



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ « ABBÈS LAGHROUR » DE KHENCHÉLA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
Département de Science de Matière



N° de série :

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de master (L.M.D)

Filière : physique

Spécialité : Physique de matériaux

Intitulé:

Thermoélectricité thermocouples à base de couches minces SnO_2

Réalisé par :

Barkani Mahfoud

Maarouf Chaima

Encadreur:

Prof. Djelloul Abdelkader

Membres de jury :

- | | | |
|---|-------------|-------------------------------------|
| ❖ <i>Président: Aissani Linda</i> | <i>MCA.</i> | <i>Univ. Abbès LaghrouKhenchela</i> |
| ❖ <i>Promoteur: Djelloul Abdelkader</i> | <i>Pr.</i> | <i>Univ. Abbès LaghrouKhenchela</i> |
| ❖ <i>Examineur: Mouilla Hafida</i> | <i>MCA.</i> | <i>Univ. Abbès LaghrouKhenchela</i> |

Présenté le:/07/2021.

أهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى اللّذين أنارا لي كل الدروب الحالكات وكانا عوننا دائما لي في الحياة، إلى والديّ الكريمين أطال الله في عمرهما وأمدهما بموفور الصحة والعافية وجعلهما نبراسين ينيران كل الدروب لتخطاها تحت ظلها.

إلى كل إخوتي الذين تقاسموا معي كل مراحل حياتي وكانوا دوما حاضرين في المسرات أو المضرات، إلى أبناء أختي وأبناء أخي.

إلى زوجتي الغالية، إلى بناتي العزيزات أهدي لهن هذا العمل عرفانا لصبرهن علي في أوقات قد أكون قصرت معهن أو تجاهلت بعض حقوقهن.

إلى كل من عرفته وعرفني وتقاسمنا معا بعض تفاصيل هذه الحياة. لهؤلاء كلهم أقدم عربون الشكر والوفاء كل باسمه وكل بمقامه.

محفوظ.

اهداء

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى أعز وأغلى إنسانة في حياتي، إلى التي أنارت دربي بنصائحها، وكانت بحرا صافيا يجري بفيض من الحب والبسمة، إلى من زينت حياتي، إلى التي منحتني القوة والعزيمة وكانت سببا في مواصلي لدراستي، إلى من علمتني الصبر والاجتهاد، إلى الغالية أمي الحبيبة **ربيبي ناجية**.

إلى والدي العزيز **مسعود** الذي تعلمت منه الصمود مهما كانت الصعوبات وعلمني معنى النجاح والصبر.

إلى من لا تحلو الحياة دونهم إخوتي : **صلاح الدين ، - عبد المجيد، -سليمة، سمية ورزيقة**.

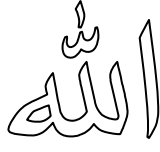
وإلى أبناء أخواتي: **كوثر ، بيسان ، ضياء الدين و جنى**.

إلى أصدقائي خاصة : **شمس الهدى بوشارب وخلود بن سي زرارة**.

إلى كل من له صلة بي من قريب أو بعيد وكل من يفرحون لسعادتي ويجزونون لحزني، إلى كل من جمعني بهم الدراسة والحياة تاركين في نفسي المحبة والوفاء.

شيء

Remerciements

Nous remercions en premier lieu et toujours le Dieu  qui nous a aidé de dépasser toutes les difficultés et les obstacles durant notre vie.

Ce travail qu'on a posé à la porté de vos mains est réalisé dans le laboratoire de physique de l'Université de Khenchela.

Notre présentation de mémoire a été réalisée sous la direction du Professeur Mr. Djelloul Abdelkader, notre encadreur qui nous a Compagni pas à pas et nous a dirigé avec passion. Merci beaucoup monsieur pour votre disponibilité, votre confiance, votre conseils et votre méthodes de simplifier les choses.

Nous remercions les enseignants d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Nous n'oublions pas tous étudiants de doctorats qui nous aident plusieurs fois et sans attendre rien.

Enfin, un remerciement pour les responsables du laboratoire de l'Université de Biskra .

Merci à tous.

Sommaire

Introduction générale.....	2
Chapitre I: Etude bibliographique	
I. 1. Introduction.....	3
I. 2. Les oxyde transparents et conducteurs (TCO).....	3
I. 2.1. Généralité sur les matériaux (TCO).....	3
I. 2.2. Définition d'un matériau TCO.....	3
I. 3. Les couches minces.....	4
I. 3.1. Définition d'un couche mince.....	4
I. 3.2. Formation d'un couche mince.....	4
I. 3.3. Caractérisation des couches minces.....	5
• Épaisseur.....	5
• Par diffractométrie des rayons x.....	5
• Par spectrométrie de fluorescence x.....	5
I. 3.4. Applications des couches minces.....	5
I. 4. L'oxyde d'étain.....	6
I. 4.1. Le choix de SnO ₂	6
I. 4.2. Définition de SnO ₂	7
I. 4.3. Structure cristallographique.....	7
I. 5. Les propriétés de SnO ₂	8
I. 5.1. Propriétés électriques.....	8
I. 5.2. Propriétés optiques.....	9
I. 5.3. Structure <i>électronique</i>	9
I. 5.4. Propriétés physico-chimique de SnO ₂	10
I. 5.5. Rôle du traitement thermique sur les propriétés du SnO ₂	12
I. 6. Les applications de l'oxyde d'étain.....	12
• Electrodes.....	12
• Piles au lithium.....	13
• Vitrage à isolation thermique.....	13
• Cellules solaires photovoltaïques.....	13
I. 7. Dopage de SnO ₂	14

I.	8. Conclusion.....	14
Chapitre II: Élaboration et techniques de caractérisation		
II.	1. Introduction.....	16
II.2.	Technique de spray.....	16
II. 2.1.	Définition.....	16
II. 2.2.	Principe de la technique.....	16
II. 2.3.	Montage expérimental utilisé.....	17
II. 3.	Propriétés des produits.....	17
	• Chlorure d'étain (SnCl ₂).....	17
	• Methanol (CH ₃ OH).....	18
	• Ethanol (C ₂ H ₅ OH).....	18
	• Chlorure d'hydrogène (HCl. H ₂ O)	18
II. 4.	Procédure expérimental.....	19
II. 4.1.	préparation des substrats.....	19
II. 4.1.1.	Choix du substrat de depot	19
II. 4.1.2.	Nettoyage des substrats.....	19
II. 4.2.	Préparation des solutions	19
II.4.2.1	Préparation des solutions	20
II. 5.	Dépôt.....	20
II. 6.	Méthodes de caractérisation des couches minces de SnO ₂	21
II. 6.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	21
II. 6.1. 1.	Principe de la diffraction des rayon x.....	22
II. 6.1.2.	Spectroscopie UV-Visible.....	23
II. 6.1.3.	Concept théorique.....	23
II. 6.2.	Coefficient d'absorption.....	25
II. 6.3.	Détermination du gap optique.....	25
II. 6.4.	Thermoélectricité.....	26
II. 6.4.1.	Définition et historique.....	26
II. 6.4.2.	Effet seebeck.....	26
	• Définition.....	27
II. 6.4.3.	Applications de l'effet Seebeck.....	27

II. 6.4.4. Coefficient de Seebeck.....	27
II. 6.4.5. Expression du coefficient de Seebeck.....	27
II. 7. Détermination des propriétés structurales.....	28
II. 7.1. Détermination de la taille de cristallite.....	29
II.7.2. Détermination de contrainte.....	29
II. 8. Conclusion.....	30
Chapitre III: Résultats et discussions	
III. 1. Introduction.....	32
III. 2. Propriétés des couches minces de SnO ₂	32
III. 2.1. Propriétés structurales.....	32
III. 2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	32
III. 2.1.2. Détermination de la taille des cristallites	34
III. 2.1.3. Détermination de la contrainte.....	35
III. 2.2.1. Transmittance.....	36
III. 2.2.2. Détermination du gap optique.....	37
III. 2.3. Propriétés thermoélectriques.....	38
III.4. Détermination graphique de la concentration de porteurs de charge.....	44
III.5. Conclusions générale.....	46

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau N°- Titre

Tableau I.1 : propriétés physico_ chimiques **du sno2**

Tableau I. 2: effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain non dopé préparé par la technique de pyrolyse cristallographiques et optiques.

Chapitre III

Tableau III. 1: la taille de cristallite de nos échantillons.

Tableau III. 2: Résultats du calcul de contrainte.

Liste des figures

Figure N°-

Titre

Chapitre I

Figure I. 1: (a) couche mince sur un substrat, et (b) couche mince dans un dispositif E_0

Figure I. 2: schéma qui montre les applications des couches minces.

Figure I. 3: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

Figure I. 4: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2 .

Chapitre II

Figure II.1: dispositif complet de la technique spray pneumatique.

Figure II. 2: SnCl_2

Figure II. 3: méthanol (CH_3OH).

Figure II. 4: Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Figure II. 5: la balance.

Figure II. 6: agitateur magnétique.

Figure II. 7: la plaque chauffante.

Figure II. 8: famille de plans cristallins en conditions de Bragg.

Figure II.9: le diffractomètre

Figure II. 10: le type de transition.

Figure II. 11: le spectre d'absorption.

Figure II. 12: les transitions possibles.

Figure II. 13: le spectre d'absorption.

Figure II. 14: Thomas Johan seebeck.

Figure II. 15: explication de l'effet Seebeck.

Figure II. 16: explication de l'effet Seebeck.

Figure II. 17: référence du DRX de SnO₂.

Chapitre III

Figure III. 1: Diffractogramme d'une couche mince de (SnO₂)

Figure III. 2: la fiche de Jcpds de (SnO₂) n° 01-071-0652

Figure III. 3: diffractogramme des couches minces de SnO₂ (0.5ml, 1ml et 2ml)

Figure III. 4: variation de la transmittance des couches minces élaborées en fonction de la longueur d'onde pour différente quantité de HCl

Figure III. 5: détermination du gap optique

Figure III. 6: ΔV en fonction de ΔT (0.5 ml HCl)

Figure III. 7: ΔV en fonction de ΔT (1ml HCl)

Figure III. 8: ΔV en fonction de ΔT (2 ml HCl)

Figure III. 9: détermination du coefficient de Seebeck (0.5ml HCl)

Figure III. 10: détermination du coefficient de Seebeck (1ml HCl)

Figure III. 11: détermination du coefficient de Seebeck (2ml HCl)

Figure III. 12: détermination de concentration de porteurs de charge (R=0)

Figure III. 13: détermination de concentration de porteurs de charge (R=1)

Figure III. 14: détermination de concentration de porteurs de charge (R=2)

Liste des symboles

SnO_2	Dioxyde d'étain
SnCl_2	Chlorure d'étain
CFC	Cubique à face centrée
TCO	Oxydes transparents et conducteurs
λ	Longueur d'onde
h et \hbar	Constante de Planck
c	La vitesse de la lumière dans le vide
$h\nu$	L'énergie d'un photon
E_g	Gap optique
E_F	Energie (niveau) de Fermi
DRX	Diffraction des rayons X
θ	L'angle de diffraction
d_{hkl}	Distance interréticulaire
hkl	Plan réticulaire
UV-VIS	Ultraviolet-visible
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
I	Intensité de la lumière transmise
I_0	Intensité de la lumière incidente
D	La taille des grains
d	l'épaisseur
S	Coefficient de Seebeck

Liste des unités

°	Degré
atm	Atmosphère
°C	Degré Celsius
°K	Degré Kelvin
nm	Nanomètre
μm	Micromètre
mm	Millimètre
cm	Centimètre
ml	Millimètres
L	Litre
eV	Electronvolt
mV	Millivolt
μV	Microvolt
V	Volt
%	Pourcents
mol	Moles
g	Gramme
h	Heures

Introduction générale

Dans l'industrie moderne les couches minces ont connu une révolution très importante à cause de leurs applications multiples surtout ce qui concerne l'exploitation de la lumière du soleil qui est directement transférée en électricité et cela grâce à un matériau semi-conducteur qui est basé sur les couches minces préparées par dépôt de solutions des sels minéraux tel que le dioxyde d'étain (SnO_2) que nous avons présenté ses propriétés les plus importantes par lesquelles on choisit cet oxyde, sans oublier les caractérisations vues au films minces élaborées en utilisant les solutions comportant l'oxyde d'étain, et on a pris le chlorure d'étain comme sel à préparer ces solutions. Tout le travail qu'on va illustrer et expliquer c'est pour avoir des couches minces de (SnO_2) déposées au moyen de la technique de spray pneumatique à une pression de 1,5 atm sur des substrats de verre.

Ce travail, a comme objectifs l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 produit par préparation des solutions du sel (SnCl_2) avec des différentes quantités de HCl (0,5ml-1ml et 2ml). Ces solutions sont dopées sur les substrats de verre par l'utilisation de la technique de spray pneumatique. Après l'élaboration, on passe à l'étude caractéristique qui est basée sur: les caractéristiques structurales, optiques et thermoélectriques.

Le mémoire présenté a comme contenu didactique trois chapitres cotoient une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique qui comporte des définitions et des généralités sur les (TCO) et les couches minces, et on parle aussi sur leurs applications et leurs caractérisations. En terminant par un assemblage de descriptions et explication synthèse de l'oxyde d'étain SnO_2 (propriétés électriques, optiques physico-chimiques) et ses applications.

En passant au deuxième chapitre, nous avons cité quelques méthodes d'élaboration de couches minces et on a bien basé sur la technique qu'on va utiliser à élaborer nos films minces qui est la technique de spray pneumatique.

D'autre côté nous avons illustré trois méthodes de caractérisation (DRX, UV-VIS, et l'effet Seebeck) puisque on est entrain de réaliser la DRX et l'effet Seebeck.

Dans le troisième chapitre: Résultats et discussion .

Nous avons expliqué les résultats qu'on a obtenu dans le travail pratique après leurs interprétation graphique qui nous a aidé à confirmer la plus part des résultats théoriques connus(concernant les propriétés optiques, structurales et thermoélectriques).

Finalement, notre travail et terminé par une conclusion générale résumant le tau des résultats obtenus dans la pratique réalisée.

Chapitre **I**

*Etude
bibliographique*

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons une étude bibliographique des oxydes conducteurs transparents (TCO) ainsi qu'une définition simple de la couche mince, des méthodes de développement et des applications, qui seront suivies par les propriétés compositionnelles et optiques du dioxyde d'étain (SnO₂).

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)

I.2.1. Généralité sur les matériaux (TCO)

La coexistence de la conductivité électrique et de la transparence optique dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium (CdO), lorsque Bädeker a découvert que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposés à l'intérieur d'une chambre de décharge incandescente étaient à la fois conducteurs et transparents. Cette première observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui reste après un siècle un sujet brûlant. De nombreux TCO sont alors apparus, notamment : In₂O₃, SnO₂, ZnO, Cd₂SnO₄, CdSnO₂, In₂O₃ : Sn (ITO), ZnO : Al, SnO₂ : Sb, SnO₂ : Cd, SnO₂ : F, CdInO_x, In₂O₃ : F... etc. Obtenir de tels matériaux avec un bon compromis entre la transparence à la lumière visible et une bonne conductivité électrique, est un défi important industriel. Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents scientifiques ont eu recours au dopage de ces derniers : le InO₂ est dopé à Sn, le SnO₂ est dopé l'Sb ou au F ou l'In....etc [1].

I.2.2. Définition d'un matériau TCO

Excellent TCO est défini par une conductivité électrique élevée combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, ils dépendent de la taille des grains, qui grandit habituellement avec l'épaisseur de la pellicule. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Généralement, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant, ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il remplace le métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors augmentée, et la mobilité et par conséquent la conduction tombent. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés au fluor, qui, lorsqu'il est substitué à l'oxygène, provoque une perturbation de la bande de valence ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [2].

I.3. Les couches minces

I.3.1. définition d'une couche mince

Par principe une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelée 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur à été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui conféré à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couche mince de bidimensionnalité sera important cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil, son effet devinera minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [3].

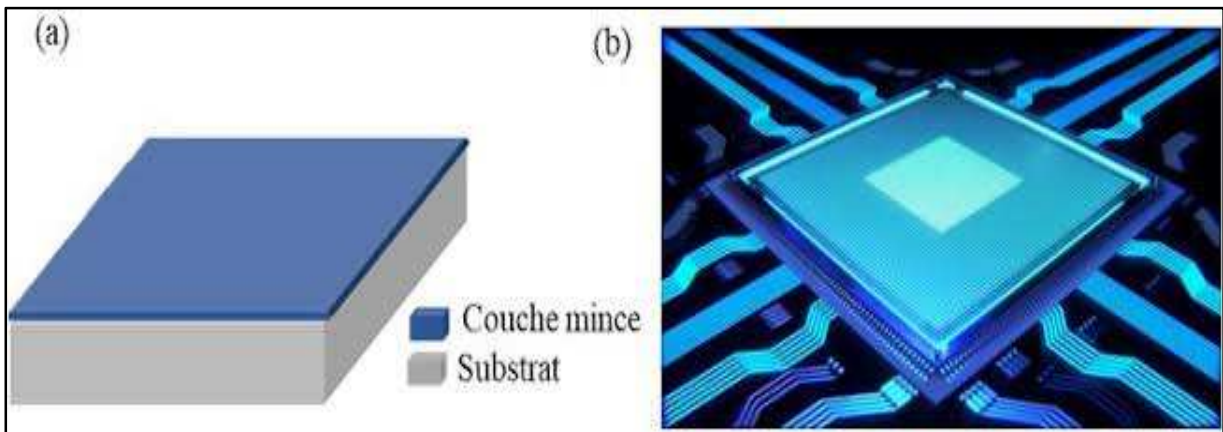


Figure I. 1: (a) couche mince sur un substrat, et (b) couche mince dans un dispositif EO [4].

I.3.2. Formation d'un couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince:

- 1) Synthèse sur la création des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source au substrat.
- 3) Le dépôt et la croissance de la couche sur le substrat peuvent séparer complètement ces étapes les unes des autres ou être superposés selon le processus suivi [5].

I.3.3. Caractérisation des couches minces

- **Épaisseur**

L'épaisseur d'une couche mince est un paramètre essentiel déterminant ses propriétés. Dans le cas de couches minces transparentes à la lumière visible. Des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis à la surface de la mince couche de substrat) peuvent être utilisées. Lorsque cela est approprié, nous pouvons utiliser des rayons X :

- Par diffractométrie des rayons X: méthode dite de "réflectométrie", semblable à l'interférence des ondes lumineuses, on voit des oscillations du signal quand on déplace le détecteur, _ méthode d'incidence de broutage : le détecteur est balayé autour d'une caractéristique de pic du substrat (si le substrat est cristallisé), pour une incidence de rayons X donnée, l'incidence est augmentée et lorsque le pic est vu, la loi de Beer_lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche
- Par spectrométrie de fluorescence x:soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'un raies émise par la couche mince, cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche [6].

I.3.4. Applications des couches minces

Au cours du XXe siècle, les applications les plus avancées se sont diversifiées dans les domaines suivants : Optique : l'optique des couches a permis de développer des capteurs de rayonnement plus efficaces. Mécanique : revêtement tribologique (lubrification à sec, résistance à l'usure...). Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure résistance à la corrosion en créant un film imperméable (résistance à la corrosion). Thermique : l'utilisation d'une couche de barrière thermique réduit, par exemple, la température de surface du métal [7].

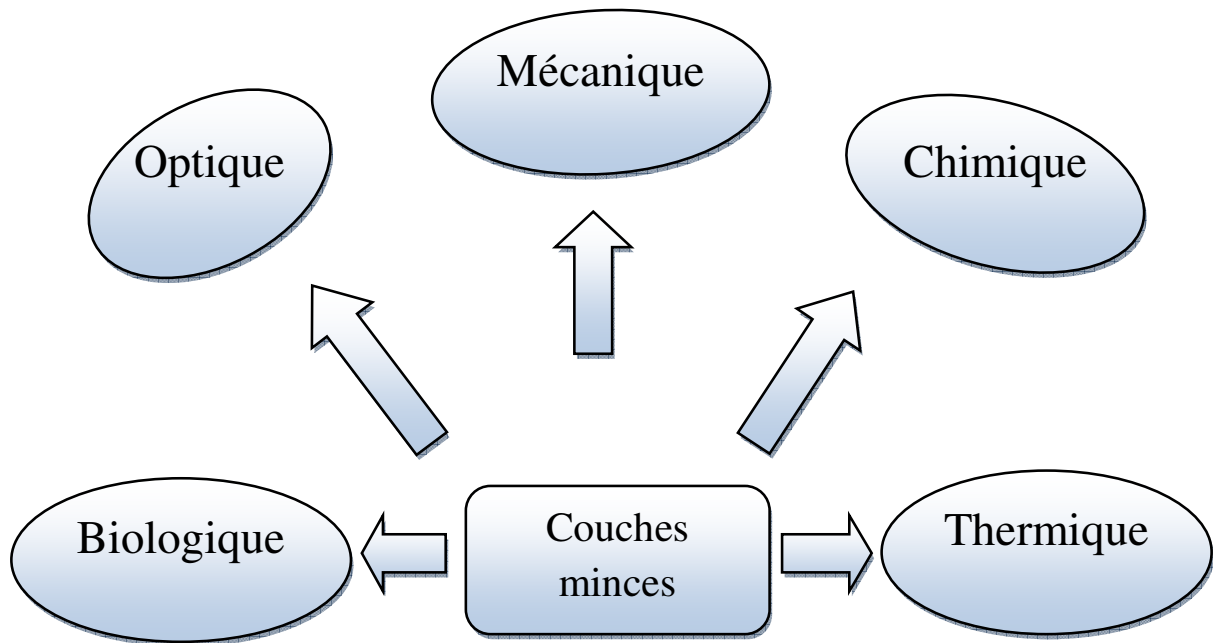


Figure I. 2: schéma qui montre les applications des couches minces [8].

I.4. L'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier Tco à être commercialisé. SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et mécaniquement dur, résistant aux températures élevées et stable par rapport à l'atmosphère [9].

I.4.1 Le choix du SnO_2

Le choix du SnO_2 n'est pas fortuit : ce sont ces qualités de semi-conducteurs transparents et conducteurs qui nous ont guidés pour apporter une valeur ajoutée en performance. Ce matériau a déjà fait ses preuves en matière de capteurs et de revêtements thermiques. Sachant que le rendement de conversion photovoltaïque est proportionnel à la tension en circuit ouvert au courant de court-circuit.

- L'oxyde d'étain dopé au fluor étant un semi conducteur dégénéré de type n, la barrière ($\text{SnO}_2:\text{f}$) $\text{N}^{++}/(\text{si}) \text{N}^+$ peut, en s'additionnant à celle de la jonction N^+p , contribuer à l'augmentation de la tension de circuit ouvert.
- Le SnO_2 non dopé jouant le rôle de couche antireflet peut augmenter la transmission des photons incidents et favoriser l'accroissement du courant de court-circuit.

Ces deux étapes technologiques (dépôt de la fenêtre optique et couche antireflet) sont donc susceptibles de contribuer à augmenter l'efficacité de conversion du dispositif. Les couches minces sont déposées par pulvérisation pyrolyse, une technique simple qui peut être facilement mise en œuvre en vue d'une éventuelle production de masse [10].

I.4.2. Définition de SnO₂

L'oxyde d'étain ou "oxyde stannique" se trouve naturellement sous forme de cassitéria minérale. La cassitéria est un oxyde de couleur variable allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis l'Antiquité, son nom (du grec kassiteros, étain) lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitéria est connue depuis plus de 5000 ans elle se caractérise par un lustre adamantin Elle peut être transparente ou translucide de clivage imparfait, elle est dure et lourde L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 [11].

I.4.3. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain (SnO₂), la cassitérite, est le principal minerai d'étain qui se cristallise dans une structure rutil. Le SnO₂ peut cristalliser exceptionnellement sous forme orthorhombique, dans certaines conditions particulières de hautes pressions. Le maillage élémentaire est quadratique ($a = b = 0,4737$ nm et $c = 0,3186$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe spatial P42 / nm). Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont les valeurs 0,071 et 0,14 nm respectivement. L'étude des propriétés de ces composés a récemment gagné de plus en plus d'intérêt. IV oxyde d'étain, les stannate IV et les phases d'oxyde mixtes contenant l'étain IV constituent un groupe de solide qui ont des propriétés physiques intéressantes. Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO₂ présente des ruptures de la périodicité du réseau [12].

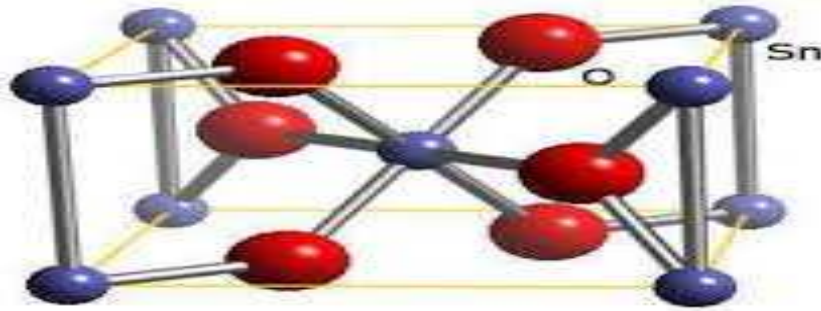


Figure I. 3. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile)[13].

I.5. les propriétés de SnO_2

I.5.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques caractéristiques de SnO_2 sont la résistivité des films, la densité des porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Méthode à quatre points ;
- effet Hall.

L'oxyde d'étain pur, monocristallin SnO_2 est un matériau semi-conducteur avec un écart de 3.8eV. A température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (stœchiométrique SnO_2) mais une fois éloigné de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non-stœchiométrique) ce cas est appelé dopage intrinsèque ce sont les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction. Le dopage est également effectué en introduisant des atomes des colonnes différents de II-VI et qui ont approximativement les mêmes rayons ioniques que Sn + 4 ions étain (0.071nm) ou ion oxygène (0.140nm).

L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO_2 se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que soient les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence. L'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type n, ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmentent suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure

pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du Fluore. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et poly-cristallin sont différentes. Les mécanismes de conductivité sont différents.

Les couches de SnO₂ déposées ont une structure poly-cristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe [14].

I. 5.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction de l'électro-génétique avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par lui si l'énergie associée $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la conduction de bande, c'est-à-dire au moins égale à la largeur de la bande interdite (intervalle). Donc, si vous voulez que le matériau soit transparent dans tout le visible, l'écart doit être au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans l'ensemble du spectre visible sera donc assurée par une valeur de l'écart de bande au moins égale à 3,1 eV. Donc, sous la forme d'un film mince, SnO₂ est un bon transparent dans le domaine optique du visible [15].

I.5.3. Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de 3,6 – 4,2 eV . La structure de bandes est caractérisée par :

Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O₂p).

O: 1s² 2s² 2p⁴

Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn5s, Sn5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas

Sn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p²

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

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

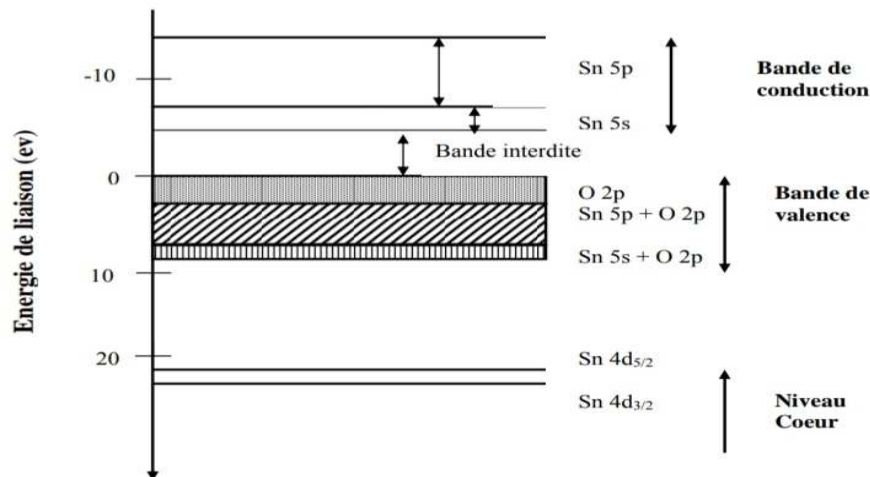


Figure I. 4. Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2 [17].

I.5.4. Propriétés physico - chimiques de SnO_2

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV, de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre oxygène, affichant une coordination octaédrique. Selon Jarsebski et al SnO_2 est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans la gamme visible, c'est un semi-conducteur d'oxyde avec une structure non cubique, c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables.

Les auteurs conviennent que les vacances d'oxygène sont les défauts intrinsèques prédominants du SnO₂, ce qui le rend sub-stœchiométrique en oxygène. Il est électriquement isolant à température ambiante; cependant, préparé dans des conditions de faible oxygène ou dopé avec du fluor, de l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale) SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite. Par exemple il est monté que lors du dopage par le fluor, l'anion F remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène. Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [18].

Le tableau suivant représente quelques propriétés de dioxyde d'étain :

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

Tableau. I.1:propriétés physico-chimiques du SnO₂ [18].

I.5.5. Rôle du traitement thermique sur les propriétés du SnO₂

Le taux de cristallinité, la résistivité et le taux de transmission des couches de SnO₂ sont influencés par la température de recuit.

L'augmentation de la température de recuit permet de faire croître le taux de cristallisation des couches minces de SnO₂ et diminue leurs résistivités Patil et Coll résumant dans le tableau suivant l'effet du recuit sur les différents paramètres : épaisseur, taille des grains, énergie de gap et taux de transmission.

L'augmentation de la température de recuit fait diminuer l'épaisseur du film et fait croître la taille des grains. L'énergie de gap semble indépendante de la température de recuit contrairement au taux de transmission qui devient meilleur à des températures élevées [13].

Température de recuit	Epaisseur (μm)	Taille des grains (Å)	Energie de gap (eV)	Taux de transmission (%) à 650 nm
300 °C	0,95	39	3,62	73
350 °C	0,90	42	3,84	78
400 °C	0,78	55	3,86	79
450 °C	0,59	59	3,87	82
500 °C	0,40	65	3,85	85

Tableau I-2: Effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de dioxyde d'étain non dopé préparé par la technique de pyrolyse par spray sur les propriétés cristallographiques et optiques [13].

I.6. Les applications de l'oxyde d'étain

- **Electrodes**

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans le processus électrochimiques d'oxydation de composés organique comme exemple le phénol [19].

- **Piles au lithium**

Le lithium malgré sa longue utilisation en raison de sa forte densité énergétique et de ses capacités de stockage d'énergie. Le composé de lithium est la cathode et l'anode est faite de graphite de carbone. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et de réduire l'empreinte carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des batteries, la recherche se concentre sur l'association du lithium avec des nombres tels que l'oxyde d'État. Ces associations peuvent prendre la forme d'un composé mixte ou d'un multicouche [19].

- **Vitrage à isolation thermique**

Dans les années 70, pour une meilleure isolation thermique, par le processus de double vitrage, l'insertion d'une épaisseur d'air mobile entre deux panneaux, cette méthode a été abandonnée quelques années plus tard en raison des joints qui finissent par céder la place à la différence de pression. Une autre méthode, pour réduire le chauffage dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transport, nous utilisons des fenêtres "teintées" qui absorbent le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode reste le chauffage du verre par absorbance et dont la réémission de rayonnement infrarouge "IR" vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème mentionné ci-dessus, des verres revêtus d'une couche sont utilisés de l'oxyde métallique transparent déposé sur l'une des faces intérieures. Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes conducteurs transparents OTC utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physique intéressantes, telle que sa forte transmission [20].

- **Cellules solaires photovoltaïques**

L'oxyde d'étain dans le domaine de photovoltaïque a connu une large utilisation comme électrode transparente dans les différents types de cellules solaires. Les oxydes conducteur transparents (TCO) utilisés dans les cellules solaires comme électrodes transparentes doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées [21].

I.7. Dopage de SnO₂

Le dopage à partir du dioxyde d'étain SnO₂ peut être utilisé pur ou dopé avec des minéraux ou des oxydes métalliques et il a été montré dans certains cas que le dopage améliore ses propriétés structurales, optiques et électriques. De nombreuses études ont été consacrées au dopage de l'effet sur les différentes propriétés de la fine films d'oxyde d'étain obtenus. Sur celui-ci au moyen de différentes méthodes. La modification de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de stimulants, mais aussi de leur concentration, de leur technologie et de leurs conditions. Propriétés structurales, couches minces légères et électriques de SnO₂ par dopage de divers éléments tels que l'aluminium (Al), l'antimoine (Sb), l'indium (In), le lithium (Li), le niobium (Nb), fluor (F), cuivre. (Cu), fer (Fe), cobalt (Co) et le cadmium (Cd) [16].

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique on commencera dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs (TCO).

Ensuite, nous sommes intéressés aux propriétés de SnO₂ tel que les propriétés structurales, optique. Nous avons aussi explicité les applications de SnO₂.

Dans le chapitre suivant nous allons expliquer les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation des couches minces de SnO₂.

Chapitre **II**

*Elaboration et techniques
de caractérisation*

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le procédé spray utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde d'étain(SnO_2). On est également intéressé à l'étude des propriétés thermoélectriques des couches minces(SnO_2). On parlera aussi sur les différentes méthodes d'analyse tel que UV-Visible, la diffraction des rayons X. On arrive à réaliser le montage de l'effet Seebeck pour déterminer le coefficient de Seebeck qui nous permet de connaître le type des couches minces.

II.2. La technique de spray

II.2.1 Définition

Le procédé «*spray pneumatique*» est une méthode bien adaptée à la réparation des couches minces.

Spray: est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide.. etc) projeté par fine gouttelettes par pulvérisation **Pneumatique:** C'est machine pneumatique ou machine servant à faire le vide dans un récipient et fonctionnant comme une pompe à piston (la première fut inventée par Otto Von Guericke vers 1605). Cette technologie se caractérise par la pulvérisation d'une gouttelette de liquide avec un effet très fin sur la pression du gaz [22].

II.2.2. Principe de la technique

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés l'expérience peut être réalisée à l'air libre ou dans une enceinte sous vide. La description de la formation des films par la méthode spray pneumatique:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat [23].

Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit important. La distribution et la taille des

gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre les tailles des gouttelettes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique [24].

II.2.3. Montage expérimental utilisé

- 1: Plaque chauffante
- 2: Substrat
- 3: Compresseur
- 4: Générateur pneumatique
- 5: Réservoir du précurseur.
- 6: Solution



FIG. II.1. Dispositif complet de la technique spray pneumatique

II.3.1. propriétés des produits

❖ Chlorure d'étain ($SnCl_2$)

Apparence: solide, cristallin, blanc.

Formule moléculaire: $SnCl_2$

Masse molaire: 189.6 g/mol

Masse volumique: 3.95 g/cm³

Etat physique: solide

Point de fusion: 247°C

Point d'ébullition: 623°C

Propriétés des solvants



fig.II.2. $SnCl_2$

❖ Méthanol (CH_3OH)**Formule moléculaire:** (CH_3OH)**Masse molaire:** 32.04 g/mol**Masse volumique:** 792 kg/m³**Etat physique:** liquide**Point de fusion:** -97.6°C**Point d'ébullition:** 64.7°CFig.II.3. méthanol (CH_3OH)❖ Ethanol (C_2H_5OH)**Formule moléculaire:** (C_2H_5OH)**Masse molaire:** 46.07 g/mol**Masse volumique:** 789 kg/m³**Etat physique:** liquide**Point de fusion:** -114.1°C**Point d'ébullition:** 78.37°CFig.II.4. Ethanol (C_2H_5OH)❖ Chlorure d'hydrogène ($HCl.H_2O$)**Formule moléculaire:** ($HCl.H_2O$) OU ($H_3O^+ + Cl^-$)**Masse molaire:** HCl 36.46 g/mol**Masse volumique:** 1.49 kg/m³**Etat physique:** gaz**Point de fusion:** -97.6°C**Point d'ébullition:** -85.05°CFig.II.5. Chlorure d'hydrogène ($HCl.H_2O$)

II.4. Procédure expérimentale

II.4.1 Préparation des substrats

II.4.1.1.Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des substrats de verre de microscope (dimensions: 60mm x 20mm x 1.2mm)

II.4.1.2.Nettoyage des substrats

Pour avoir des bons résultats pendant l'opération du dépôt, il est nécessaire que les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces pour les rendre très propres et exempte d'impureté car les caractérisations électriques sont très sensibles aux techniques de préparations de la surface. Cet étape nous permet d'assurer une bonne uniformité de la couche déposée sur le substrat. On peut citer les étapes de nettoyage comme:

- Rinçage à l'eau distillée..... (15min)
- Rinçage à l'acétone..... (15min)
- Rinçage à l'eau distillée..... (15min)
- Rinçage à méthanol.....(15min)
- Rinçage à l'eau distillée..... (15min)
- Enfin, séchage avec un papier optique.

II.4.2.Préparation des solutions

Pour les solutions de dopage, nous avons choisis trois types de solutions selon le dosage de Hcl



Fig.II.6. la balance de précision



Fig.II.7. Agitateur magnétique

- * solution (1) avec 2 ml de HCl
- * solution (2) avec 1 ml de HCl
- * solution (3) avec 0.5 ml de HCl

II.4.2.1. Préparation des solutions

La méthode de préparation des solutions peut être résumée comme suivant:

La masse de chlorure d'étain doit être mesurée dans une balance analytique, avec une pipette, on va prendre les valeurs es solutions liquides (l'éthanol, méthanol, bidistillée) et ajouté de barreau magnétique dans un bécher, une agitation magnétique est nécessaire pendant 01 heure à la température ambiante pour obtenir une solution homogène transparente.

❖ Pour la solution (1) avec 2 ml de HCl

- 1.66g de $SnCl_2$
- 2ml de HCl + agitation magnétique pendant 10min.
- 25ml de méthanol
- 12.5ml de l'eau bidistillée + agitation magnétique au moins pendant 01 heure.

❖ Pour la solution (2) avec 1 ml de HCl

- 1.32g de $SnCl_2$
- 1ml de HCl + agitation magnétique pendant 01 heure.
- 25ml de méthanol
- ml de l'éthanol
- ml de l'eau bidistillée + agitation magnétique pendant 01 heure.

❖ Pour la solution (3) avec 0.5 ml de HCl

- 1.32g de $SnCl_2$
- 0.5ml de HCl + agitation magnétique pendant 01 heure.
- 25ml de méthanol
- ml de l'éthanol
- ml de l'eau bidistillée + agitation magnétique pendant 01 heure.

II.5. Dépôt

La procédure du dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente dans les étapes suivantes:

- On place les substrats au-dessus d'un porte substrat situé sur une plaque chauffante.



Fig.II.8. la plaque chauffante.

- Le porte substrats est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour le dépôt ($350^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$) .
- des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur les substrats chauffés, en utilisant un débit de 10 ml /heure. Cela permet de provoquer l'activation de la réaction chimique entre les composés.
- Enfin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidissent au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on les récupère.

II.6. Méthodes de caractérisation de couches minces de SnO_2

Les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, et le but de ce travail est d'avoir étudié les propriétés électriques et optiques des couches minces SnO_2 déposées sur des substrats de verre, par spray pneumatique. Parmi les diverses techniques d'analyse utilisées, on peut citer:

- La diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour la caractérisation optique.
- L'effet Seebeck pour la caractérisation électrique.

(Dans ce travail, on va réaliser l'effet Seebeck et la diffraction des rayons X)

II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'un des moyens utilisés pour la caractérisation structurale des cristallins, nous avons présenté dans la figure (II.9) le diffractomètre utilisé

pour l'analyse de nos échantillons. Et on va représenter le diagramme de référence de DRX d'une couche mince de (SnO_2) dans la figure (II.18)



Fig.II.9. Le diffractomètre.

. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison de bases de données. Aussi permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. L'appareil utilise de conception Bragg-Brentano de marque Philips [25].

II.6.1.1.Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction du rayon X est un phénomène de diffusion cohérente qui produit lorsqu'il interagit avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence de l'onde diffusée par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il y a peut-être un phénomène de diffraction comme l'illustration dans la figure II.9 (principe de diffraction des rayons X)

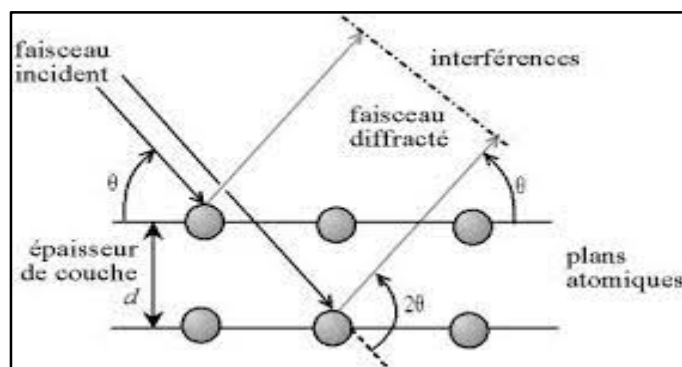


Fig.II.10. Famille de plans cristallins en conditions de Bragg

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X a un ongle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg [26].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (\text{II-1-})$$

Où: d_{hkl} : Distance interréticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : longueur d'onde de rayonnement X incident. ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$)

et θ : l'ongle de diffraction.

n : l'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (h k l)

II.6.1.2.Spectroscopie UV-visible

Les méthodes de caractérisation optique sont des techniques d'analyse très précises et souvent non destructive. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser [27].

En analyse spectroscopie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur des faibles quantités de substance et ne sont pas destructives vis-à-vis de l'échantillon [28].

II.6.1.3.Concept théorique

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie.

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité, (ce qui détermine la longueur d'onde λ par la relation $E = \frac{hc}{\lambda}$, ou:

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ = la constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8 m/s$ = la vitesse de la lumière.

Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur ou, occasionnellement, par réémission de Radiation (fluorescence). S'il n'y avait qu'un seul type de transition (fig.II.11 et fig.II.12), le spectre d'absorption UV-VIS n'aurait qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondant à l'énergie nécessaire à la transition [29].

Dans le cas idéal, la spectroscopie UV-VIS serait un outil immédiat d'analyse qualitative: la longueur d'onde exacte d'absorption serait parfaitement caractéristique de la molécule.

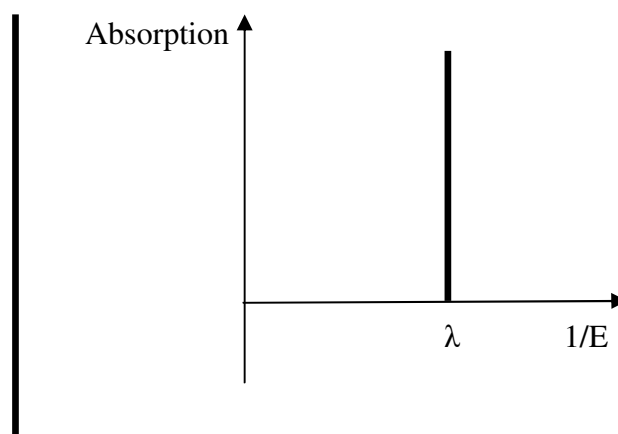
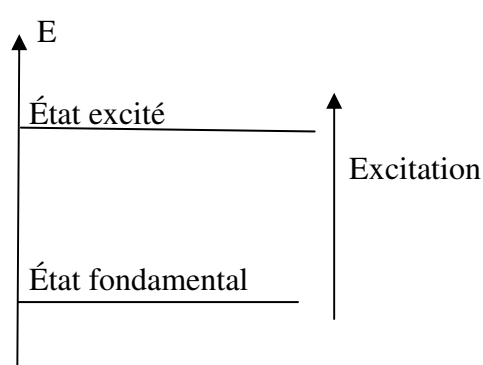
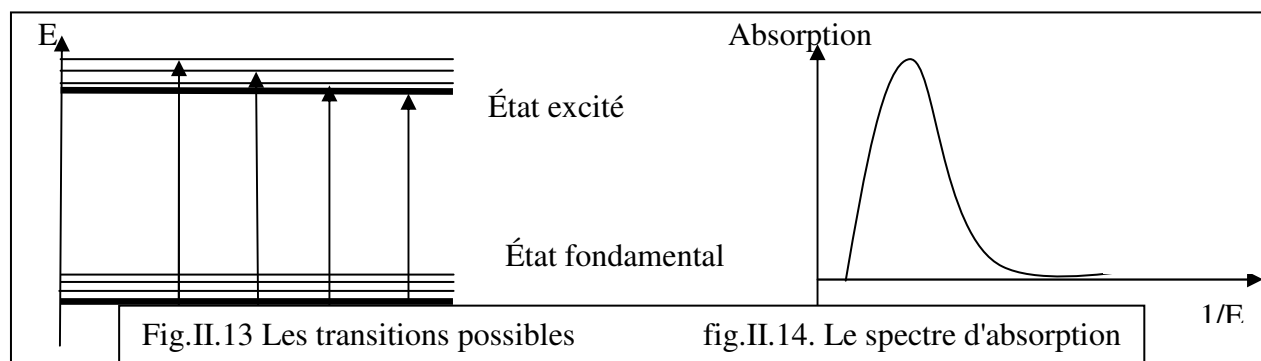


Fig.II.11. Le type de transition

Fig.II.12. Le spectre d'absorption

Cependant, de nombreux autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des transitions moléculaires....) se superposent aux niveaux d'énergie électronique et plusieurs transitions sont possibles. (Fig.II.13)

Le spectre résultant prend alors la forme d'une bande large sans caractéristique très marquée. (fig.II.14)



Les méthodes optiques présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation (toujours délicate) de contacts ohmiques.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de la longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites [8]

Nous allons tracer des courbes représentant la variation de la transmittance ($T = \frac{I}{I_0}$ en %) en fonction de la longueur d'onde (λ), dans le domaine de variation (200-1100 nm), en changeant chaque fois la quantité de HCl dans la solution de dopage (0,5ml, 1ml et 2ml)

II.6.2.Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus sont des spectres qui nous donnent la variation de la transmittance (T) en (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm). En connaissant l'épaisseur de la couche mince (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde en utilisant la loi de Beer-Lambert [30], qui est donnée par:

$$T = e^{-\alpha d}$$

T : Transmittance mesurée en (%)

d : L'épaisseur de l'échantillon en (cm)

α : Coefficient d'absorption en (cm^{-1})

Et on trouve:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T}$$

II.6.3.Détermination du gap optique

Pour déterminer le gap, on doit utiliser la relation entre l'énergie du photon ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) qui est exprimé par la relation de Tauc [8].

$$(\alpha h\nu)^2 = A[h\nu - E_g]$$

$h\nu = E$: L'énergie du photon.

$\nu = \frac{c}{\lambda}$: Qui nous donne $E = \frac{hc}{\lambda}$

Où : $hc = 1239,8$, alors que $h\nu = \frac{1239,8eV}{\lambda(nm)}$

Avec:

A : est une constante.

E_g : le gap optique en ($J \cdot photon^{-1}$).

c : la vitesse de la lumière = $2,998.10^8 m/s$.

h : la constante de Planck

$h = 6,626.10^{-34} J.s/photon$.

λ : la longueur d'onde en (m)

$h\nu$: l'énergie du photon.

ν : la fréquence de la radiation (s^{-1}).

II.6.4. Thermoélectricité

II.6.4.1. Définition et historique

La thermoélectricité est un phénomène électrique qui caractérise la propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique, c'est-à-dire : la création d'un courant électrique à partir d'une différence de température, c'est ce qu'on appelle l'effet Seebeck.



Fig II.15. Thomas Johan Seebeck

En environ de 1821, le physicien allemand Thomas Johan Seebeck, mettait un phénomène en effet quand deux matériaux conducteurs différents sont proches l'un de l'autre, on obtient un courant électrique (certes faible) si les deux jonctions sont amenées à des températures différentes [31].

II.6.4.2. Effet Seebeck

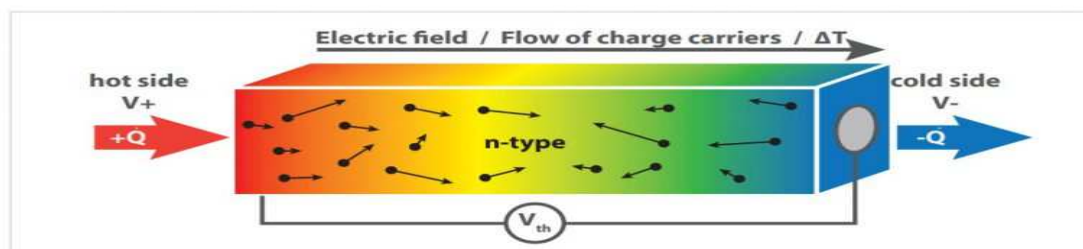


Fig.II.16 explication de l'effet Seebeck

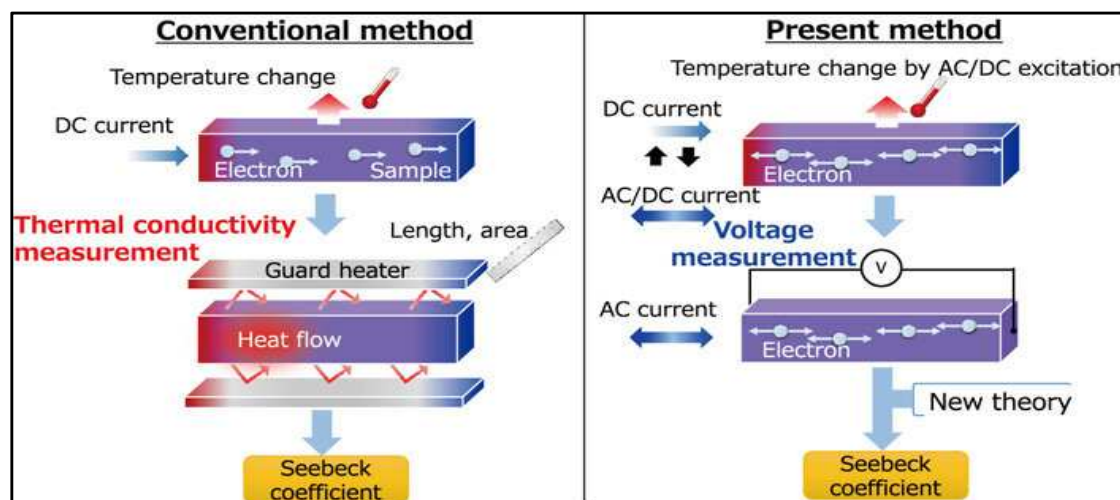


Fig.II.17 Explication de l'effet Seebeck

Définition

L'effet Seebeck se manifeste par l'apparition d'une tension produite par une différence de température appliquée [32].

II.6.4.3.Applications de l'effet Seebeck

L'effet Seebeck a connu plusieurs applications , en effet , la mesure de la température , une autre application est celle de thermogénérateur dans laquelle la thermoélectricité transforme n'importe quelle source de chaleur en générateur électrique, ce qui nous permet de recharger nos montres électriques avec la chaleur corporelle ou produire du courant avec tous ce qui chauffe, de la machine-outil au moteur d'une voiture [33].

II.6.4.4.Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck est défini par: $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$.

Il nous aide à connaître le type de semi conducteur obtenu dans les couches minces qu'on a déjà réaliser.

Si on a : $S > 0$, alors que le semi conducteur est de type P.

Si on a : $S < 0$, alors que le semi conducteur est de type N.

II.6.4.5.Expression du coefficient de Seebeck

On donne le coefficient de Seebeck (S) par la relation suivante:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3\xi e} \left(1 + \frac{d \ln \lambda_s}{d \ln E} \right)_{E=\xi} \dots \dots \dots [34]$$

$$\text{Où: } \xi = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \dots \dots \dots [35]$$

Finalement, on peut obtenir la relation qu'on va bien utiliser dans notre travail qui est écrite comme suivant:

$$S = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) \left(\frac{8m_s^*}{h^2} \right) \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} (1 + R) \dots \dots \dots [36]$$

$$\text{Où: } R = \left(\frac{d \ln \lambda_s}{d \ln E} \right)_{E=E_F}$$

λ_s : Distance de diffusion.

k_B : La constante de Boltzmann

$$k_B = 1,38.10^{-23} J/K = 8,62.10^{-5} eV/K$$

e : La charge de l'électron.

$$e = 1,6.10^{-19} C.$$

h : La constante de Planck.

$$h = 6,626.10^{-34} J.s = 4,135.10^{-15} eV.s.$$

E_F = L'énergie de Fermi.

$$E_F = \frac{(3\pi^2 \hbar^3 n)^{2/3}}{2m^*} = \frac{(3\pi^2 \hbar^3)^{2/3}}{2m^*} . n^{2/3}.$$

n : Concentration de porteurs de charges en (cm^{-3})

$$n = \frac{(2m^* E_F)^{3/2}}{(3\pi^2 \hbar^3)}. \text{ Et : } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

m^* : La masse effective de Seebeck

$$m^* = (1 + R). 0,276. m_0.$$

m_0 : La masse de l'électron au repos.

$$m_0 = 9,1.10^{-31} kg.$$

II.7. Détermination des propriétés structurales

En utilisant des spectres de diffraction des rayons X (DRX) , on peut calculer la taille (D) des cristallite des couches minces préparées. En plus de ça, on peut calculer la contrainte (ϵ) que la maille a subit en connaissant la largeur des pics les plus intenses de diffraction.

II.7.1. Détermination de la taille de cristallite

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction RX [37].

La taille (D) des cristallites est calculée en utilisant la forme de Debye Sherrer [38] :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda_{Cu}}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta} = \frac{0,9 \cdot \lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Où: λ_{Cu} : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents, dans notre cas est le cuivre:

$$\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$$

$\Delta(2\theta)$ = : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

θ : la position du pic de diffraction considéré.

II.7.2. Détermination de contrainte

Si chaque cristallite est soumis à une n'importe quelle force qui va créer des contraintes différentes, on obtient alors des pics voisins qui se superposent.

Si ces contraintes induisent des déformations de la maille cristallin (soit dilatation soit compression) ce qui va faire varier les distances interréticulaires (d), et ça nous donne un décalage de la position des pics. La mesure du décalage des pics nous permet de déduire l'état de contrainte de l'échantillon et en même temps calculer le pourcentage de la déformation du cristallite [39].

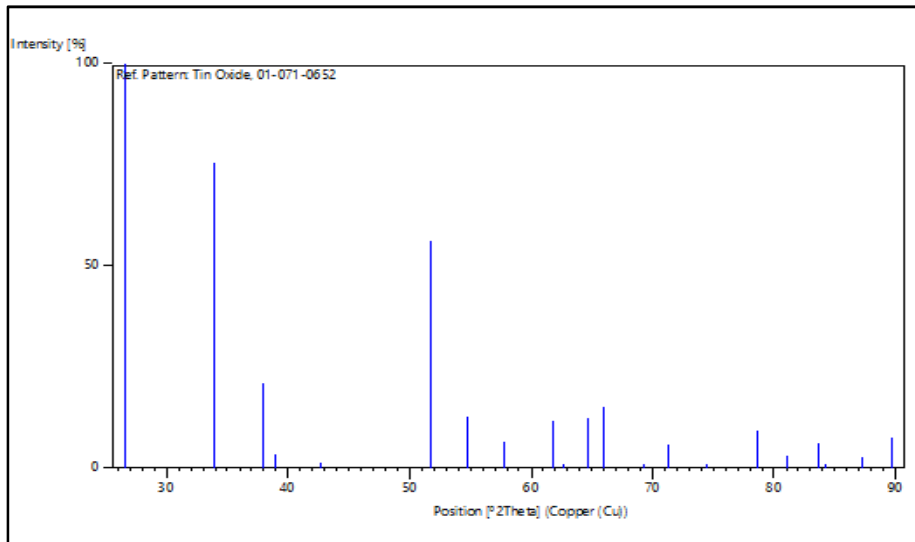
On peut calculer la contrainte (ε) en utilisant la relation suivante:

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} \dots \dots \dots [40]$$

Par comparaison entre les fiches (J.C.P.D.S) les distances de référence (d_0) et les distances (d) obtenues dans les couches minces préparées.

Si $\varepsilon < 0 \Rightarrow d < d_0$: alors nous avons une compression dans le cristallite .

$\varepsilon > 0 \Rightarrow d > d_0$: alors nous avons une délatation dans le cristallite .

Fig.II.18. référence du DRX de SnO₂

II.8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les procédures expérimentales utilisées pour la réalisation des couches minces SnO_2 et aussi, on a vu l'explication des méthodes utilisées pour la caractérisation thermique et celle optique de ces couches dans des différentes conditions de travail.

Chapitre **III**

Résultats et discussion

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les expériences qu'on a utilisé pour vérifier les caractérisations électriques, optiques et structurales des couches minces de (SnO_2) préparées dans le laboratoire par la technique du spray pneumatique, et nous allons faire l'interprétation des résultats obtenues en commençant par l'analyse par diffraction des rayons X. Finalement, on a réalisé l'expérience qui explique l'effet Seebeck en voyant la dualité thermoélectricité.

III.2. Propriétés des couches minces de SnO_2

III.2.1.Propriétés structurales

III.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Dans la figure (III.1.), on vous présente le diffractogramme d'une couche mince de (SnO_2)

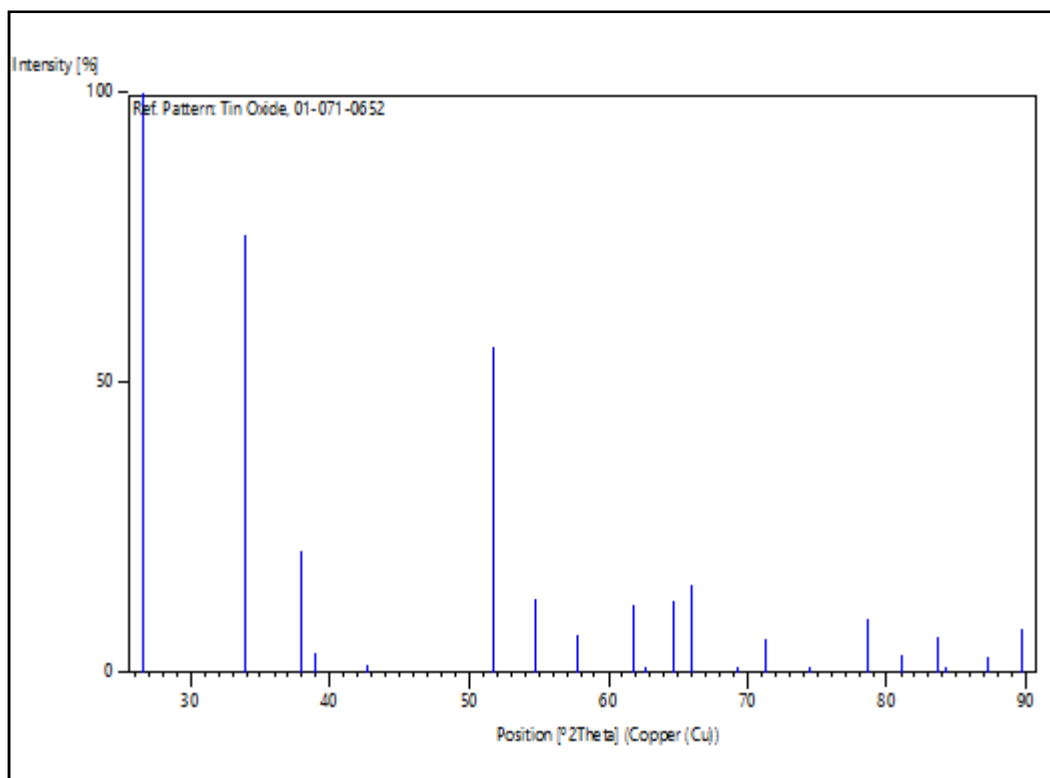


Fig. III.1. Diffractogramme d'une couche mince de (SnO_2)

Dans la figure III.2, nous avons utilisé la fiche de JCPDS de (SnO_2) n° 01-071-0652. Pour bien comparer les plans obtenus, dans nos échantillons, avec ceux de la référence.

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,35027	26,585	100,0
2	1	0	1	2,64414	33,874	75,6
3	2	0	0	2,36900	37,950	21,2
4	1	1	1	2,30892	38,977	3,5
5	2	1	0	2,11890	42,635	1,2
6	2	1	1	1,76442	51,771	56,4
7	2	2	0	1,67514	54,754	13,0
8	0	0	2	1,59325	57,825	6,4
9	3	1	0	1,49829	61,877	11,7
10	2	2	1	1,48274	62,599	0,2
11	1	1	2	1,43884	64,737	12,2
12	3	0	1	1,41506	65,962	15,2
13	3	1	1	1,35588	69,238	0,2
14	2	0	2	1,32207	71,274	6,0
15	2	1	2	1,27342	74,444	0,2
16	3	2	1	1,21484	78,703	9,0
17	4	0	0	1,18450	81,131	2,9
18	2	2	2	1,15446	83,709	6,1
19	4	1	0	1,14913	84,186	0,3
20	3	3	0	1,11676	87,223	2,8
21	3	1	2	1,09148	89,779	7,3

Fig.III.2. la fiche de JCPDS de (SnO_2) n° 01-071-0652

Maintenant, nous représentons, dans la figure (III.4.) le diffractogramme de nos échantillons avec différentes quantités de HCl (0,5ml , 1ml et 2ml) . la variation choisie de 2θ est que $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Cet intervalle choisi de 2θ est le même pour tous les échantillons, chaque échantillon a pris 20 minutes comme durée d'analyse.

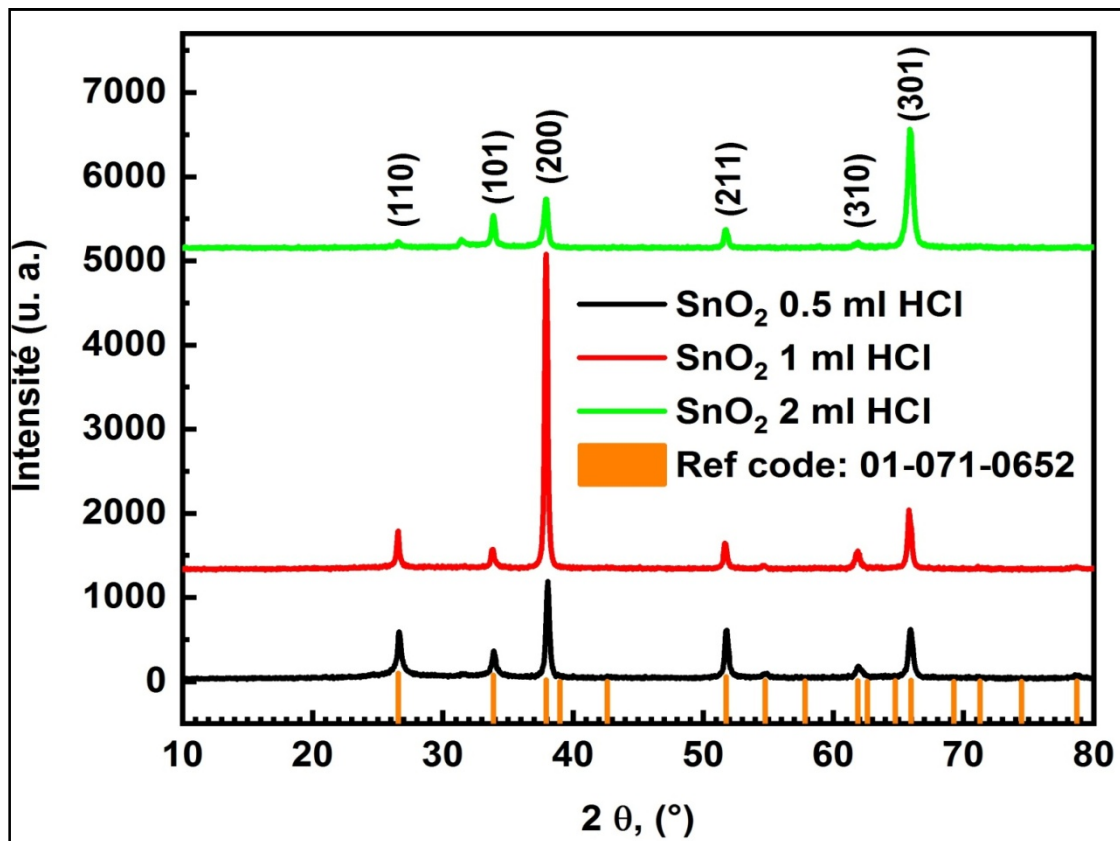


Fig.III.3. diffractogramme des couches minces de SnO_2 (0,5ml ,1ml et 2ml)

Les pics les plus intenses qu'on a observé dans le diffractogramme sont des pics correspondent aux plans (110) , (101) , (200) ,(211) , (310) , (301).

Nous avons obtenu :

* les mêmes pics les plus intenses correspondent aux mêmes plans (110) , (101) , (200) ,(211) , (310) , (301).

* pour les couches minces de (SnO_2) avec 0,5ml et 1ml de HCl, le pic le plus intense est celui qui correspond au plan (200).

*par contre, pour les couches minces de (SnO_2) avec 2ml de HCl, le pic le plus intense est celui qui correspond au plan (301).

III.2.1.2. Détermination de la taille des cristallites

On va utilise la relation de Debey Sherrer

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos\theta}$$

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (\text{II-1-})$$

Où: d_{hkl} : Distance interréticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : longueur d'onde de rayonnement X incident . ($\lambda = 1,541 \text{ \AA} = 0,1541 \text{ nm}$)

et θ : l'angle de diffraction.

n : l'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles ($h k l$), on prend $n = 1$

On trouve:

Couche mince (ml HCl)	0,5	1	2
Plan (hkl)	(200)	(200)	(301)
$2\theta(^{\circ})$	38,05732	37,93623	65,91583
mi-hauteur (β)	0,28754	0,24605	0,43552
D (nm)	30,548	35,686	22,723

Tableau III.1 la taille de cristallite de nos échantillons.

* On voit que la taille de cristallite se change en changeant la quantité de HCl utilisé dans la solution de dopage.

* La taille de cristallite augmente si on compare entre 0,5ml et 1ml de HCl.

* Mais dans le cas de 2ml elle diminue.

III.2.1.3. Détermination de la contrainte

Pour déterminer la contrainte appliquée sur nos échantillons, on doit utiliser la relation [38]

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} \dots \dots \dots [38]$$

Où

d : la distance interréticulaire des échantillons préparées.

d_0 : la distance interréticulaire dans la fiche JCPDS comme référence.

ε : la contrainte appliquée en (%).

Les résultats de calcul sont présentés sur le tableau (III.2)

Couche mince (ml HCl)	0,5	1	2
Plan (hkl)	(200)	(200)	(301)
d (Å ⁰)	2,3644	2,3717	1,417
d_0 (Å ⁰)	2,369	2,369	1,41506
\mathcal{E} (%)	-0,1900	0,1139	0,1370

Tableau III.2.résultats du calcul de contrainte.

* Pour les couches minces de (SnO_2) avec 0,5ml de HCl , nous avons marqué une compression dans la maille parce que $\varepsilon < 0$.

* Pour les couches minces de (SnO_2) avec 1ml et 2ml de HCl , nous avons marqué une dilatation dans la maille parce que $\varepsilon > 0$.

III.2.2. Propriétés optiques

III.2.2.1. Transmittance

Dans la figure (III.4), on a présenté les spectres typiques de la transmittance des couches minces de (SnO_2) élaborées dans l'intervalle de longueur d'onde [200-1100] nm.

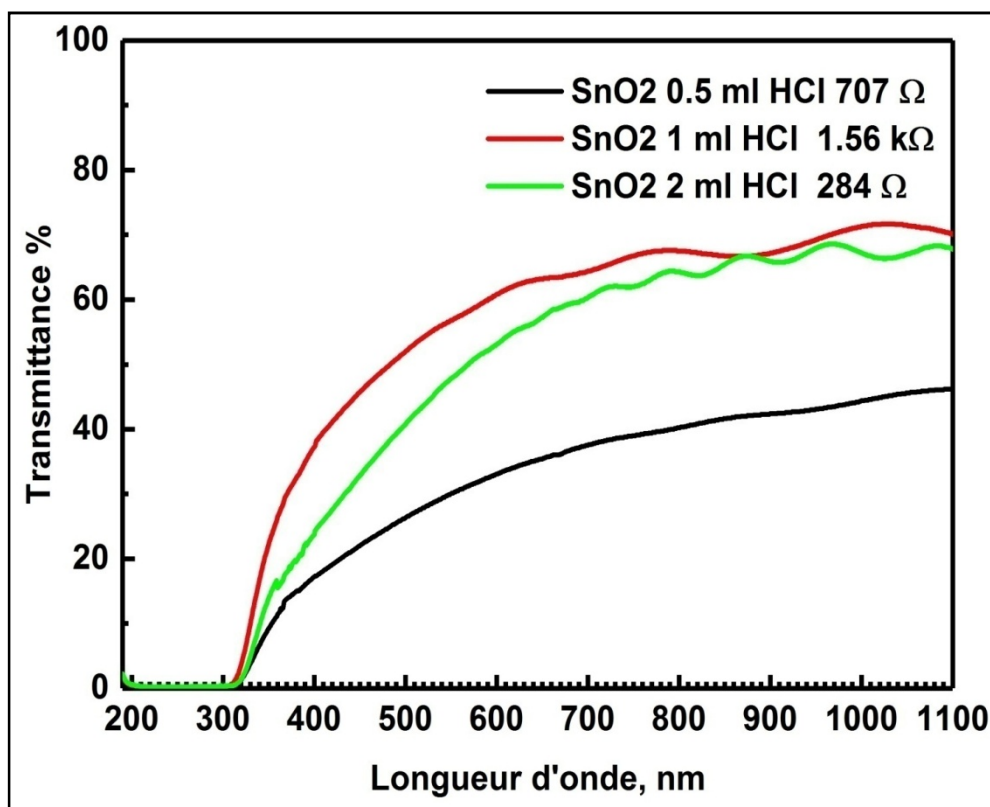


Fig III.4. Variation de la transmittance des couches minces élaborées en fonction de la longueur d'onde pour différentes quantités de HCl.

A partir de la figure (III.4.), on peut remarquer:

- * Les spectres de la transmittance pour les couches minces élaborées sur les substrats en verre sont obtenus pour une température ambiante dans la longueur d'onde comprise entre 200nm et 1100nm.
- * L'allure des trois spectres obtenus se ressemble.
- * On voit deux domaines distincts de transmittance selon la longueur d'onde, c'est-à-dire:
 - dans l'intervalle (200-320) nm, une faible transmittance observée est due au processus d'absorption à travers les vides qui se trouvent dans les couches.
 - dans l'intervalle (320-1100) nm, une augmentation de transmittance jusqu'à:
 - * 47% pour les couches minces de (SnO_2) avec 0,5ml HCl.
 - * 72% pour les couches minces de (SnO_2) avec 1ml HCl
 - * 70% pour les couches minces de (SnO_2) avec 2ml HCl.

III.2.2.2 Détermination du gap optique

En méthodes expérimentales, pour trouver le gap optique des couches minces, il faut tracer le diagramme $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), comme il est présenté dans la figure (III.5.)

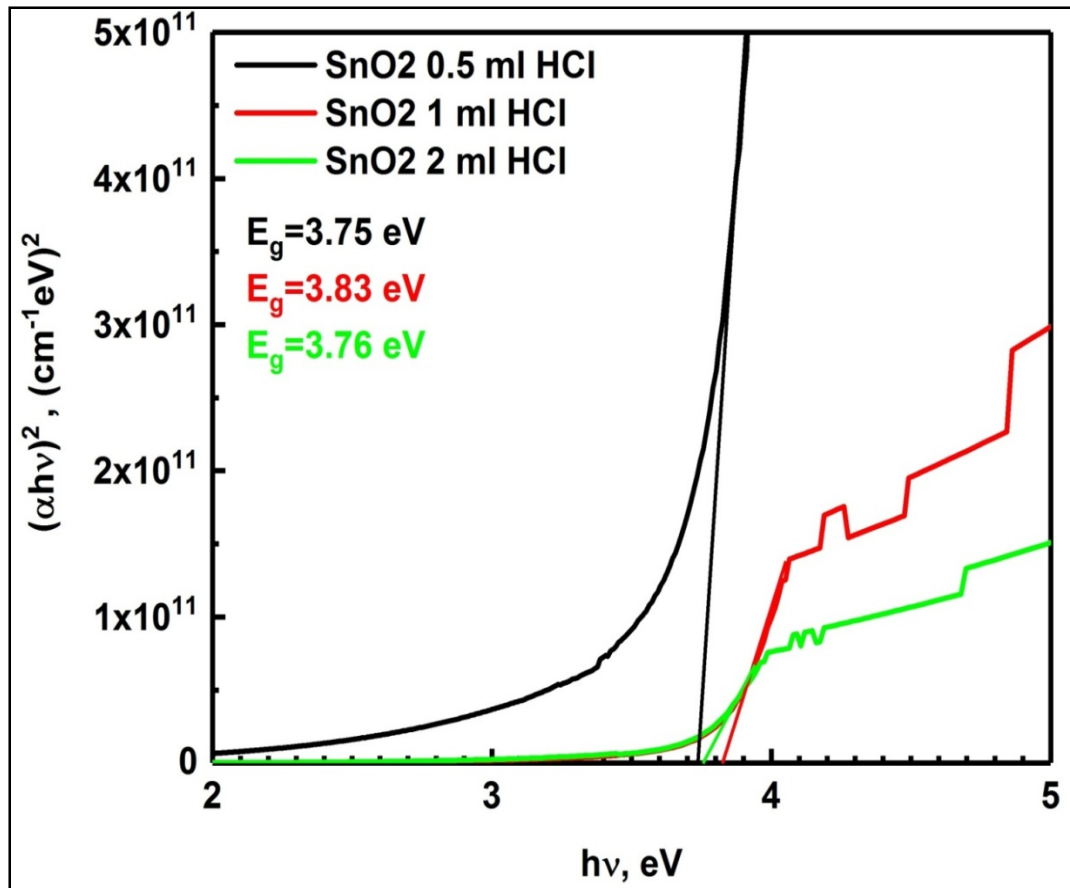


Fig.III.5.détermination du gap optique.

On exploite le diagramme de la figure (III.5.) , on peut trouver:

- * l'énergie de gap $E_g = 3,75\text{eV}$ pour les couches minces de (SnO_2) avec 0,5 ml de HCl
- * l'énergie de gap $E_g = 3,83\text{eV}$ pour les couches minces de (SnO_2) avec 1ml de HCl
- * l'énergie de gap $E_g = 3,76\text{eV}$ pour les couches minces de (SnO_2) avec 2 ml de HCl.

III.3. Propriétés thermoélectriques

Pour caractériser les propriétés thermoélectrique nous avons réaliser l'expérience de Seebeck pour tracer la courbe de variation de tension ΔV (mV) en fonction de la variation de température ΔT (°K) dans les deux cas de variation de température (montée et descente). Nous avons tracé les diagrammes présentés dans les figures III.6. , III.7. et III.8.

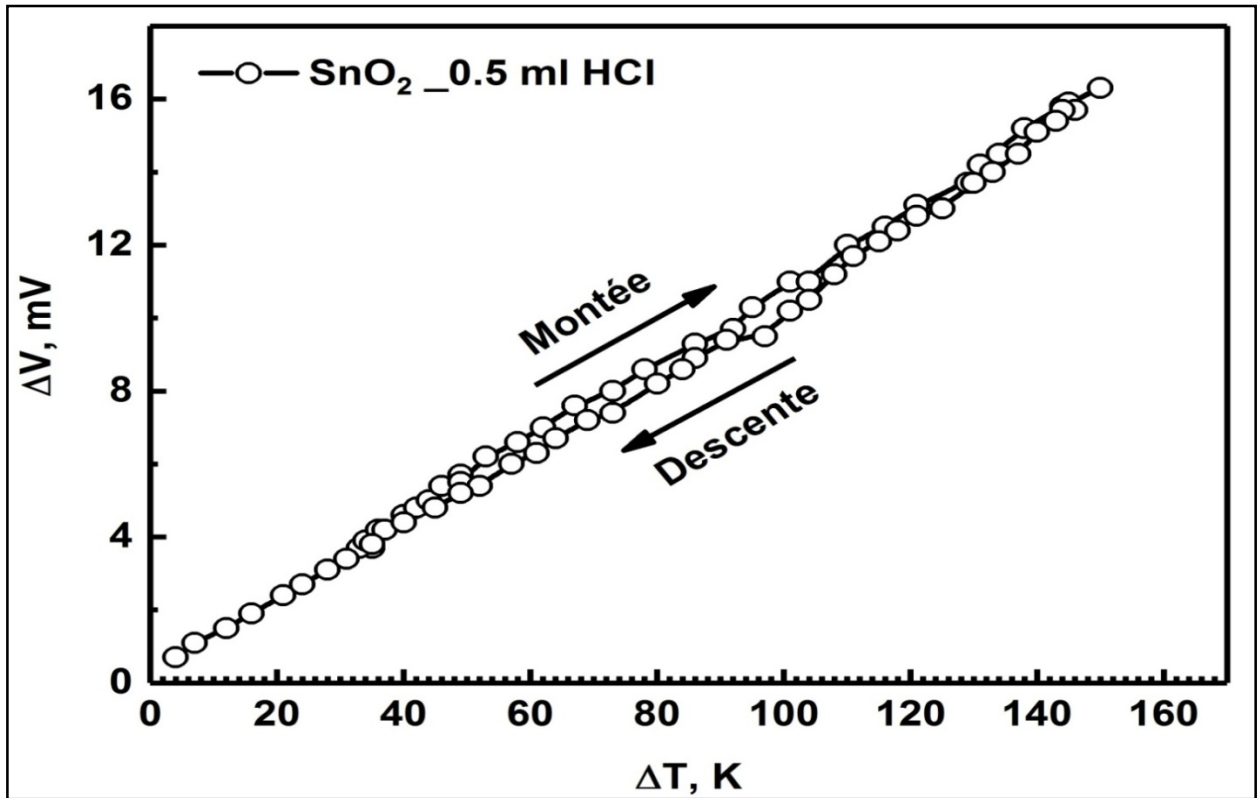


Fig. III.6. ΔV en fonction de ΔT (0,5 ml HCl)

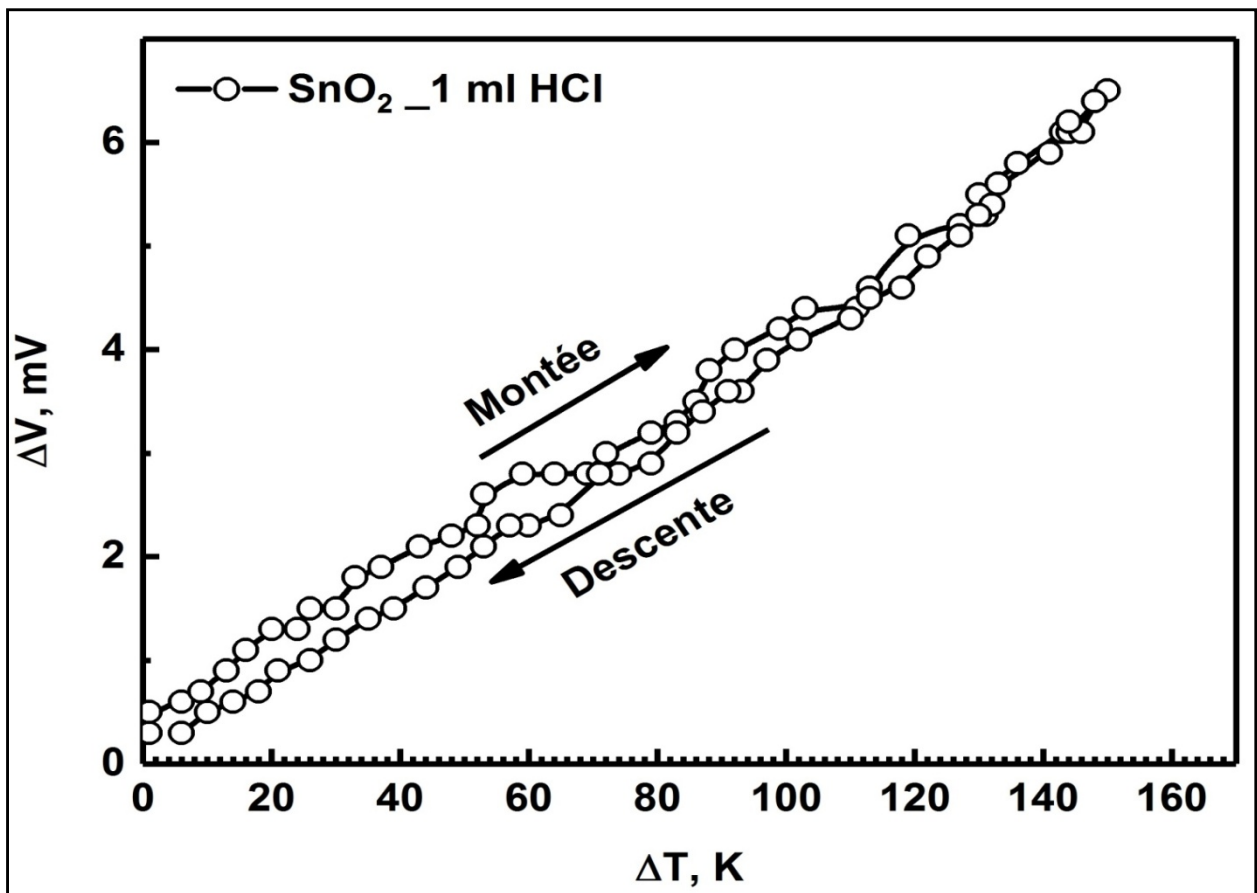


Fig. III.7. ΔV en fonction de ΔT (1 ml HCl)

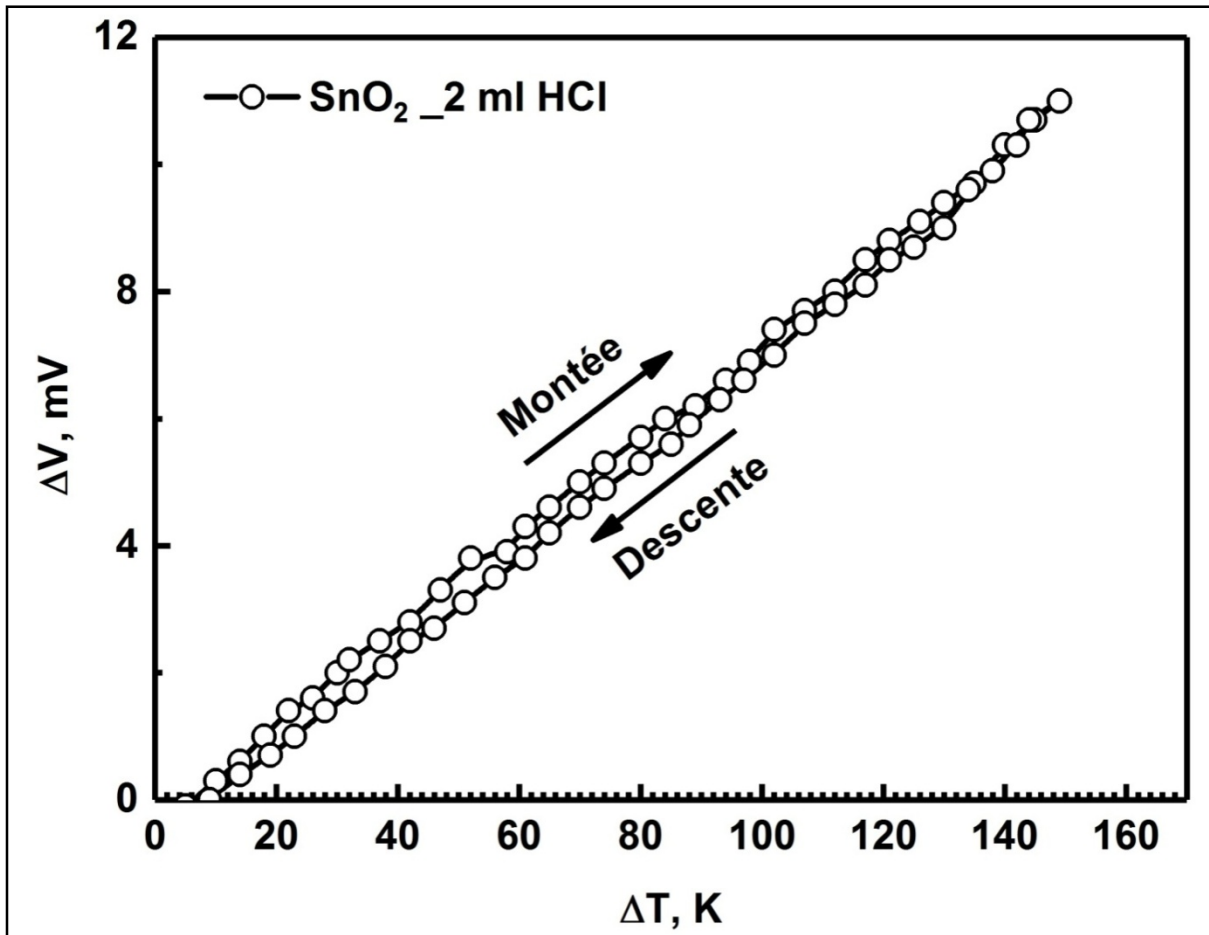


Fig. III.8. ΔV en fonction de ΔT (2 ml HCl)

A partir des trois (03) diagrammes, on constate que l'allure générale de ces courbes se ressemble et on distingue trois différentes pentes de diagrammes avec lesquelles on va calculer le coefficient de Seebeck de chaque couche mince puis on peut calculer la concentration de porteurs de charge.

Dans les figures (III.9), (III.10) et (III.11), on va exploiter les courbes de montée pour calculer le coefficient de Seebeck qui est donné par la relation suivante:

$$S = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) \left(\frac{8m_s^*}{h^2} \right) \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} (1 + R) \dots \dots \dots [34]$$

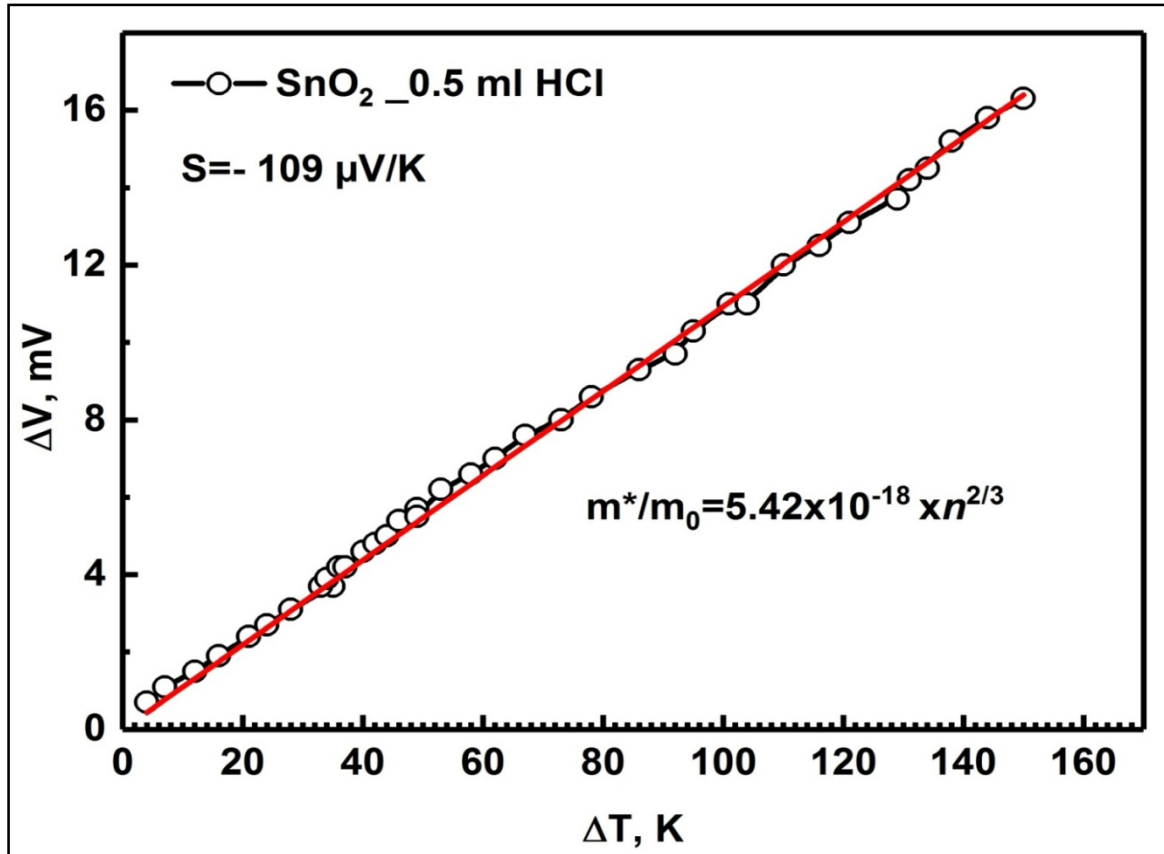


Fig III.9. Détermination du coefficient de Seebeck (0,5mlHCl)

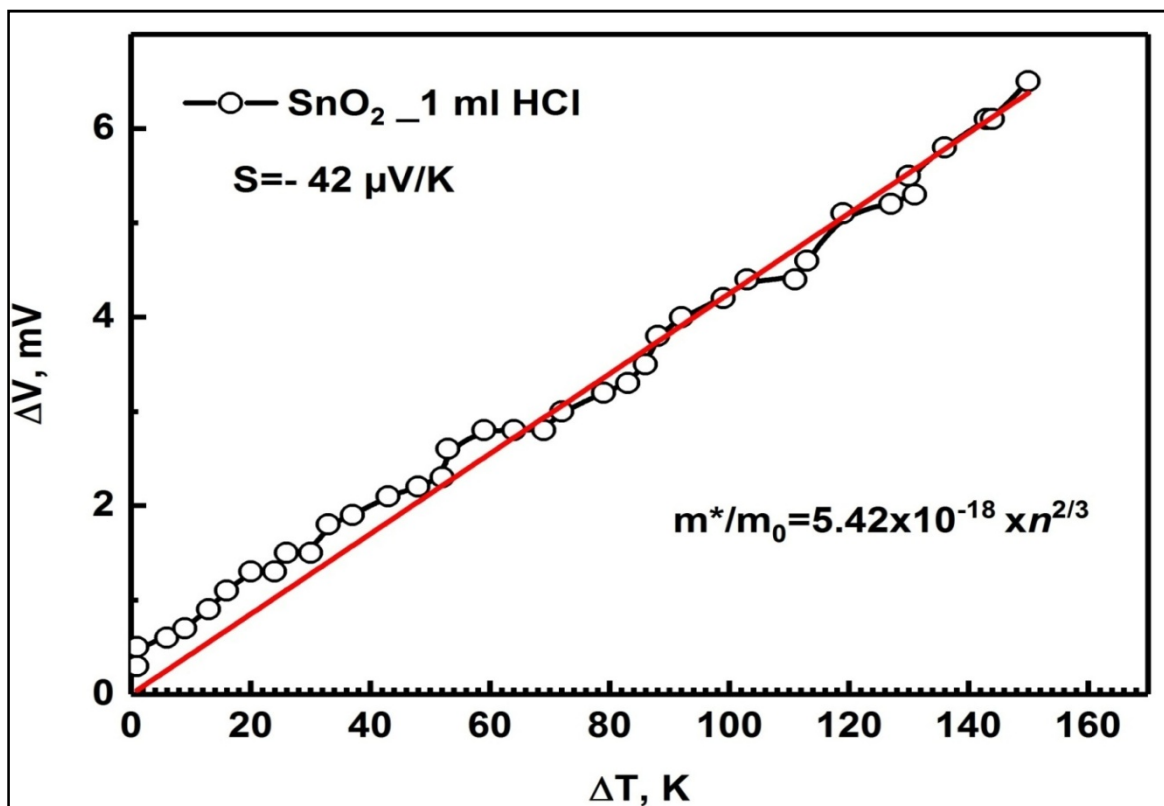


Fig III.10. Détermination du coefficient de Seebeck (1 mlHCl)

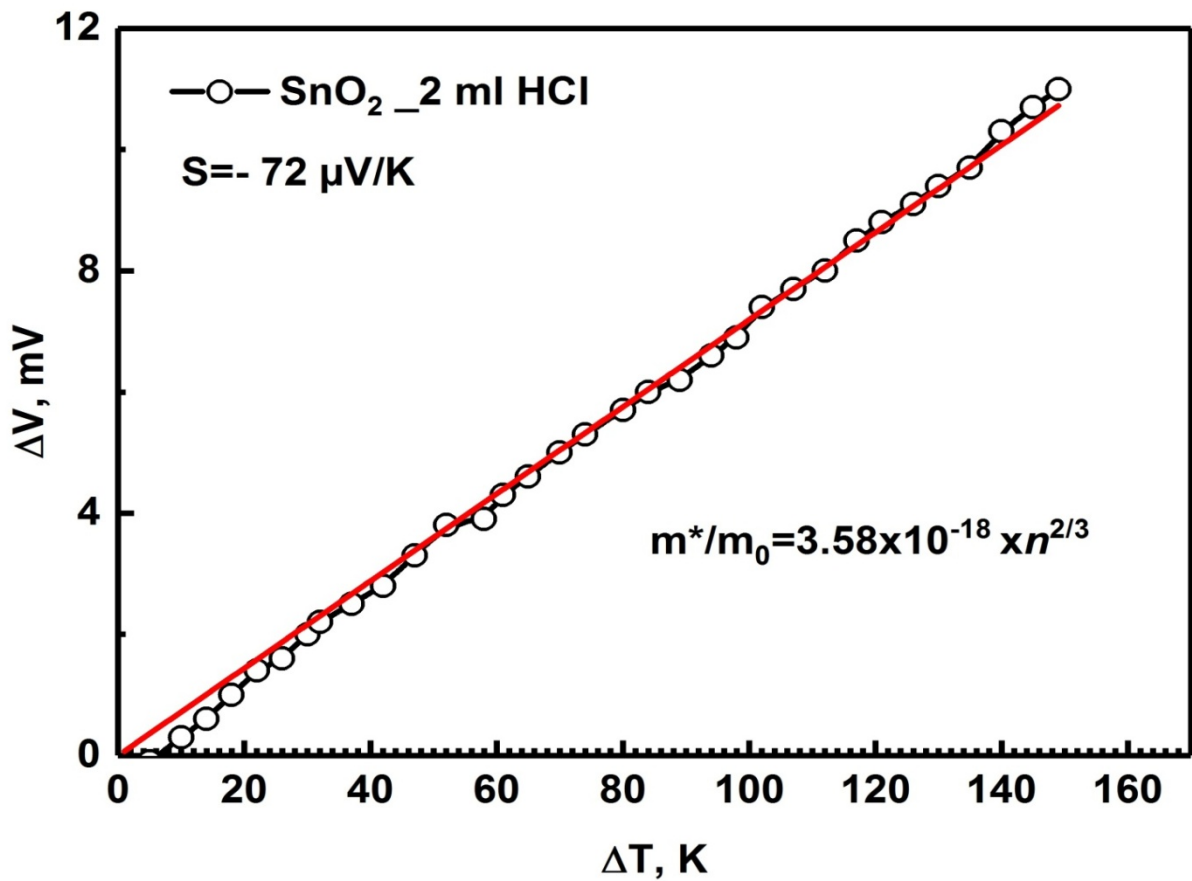


Fig III.11. Détermination du coefficient de Seebeck (2 ml HCl)

On a trouvé les résultats qui sont écrits dans les diagrammes précédents.

Nous voyons que pour les trois cas de quantité de HCl le coefficient de Seebeck est négatif ($S < 0$) ce qui signifie que nos couches minces sont de type (N)

Pour l'énergie de fermi E_F nous avons

$$E_F = -\frac{\pi^2 K_B^2 T}{3|e|S_d} \dots \dots \dots (III.1.)$$

Et d'autre part on a: $E_F = \left(\frac{3\pi^2 \hbar^3 n}{2m^*}\right)^{2/3} = \left(\frac{3\pi^2 \hbar^3}{2m^*}\right)^{2/3} n^{2/3}$

Qui nous donne: $E_F = 3,6465 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{m_0}{m^*} \cdot n^{2/3} \dots \dots \dots (III.2.)$

Et on trouve que: $n = \left(\frac{E_F}{3,6465} \cdot 10^{15} \cdot \frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \dots \dots \dots (III.3.)$

$$\text{Où: } \frac{m^*}{m_0} = (1 + R).0,276$$

Application numérique:

$$\text{-Pour } (R=0) \Rightarrow \frac{m^*}{m_0} = 0,276.$$

*Pour 0,5 ml de HCl:

$$E_F = 67,2\text{meV} \Rightarrow n = 1,1694. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

*Pour 1ml de HCl:

$$E_F = 174,5\text{meV} \Rightarrow n = 4,8933. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

*Pour 2 ml de HCl:

$$E_F = 101,8\text{meV} \Rightarrow n = 2,1804. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

$$\text{-Pour } (R=1) \Rightarrow \frac{m^*}{m_0} = 0,552.$$

*Pour 0,5 ml de HCl:

$$E_F = 67,2\text{meV} \Rightarrow n = 3,2445. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

*Pour 1ml de HCl:

$$E_F = 174,5\text{meV} \Rightarrow n = 1,3576. 10^{20} \text{cm}^{-3}.$$

*Pour 2 ml de HCl:

$$E_F = 101,8\text{meV} \Rightarrow n = 6,0494. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

$$\text{Pour } (R=2) \Rightarrow \frac{m^*}{m_0} = 0,828.$$

*Pour 0,5 ml de HCl:

$$E_F = 67,2\text{meV} \Rightarrow n = 5,9605. 10^{19} \text{cm}^{-3}.$$

*Pour 1ml de HCl:

$$E_F = 174,5 \text{ meV} \Rightarrow n = 2,4941 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}.$$

*Pour 2 ml de HCl:

$$E_F = 101,8 \text{ meV} \Rightarrow n = 1,1113 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}.$$

III.4. Détermination graphique de la concentration de porteurs de charge

Dans les figures (III.12.) , (III.13.) et (III.14.), nous avons tracé des différentes courbes qui nous permettent de préciser la concentration de porteurs de charge en (cm^{-3}) en connaissant le coefficient de Seebeck et en variant la valeur de R .

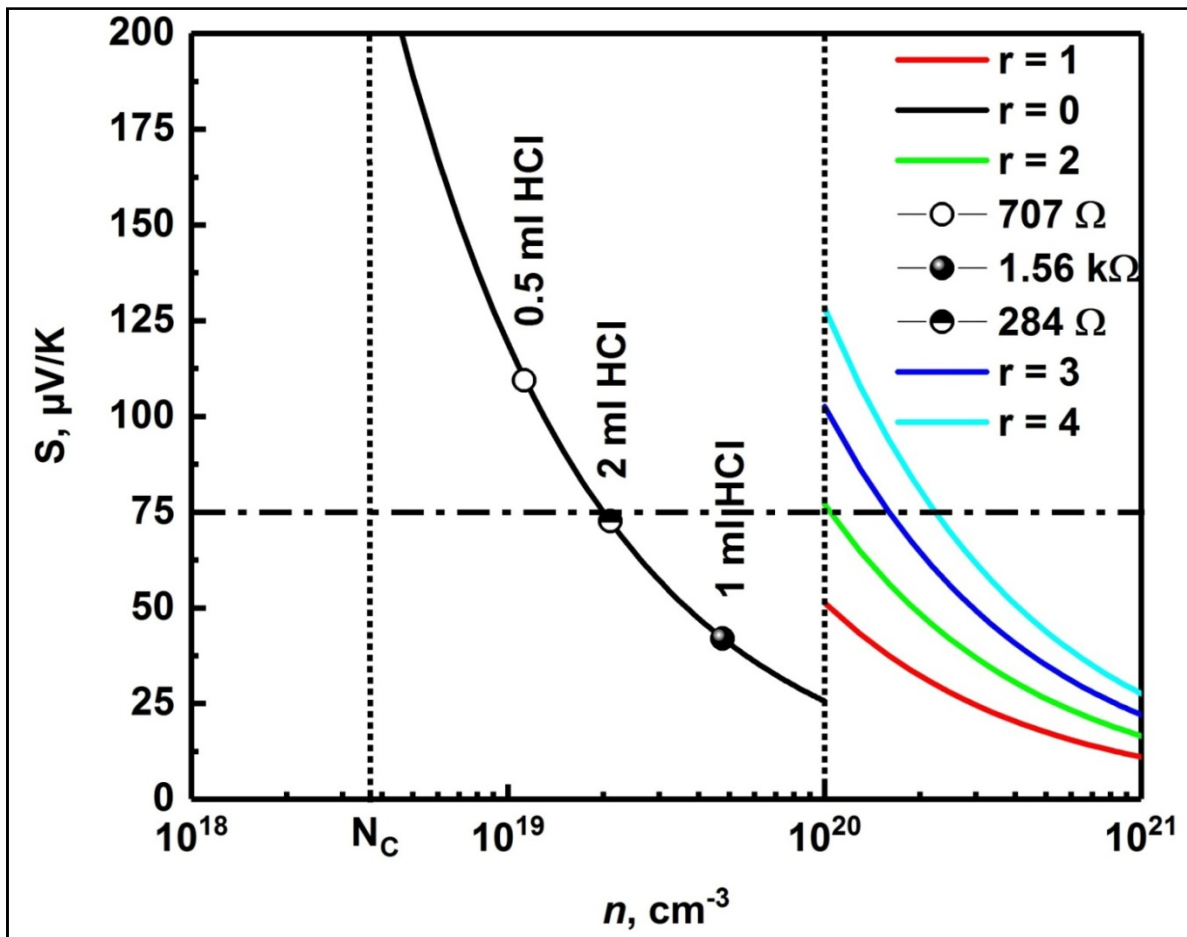


Fig. (III.12.) détermination de concentration de porteurs de charge ($R=0$)

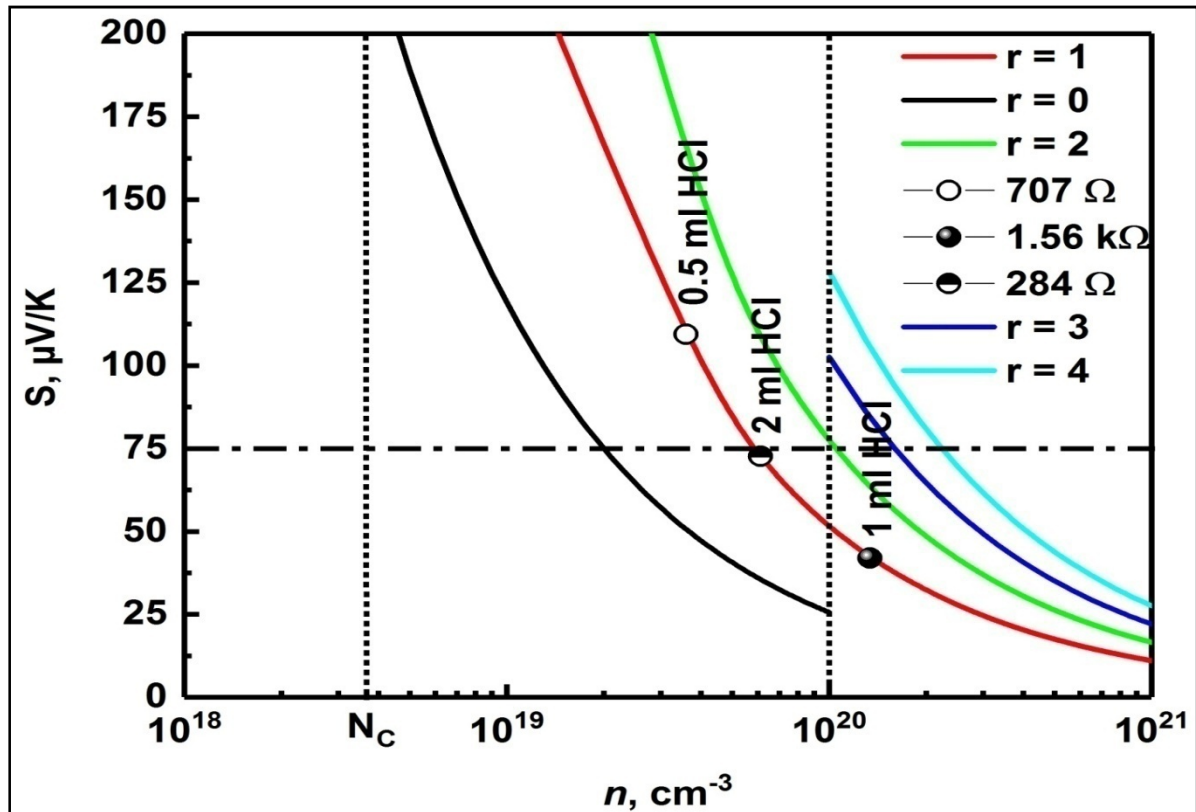


Fig. (III.13.) détermination de concentration de porteurs de charge ($R=1$)

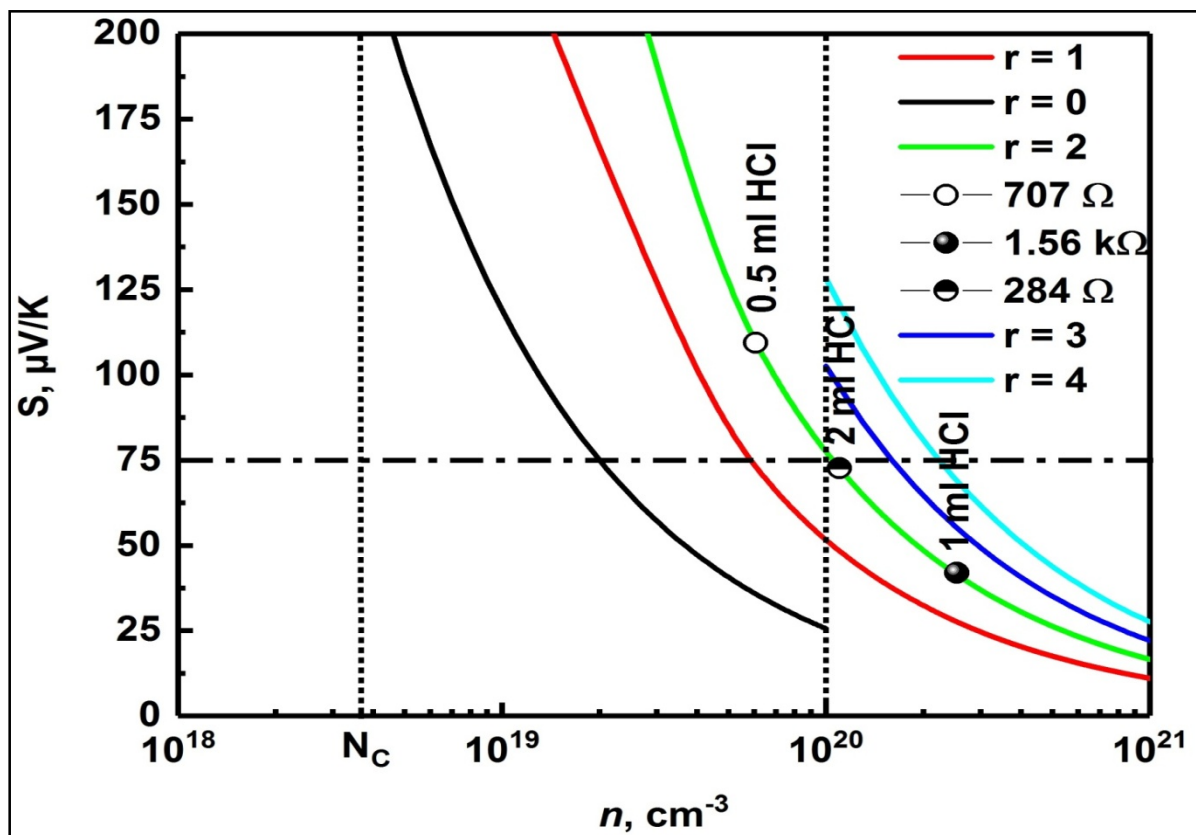


Fig. (III.14.) détermination de concentration de porteurs de charge ($R=2$)

III.5. Conclusion

Nous avons bien réussi en déposant des couches minces de SnO_2 dopées HCl avec des différentes quantités (0,5ml, 1ml et 2ml) de HCl et on a réalisé l'analyse par diffraction des rayons X pour étudier les caractérisations structurales puis on a étudié les résultats de l'effet Seebeck pour illustrer les caractérisations thermoélectriques de ces films minces. En outre nous avons déterminé le gap optique pour chaque état, en finissant par la détermination de la concentration de porteurs de charge pour chaque type d'échantillon.

Conclusion générale

Nous avons essayé de présenter dans ce mémoire qui a comme base de travail : l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO_2 dopées par HCl de différentes quantités c'est-à-dire : on a élaboré des couches de (SnO_2) avec: 0,5ml, 1ml, et 2ml de HCl. Ensuite, on a étudié leur propriétés thermoélectrique .

En suivant le plan de travail qu'on a reçu, nous pouvons citer une conclusion de ce travail qui est commencé par une préparation de couches minces de (SnO_2) par la technique de spray pneumatique sur des substrats de verre afin d'améliorer la qualité de ces lames de verre et les préparées suivant les conditions proposées ($\sim 400^\circ C$ et 1,5 atm, avec une (01) heure de temps de dépôt) .

Pour étudier les caractérisations des films minces préparés dans le laboratoire, nous avons choisi quelques techniques d'analyse et réaliser ce qui est possible à appliquées tel que :

*L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) qui nous a permis de déterminer quelques propriétés structurales des couches préparées (la taille des grains, la contrainte , la distance interréticulaire....)

*Au cours de notre travail on expliqué l'effet de UV visible pour obtenir le maximum des propriétés optiques des couches minces.

*L'analyse optique de nos échantillons a nous aidé de confirmer que les couches de (SnO_2) ont une transmittance très élevée (environ de 72%) selon la quantité de HCl utilisé en dopage.

*L'effet Seebeck avec lequel on a amélioré les propriétés électriques des couches obtenues par l'effet thermique puis nous avons déterminé le coefficient de Seebeck théoriquement et en basant sur le diagramme de ΔV en fonction de ΔT . Ce coefficient est un facteur qui va préciser le type des couches minces élaborées (les couches minces de SnO_2 sont de type N).

*D'autre part, nous avons déterminé la concentration de porteurs de charge dans chaque couche par l'utilisation de la relation théorique entre le coefficient de Seebeck (S) et l'énergie de Fermi (E_F) et la concentration de charge (n).

Finalement, nous pouvons dire que la technique de spray pneumatique qu'on a utilisé est bien pour l'élaboration des films minces de bonnes propriétés électriques et optiques et de bonne qualité cristalline.

Les références

- [1]: Bakroune fadia et Boulali hinde, <<Analyse optique des films minces de SnO₂, SnO, Et propriétés spectroscopie>>, Mémoire de magister, université kenchela.
- [2]: Fayssal ynineb, << contribution à l'élaboration de couche mince d'oxydes transparentes conducteurs (TCO) >> , Mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2009 / 2010).
- [3]: y. Benkhetta, << l'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (zno) déposées par spray ultra sonique >>, Mémoire de fin d'étude en Master, université de biskra (2012-2013).
- [4]: F. Amirkhan, F. Blanchard, << caractérisation de couches minces au moyen d'images térahertz >>, Article de recherche matériaux et fabrication, 29 juin 2020.
- [5]: A. Allage, << optimisation des conditions d'élaboration des couche mince d'oxyde d'étain sno₂ par spray >>, thèse de doctorat, université de biskra.
- [6]:[https://fr. M. Wikipedia. Org/wiki/couche-mince](https://fr.wikipedia.org/wiki/couche-mince)
- [7]: S. Dilmi et B. Talbi, << Élaboration et caractérisation des couche minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse >>, Mémoire de Master, université de M'sila (2018).
- [8]: S.Boussaha et kh. Sâadi, << Élaboration et caractérisation des films minces de zno non dopé et dopé par la technique spray >>, Mémoire de fin d'étude en Master, université de kenchela (2020).
- [9]: N. Boubrik, << comparaison des effets antireffets du sno₂ et zno utilisés comme couche antireffets sur les propriétés de la cellule solaire à hamo- jonction >>, Mémoire de magister, université Tizi-Ouzou.
- [10]: Razika Zair, << Étude et réalisation d'un cellule photovoltaïque A hétéro structure avec contact sérigraphie >>, thèse de doctorat, universitaire m'hamed Bougara-Boumerdes.
- [11]: HAMD, Wael. << élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couche minces de sno₂ >>. Mémoire de magister, université de Limoges, le, 2009,vol.14.

- [12]: Mr. Elaziouti Abdelkader, << élaboration et caractérisation d'oxyde mixtes semi-conducteurs à jonctions hétérogènes de type p-n :application à la photocatalyse pour la dépollution >>, thèse de doctorat, universitaire d'Oran 2013/2014.
- [13]: souad laghrib, << synthèse des films minces de : SnO_2 , SnO_2 in par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation >>, thèse de doctorat, universitaire ferhat Abbas-seif.
- [14]: Atmane Ben haoua, <<caractérisation des couches minces de SnO_2 élaboré par spray ultrasonique utilisés dans les cellules solaires >>, thèse de doctorat, universitaire ouargla.
- [15]: yahiaoui Salah, <<l'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray ultrasonique >>, Mémoire de magister, université-Biskra, 09 février 2014.
- [16]: Khechba Mourad, << Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain >>, thèse de doctorat, université Constantine 1, 2018.
- [17]: kacel tawous, << couche mince de SnO_2 nano cristallines obtenues par sol. Gel et étude des conditions de leurs cristallisation >>, Mémoire de magister, université setif.
- [18]: Boufaa Nassima, << Élaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2) >>, Mémoire de magister, université Mentouri-Constantine 2012.
- [19]: HAYA, Soumia et HALIMI ouahiba élaboration dans nanostructures de semi-conducteur SnO_2 dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. 2018. Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine.
- [20]: SEFARDJELLA Hocine, << propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain >>, thèse de doctorat, université 20 aout 1955 - Skikda, 2015.
- [21]: Bouchouachi badreddine et larbi abdelhalim, << élaboration et caractérisation des couches minces de SnO_2 dopées nickel déposées par la technique spray pyrolyse >>, Mémoire de Master, université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2018-2019.
- [22]: N. Lehouimel, << influence de la concertation du précurseur sur les propriétés de SnO_2 dopé par spray pneumatiques à partir de SnCl_2 >>, Mémoire de Master université de Biskra 2014.
- [23]: A. Djelloul, K. Bouzid, F. Guerra, Turkey. J. Physique. 32 (1) (2008) 4918

- [24]: S. Boulmelh, << élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse >>, Mémoire de magister université de Constantine 2015.
- [25]: A. Hafdallah << étude du dopage des couches minces de ZnO élaboration par spray ultrasonique >>, thèse de magister Constantine 2017.
- [26]: A. Cerrera, M. Hernandez, Nelez O. Sanchez, Garrido SOLID-STATI.
- [27]: A. Mostaghfir, << élaboration et caractérisation des couches minces de zno application à la photo protection du polycarbonate >>, thèse de doctorat université Blaise Pascal 2004.
- [28]: A. Taabouche, << élaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines >>, Mémoire de magister université de Constantine 2014.
- [29]: Uv spectroscopie : techniques, instrumentation data handling (IV Spectrometry Group)
- [30]: C. S. Williams and O. Becklund's shorte course for engineers and scientiste John Wiley (1972)
- [31]: A. Ahmed, << élaboration et caractérisation des couches minces par omni techniques >>, Mémoire de Master université de mostagahanem 2017.
- [32]: << élaboration et caractérisation des couches minces >>, thèse de doctorat université de Annaba 2018.
- [33]: A. Moise dikandé, << fluctuation quantique et instabilité structurale dans les conducteurs à dimensionnalité >>, thèse de doctorat université de Sberbrook 2004.
- [34]: picon M, Damango L, Flahout J., Guittard M., and patrie M. Soc. Chim. France Bull. 2,221 (1960)
- [35]: Kurnicks. S. W., culte M., Fitzpatrick R. L. and leaveay J. F. rare earth research (edited by kleber E. V.) p 241.Macmilban.New York (1961).
- [36]: M. Culte, J. F. Leaveay and R. L. Fitzpatrick general atomic division of general dynamics corporation. John Jay Hopkins, laboratory for pure and applied science, San Diego, Caléifornia 92 112 (03 septembre 1963).
- [37]: Z. Sofiani, << contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaires des nano particules en couches minces à base de zno >>, thèse de doctorat université de ibn Tfail 2007.

[38]: B. Ibtissam, H. Wissam, << préparation et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium Cds dopé zn), thèse de Master université d'oum Bouagui. 2016.

[39]: sciences appliquées en physique et ingénierie pour la recherche et l'enseignement. Sylvie pommier. Université de Paris. France.

[40]: S. Benramache, << élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé Co et In >>, thèse de doctorat université de Biskra.

ملخص

في هذا العمل الذي نقدمه، قمنا مخبريا بإعداد أغشية رقيقة وشفافة من ثاني أكسيد القصدير SnO_2 وهذا باستخدام تقنية الرش الهوائي تحت ضغط قدره $1,5 \text{ atm}$ على ركائز زجاجية. المحاليل المحضرة من ملح كلور القصدير $SnCl_2$ تحتوي على كلور الهيدروجين HCl بكميات مختلفة (0,5ml, 1ml et 2ml). التحليل عن طريق أطياف انعراج الأشعة السينية DRX يوضح التشوه الحاصل لبنية الذرات في حالة الانضغاط أو التمدد. الخاصية البصرية للأشعة فوق البنفسجية UV-VIS مكنتنا من تحديد طاقة الفجوة E_g . فعل سيباك، والذي من خلال تطبيقه تحققنا من الخصائص الكهروحرارية للأغشية الرقيقة التي تم تحضيرها، ومن خلال القيم العددية لثابت سيباك في كل نوع حسب كمية ال- HCl تمكنا من إثبات أن الغشية الرقيقة الخاصة بأكسيد ثاني أكسيد القصدير من النوع (N). كما استطعنا التحقق من القيم السابقة لطاقة الفجوة بيانيا، بالإضافة إلى تحديد وحساب أعداد نواقل الشحنة في كل نوع من الأنواع المعدة من الأغشية الرقيقة.

كلمات مفتاحية: أكسيد القصدير - أغشية رقيقة - الرش الهوائي - فعل سيباك - انعراج الشعبة السينية - الأشعة فوق البنفسجية.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces et transparentes de SnO_2 déposées sur des substrats de verre en utilisant la technique de spray pneumatique sous pression de $1,5 \text{ atm}$.

Les solutions préparées à partir du sel de $SnCl_2$ comportent des différentes quantités de HCl (0,5ml, 1ml et 2ml). La caractérisation par DRX nous permet de connaître les contraintes appliquées sur nos couches que soit une dilatation ou compression. La caractérisation UV-VIS peut nous aider à déterminer l'énergie de gap (E_g). L'effet de Seebeck qu'on a réalisé nous a permis de confirmer les caractérisations thermoélectriques des films minces de SnO_2 préparés, en déterminant le coefficient de Seebeck chaque fois, nous pouvons préciser le type des couches minces obtenues qui sont de type (N), et on a déterminé le gap optique E_g et finalement on a calculé les concentrations de porteurs de charges (n).

Mots clés: - SnO_2 - couches minces - spray pneumatique - DRX- UV-VIS - effet Seebeck.

Abstract

In this work, which we put between your hands, we prepared thin and transparent films of SnO_2 , that has good properties using the technique of pneumatic spray with (pressure $1,5 \text{ atm}$) on glass substrates and using HCl with different volumes (0,5ml, 1ml, and 2 ml). The use of DRX technique of characterization gives us good interpretation about the constraints that happen in our films. As for the optical properties of samples by means of UV-VIS, it is usually used to calculate the energy of gap (E_g), which can show us the value of this energy of gap and the object of this work is to improve the electrical conductivity of those films. The Seebeck effect, that we have realized, gives us a good vision about the thermoelectrical properties of our thin films that have been prepared in the laboratory especially when we determined the Seebeck coefficient which informs us about the quality of our films, and finally we can calculate the charge carriers number by cm^{-3} .

Key words: SnO_2 , Thin films, Spray pneumatic, DRX, Seebeck effects.