music, "*Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route*", Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 270–280
- [11] A.J.Moulson et J.M.Herbert, "*Electroceramics, Materials Properties Applications*", John Wiley, Second Edition 2003
- [12] L.L. Diaz-Flores, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, et J. Gonzalez-Hernandez, "*Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by Sol Gel processus*", Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1037–1042
- [13] Jianrong Zhang et Lian Gao, "*Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method*", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1425–1430

- [14] M.A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Piitz, et T. Krajewski, *"Comparative study of SnO₂: Sb transparent conducting films produced by various coating and heat treatment techniques"*, Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 123-128
- [15] John Robertson, *"Defect levels of SnO₂"*, Physical review B, Vol 30, N° 6 (15 September 1984) 3520-3522
- [16] T.W. Kim, D.U. Lee, J.H. Lee, et Y.S. Yoon, *"Surface and microstructural properties of SnO₂ thin films grown on p-InP (100) substrates at low temperature"*, Solid State Communications 115 (2000) 503–507
- [17] Çetin Kılıç et Alex Zunger, *"Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂"*, Physical review letters, Vol 88, N° 9 (4 March 2002) 1-4
- [18] Henry Mathieu, *"Physique des semi conducteurs et des composants électroniques"*, quatrième édition 1998.
- [19] E.leja, J.Korecki, K.Krop et K.Toll, *"Phase composition of SnOx thin films obtained by reactive d.c sputtering"*, Thin solid films 59 (1979) 147-155
- [20] P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, A. Hanafusa, T. Hibino, et K. Omura, *"A pyrosol process to deposit large-area SnO₂:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells 67 (2001) 179-185
- [21] C. Savaniu, A. Arnautu, C. Cobianu, G. Craciun, C. Flueraru, M. Zaharescu, C. Parlog, F. Paszti, et A. Van den Berg, *"Tin dioxide Sol Gel derived thin films doped with platinum and antimony deposited on porous silicon"*, Thin Solid Films 349 (1999) 29-35
- [22] Pietro Siciliano, *"Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method"*, Sensors and Actuators B 70(2000)153–164
- [23] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, et Yin Xiang, *"Anovel transparent pn junction based on q indium tin oxides"*, Thin Solid Films 460 (2004) 324–326
- [24] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, et ZhiZhen Ye, *"Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films"*, Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282–285
- [25] D.Chattopadhyay et H.J.Queisser, *"Electron scattering by ionized impurities in semiconductors"*, Review of modern physics Vol 53, N° 4, part 1, (October 1981) 745-768
- [26] Marianne Székely, Bernard Eid, Eric Caillot, Michel Herlem, Arnau Etcheberry, Charles Mathieu, et Bernard Fahys, *"Electrochemical behavior of tin oxide in the*

- presence of lithium ion in acetonitrile*", Journal of Electroanalytical Chemistry 391 (1995) 69-75
- [27] Swati Ray, Joydeep Dutta, et A. K. Barua, "*Electronics and optiques 201 bilayer SnO₂:In/SnO₂ thin films as transparent electrodes of amorphous silicon solar cells*", Thin Solid Films 199 (1991) 201-207
- [28] Matthias Batzill, Khabibulakh Katsiev, James M. Burst, Ulrike Diebold, Anne.M.Chaka, et Bernard Delley, "*Gas-phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties*", Physical Review B72, 165414 (2005) 1-20
- [29] J. M. Themlin, R. Sporken, J. Darville, R. Caudano, J. M. Gilles, et R. L. Johnson, "*Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states*", Phys review B 42, N° 18 (15 December 1990-II) 11914 - 11925
- [30] D.F.COX, T.B Fryberger, et S.Semancik, "*Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110)-1*1 surface*", Physical review B 38 (1988) 2072-2083
- [31] Sutapa Roy Ramanan, "*Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts*", Thin Solid Films 389 (2001) 207-212
- [32] E.A. Morais, L.V.A. Scalvi, V. Geraldo, R.M.F. Scalvi, S.J.L. Ribeiro, C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, "*Electro optical properties of Er doped SnO₂ thin films*", Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1857–1860
- [33] A.K.Saxena, R.Thangaraj, S.P.Singh et O.P.Agnihotri, "*Charactirization of fluorine doped SnO₂ films prepared by chimical vapor deposition*", Thin solid films 131 (1985) 121-129
- [34] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, "*Optical Band-Edge Absorption of Oxide Compound SnO₂*", Applied Surface Science 252 (2006) 5361–5364
- [35] E.Comini, A.Cristalli, G. Faglia, et G. Sberveglieri, "*Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors*", Sensors and Actuators B 65 (2000) 260–263
- [36] N.Yamazoe, et N.Miura, "*Some basic aspects of semiconductor for gas sensors*", Chernal Sensor Technolow 4 (1992) 19-42.
- [37] Frédéric PARRET, "*Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*" thèse doctorat, (2006), Toulouse.

CHAPITRE V

*CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUES
ET OPTIQUES DES COUCHES
MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN*

Pour obtenir une performance élevée des cellules solaires nanocristallines, les couches déposées sur les substrats doivent avoir une conductivité et un taux de transmission élevés [1]. L'analyse des couches minces que nous avons réalisée porte sur la mesure de leurs conductivités électriques, ainsi que sur leurs propriétés optiques (épaisseurs, taux de transmission et indice de réfraction). Plusieurs paramètres influent sur les caractéristiques des couches obtenues, qui sont: le temps de recuit, le nombre de couche déposées, le taux d'humidité, le flux d'oxygène, et la vitesse d'immersion et de tirage.

I. Propriétés électriques des couches de SnO₂ obtenues

I.1. Morphologie des couches de SnO₂ synthétisées

Avant d'étudier la résistivité des échantillons, une attention particulière est accordée à quelques paramètres (taille des grains et épaisseur) qui influent sur les propriétés électriques.

I.1.1. Taille des grains

La taille des grains est déterminée à partir de la largeur du pic (élargissement du pic H) présent dans le spectre de rayon X suivant la formule de Debye Scherrer. Plus les pics sont larges, plus les grains sont petits. Cette technique nous a permis de constater l'existence de plusieurs phases inattendues (figure V-1). Ces dernières sont très difficiles à identifier, certains pics peuvent correspondre à la fois à des phases différentes. Citons par exemple, le pic le plus intense du spectre correspondant à 2θ égal 29° . Au début, on a attribué ce pic à l'SnO₂ orthorhombique (Fiche ASTM [29-1484]), mais celui-ci n'apparaît qu'à des températures et des pressions très élevées. Par la suite, on a soupçonné le SnO [06-0395], et même le C₂O₄Sn [22-0496] et le Sn₃O₂(OH)₂ [14-0140], ainsi que la phase Sn₂O₃ [25-1259]. Cependant les conditions expérimentales dans lesquels on a élaborés nos couches (recuit sous oxygène), nous posons que ce pic est correspond à la phase intermédiaire Sn₂O₃. On a remarqué un léger déplacement des pics correspondant aux plans réticulaires par rapport à ceux des fichiers ASTM, cela pourraient provenir d'un problème d'alignement du diffractomètre ou des contraintes résiduelles créés dans nos couches lors du traitement thermique.

Malgré tous cela, certaines phases ont été identifiées avec certitude, d'après la fiche ASTM (41-1445). La taille des grains a été obtenue en utilisant le pic le plus intense correspondant SnO_2 tétragonal et qui coïncide avec le plan réticulaire (111). Soulignant le fait que les grains n'ont pas une taille unique, il y a une distribution de tailles selon les plans cristallographiques.

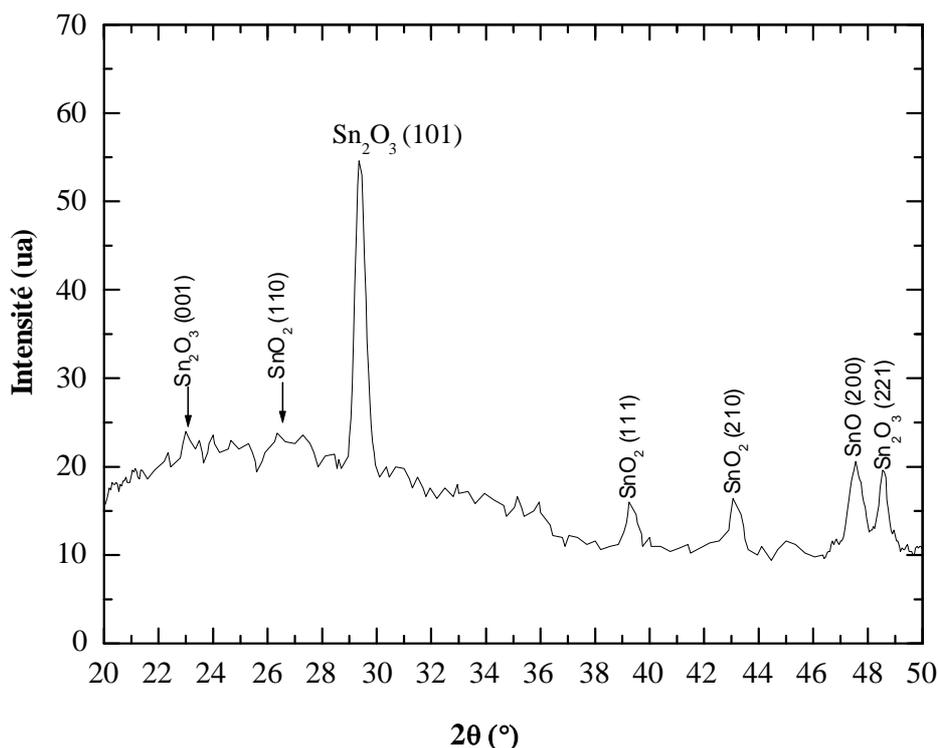


Figure V-1: Diffraction aux rayons X de trois couches de SnO_2 obtenu par Sol-Gel

La taille des grains évolue avec le temps de recuit. Pour trois couches recuites durant une heure, elle est de 15 nm et devient 17 nm pour trois heures de recuit. A. Cabot [2] indique que la taille des grains augmente rapidement au court du temps de recuit; dès les premières minutes, puis le grains continue lentement son grossissement. Pour des temps de recuit assez long, la taille des grains atteint leur seuil [3].

I.1.2. Densification des couches

La densification des couches obtenues se produit après le recuit. Par la suite on va analyser l'effet du traitement thermique (effectué à 500° C) et du temps de recuit sur l'épaisseur des films ayant un nombre de couches différents.

I.1.2.1. Epaisseur des couches

L'épaisseur des couches est gouvernée essentiellement par la vitesse de tirage du substrat, par la viscosité de la solution et par les traitements thermiques subis par l'échantillon.

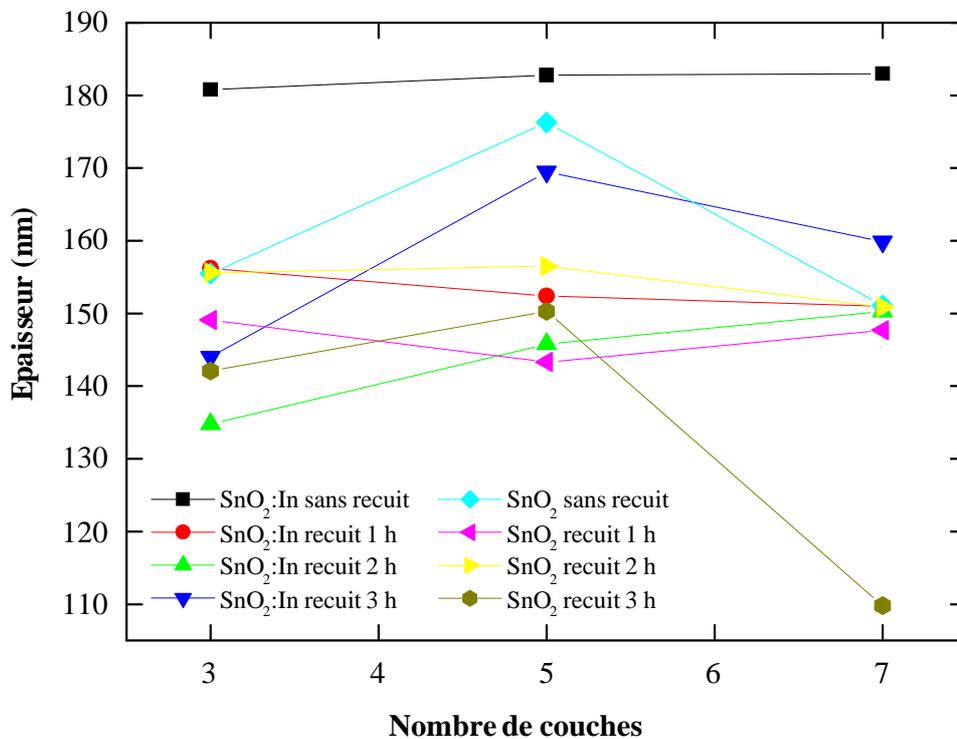


Figure V-2: Variation de l'épaisseur des films du SnO₂ dopé et non dopé à l'indium en fonction du nombre de couches pour différents temps de recuit à 500° C

Il est difficile, voire impossible, de trouver une règle régissant la variation de l'épaisseur suivant le nombre de couches et le temps de recuit, voir la figure (V-2). Les couches, en fait, ne sont pas bien matérialisées et superposées, mais il y a plutôt un mélange entre les couches. En effet, pour avoir des couches superposées, chaque couche

doit subir un pré-recuit à une température entre 200° C et 500° C durant 15 minutes après chaque séchage [4]. Ainsi, la n^{ème} couches subit n-1 pré recuit avant de subir le recuit final qui, dans notre cas, est de 500° C.

Dans la figure précédente, on remarque que les épaisseurs des couches dopées et non recuites, proches de 180 nm, sont plus importantes que les épaisseurs des autres couches. La variation de l'épaisseur suivant le nombre de couches déposées, est bien vérifiée dans le cas des couches dopées non recuites, et celles recuites durant deux heures; où l'épaisseur passe de 134.8 nm (trois couches) à 150.3 nm (sept couches). Les épaisseurs des couches recuites pendant une et deux heures, qu'elles soient dopées ou non dopées à l'indium, sont comprises entre 134 nm et 160 nm. L'épaisseur des couches recuites pendant trois heures présente un maximum pour cinq couches dopées, de l'ordre de 169.5 nm, par contre elle est de l'ordre de 150.3 nm dans le cas des couches du SnO₂ non dopé. Le dopage à l'indium fait augmenter les épaisseurs des couches obtenues. Notons que les conditions de dépôt des films sont exactement les mêmes, C'est-à-dire que nous avons opéré dans une atmosphère dont le taux d'humidité et de température sont contrôlés. Ceci

est lié à la densité de la solution suivant la formule $z = c \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}}$; en effet, la densité de la solution non dopé est plus importante que celle dopée à l'indium (étant donné que l'indium est de masse inférieur à l'étain). Sous l'effet de la pesanteur, la quantité de matière de la solution d'oxyde d'étain qui s'accroche au substrat est inférieure à celle de la solution dopée à l'indium.

I.1.2.2. Effet du temps de recuit

Les courbes matérialisées par la figure (V-3), donnent la variation de l'épaisseur des couches en fonction du temps de recuit à 500° C pour un nombre de couches donné.

On constate que l'épaisseur des couches non recuites est supérieure à celle des couches recuites, car le recuit permet la densification et la cristallisation des couches initialement amorphes.

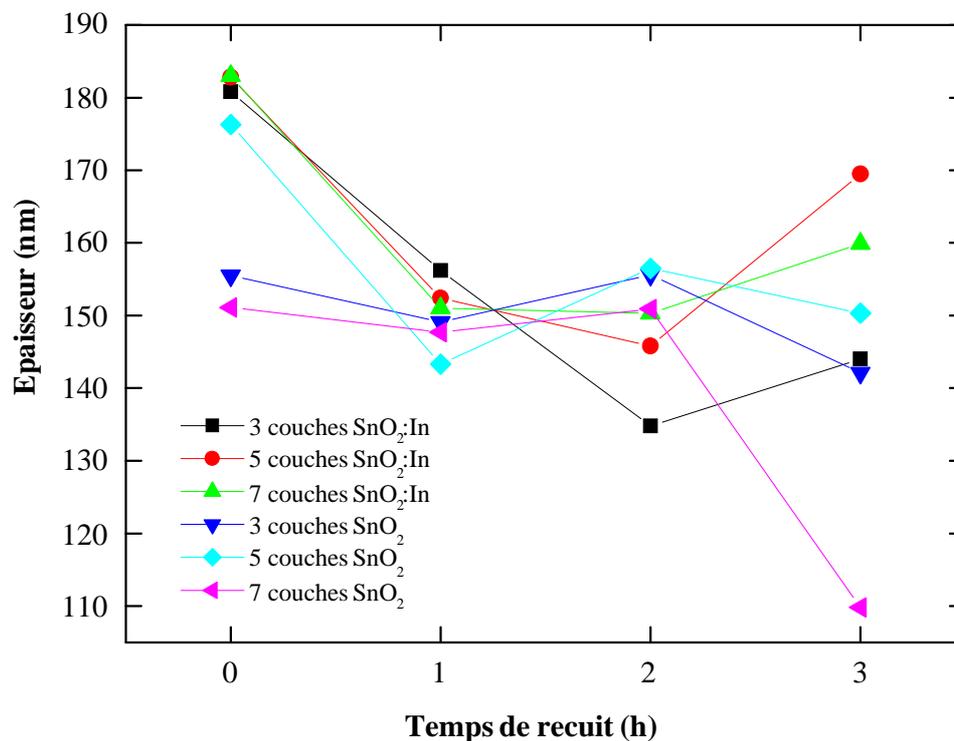


Figure V-3: Variation de l'épaisseur des films de SnO₂ en fonction du temps de recuit à 500° C suivant les différents nombre de couches

En général, l'épaisseur des couches diminue lorsque ces dernières subissent un recuit de une heure à 500° C. Cette diminution de l'épaisseur se poursuit pour un recuit pendant deux heures dans le cas des couches de SnO₂ dopé à l'indium, les valeurs suivant le nombre de couche sont respectivement 134.8, 145.8 et 150.3 nm. Dans ce dernier cas, l'épaisseur des couches augmente pour un recuit pendant trois heures, où les valeurs des épaisseurs obtenues sont respectivement 144.03, 169.5 et 159.9 nm. Pour les couches non dopées, les épaisseurs augmentent pour un recuit pendant deux heures puis diminuent pour un recuit pendant trois heures. Ceci est lié à la densification des couches et la taille des grains.

On constate que le recuit à 500° C pendant une heure fait diminuer l'épaisseur des couches. Cette diminution est liée à l'augmentation de la densification qui résulte de la diminution du vide ou des pores se trouvant dans la structure. Ces derniers proviennent des matières organiques qui s'échappent des couches pendant le recuit sous oxygène. En effet,

les grains grossissent lorsque le temps de recuit augmente (recuit 2h), mais le dopage à l'indium permet de diminuer l'épaisseur dans ce dernier cas; ce qui favorise et participe à la densification de ces couches. À trois heures de recuit; la taille des grains augmente avec le temps de recuit, l'augmentation de l'épaisseur des films dopé à l'indium peut être due à l'apparition de nouvelles phases (InO par exemple). En plus l'étude des spectres infrarouge effectué par T. Kacel, membre de notre laboratoire, prouve qu'il reste encore de la matière organique dans les structures obtenues après le recuit, ceci influence de manière significative les propriétés physico-chimiques des couches.

I.2. Résistivité des films

La mesure expérimentale de la résistance électrique par la méthode des quatre pointes, va nous servir par la suite, dans le calcul de la résistivité, définie comme étant l'inverse de la conductivité. Les mesures sont parfois impossibles à effectuer à cause de la saturation de l'appareillage. En effet la résistance carré étant très importante, et la méthode des quatre pointes se trouve à la limite d'un bon fonctionnement.

Habituellement la résistivité des films de l'oxyde d'étain, diminue avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de couches déposées (dépôt multicouche) [5,6]. M.A. Aegerter [5], trouve qu'une couche obtenue par Sol-Gel est poreuse et contient des grains de petites taille, avec une faible mobilité électrique, ce qui implique une grande résistivité de 200 Ωcm . L.L. Diaz-Flores [7] a obtenu une résistivité de l'ordre de $10^4 \Omega\text{cm}$. D'après ces deux dernières références, la résistivité diminue avec l'augmentation du nombre de couches et atteint $1.8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ou $1 \Omega\text{cm}$ respectivement.

On décrit, ci-dessous, le cas des échantillons de trois couches dopées et non dopées à l'indium.

A) couches non dopées:

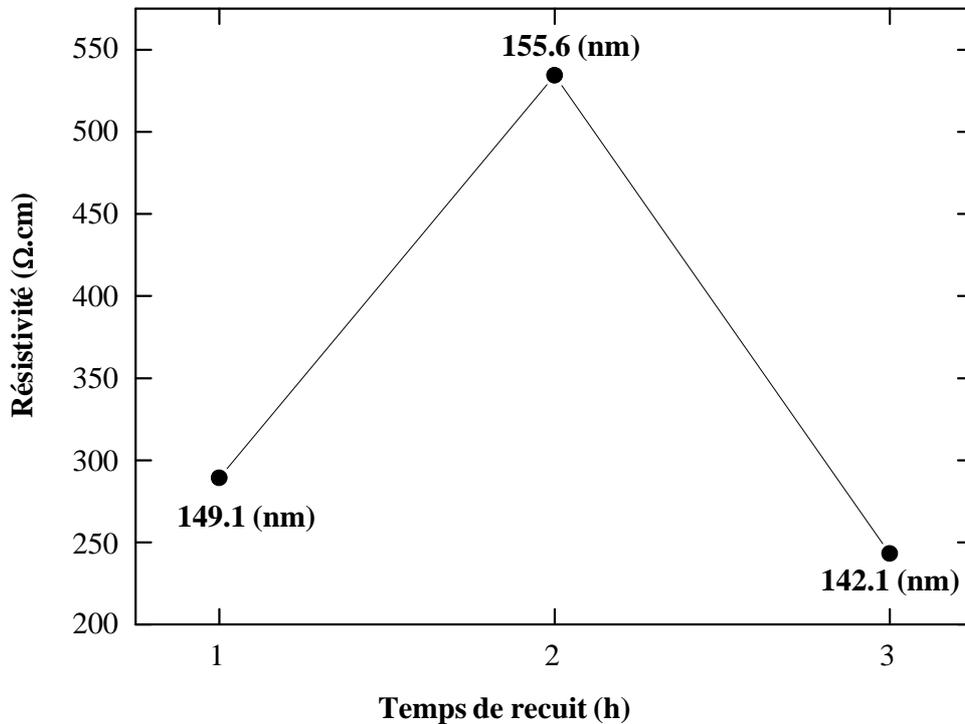


Figure V-4: Résistivité du dépôt de SnO₂ de trois couches déposées en fonction de l'épaisseur et le temps de recuit à 500° C

La résistivité de nos couches est liée à leurs épaisseurs, elle varie avec le temps de recuit. Pour les films d'oxyde d'étain non dopé, la résistivité de l'échantillon non recuit est très grande, sa valeur dépasse la limite de l'appareillage. En outre, les couches recuites ont des résistances par carré qui commencent de 19.4 MΩ, pour le cas de recuit durant une heure, augmente pour le recuit pendant deux heures pour atteindre 34.34 MΩ, puis la résistance redescend à 17.11 MΩ pour un recuit pendant trois heures (figure V-4).

La résistivité des films d'oxyde d'étain non dopé croît en fonction de l'épaisseur. Dans un cas similaire; J.L. Brousseau [8] note également une évolution croissante de la taille des grains et un apparition d'un potentiel au joint de grain. Les grains de nos films ont des tailles qui varient entre 15 nm (une heure recuit) et 17 nm (trois heures de recuit). D'après L.S. Roman [9] la résistivité est liée à la morphologie du film; la résistance diminue quand la taille des grains augmente. Dans notre cas, pour les même valeurs

précédentes de la taille des grains, les résistances sont respectivement 19.4 M Ω et 17.11 M Ω ; de ce fait la basse conductivité peut être due à la largeur fine du film déposé, ce qui est indiqué par Seok-Kyun Song [10], en raison de la concentration des porteurs qui est proportionnel à l'épaisseur du film [8].

B) Couches dopées à l'indium:

Pour les films dopés à l'indium, la résistance par carré varie de 6.85 M Ω , pour la couche non recuite, jusqu'à 610.4 M Ω , pour la couche recuite pendant deux heures. Dans ce cas, la résistivité augmente également lorsque l'épaisseur des couches diminue (figure V-5).

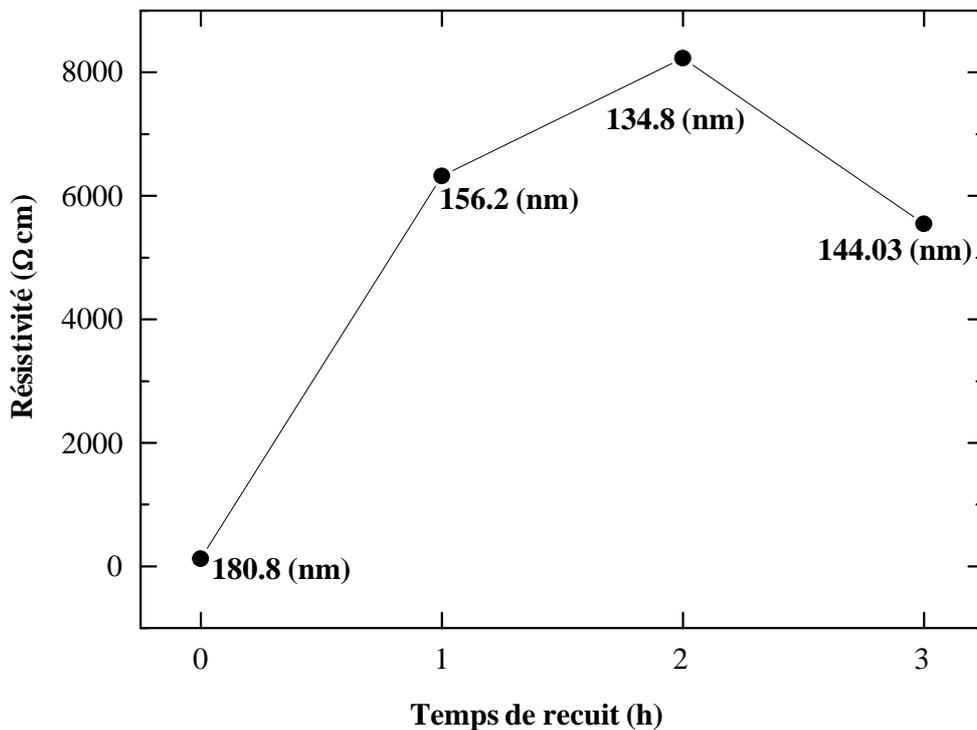


Figure V-5: Résistivité du film de SnO₂ de trois couches dopées à l'indium en fonction de l'épaisseur et du temps de recuit à 500° C

On remarque que le matériau amorphe à une meilleure conduction que les couches recuites. Dans le cas du recuit pendant trois heures l'épaisseur augmente et la résistivité redescend par conséquent.

Pour des épaisseurs proches de 155 nm, dans le cas des couches non dopées, et de 156 nm dans le cas des couches dopées à l'indium, les résistivités sont respectivement 534.33 Ωcm et 6322.97 Ωcm . On remarque que la résistivité des couches dopées à l'indium est plus grande que celles des couches non dopées. Contrairement à ce qui est attendu; le dopage permet d'accroître la résistivité. Les grains dans ce cas, sont de l'ordre de 12 nm. On peut dire que la substitution de l'étain par l'indium s'accompagne d'une diminution de la taille des grains et d'une augmentation de la résistivité.

En résumé, l'augmentation du temps de recuit induit une augmentation de la résistivité pour les films dopés et non dopés à l'indium, à l'exception du cas de trois heures de recuit. On remarque que la résistivité augmente à mesure que l'épaisseur diminue, pour les films dopés, par contre, pour les échantillons non dopés, la résistivité augmente avec l'épaisseur. Ceci est lié à la taille des grains.

C) Commentaires:

Pour expliquer la résistivité très élevée des films du SnO_2 , obtenus par dip-coating du procédé Sol-Gel, plusieurs hypothèses ont été avancées.

Il est évident que les propriétés électriques dépendent de la structure poreuse des films du SnO_2 et de la taille des grains; ces propriétés sont affectées de manière significative par les conditions d'élaboration et de la cristallisation des couches [11] (cristallisation inachevée du SnO_2 tétragonal); voir Figure (V-1). La discontinuité de la structure, ainsi créée, empêche le transfert des électrons entre les grains. Ajoutant que la température de recuit, subit par nos films, peut-être inconvenable. Prenant l'exemple des films du SnO_2 dopé à l'indium, suivant la référence [12]; à différentes températures de recuit 450, 500 et 550° C la résistivité passe respectivement de 36.39 à 20.4 Ωcm puis à 1402.8 Ωcm . D'après G. Gasparro et al [6] la basse résistivité est obtenu après un recuit qui dépasse 600° C. La relation entre les propriétés électriques de l'oxyde d'étain et son traitement thermique est d'une grande complexité, par rapport aux nombreux paramètres mis en jeu; la nanostructure (porosité, taille des grains, épaisseur), et la stoechiométrie [4,10,13-15] (concentration de lacunes).

La surface du SnO_2 qui adsorbe l'oxygène environnant durant le recuit, fait diminuer la concentration des lacunes dans la couche superficielle par rapport à celle du

volume. Les ions de l'oxygène à la surface, peuvent aussi emprisonner ou disperser les porteurs libres, et produisent des barrières de potentielles [10]. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Durant un long traitement thermique, les atomes d'oxygène peuvent se diffuser énormément dans les couches du SnO₂, provoquant un effacement des lacunes d'oxygène dans le cœur même du film.

Dans le cas des films dopés à l'indium; les échantillons montrent des résistances plus grandes, qui correspond à une barrière de potentiel plus élevée. L'augmentation de la barrière peut être due à l'adsorption plus élevée de l'oxygène à la surface du grain, provoquer par la présence du dopant lui-même [2]. En effet, l'indium peut engendrer des défauts cristallins dans la structure du SnO₂ et des niveaux piège dans le gap, ce qui fait diminuer la concentration des électrons libres et la conductivité par conséquent. D'autre part, l'indium peut s'ajouter avec d'autres atomes présents dans le film et former de nouveaux composants qui pourront faire diminuer ou bloquer la conduction. La diminution de la taille des grains, provoqué par le dopant, engendre une discontinuité plus prononcée de la structure; cela peut être un facteur qui permet d'augmenter la résistivité. Enfin, la présence des atomes étrangers, provoqué par la pollution de la surface du film par l'air ambiant, peut elle aussi, influencer la conduction électrique.

I.3. Influence de la méthode d'élaboration sur la conductivité électrique

Les propriétés électriques du dioxyde d'étain sont fortement liées à la méthode d'élaboration. Mise à part le traitement thermique plusieurs paramètres influent sur ces propriétés. On parlera d'une part de l'influence du précurseur chimique et donc de la nature de la solution de départ, qui a été étudié par G. Gasparro [6]; la résistivité augmente quand des impuretés alcalines sont présentes dans les films déposés sur des substrats en verre [5,6]. Le choix du précurseur et la stabilité du sol, sans oublier leur PH [14], ont une influence considérable, en plus de l'atmosphère utilisée pendant le processus d'agglomération [6]. Ajoutant que la concentration du dopant dans le sol modifie les propriétés électriques [2,10,15].

D'autre part, la nature du substrat influe sur la conductivité des films [5]; la réalisation des couches minces sur du verre pose des problèmes liés aux interactions entre la couche et le substrat ou la diffusion des molécules ou des ions de ce dernier dans le film au cours de son élaboration, notamment au cours du traitement thermique. La présence des

atomes étrangers pourrait influencer ou limiter la conduction électrique. De l'étude de T.D. Senguttuvan [14] et Seok-Kyun Song [10], concernant l'influence du substrats sur les couches du SnO₂, ont remarque qu'il est préférable d'utiliser une couche de silice comme barrière de diffusion.

Généralement, le dépôt d'oxyde d'étain obtenu par la méthode Sol-Gel a une plus petite conductivité comparée à ceux élaborés par d'autres techniques [6,16], même avec le dopage par des donneurs électroniques, tels que: l'antimoine. Cela est résumé dans le tableau ci-dessous:

\mathcal{R}	ρ (Ωcm) SnO ₂	ρ (Ωcm) SnO ₂ dopé	épaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Méthode de préparation
5	/	Sb: $1.5 \cdot 10^{-2}$ $3.5 \cdot 10^{-3}$	110 (1c) 200(10c)	6-8	SGDC à 550° C 15 minutes sous air
17	/	F: $4 \cdot 10^{-4}$	500	100	CVD 480° C
2	10^3	Pt 10^4 Pd $> 10^4$	/	5-8 60(1000° C)	Sol-Gel 450° C sous air (8h)
8	$4.5 \cdot 10^{-3}$	/	12,5-400	12,5-50	>450° C pulvérisation
18	$2.9 \cdot 10^{-3}$	F: $5.3 \cdot 10^{-4}$	245 350	80	spray pyrolysis 500° C

R: Référence

C: Nombre de couches

SGDC: Sol-Gel Dip-Coating

Tableau n°1: Comparative des résistivités des films du SnO₂ dopé et non dopé déposé par différente méthodes (résultats de littérature)

II. Propriétés électroniques et optiques

II.1. Mesure du gap par la méthode optique

II.1.1. Transmission

La transmission est l'un des paramètres qui détermine la qualité du matériau semi-conducteur transparent; elle caractérise le taux de passage d'un faisceau lumineux à travers un milieu homogène absorbant d'épaisseur définie.

La transmission des matériau dans un domaine où il ne se produit aucune absorption n'atteint jamais 100 %; c'est la réflexion R qui diminue la transmission, car:

$$T + A + R = 1 \quad (\text{V.1})$$

Où:

T: facteur de transmission

A: facteur d'absorption

R: facteur de réflexion

II.1.2. Absorption optique des semi-conducteurs

Le phénomène d'absorption est l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons du semi-conducteur, provoquant ainsi une transition d'un état d'énergie fondamental stable (Bande de valence) vers un état instable de plus haute énergie (Bande de conduction). Les transitions entre ces états résultent de l'absorption d'un photon d'énergie supérieur ou égal au gap E_g :

$$h\nu \geq E_c - E_v \quad (\text{V.2})$$

L'absorption de la lumière dans un matériau suit une loi exponentielle, décroissante en fonction de l'épaisseur, suivant l'expression de BEER- LAMBERT [19,20]:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{V.3})$$

Le coefficient d'absorption (α) est donné par [17,21,22-24]:

$$\alpha = 2.303 \frac{\log \left(\frac{I_0}{I} \right)}{z} \quad (\text{V.4})$$

Où:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = DO \quad (\text{V.5})$$

I_0 : Intensité du rayonnement incident qui devient I après avoir traversé un milieu absorbant.

T: transmission

Z: Epaisseur du film.

DO : Représente la densité optique des films (Absorbance)

La diffusion du rayonnement qui traverse la matière est caractérisé par le coefficient d'extinction (k) qui s'exprime en fonction du coefficient d'absorption [10,15,20,25]:

$$k = \frac{\lambda \alpha}{4\pi} \quad (\text{V.6})$$

II.1.3. Détermination du gap d'énergie

Le coefficient d'absorption (α) est utilisé pour déterminer le gap optique E_g des matériaux. On utilise une méthode graphique basée sur la relation qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie des photons [20,26]:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{V.7})$$

Tel que:

A = constante

$h\nu$: l'énergie d'un photon

n : dépend du type de transition pour les matériaux cristallins

$n = \frac{1}{2}$: Pour une transition directe

$n = 2$: Pour une transition indirecte

Dans un matériau cristallin, deux types de transitions électroniques pourraient avoir lieu:

➤ **Transition directe** [27]: La transition électronique est associée à deux corps: électron – photon. Dans le cas où le photon absorbé se présente avec une énergie suffisante, la transition s'effectue verticalement; c'est-à-dire pour le même vecteur d'onde k .

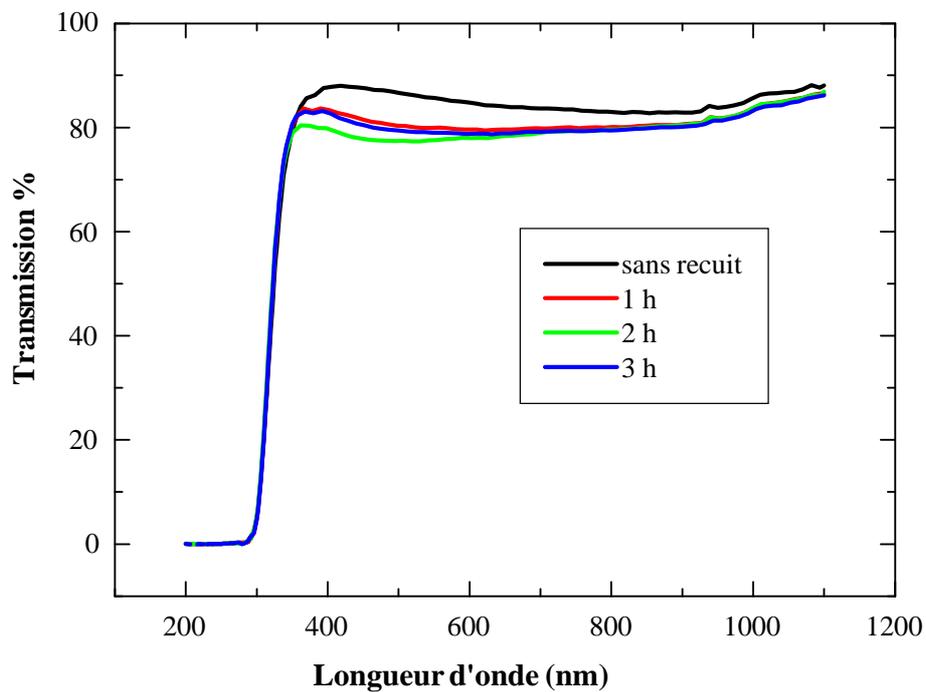
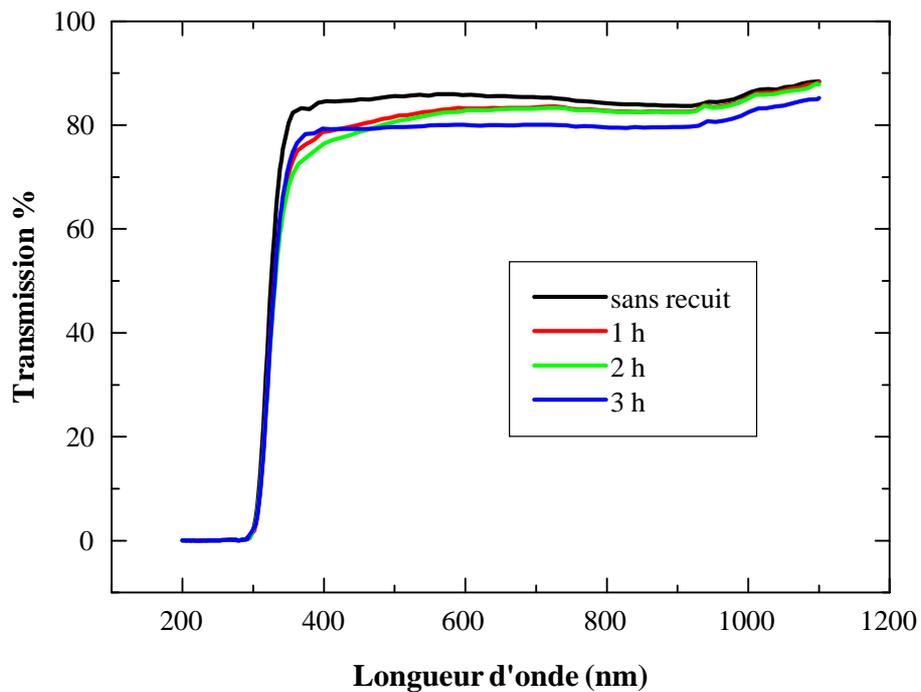
➤ **Transition indirecte** [27]: Les transitions entre les états ayant un vecteur d'onde k différent pourraient avoir lieu par l'absorption simultanée d'un photon et d'un phonon (particules associées à la vibration du réseau). Ce phénomène à trois corps: électron, photon et phonon, possède une probabilité de transition (oblique) plus faible que dans le cas des transitions directes

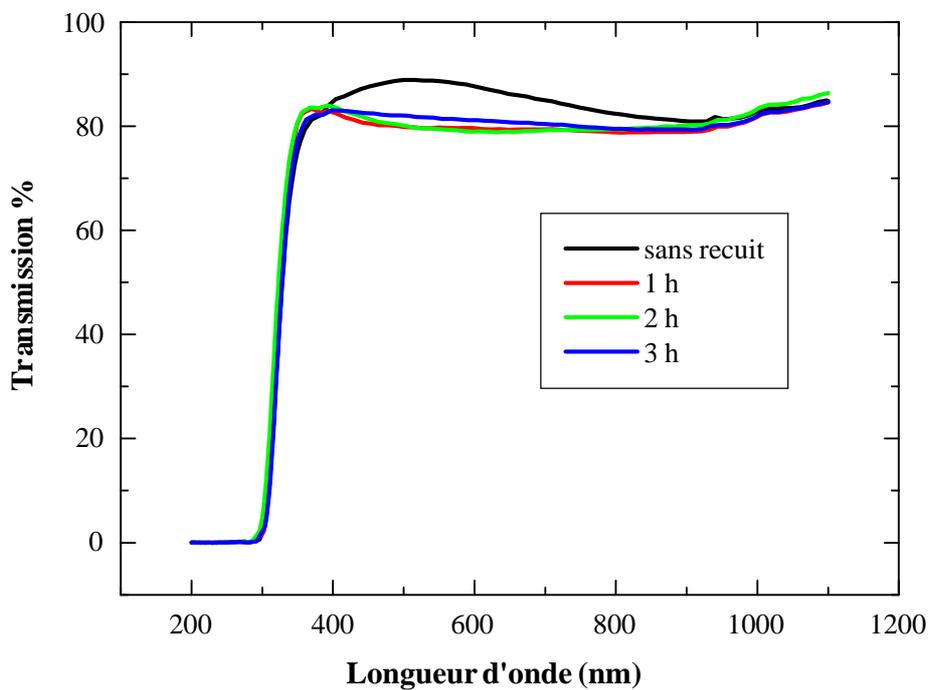
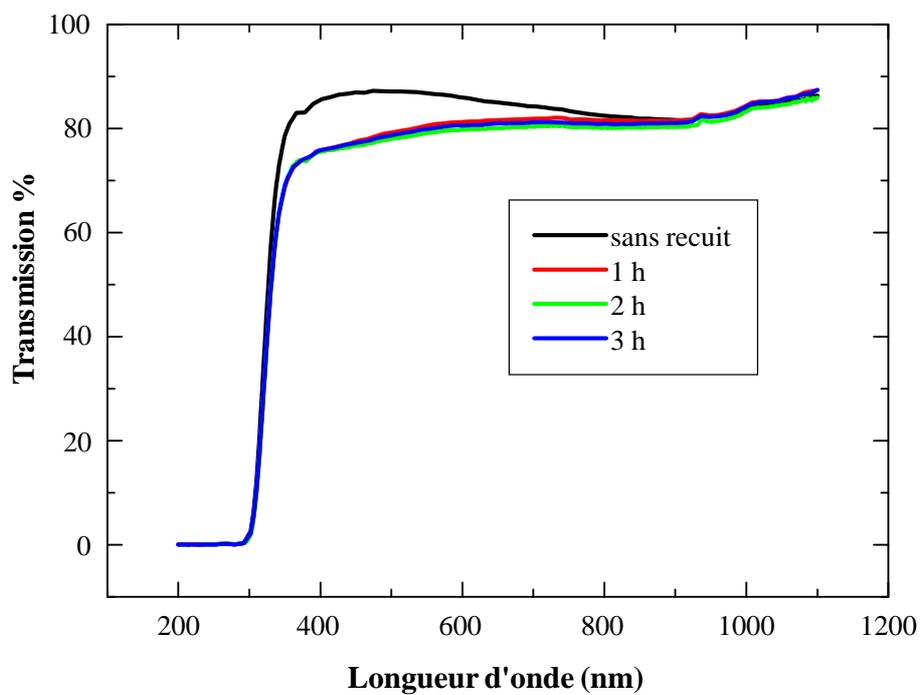
II.2. Transmission des films d'oxyde d'étain

A l'œil nu, toutes les couches dopées ou non dopées à l'indium présentent une bonne transparence et homogénéité sur toute la surface.

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

Le spectrophotomètre UV-Visible (UNICAM UV 300) – à l'université de Sétif- donne les spectres de transmission suivants :

a) Dépôt de trois couches de SnO₂b) Dépôt de trois couches de SnO₂:In

c) Dépôt de cinq couches de SnO_2 d) Dépôt de cinq couches de SnO_2 : In

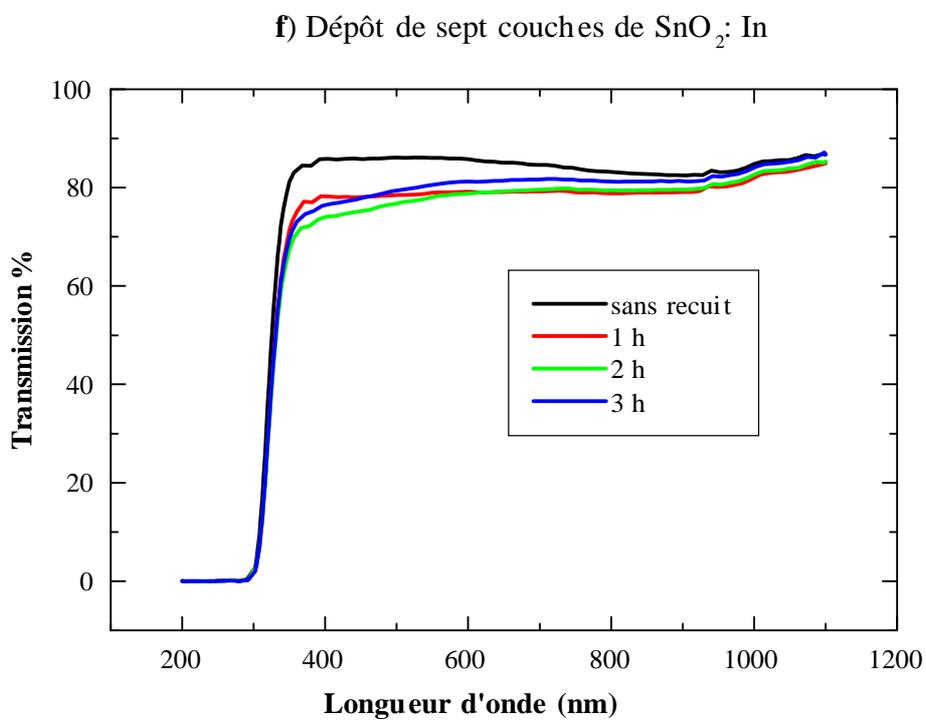
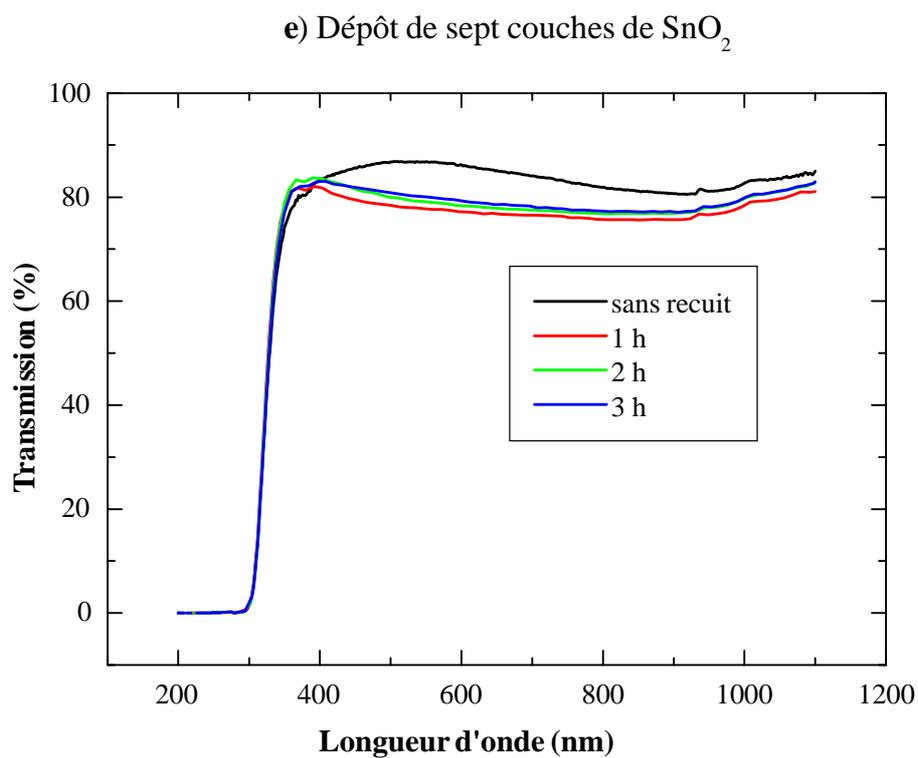


Figure V-6: Transmission des films du SnO_2 de différents nombres de couches en fonction du temps de recuit

On peut déduire trois régions importantes:

- 200-300 nm: région de forte absorption et de faible transparence.
- Au dessus de 350 nm: transparence élevée dépasse 80%.
- Entre ces deux limites; existe une région intermédiaire.

Les spectres de transmission de nos films recuits présentent une bonne transparence optique dans le visible, qui varie entre 76 et 84 %. Dans l'intervalle 365 et 400 nm de longueur d'onde, la transmission est importante, pour le cas de trois couches de SnO₂ recuites durant une et trois heures (figure V-6 (a)), et de sept couches de SnO₂ recuites durant trois heures (figure V-6 (e)),.

Le recuit influe sur la transmission des films; elle est de 83% (350-410 nm) pour le cas de cinq couches recuites durant trois heures (figure V-6 (c)), et atteint 80 à 79% pour un recuit durant une et deux heures. Par contre, elle garde la même valeur à différents temps de recuit (80%) pour les mêmes couches mais dopées à l'indium (figure V-6(d)). La transmission des couches dopées est meilleure pour trois couches recuites durant une et deux heures (figure V-6 (b)). Les films amorphes montre une forte transmission dans le visible, qui dépasse 86%, et atteint 89 % dans le cas de cinq couches non dopées; il s'agit d'un taux de transmission supérieur à ceux des films cristallins. La proportion de lumière visible transmise varie légèrement selon le traitement thermique. A.Kuku [23] trouve que la transmission des films du SnO₂ dépend de leurs recuit. Prenant l'exemple d'un recuit durant une heure (figure V-7); On peut dire qu'il y a une légère diminution de la transmission des films de SnO₂ suivant le nombre de couches pour des longueurs d'ondes supérieures à 380 nm. De ce fait, on a une très bonne transparence des couches qui sont réalisées par la méthode dip-coating du procédé Sol-Gel.

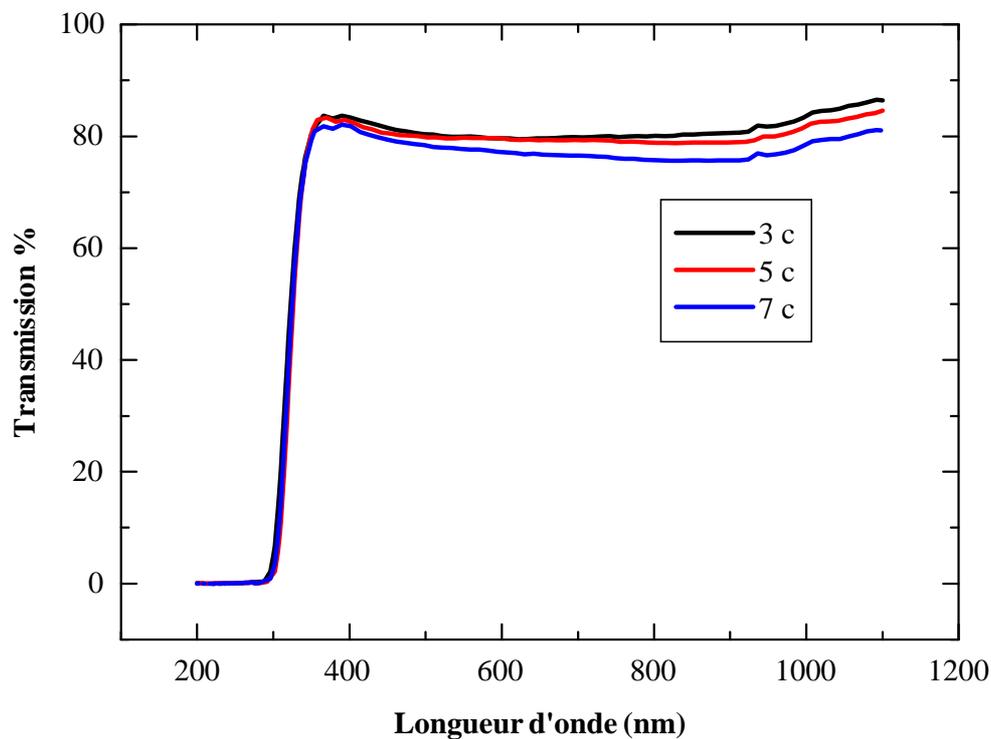


Figure V-7: Transmission d'un dépôt du SnO₂ de différent nombre de couches recuit à 500° C durant une heure

Nous avons également, effectué les spectres de la transmission de nos films à l'UDTS d'Alger, où nous avons pris le verre recuit comme référence. Cela nous a permis de constater certains faits étranges dans quelques spectres de transmission, notamment dans la gamme de l'ultraviolet. Prenant par exemple le cas des films de SnO₂ non dopé recuits durant deux heures.

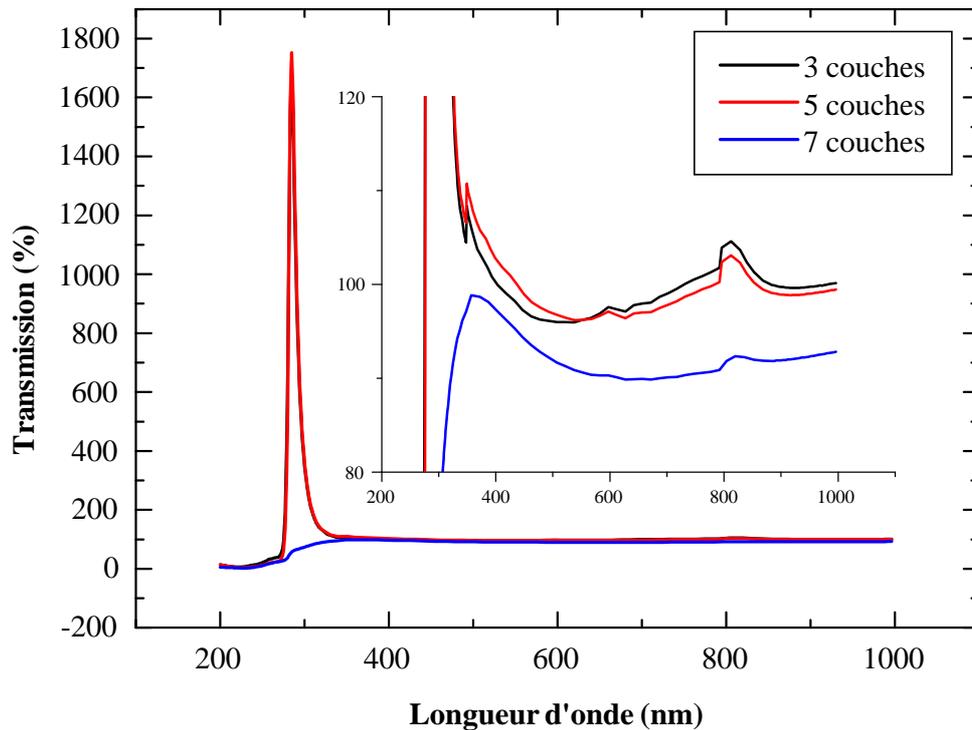


Figure V-8: Transmission des échantillons du SnO_2 recuits durant deux heures

On remarque des spectres de la figure (V-8), que la transmission dans le visible est importante dans le cas de trois et cinq couches; elle est d'environ 100%. Dans l'UV la transmission dépasse 1200% aux alentours de 286 nm dans le cas d'une superposition de trois et cinq couches non dopées. Pour le moment; nous n'avons pas d'explication claire à ce phénomène. Au début, on soupçonnait une amplification de signal, mais par la suite on a su que c'est dû à un problème de l'appareillage. En effet, l'analyse de photoluminescence, effectuée une année après l'élaboration des échantillons, par le Dr. H. AMARDJIA, ne confirme pas la présence d'une émission d'un rayonnement UV de 286 nm.

Les spectres relatifs aux couches dopées à l'indium présentent une bonne transmittance dans la gamme UV, c'est-à-dire entre 220 et 280 nm, avec une raie large dont le maximum se situe aux environs de 265 nm. Comme on voit dans la figure (V-9), la transmission est importante pour le cas de sept couches recuites pendant trois heures (proche 100 %).

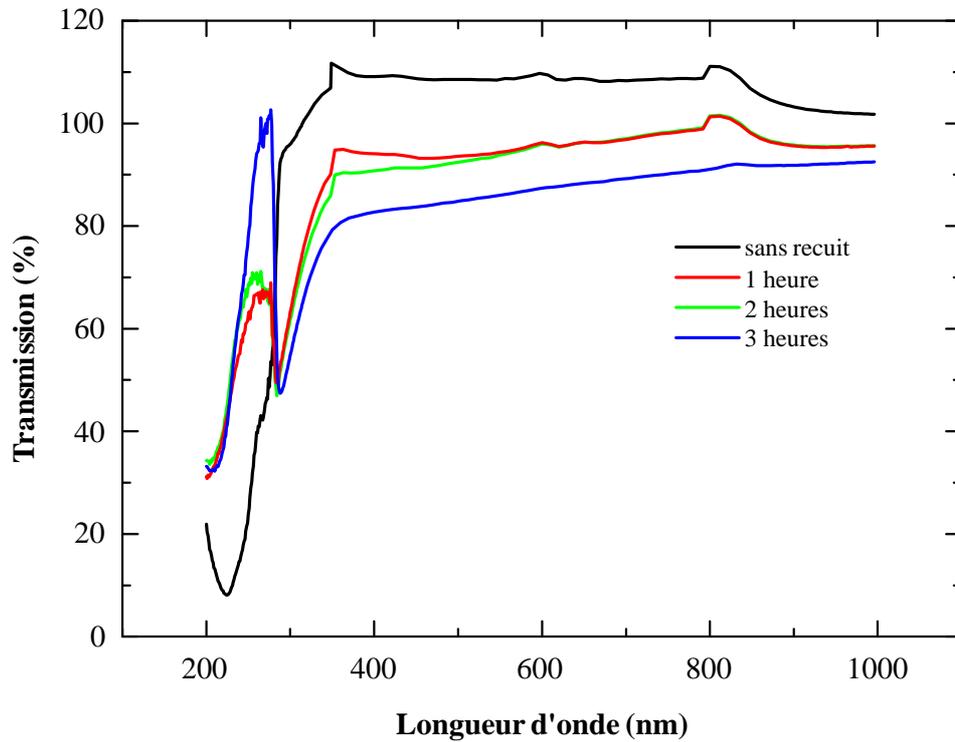


Figure V-9: Transmission du film de $\text{SnO}_2:\text{In}_{0,2}$ de sept couches en fonction du temps de recuit

Les dépôts dans ce cas ont une plus grande transparence optique dans le visible; la transmission des films cristallins, varie entre 80 et 100%. On constate que le taux de transmission est en général proche de 95 %. Notons que dans le cas où la transmission de l'échantillon est supérieure à la transmission du verre, le dépôt joue le rôle de couche antireflet.

II.3. Absorption des couches de l'oxyde d'étain

Le spectre d'absorbance montre une absorption des couches située entre 200 et 350 nm. Aux alentours de 280 nm apparaît un pic dû à l'absorption du film de SnO_2 , voir la figure (V-10). D'après E.A. Morais et al [28] ce pic provient conjointement du substrat et de la couche, par contre L.L.Diaz [7] note qu'au dessous de 300 nm l'absorption est due au substrat. Ce pic provient de la transition de bande à bande, du niveau le plus haut de la bande de valence vers le niveau le plus bas de la bande de conduction, et correspond ainsi à

la largeur de la bande interdite du matériau (gap). Finalement, signalant le fait que l'absorption ne s'effectue que dans le domaine de l'Ultraviolet.

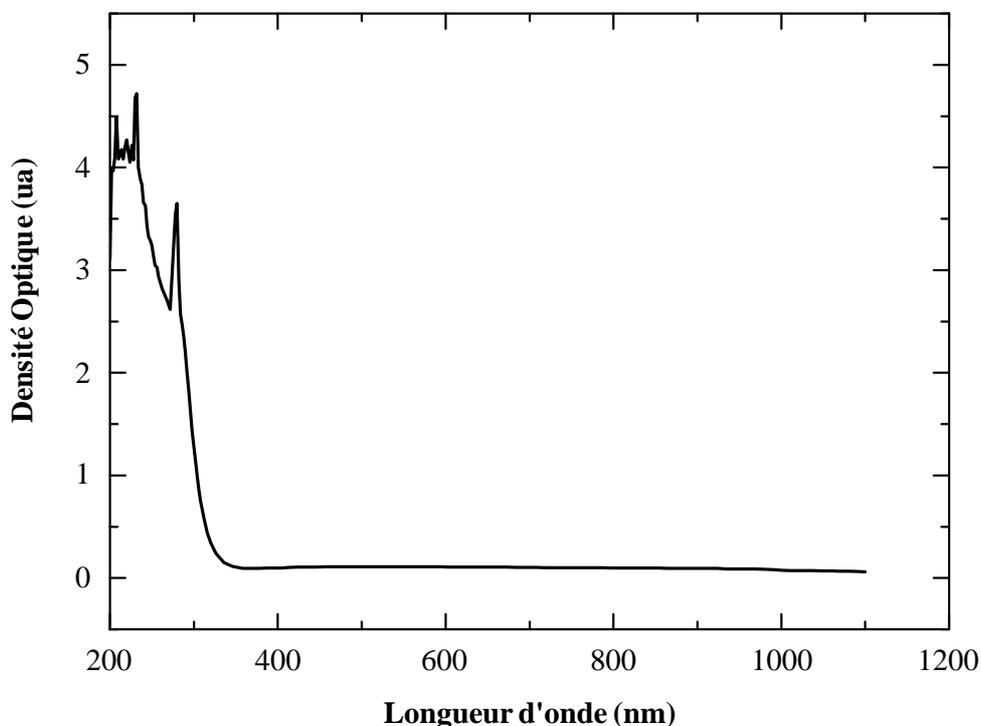


Figure V-10: Densité optique du SnO₂ obtenus par Sol- Gel.

II.4. Gap du dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de bande interdite directe [10,15,23,27-33]. Le gap de cette dernière est déterminé par l'extrapolation linéaire de la courbe $(DO)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) vers l'axe des abscisses ($\alpha=0$) dans le domaine de l'ultraviolet de faible longueur d'ondes (200-350 nm) et de forte absorption [12,21-26,29,33,34]. On peut aussi déduire le gap à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie [15,35]. Le coefficient d'absorption de notre dépôt est déduit de son absorbance, en utilisant la relation suivante [12,34]:

$$DO = \alpha.z \tag{V.8}$$

La figure suivante représente le carré de la densité optique en fonction de l'énergie des photons incidents.

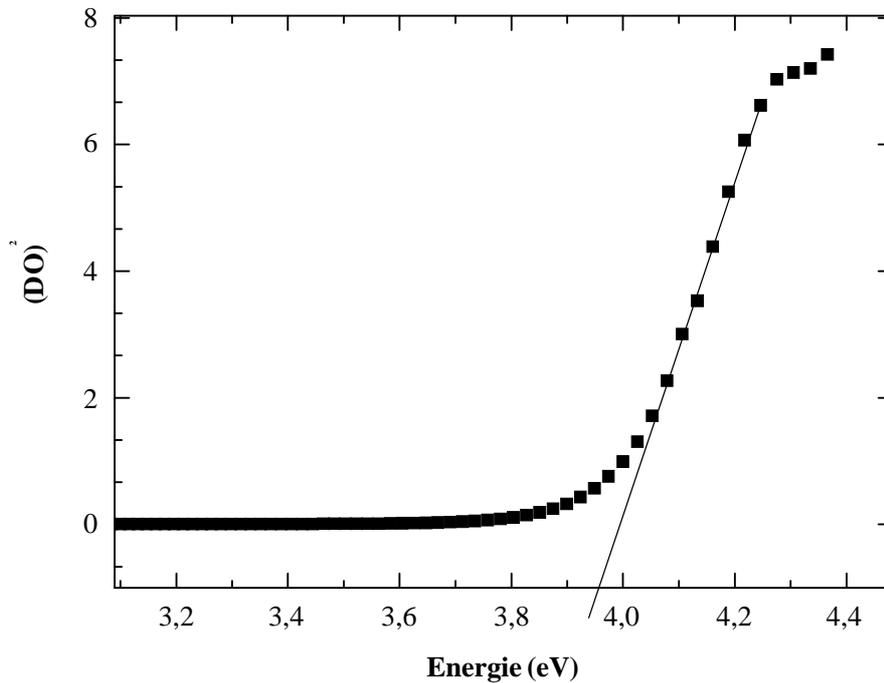


Figure V-II: Détermination de la bande interdite directe du SnO₂

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe, des films d'oxyde d'étain non dopé pour différents temps de recuit, donne une valeur du gap comprise entre: 3.78 et 3.97 eV (3.4– 4 eV [9], 4.05 eV [17], 3.75 eV [29], 4.29 eV [34], 3.6 eV [36], 4.05-4.6 eV [21]). Le gap des couches dopées est compris entre 3.71 et 3.91 eV ($E_g = 3.8$ eV [12], 4.05 eV [36]). On a ainsi remarqué que le dopage à l'indium permet de diminuer légèrement le gap; cela est dû probablement à l'existence d'états dopants à l'intérieur de la bande interdite. L'existence de ces états piégés peut entraîner la diminution de la concentration en électrons libre et la conductivité par conséquent. D'un point de vue électronique, le gap diminue avec le dopage à l'indium et la résistivité mesurée dans ce cas est plus importante que celle concernant les films non dopés. Ceci explique bien le fait que le gap mesuré est caractérisant le grain et non la structure discontinue.

II.5. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu de propagation. Un faisceau incident sur un

milieu transparent subit une déviation du fait de la réduction de sa vitesse de propagation. Plus l'indice de réfraction du matériau est élevé, plus la vitesse de la lumière est réduite et plus la lumière est réfractée. Notez que la valeur de l'indice dépend généralement de la longueur d'onde du rayon lumineux utilisé, dans notre cas elle est fixée à 632.8 nm.

On a constaté là, que l'indice de réfraction varie entre 1.63 à 2.4, pour des épaisseurs variant entre 155.5 et 134.8 nm (les oxydes transparents conductrices ont, en général, un indice de l'ordre de 2). Cet indice de réfraction varie avec les paramètres intervenant dans la préparation des couches.

Il est clair que l'indice de réfraction, que nous avons mesuré, ne correspond pas à celui de notre substrat, dont l'indice de réfraction est de 1.5.

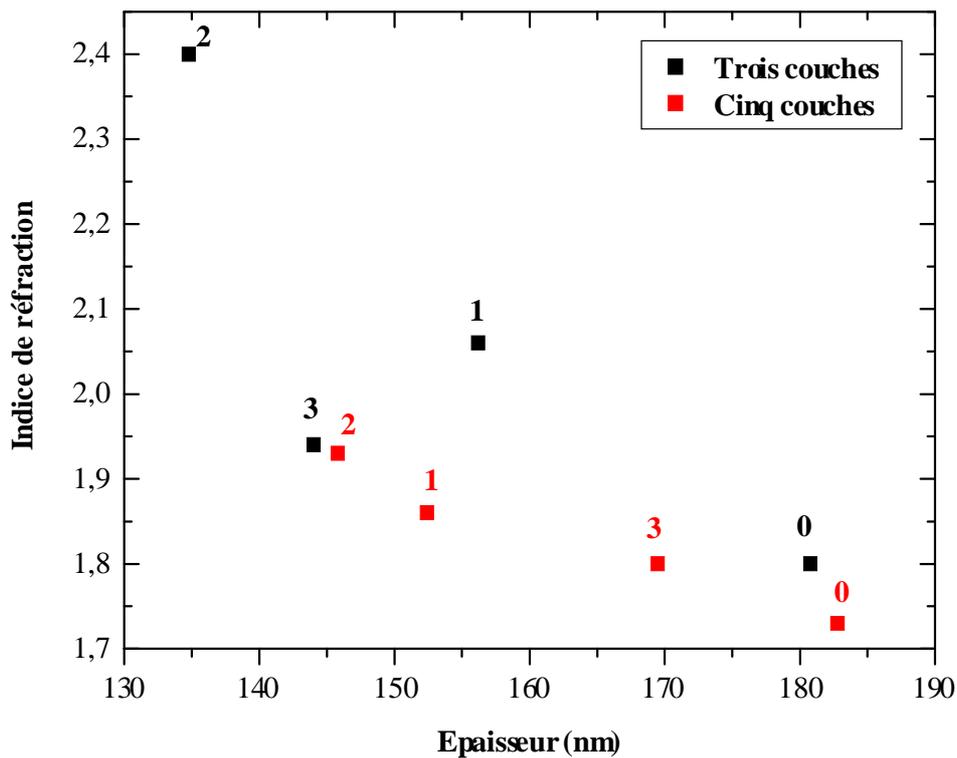


Figure V-12: Indice de réfraction du SnO₂ dopé à l'indium en fonction de l'épaisseur et du temps de recuit

La figure ci-dessus, montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur, pour des temps de recuit différents: 0, 1, 2 et 3 heures.

Lorsque l'épaisseur diminue, l'indice de réfraction augmente. Ceci est lié à la densification des couches du SnO₂; les épaisseurs des couches diminuent lorsque la couche devient plus dense. En effet, plus la matière est dense, plus l'indice de réfraction des couches est important.

Les couches amorphes de trois et cinq couches dopées à l'indium, correspondent à un épaisseur de 180.8 (182.8 nm), ont des indices de réfraction de 1.8 et 1.73 respectivement. En effet, lorsque le temps de recuit est de une heure, l'épaisseur des couches diminue et leurs indices de réfraction augmente. Le même raisonnement s'applique dans le cas d'un recuit pendant deux heures. Pour le recuit pendant trois heures le raisonnement est différent. Ceci s'explique par le fait que les propriétés électriques et structurales sont fortement liées à la nature du dopant.

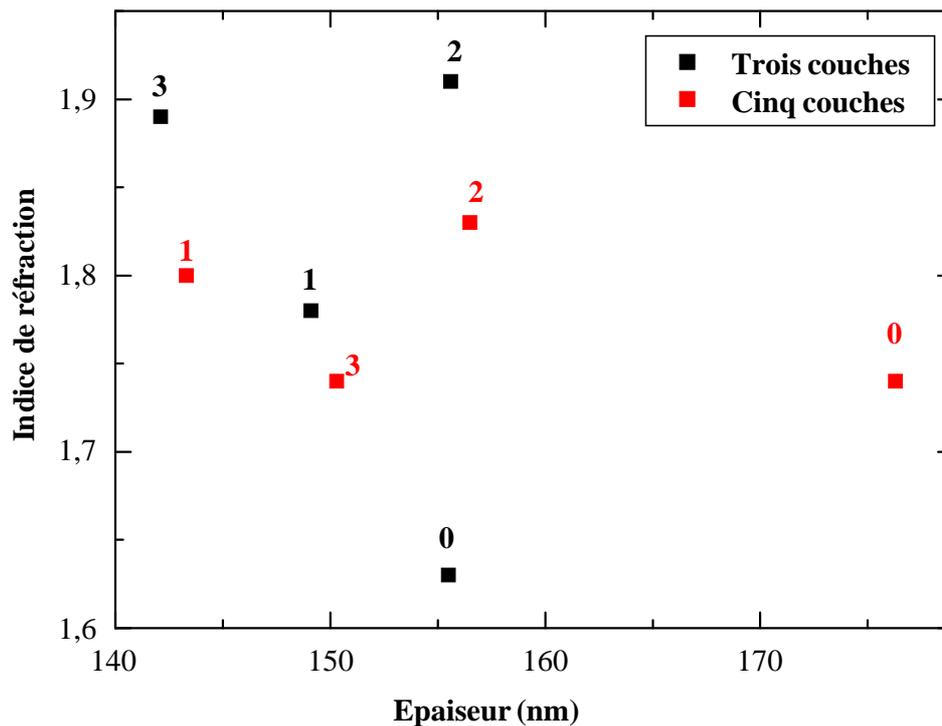


Figure V-13: Indice de réfraction du SnO₂ non dopé en fonction de l'épaisseur et du temps de recuit

Nos résultats expérimentaux montrent que l'indice de réfraction des couches non recuites est plus faible que celui des couches recuites. Le recuit pendant une heure des trois et cinq couches d'oxyde d'étain non dopé permet une densification de ces couches et par

conséquent une diminution de l'épaisseur et une augmentation de l'indice de réfraction (figure V-13). L'augmentation de l'épaisseur dans le cas d'un recuit durant deux heures favorise également l'augmentation de l'indice de réfraction. Finalement, pour un recuit durant trois heures, on remarque une diminution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction.

On note que l'augmentation de l'indice de réfraction avec le temps de recuit est liée à la densification des films de l'oxyde d'étain, du fait de la diminution de l'épaisseur diminue. Cette variation de l'indice s'explique, par Zhengtian Gu [37], par la diminution de la porosité de ces films durant le traitement thermique, ce qu'est confirmé par C. Terrier [4], L.L.Diaz-Flores [7], et Seok-Kyun Song [10]. En plus, la rugosité du substrat n'est pas identique à la rugosité de l'échantillon après un dépôt [4].

Références

- [1] Supachai Ngamsinlapasathiana, Thammanoon Sreethawongb, Yoshikazu Suzuki et Susumu Yoshikawa, "**Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells**", Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2129–2140
- [2] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, et W. Gopel, "**Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors**", Sensors and Actuators B 70 (2000) 87–100
- [3] C.H. Shek, J.K.L. Lai et G.M. Lin, "**Grain growth in nanocrystalline SnO₂ prepared Sol-Gel route**", NanoStructured Materials, Vol 11, N° 7 (1999) 887–893
- [4] C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, et J.A. Roger, "**Sb-doped SnO₂, transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique**", Thin Solid Films 263 (1995) 37-41
- [5] M.A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Piitz, et T. Krajewski, "**Comparative study of SnO₂: Sb transparent conducting films produced by various coating and heat treatment techniques**", Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 123-128
- [6] G. Gasparro, J. Putz, D. Ganz, et M.A. Aegerter, "**Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂: Sb sol-gel coatings**", Solar Energy Materials and Solar Cells 54 (1998) 287-296
- [7] L.L.Diaz-Flores, R.Ramirez-Bon, A.Mendoza-Galván, E.Prokhorov, et J. González-Hernànde, "**Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process**", Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1037–1042
- [8] J.L.Brousseau, H.Bourque, A.Tessier, et R.M.Leb Blanc, "**Electrical properties and topography of SnO₂ thin films prepared by reactive sputtering**", Applied Surface Science 108 (1997) 351-358
- [9] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, "**Optical Band-Edge Absorption of Oxide Compound SnO₂**", Applied Surface Science 252 (2006) 5361–5364
- [10] Seok-Kyun Song, "**Characteristics of SnOx films deposited by reactive-ion-assisted deposition**", Physical review B, Vol 60, N°15 (15 October 1999-I) 11137-11148
- [11] T.W. Kim, D.U. Lee, J.H. Lee, et Y.S. Yoon, "**Surface and microstructural properties of SnO₂ thin films grown on p-InP (100) substrates at low temperature**", Solid State Communications 115 (2000) 503–507

- [12] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, et ZhiZhen Ye, "***Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films***", Journal of Crystal Growth 259 (2003) 282–285
- [13] J. Dresner, K.W. Hang, J.I. Gittleman et P. Kuznetsoff, "***High-field conductivity in SnO₂ glazes***", Journal of Non-Crystalline Solids 27 (1978) 39-50
- [14] T.D.Senguttuvan et L.K.Malhotra, "***Electronic structure of Sol-Gel derived SnO₂ thin films***", J.phys.chem solids, Vol 58, N°1 (1997) 19-24
- [15] M.N.Islam et M.O.Hakim, "***Tentative energy-band parameters of SnO₂ thin films prepared by the pyrosol process***", Journal of materials science letters 4 (1985) 1125-1130
- [16] F.R. Messias, B.A.V. Vega, L.V.A. Scalvi, M. Siu Li, C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, "***Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO₂ coatings prepared by sol- gel***", Journal of Non-Crystalline Solids 247 (1999) 171-175
- [17] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z.M. Ding, et X.B. Yu, "***Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process***", Applied Surface Science 172 (2001) 245-252
- [18] J. Bruneax, H. Cachet, M. Froment et A.Messad, "***Correlation between structural properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping***", Thin Solid Films 197(1991) 129-142
- [19] K.H.Kim et J.S.Chun, "***X-Ray studies of SnO₂ prepared by chimical vapour deposition***", Thin solid films 141 (1986) 287-295
- [20] Ronald W. Waynant et Marwood N. Ediger, "***Electro-Optics Handbook***", McGraw-Hill, Second Edition 2000
- [21] Seon-Soon Kima, Se-Young Choia, Chan-Gyung Parkb, et Hyeon-Woo Jin, "***Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts***", Thin Solid Films 347 (1999) 155-160
- [22] N.Miyata et H.Kitahata, "***Preparation and properties of antimony-doped tin oxide films deposited by R.F.reactive sputtering***", Thin solid films 125 (1985) 33-38
- [23] Titilayo A.Kuku, "***Physical properties of thin SnO₂ and SnO₂: Sb films obtained by a photolytic method***", Thin solid films 142 (1986) 241-250
- [24] S.R. aghunath reddy, A.K.Mallik et S.R.Jawalekar, "***UV absorption studies of undoped and fluorine-doped tin oxide films***", Thin solid films 143 (1986) 113-118
- [25] Geeta Sanon, Raj Rup, et Abhai Mansingh, "***Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films***", Physical Review B, Vol 44, N° 11 (15 September 1991-I) 5672-5680

- [26] A. Dietrich, K. Schmalzbauer et H. Hoffmann, *"The effect of annealing on the optical properties of indium tin oxide"*, Thin Solid Films 122 (1984) 19-29
- [27] John H. Davies, *"The physics of low dimensional semiconductors an introduction"*, Cambridge,1998
- [28] E.A. Morais, L.V.A. Scalvi, V. Geraldo, R.M.F. Scalvi, S.J.L. Ribeiro,C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, *"Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films"*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1857–1860
- [29] M. Losurdo, D. Barreca, P. Capezzuto, G. Bruno, et E.Tondello, *"Interrelation between nanostructure and optical properties of oxide thin films by spectroscopic ellipsometry"*, Surface and Coatings Technology 151 –152 (2002) 2–8
- [30] Feng Gu , Shu Fen Wang , Chun Feng Song , Meng Kai Leu, Yong Xin Qi ,Guang Jun Zhou, Dong Xu, et Duo Rong Yuan, *"Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles"*, Chemical Physics Letters 372 (2003) 451–454
- [31] J.Melsheimer et B.Tesche, *"Electron microscopy studies of sprayed thin tin dioxide films"*, Thin solid films 138 (1986) 71-78
- [32] L.R.B. Santos, C.V. Santilli, et S.H. Pulcinelli, *"Sol-gel transition in SnO₂ colloidal suspensions: viscoelastic properties"*, Journal of Non-Crystalline Solids 247 (1999) 153-157
- [33] Joseph George et C.S.Menonu, *"Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films"*, Surface and Coatings Technology 132 (2000) 45-48
- [34] A.K.Saxena, R.Thangaraj, S.P.Singh et O.P.Agnihotri, *"Characterization of fluorine-doped SnO₂ films prepared by chemical vapor deposition"*, Thin solid films 131 (1985) 121-129
- [35] J.Melsheimer et D.Ziegler, *"Band Gap energy and urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide"*, Thin solid films 129 (1985) 35-47
- [36] M.D.Stoev, J.Touskova, et J.Tousek, *"X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and optical transmittance studies of indium tin oxide and cadmium sulphide thin films for solar cells"*, Thin solid films 299 (1997) 67-71
- [37] Zhengtian Gu et Peihui Liang, *"Novel optical film sensor design based on p-polarized reflectance"*, Optics & Laser Technology 36 (2004) 211 – 217

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire de Dosage, Analyse et de Caractérisation en Haute Résolution de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif. C'est au sein de ce laboratoire qu'on a conçu le montage nous permettant par la méthode dip-coating du procédé Sol-Gel l'élaboration des films d'oxyde conducteur transparent sur des supports en verre. Nous avons synthétisé deux types de couches d' SnO_2 nanocristallins: non dopées et dopées à l'indium. Le dopage est effectué pour améliorer les propriétés électriques de ces couches, notamment la résistivité. Ceci dans le but de les appliquées comme électrodes dans les cellules photovoltaïques nanocristallines.

Plusieurs paramètres (taux d'humidité de l'atmosphère environnante, vitesse de trempage et de tirage du substrat, composition chimique de la solution, le recuit,...) qui entrent dans le procédé d'élaboration Sol-Gel influent sur les propriétés des films obtenus. La synthèse des films de SnO_2 par ce procédé se déroule en deux étapes: Préparation de la solution et déposition du film.

Les résultats obtenus sont inhabituels et difficiles à interpréter. Pour expliquer la résistivité très élevée, qui dépasse parfois les limites de l'appareillage, plusieurs hypothèses ont été avancées. Les propriétés électriques dépendent de la structure poreuse, due à l'évaporation de la matière organique lors du recuit, et de la taille des grains des films de SnO_2 . La discontinuité de la structure empêche le transfert des électrons entre les grains. Aussi, la surface du SnO_2 qui adsorbe l'oxygène environnant, fait diminuer la concentration des lacunes dans la couche superficielle par rapport à celle du volume. Les ions de l'oxygène à la surface, peuvent emprisonner ou disperser les porteurs libres, et produire des barrières de potentiel. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Finalement, l'augmentation de la résistance due au dopage de type P à l'indium, s'explique par le fait que ces dernières induisent des niveaux pièges dans la bande interdite.

Conclusion générale

Les spectres de transmission, qu'on a obtenu dans la gamme du visible, présentent une bonne transparence optique varie entre 76 et 89%. Cette propriété laisse une proportion importante de la lumière visible parvenir au colorant, Ce qui contribue au bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque nanocristalline. Par contre, la conductivité de ces couches est très faible, elles ne peuvent donc pas servir comme électrode. L'analyse des spectres d'absorption montre que l'oxyde d'étain, non dopé ou dopé à l'indium, est un matériau semi-conducteur de large bande de gap.

Avec les films qu'on a obtenu, la réalisation d'une cellule nanocristalline s'avère difficile à l'actuel de nos expérimentations. Plusieurs paramètres qui entrent dans le procédé d'élaboration influent sur les propriétés des films; le contrôle de ces propriétés est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans les différents domaines industriels.

المخلص:

في هذا العمل قمنا بتحضير رقائق مكونة من 3، 5 و 7 طبقات من أوكسيد القصدير SnO_2 صافى و مشوب بنسبة 15% من عنصر In على مسند من الزجاج العادي وذلك بطريقة السحب سائل-هلام. بهدف وضعها كقطب في الخلايا الشمسية النانوبلورية. الخصائص الالكترونية للأفلام متعلقة مباشرة بطريقة و شروط تحضيرها. الرقائق المدصل عليها ذات مقاومة كهربائية عالية جدا نتيجة عدة عوامل تتمثل في: البنية البلورية المسامية، كمية الأكسجين المطبقة أثناء المعالجة الحرارية، سمك الحبيبات. العامل الأساسي هو عدم استمرارية البنية، حيث أن الالكترونات يصعب عليها المرور من حبيبة إلى أخرى. الرقائق المعالجة حراريا تمتاز بصلاية مرتبطة بسمكها الصغير المتراوح ما بين 134 و 160 nm. قرينة الانكسار تتغير عكسيا مع صلاية الفلم و هذا متعلق بمسميته. كما قمنا أيضا باستنتاج le gap بواسطة أطياف الرؤية في المجال المحصور في ما فوق البنفسجية والمرئي؛ حيث أن قيمته محصورة ما بين 3.78 و 3.97 eV. معامل الرؤية لهذه الأفلام محصور بين 76 و 89%.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons élaboré des films, multicouches de 3, 5 et 7 couches, de SnO_2 et de SnO_2 dopé à 15 % d'indium sur des substrats en verre ordinaire par la méthode dip-coating du procédé Sol-Gel. Pour les utilisées comme électrodes dans les cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant. Les propriétés électriques de ces films dépendent directement de la méthode de leurs préparations et des conditions de leurs élaborations. Les couches obtenues sont très résistives due à plusieurs paramètres qui sont: la structure poreuse, le flux d'oxygène appliqué durant le recuit, la taille des grains. Le paramètre le plus important étant la discontinuité de la structure; en effet, les électrons ont du mal à passer d'un grain à l'autre. Les couches recuites montrent une forte densification et une faible épaisseur comprise entre 134 et 160 nm. L'indice de réfraction varie fortement avec la densification de ces couches; qui est liée au taux de porosité des films. Nous avons déterminé le gap de ces films par les méthodes optiques, à savoir: par les spectres d'absorbance dans le domaine UV-Visible. La valeur du gap est comprise entre 3.78 et 3.97 eV. Le taux de transmission de ces films est compris entre 76 et 89 %.

Abstract:

In this work, we deposited thin films, multi-layer of 3, 5 and 7 layers, of SnO_2 and SnO_2 doped with indium on glass substrates by the method dip-coating of the Sol-Gel process, for used as electrode in Dye-sensitized solar cells nanocrystalline. The electric properties of these films depend directly on the conditions and the method of their preparations. The layers obtained are very resistive due to several parameters which are: the porous structure, the oxygen flow applied during annealing, the grains size. The most important parameter being the discontinuity of the structure; the electrons have blockade to pass from a grain to the other. The heated layers show a low thickness ranging between 134 and 160 nm. The index of refraction strongly varies with the thickness of these layers and of there porosity. We determined the gap of these films by the optical methods: by the spectra of absorptance in the UV-Visible irradiation. The value of the gap varied between 3.78 and 3.97 eV. The rate of transmission of these films is varied between 76 and 89%.