

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Ibn Khaldoun – Tiaret**



**Faculté des Sciences de la Matière**  
**Département de Physique**

**Mémoire**

*Présenté par :*

Mr : **MADOUNE. Yacine**

*Pour obtenir le diplôme de*

**Master**

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano structurées

**Sujet :**

*Elaboration et caractérisation de couches minces  
de dioxyde d'étain dopé par (Li, Na et K)*

Soutenu le : 04 juin 2015

Devant le jury:

- |   |                                 |     |              |
|---|---------------------------------|-----|--------------|
| • | M <b>BENMEDJADI. Abdelkader</b> | MCA | Président    |
| • | M <b>AMMARI Abdelkader</b>      | MAA | Examineur    |
| • | M <b>BENHEBAL Hadj</b>          | MCA | Encadreur    |
| • | M <b>BENRABAH Bedhiaf</b>       | MCA | Co-Encadreur |

# Dédicaces

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma plus belle étoile qui puisse exister dans l'univers, ma Chère mère*

*A mon exemple de vie, mon Père*

*A mes frères*

*A mes sœurs*

*A mes amies*

*A mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines, sans oublier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Madoune Yacine*

# Remerciement

*En premier lieu, je tiens à remercier notre Dieu, qui m'a donné la force pour accomplir ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mon promoteur consultant, Mr: BENHEBAL .Hadj pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail, et pour ses explications, remarques judicieuses et conseils qui m'ont été précieux pour la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Mr : BENRABAH.B , Mr :Ammari .A ,moumene.T et Mr :BENMEDJADI. A pour leurs aides qu'elle nous a accordé, pour toutes les facilités qu'elle nous a apportées durant la période de préparation de ce projet.*

*Je présente remerciements aux membres de jury qui ont consulté mon travail et aussi aux enseignants pour leur aides et orientation durant mes études.*

*Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.*

*Merci ...*

## Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dopées aux métaux alcalins (lithium, Sodium et Potassium) à 10%, par la technique Sol-gel associée sur des substrats en verre à partir du bichlorure d'étain dihydraté dissout dans une solution d'éthanol absolu. Nous avons ensuite effectué des analyses structurales sur les films élaborés en utilisant différentes techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, des mesures électriques et optiques telles que la spectroscopie d'impédance complexe, l'UV-visible, la microscopie électronique à balayage ainsi que l'infra-rouge. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sont relativement uniformes. L'analyse structurale par DRX a montré que les films déposés sont de structure tétragonale. Les mesures optiques ont montrés que les couches du dioxyde d'étain dopées ont un gap optique nettement inférieur à celle du dioxyde d'étain non dopé.

**Mots clés :** Dioxyde d'étain, Métaux alcalins, Sol-gel, Dip - coating.

## Summary

In this work, we prepared thin layers of tin dioxide  $\text{SnO}_2$  doped alkali metals (lithium, sodium and potassium) to 10% by the Sol-gel technology associated on glass substrates from the tin dichloride dihydrate dissolved in a solution of absolute ethanol. We then performed the structural analysis on the films produced using different characterization techniques such as X-ray diffraction, electric and optical measurements such that the complex impedance spectroscopy, UV-visible, electron microscopy scanning and infrared. The experimental results have verified that the  $\text{SnO}_2$  thin films deposited are relatively uniform. The structural XRD showed that the deposited films are tetragonal structure. Optical measurements have shown that the layers of doped tin dioxide have a significantly lower optical gap than the undoped tin dioxide.

**Keywords:** Tin dioxide, Alkali metals, Sol-gel, Dip - coating.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة من ثاني أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  و المنشط بواسطة الفلزات العلووية " الليثيوم الصوديوم البوتاسيوم " بنسبة 10% وذلك باستعمال تقنية الهلام السائل "سول-جال" على صفائح زجاجية انطلاق من كلوريد القصدير المذاب في محلول الكحول الاصيلي المطلق. قمنا بتحليل العينات باستخدام عدة طرق: بنيوية، بصرية وكهربائية. وقد اظهرت القياسات أن الشرائح الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير بلورية و أن ناقليتها من رتبة ثلاثة إلى أربعة من الألف. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت قياسات الممانعة أن للبنية الحبيبية الدور الأساسي في هذه الناقلية.

وقد أظهرت القياسات البصرية التي طبقة على ثاني أكسيد القصدير المنشط ان لديها فجوة البصرية أقل بكثير من ثاني أكسيد القصدير الغير منشط.

**الكلمات المفتاحية :** ثاني أكسيد القصدير, الفلزات العلووية, الهلام السائل "سول-جال", تقنية ديب – كاوتن

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b> : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	5
<b>Figure I.2</b> : La structure électronique des bandes de SnO <sub>2</sub> .....	6
<b>Figure I.3</b> : Diffraction RX du film de SnO <sub>2</sub> : F.....	8
<b>Figure I.4</b> : Spectres de transmission des films de SnO <sub>2</sub> : Sb .....	9
<b>Figure I.5</b> : Transmission optique en fonction de la résistivité de la couche de SnO <sub>2</sub> .....	10
<b>Figure I.6</b> : Evolution de la charge électrique des différentes couches : Sn/LiO <sub>2</sub> , Sn ou SnO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figure I.7</b> : Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain, Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C.....	12
<b>Figure I.8</b> : Réponse des capteurs à 450 °C pour différentes gaz.....	13
<b>Figure I.9</b> : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO .....	14
<b>Figure I.10</b> : Caractéristique courant tension d'une cellule SnO <sub>2</sub> :Sb-nSi.....	15
<b>Figure II.1</b> : Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication des couches minces.....	25
<b>Figure II.2</b> : Représentation schématique des étapes de formation d'une couche mince.....	26
<b>Figure II.3</b> : Schéma de la nucléation des couches minces.....	26
<b>Figure II.4</b> : Schéma qui représente la coalescence.....	26
<b>Figure II.5</b> : La croissance des couches minces.....	27
<b>Figure II.6</b> : Les trois modes de croissance d'une couche mince, a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski-Krastanov .....	27
<b>Figure II.7</b> : Techniques de déposition des couches minces.....	28
<b>Figure II.8</b> : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique .....	29
<b>Figure II.9</b> : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	30
<b>Figure II.10</b> : Dépôt des couches minces par centrifugation.....	32
<b>Figure II.11</b> : Dépôt des couches minces par Aérosol-gel .....	32
<b>Figure II.12</b> : Montage "Dip-coating" .....	33
<b>Figure II.13</b> : Dépôt des couches minces par Dip-coating.....	33
<b>Figure II.14</b> : Schéma de la formation de la couche par la méthode Dip-coating.....	34
<b>Figure II.15</b> : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité .....	38
<b>Figure II.16</b> : Schéma de principe d'un spectromètre IR.....	40
<b>Figure II.17</b> : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible .....	41
<b>Figure II.18</b> : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .....	41
<b>Figure II.19</b> : Schémas des circuits électriques équivalents .....	42

<b>Figure II.20:</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon .....	43
<b>Figure II.21 :</b> Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB à gauche, MEB de type JEOL JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS à droite ..	44
<b>Figure. II.22 :</b> Mesure directe de l'épaisseur de la couche de SnO <sub>2</sub> à partir l'image obtenue par MEB .....	44
<b>Figure II.23:</b> Illustration de la diffraction des rayons X .....	45
<b>Figure II .24:</b> Chambre de Debye-Scherrer de diffraction des rayons X .....	46
<b>Figure II.25:</b> Film placé dans une caméra de Guinier montrant des raies caractéristiques de la structure cristalline de l'échantillon .....	47
<b>Figure III.1 :</b> Solution d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> obtenus à partir du SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	53
<b>Figure III.2 :</b> Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : (Na, Li, K).....	54
<b>Figure III.3 :</b> Représentation du dispositif de trempage-tirage.....	57
<b>Figure III.4 :</b> JCPDS Powder Diffraction File Card 5-0467.....	58
<b>Figure III.5 :</b> Les Spectre de diffraction des rayons X des échantillons dopés et non dopés des poudres à gauche et des couches minces à droit.....	59
<b>Figure III-6 :</b> Les Spectre de diffraction des rayons X d'échantillon dopés et non dopés on poudre.....	60
<b>Figure III.7 :</b> Spectromètre SHIMADZU 1650 PC.....	61
<b>Figure III.8 :</b> Système (couche + substrat).....	61
<b>Figure III.9 :</b> Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés 10% en Na, Li et K et recuits à 450 °C.....	62
<b>Figures III.10 :</b> Evolution typique de (OD) <sup>2</sup> en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> d'une couche non dopé et dopés par Na, Li et K.....	63
<b>Figure III.11:</b> Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopés et dopés en Na, Li et K à 10%.....	64
<b>Figure III .12 :</b> Variation de la résistance et de la capacité en fonction de la nature du dopant.....	66
<b>Figure III.13 :</b> MEB pour les échantillons en couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé aux métaux alcalins.....	67
<b>Figure III.14 :</b> Spectre IR de couche mince de SnO <sub>2</sub> non dopé.....	68
<b>Figure III.15 :</b> Spectre IR de couche mince de SnO <sub>2</sub> dopé Li.....	68
<b>Figure III.16 :</b> Spectre IR de couche mince de SnO <sub>2</sub> dopé Na.....	69
<b>Figure III.17 :</b> Spectre IR de couche mince de SnO <sub>2</sub> dopé K.....	69

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b>	Propriété physique de SnO <sub>2</sub> .....	4
<b>Tableau I.2</b>	Choix des couches TCO.....	14
<b>Tableau III.1</b>	Les valeurs des distances inter réticulaires et les indices de Miller correspondant à chaque raie .....	58
<b>Tableau III.2</b>	Taille moyenne des cristallites (nm) .....	60
<b>Tableau III.3</b>	Les valeurs des énergies de gap des différents échantillons .....	64
<b>Tableau III.4</b>	: Le dopage en fonction de la résistance, la capacité, la fréquence.....	65

*Table des matières*

**INTRODUCTION GENERALE**..... 01

**Chapitre I:**

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN**

I. Généralités..... 04

I.1. Propriétés générales du SnO<sub>2</sub> ..... 04

I.2. Propriétés cristallographiques..... 05

I.3 Propriétés optiques..... 05

I.4 Structure électronique ..... 06

I.5 Propriétés électriques..... 07

I.6 Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain..... 07

1.6.1. Modifications cristallographiques..... 07

1.6.2. Modifications optiques..... 08

1.6.3. Modifications électriques..... 09

I.7 Domaines d'application de SnO<sub>2</sub>..... 09

1.7.1 Vitrage à isolation thermique..... 10

1.7.2 Electrodes..... 10

1.7.3 Piles au lithium..... 11

1.7.4 Les capteurs chimiques..... 11

1.7.5 Les applications photovoltaïques..... 13

*Référence* ..... 16

**Chapitre II:**

**GENERALES SUR LES COUCHES MINCES**

II. Introduction ..... 21

II.1 Notion de couche mince..... 21

II.2 Bref historique sur les couches minces..... 22

II.3 Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces ..... 23

II.3.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques..... 23

II.3.1.1 L'interconnexion..... 23

II.3.1.2 Les techniques des dispositifs électroniques pour les couches..... 23

---

II.3.2 Technologies pour les capteurs.....	23
II.3.2.1 Substrat silicium.....	23
II.3.2.2 Substrat céramique.....	24
II.3.2.3 Substrat métallique.....	24
II.3.3 Couches pour l'optique.....	24
II.3.3.1 Couches réfléchrices.....	24
II.3.3.2 Films anti-reflets.....	24
II.3.4 Couches de protection.....	25
II.4. Mécanismes de croissance des couches minces.....	25
II.5. Techniques de déposition des couches minces.....	28
II.5.1.Procédés physiques.....	28
II.5.2. Procédés chimiques.....	28
II.5.3.Les techniques de dépôt usuelles.....	29
• La pulvérisation cathodique (sputtering) .....	29
• Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D) .....	30
• Pyrolyse par pulvérisation .....	31
• Dépôt par la synthèse Sol-gel .....	31
a) Centrifugation ou Spin-coating .....	31
b) L'enduction laminaire ou Roll-coating .....	32
c) Le trempage-tirage ou Dip-coating .....	33
• Avantages et inconvénients du procédé sol gel .....	35
• Cas de l'oxyde d'étain .....	36
II.5.4. Choix des substrats.....	37
II.5.5. Traitement thermique .....	38
II.5.6. Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation .....	38
II.6. Technique Caractérisation des films de SnO <sub>2</sub> dopé et non dopé .....	38
II.6.1. Spectroscopie Infrarouge IR .....	38
II.6.1.1. Principe de fonctionnement .....	39
II.6.1.2. Applications .....	39
II.6.1.3. Appareillage .....	40
II.6.2. Spectroscopie UV-visible .....	40
II.6.2.1. Principe de fonctionnement.....	40
II.6.2.2. Applications .....	41

II.6.2.3. Appareillage .....	41
II.6.3. Spectroscopie d'impédance complexe.....	42
II.6.3.1. Spectres d'impédance complexe .....	42
II.6.4 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.6.4.1 Le principe.....	43
II.6.4.2 Mesure d'épaisseur par MEB.....	44
II.6.5 .Diffraction des rayons X (DRX).....	44
II.6.5.1 Principe de la diffraction des rayons X(DRX).....	45
<i>Référence</i> .....	48

### **CHAPITRE III**

#### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III. Introduction .....	53
III.1.Préparation des solutions de SnO <sub>2</sub> dopées .....	53
III.1.1. Protocole .....	54
III.1.2. Mécanisme de synthèse de SnO <sub>2</sub> .....	54
III.1.3. Choix et préparation des substrats .....	55
III.1.4. Procédure de nettoyage des substrats .....	55
III.2.Dépôt des couches minces par « Dip-coating » .....	56
III.2.1.Mise au point du protocole .....	46
III.2.2.Paramètres de dépôt .....	56
III.2.3.Dispositif d'élaboration Dip-coating .....	56
III.2.4.Séchage et recuit .....	57
III.3.Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé .....	57
III.3.1. Diffraction aux rayons X .....	58
III.3.2. Spectroscopie de Transmission UV-visible.....	61
III.3.3.Impédance complexe .....	64
III.3.4.Caractérisation par microscopie électronique à balayage .....	66
III.3.5.Caractérisation par Infrarouge FTIR.....	67
<i>Référence</i> .....	70
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	71

# ***INTRODUCTION***

## **Introduction générale**

La technologie des couches minces est devenu l'un des domaines de recherche d'actualité à cause de la multiplication des applications industrielles de ces matériaux comme la protection contre la corrosion ; la microélectronique ; les semi-conducteurs ; les cellules solaires ; les applications optiques et décoratifs [1,2].

L'un des semi-conducteurs les plus étudiés est le dioxyde d'étain, soit sous forme de poudre qui est frittée, soit sous forme de couches minces obtenues par diverses méthodes, ses propriétés électriques optiques et chimiques sont telles qu'elles lui permettent d'être utilisé dans beaucoup applications : les fenêtres à effet thermique contrôlé, les capteurs chimiques de gaz ou bien encore dans le photovoltaïque [3]. La conductivité électrique des couches d'oxyde d'étain peut être favorisée par un dopage contrôlé par des éléments de valence différente.

Les conditions opératoires de déposition, tel que la vitesse de déposition, la pression, et la température des substrats, peuvent entraîner des effets remarquables dans la microstructure et l'état morphologique, et par conséquent dans les propriétés physiques et surtout structurales des couches minces obtenues [4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de dioxyde d'étain par procédé sol-gel et étudier l'effet du dopage aux métaux alcalins (Lithium, Sodium et potassium) sur ses propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Ce mémoire est réparti en trois chapitres :

Dans le **Chapitre I**, nous présentons un aperçu général relatif aux propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du dioxyde d'étain ainsi que les différents domaines d'utilisation.

Le **Chapitre II** nous présentons une étude bibliographique détaillée sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces et les techniques de caractérisation utilisées pour la mise en évidence les matériaux synthétisés comme : la diffraction de rayons X, quatre pointes et la spectroscopie UV-Visible, etc.

Le **Chapitre III** sera consacré aux différentes techniques expérimentales mises en œuvre que nous avons utilisées et l'interprétation des résultats obtenus.

*Référence de l'introduction générale*

---

- [1] E. Dien, J.M. Laurent and A. Smith, J of the Eur Ceram Soc, 19; 787 – 789, (1999).
  - [2] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, Sens and Actu B: Chem, 58, 302 – 309, (1999).
  - [3] Z. Zhu, J. Ma, C. Luan, L. Kong, Q. Yu, Applied Sur Sci 257 (2011) 2516–2519.
  - [4] S. Wang, Z. Wang, X. Liu, L. Zhang, Sensors and Actuators B 131 (2008) 318–322.
  - [5] A. Muthuvinayagam, N.Melikechi, P. Dennis, P.Sagayaraj, Physica B 405 (2010) 1067–1070.
-

*CHAPITRE I*

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LE DIOXYDE D'ETAIN**

## I. INTRODUCTION :

Le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est un oxyde métallique de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C.

L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [01].

### I.1. Propriétés générales du $\text{SnO}_2$ :

L'oxyde stannique sous forme de cassitérite (du grec kassiteros, "étain" 1832) est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire [02] :

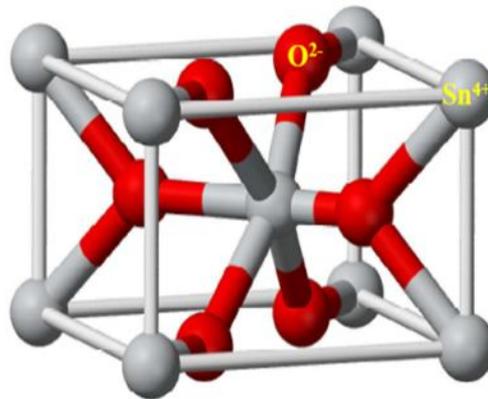
Propriété	Valeur
Masse molaire (g/cm)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point de d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

Tableau I-1 : Propriété physique de  $\text{SnO}_2$  [2].

## I.2. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme  $\text{SnO}_x$  avec  $0.8 < x < 2.0$ .

Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragonale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants :  $a=4.74 \text{ \AA}$  et  $c=3.19 \text{ \AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ( $R_{\text{Sn}^{4+}}=0.71 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ( $RO_2 = 1.40 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier (cf. Figure I.1.). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [3,4].



**Figure I.1.** Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [3].

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en [101] ou [110] mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à  $375^\circ\text{C}$ , les films déposés sont amorphes [5,6].

## 1.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Donc sous la forme de couche mince, l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , d'un gap théorique de  $3.6 \text{ eV}$ , est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible ( $400 \text{ nm}$  à  $800 \text{ nm}$ ) [7].

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.  $R = 20\%$ , valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain [8].

#### 1.4. Structure électronique de bande du SnO<sub>2</sub> monocristallin :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [9]. 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*. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn<sup>4+</sup>. Ils deviennent alors Sn<sup>2+</sup> et se comportent comme des donneurs d'électrons [10].

Le minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin se trouve au point  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) et le haut de la bande de valence est au niveau *P* de l'ion O<sup>2-</sup> puisque la couche  $2P^6$  est pleine. Ainsi, c'est un semi-conducteur de gap direct. La densité de lacunes (SnO<sub>2-x</sub>), dépend fortement de La température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes [11,12].

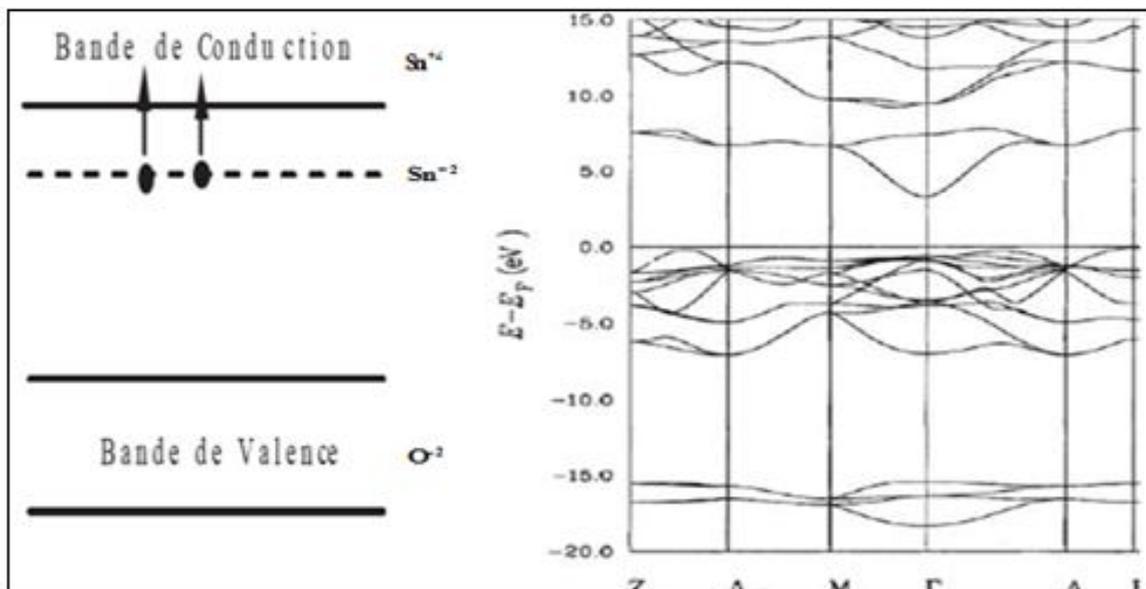


Figure I.2. La structure électronique des bandes de SnO<sub>2</sub> [12].

### 1.5 Propriétés électriques :

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant ( $\text{SnO}_2$  stoechiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin, les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de  $\text{SnO}_2$  déposées ont, généralement, une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [13] [14].

### 1.6. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain

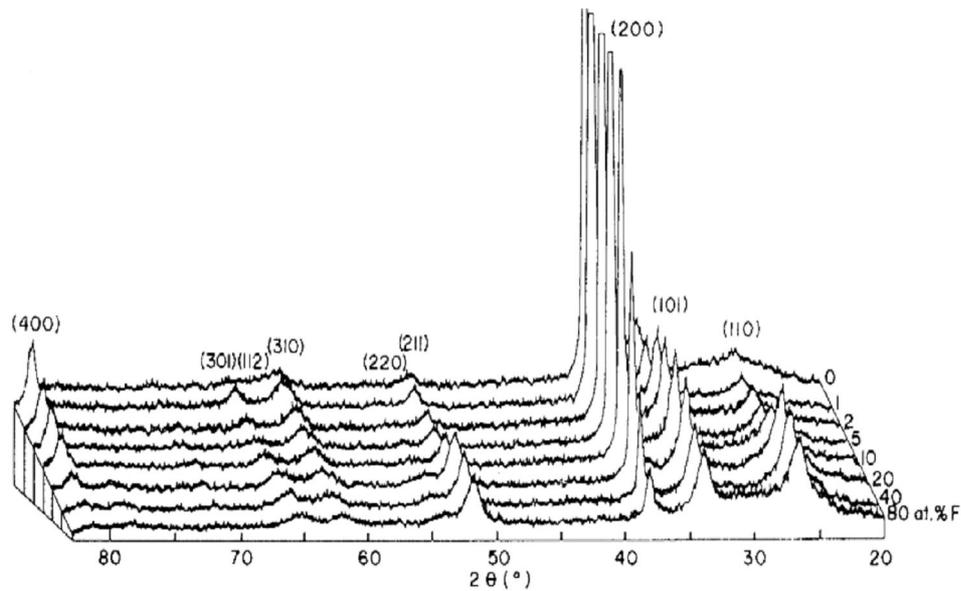
Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  sont modifiées par des additifs métalliques ou d'oxydes métalliques. Une distinction entre les additifs, qui sont présents à la surface de  $\text{SnO}_2$  sous forme de grappes et d'additifs qui sont dispersés dans une matrice hôte  $\text{SnO}_2$ , peut être faite. Néanmoins une séparation dans les additifs de surface et des dopants en vrac est sensible dans la plupart des cas [15].

Une grande variété de dopants a été étudiée afin d'améliorer les propriétés de  $\text{SnO}_2$  pour certaines applications. La plupart de ces études ont été effectuées sur des échantillons complexes et poly-cristallins au mieux. Ces études comprennent Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Ru, Cr, Bi, Ga, Li, F et  $\text{SnO}_2$  dopé par des éléments des terres rares Ce, La, et Y .

Le système le plus soigneusement étudiée est  $\text{SnO}_2$  dopé Sb, Fe et  $\text{SnO}_2$  dopé Co qui a suscité un certain intérêt en raison de sa récente des propriétés ferromagnétiques qui pourraient en faire un matériau utile pour les applications de spintronique.

#### 1.6.1. Modifications cristallographiques :

Si la quantité introduite reste faible, les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille restera inchangée. Autrement l'augmentation de la teneur en dopant des films de  $\text{SnO}_2$  déposés engendre un changement d'orientation préférentielle de la maille [16]. La figure I.3 montre le cas pour le Fluor:



**Figure I.3.** Diffraction RX du film de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  [17].

La substitution de l'étain s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Cette substitution se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction RX de  $\text{SnO}_2$  ce qui souligne que la maille n'est que peu affectée. En effet, dans le cas d'une modification plus importante de la maille, les spectres RX auraient montré un déplacement des valeurs de  $2\theta$  des pics caractéristiques de  $\text{SnO}_2$  [17].

### 1.6.2. Modifications optiques :

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. La figure I.4 représente les spectres de transmission de films d'oxyde de 200 nm d'étain dopés à l'antimoine. Le taux de dopage, défini par le rapport  $Sb / Sb + Sn$  obtenu par XPS, est exprimé en pourcentage et varie entre 0 et 21% [18].

Les valeurs de transmission diminuent avec l'augmentation du taux de dopage des films : pour des valeurs supérieures à 15%, le maximum de transmission diminue de 95% à 85%. Les auteurs signalent que la modification des courbes de transmission engendrées par l'augmentation du taux de dopage ne modifie pas de manière notable les valeurs de gap électronique. Cependant, la diminution de la transmission dans la région de l'infrarouge sera utilisée pour la production de vitrages à barrière thermique IR [18].

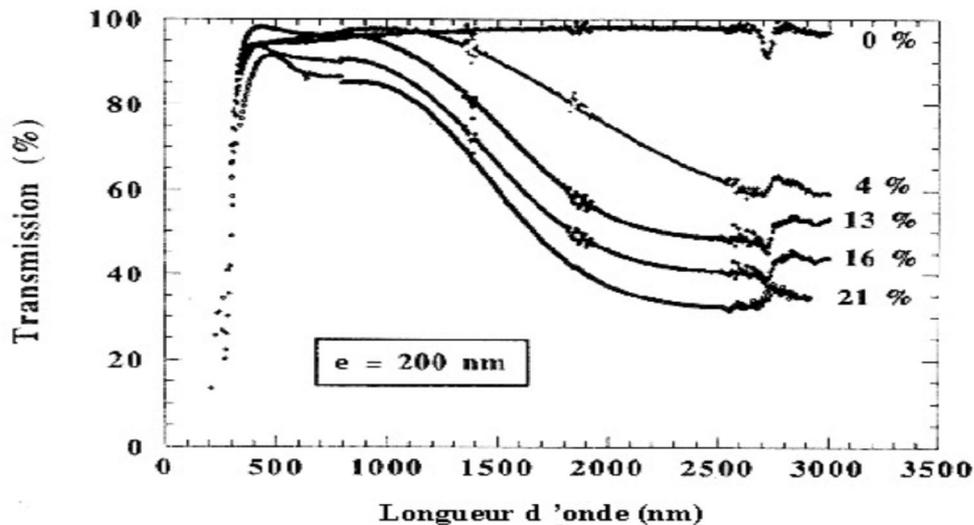


Figure I.4. Spectres de transmission des films de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  [18].

### 1.6.3. Modifications électriques :

L'introduction des dopants peut provoquer une augmentation du nombre de porteurs de charges au sein de la matrice et donc, peut modifier les propriétés électriques du matériau [19]. La substitution de l'étain peut engendrer une augmentation de la taille de grains avec des valeurs variant de 460 Å à 600 Å. La diminution du nombre des joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs. Toutefois, si la teneur en dopant continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs provoque une diminution de leur mobilité [20].

### 1.7. Domaines d'applications du $\text{SnO}_2$ :

Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmission optique et la grande réflectivité dans la région infrarouge, le dioxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium [21]. Comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [22].

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type  $n$ ,

conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques.

### 1.7.1. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur.

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [23]. Comme on peut le voir sur la figure I.5, lorsque la résistivité des films diminue, la transmission dans la région des infrarouges diminue [24].

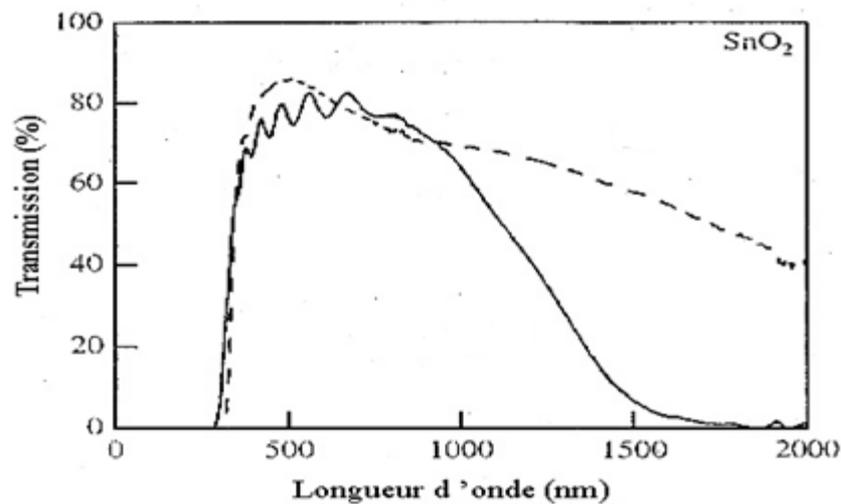


Figure I.5. Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO<sub>2</sub> [24].

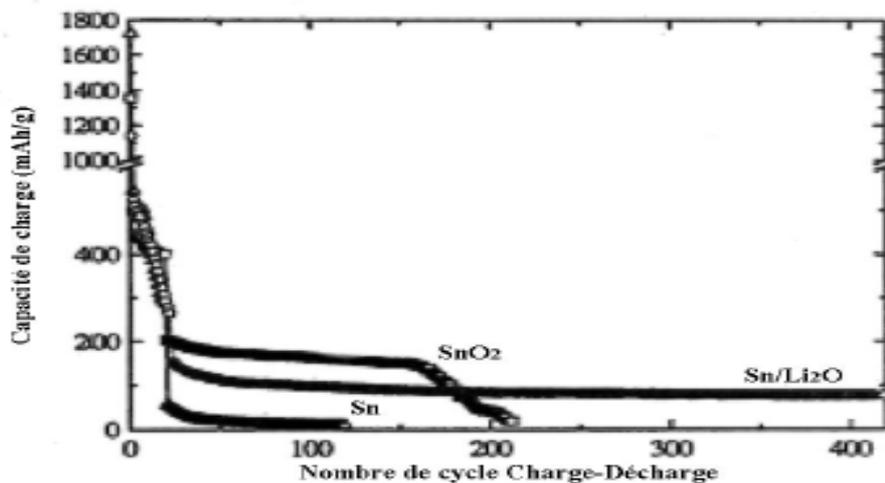
### I.7.2 Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [25]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la Benz-quinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

### 1.7.3 Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [26,27]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [28], ou bien sous forme de multicouches  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$ . Dans ce dernier cas, la figure I.6. Nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur [29].



**Figure I.6.** Evolution de la charge électrique des différentes couches :  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$ , Sn ou  $\text{SnO}_2$  [29].

### 1.7.4 Les capteurs chimiques :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une

modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [30].

Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme  $O^-$  (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique au prorata du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface[31].

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation

La figure I.7 présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé au laboratoire [30]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante

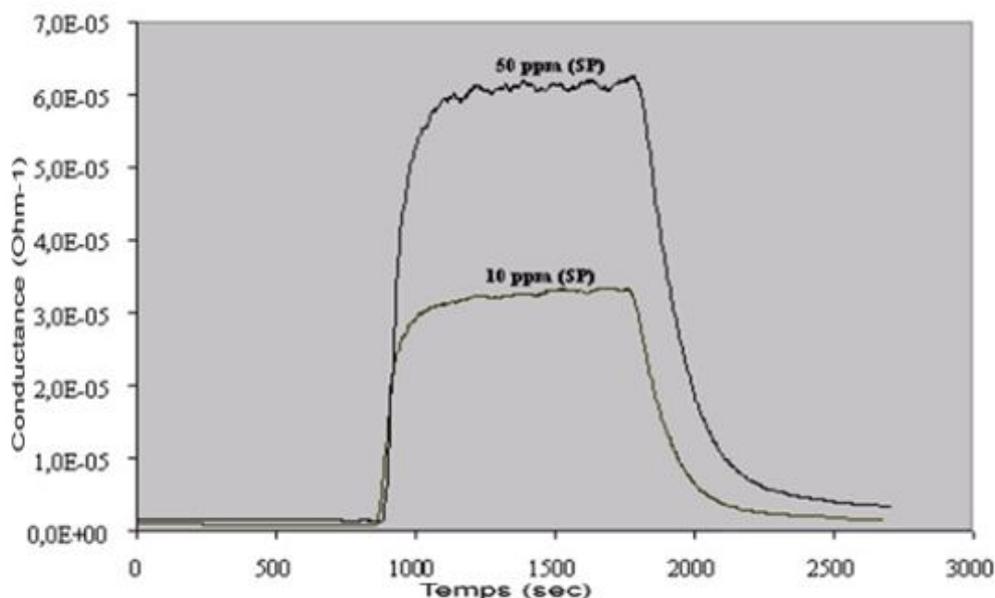


Figure I.7. Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain, Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C [30].

De plus, les capteurs chimiques possèdent des sensibilités différentes suivant les gaz détectés [32]. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure I.8, les capteurs développés au laboratoire montrent une meilleure sensibilité à l'éthanol qu'au monoxyde de carbone, propane ou encore au sarin.

La sensibilité des capteurs vis à vis de différents gaz peut être modifiée par l'utilisation de dopants (généralement des terres rares [33] ou des métaux [34]), afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules ou bien jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation.

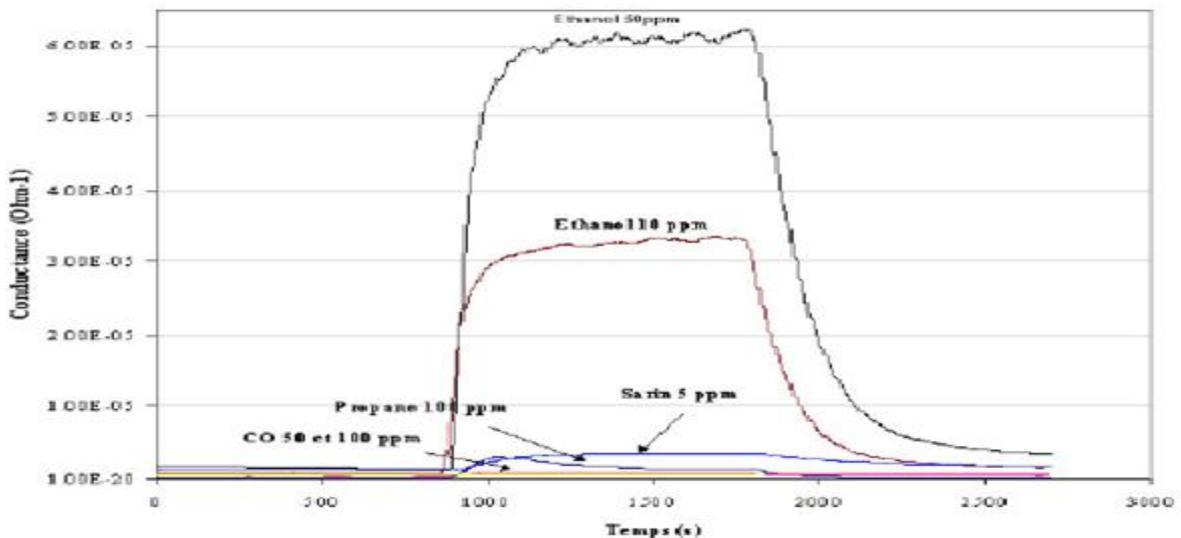


Figure I.8. Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gaz [32].

### I.7.5 Les applications photovoltaïques :

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction [35]), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type *n* ou *p*. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (cf figure I.9). Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO (Transparent Conductive-Oxyde).

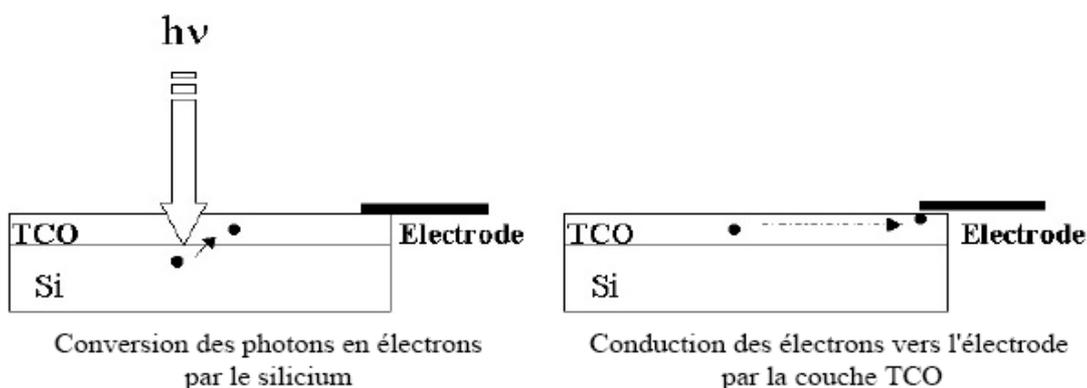


Figure I.9. Schéma de principe d'une électrode Si-TCO [35].

Tentons de voir la position de l'oxyde d'étain vis à vis des autres couches TCO qui sont actuellement utilisées. Le tableau 2 présente une correspondance entre les propriétés clef dans la réalisation de photopiles et les couches TCO répondant le mieux à ces propriétés :

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

Tableau 2. Choix des couches TCO [36].

Comme on peut le voir, les couches d'oxyde d'étain dopé fluor font partie des plus fréquemment référencées dans ce tableau. En effet, comme nous l'avons vu dans le tableau 1

et dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain dopé, peut présenter des densités de porteurs d'environ  $10^{20}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  et de fortes transmissions optiques dans le domaine de visible (supérieures à 90%).

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes [37,38] :

- (i) **couche conductrice**: forte valeur de conductivité dans le cas d'un  $\text{SnO}_2$  dopé fluor ou antimoine.
- (ii) **couche barrière de protection chimique** : En effet, le silicium déposé sur verre se heurte aux problèmes d'oxydation or l'oxyde 'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- (iii) **couche antireflet/anti-couleur** : La Figure I.10 montre un exemple de caractéristique courant tension d'une cellule d'oxyde d'étain dopé antimoine déposé sur du silicium type *n* (cellule  $\text{SnO}_2$  : Sb-*n*Si) [39]. Une telle cellule fournit une puissance de  $80 \text{ mW/cm}^2$  et a un rendement de 7.5%.

On peut remarquer que les valeurs de rendement obtenues restent très faibles par rapport à celles d'une photopile au silicium cristallin, qui sont comprises entre 13% et 21%. Il est probable que l'existence d'une structure hétérogène et la qualité du contact électrique entre le silicium utilisé et la couche transparente de surface sont responsables de la collecte d'électrons. De plus, certains travaux portent sur l'utilisation d'oxydes transparents conducteurs tels que  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  ou  $\text{ZnO}$  [40,41].

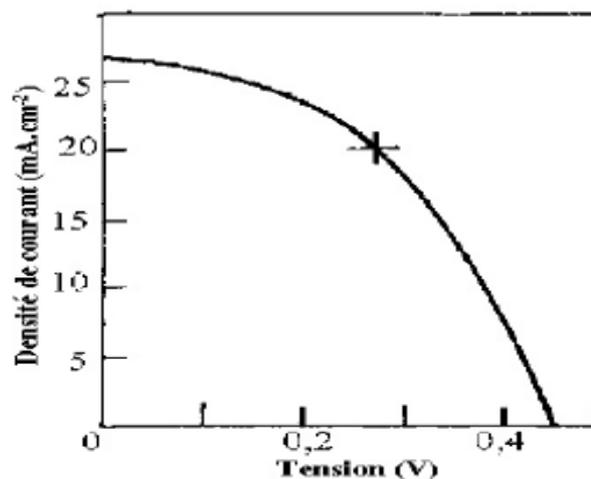


Figure I.10. Caractéristique courant tension d'une cellule  $\text{SnO}_2$ :Sb-*n*Si [39].

*Référence du Chapitre I :*

---

- [1] International union of pure and applied chemistry, 1955.
- [2] Wael Hamd, «Elaboration par voie Sol-gel et etude microstructural de gels, de couches minces de SnO<sub>2</sub>, 2009.
- [3] F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h, J. Amouroux "Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition" Journal of Vacuum Science and Technology, A 16(4), p.2240, 1998..
- [4] V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev "Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering" Sensors and Actuators, B 55, p. 55, 1999..
- [5] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura " Preparation of SnO<sub>2</sub> thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition " Japanese Journal of Applied Physics, vol35, part2, N°6A, p.722, 1996.
- [6] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques" Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie,1998.
- [7] Fayssal Ynineb. « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Université Mentouri Constantine, 2010.
- [8] Benrabah Bedhiaf. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique Dip-coating ». Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, 2010.
- [9] O.G. Fonstad and R.H. Rediker, J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911.
- [10] Mounir GAIDI. « Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la detection des gaz polluants : analyses in-situ des correlations entre la réponse électrique et le comportement des aggregates métalliques » Pour obtenir le grade de docteur à l'institut national polytechnique de Grenoble 1999.
- [11] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. Electronic-structure of Antimony doped Tin oxide. Phys. Rev. B51 (1995) 13972.
- [12] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of poly-crystalline Tin (IV) oxide. J. Solid. State Chem 72, 293 (1988)..
- [13] E. Dupuy. Energétique physique : Rapport de stage. Inp Grenoble et Enspg, (2003).

- [14] G. Sberveglieri, G Faglia, S Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi " A new technique for growing large surface area SnO<sub>2</sub> thin film (RGTO technique)" *Semiconductor science and technology*, 5, p.1231, 1990.
- [15] Matthias Batzill, Ulrike Diebold. *The Surface and materials science of Tin oxide*. 2005.
- [16] F. Arefi-Khonsari and al. Role of the bias voltage during the deposition of thin Tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition. *J. Of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), Page 2240, (1998).
- [17] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide « Effect of doping incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films.
- [18] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger. Electrical and optical properties of Sb: SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the Sol-gel method. *Thin Solid Films*, 295, Page 95 (1997). .
- [19] AD. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide « Effect of doping incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:Sb films » *Journal of Applied Physics*, 73 (11), P. 7520, 1993.
- [20] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide « Effect of doping incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:Sb films » *Journal of Applied Physics*, 73 (11), P. 7520, 1993.
- [21] K. Takahata, In *Chemical Sensors Technology*, Edited By T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1, 39 (1988).
- [22] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut. Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline Tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum* 83, 292 (2009)..
- [23] Joret, Prost " Vitrages à isolation thermique renforcée " *Techniques de l'ingénieur*, BE 9080, nov 1999.
- [24] D. Ginley, C. Bright "Transparent Conducting Oxides" *Materials Research Society Bulletin*, vol. 25, N° 9, p. 15, 2000.
- [25] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer" Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes "*Journal of Electrochemistry*, 21, p. 14, 1991.
- [26] G. Goward, L. Nazar, W. Power"Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses asanodes for Li ion batteries"*Journal of Material Chemistry*, 10, p.1241, 2000.

## *Référence du Chapitre I*

---

- [27] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145 N°1, p. 1, 1998.
- [28] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan " Li-SnO<sub>2</sub> anodes for lithium rechargeable batteries " *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000*.
- [29] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li<sub>2</sub>O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " *Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000*.
- [30] F. Hellegouarc'h "Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques" Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [31] G. Goward, L. Nazar et W. Power., Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries ; *J. Mat. Chem*, 10, page 12,41 (2000).
- [32] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux "PECVD prepared SnO<sub>2</sub> thin films for ethanol sensors" *Sensors and Actuators*, B 3574, p. 1, 2000..
- [33] Wei, G. Li, S. Zhao, L. Chen " Gas-sensing properties of Th/SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor to tetramethylamine " *Journal of the Electrochemical Society*, 146(9), p. 3536, 1999.
- [34] G. Williams, G. Coles " The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique " *Materials Research Society Bulletin*, vol. 24, N°6, p.25, 1999.
- [35] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura "Preparation of SnO<sub>2</sub>/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction" *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, Suppl 32-3, p.77, 1993.
- [36] R. Gordon "Criteria for Choosing Transparent Conductors" *Materials Research Society Bulletin*, vol. 25, N° 9, p.52, 2000.
- [37] A. Ricaud "Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés" Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [38] A. Laugier, J-A. Roger "Les photopiles solaires, du matériau au dispositif et du dispositif aux applications" *Technique et documentations*, 1981.
- [39] Bodeico Eugenia " Spray-deposited SnO<sub>2</sub>-nSi solar cells " *Article issu d'Internet : [www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm](http://www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm)*.

## *Référence du Chapitre I*

---

- [40] J.F Guillemoles, P. Cowache, S. Massaccesi, L. Tjouin, S. Sanchez, D. Lincot, J. Vedel "Solar cells with improved efficiency based on electrodeposited copper indium diselenide thin films" *Advanced Materials*, 6, N°5, p.379, 1994.
- [41] JF Guillemoles, B. Canava, E. Yousfi, P. Cowache, T. Asikainen, M. Powalla, D. Hariskos, H. Schock, D. Lincot "Indium based interface chemical engineering by electrochemistry and atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells" *Proceedings, ICTMC 12, Taiwan, 2000.*
-

*CHAPITRE II*

**GENERALITES SUR  
LES COUCHES MINCES**

## INTRODUCTION

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous porterons dans ce chapitre un grand intérêt aux couches minces (leurs définitions, domaines d'application, mécanisme de croissance et les techniques de dépôt....), dans le seul objectif de comprendre ces derniers pour pouvoir réaliser un travail optimal dans ce mémoire.

### II.1 Notion de couche mince

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [1]. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple [2].

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bidimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction [3].

## **II.2 Bref historique sur les couches minces**

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les bio-puces).

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, etc... [2].

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

## **II.3 Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces**

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un cout de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...) [4].

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique et la protection des surfaces.

### **II.3.1 Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques**

#### **II.3.1.1 L'interconnexion**

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés (En premier lieu, l'aluminium, L'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre) [5].

#### **II.3.1.2 Les techniques des dispositifs électroniques pour les couches**

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe par exemple).

### **II.3.2 Technologies pour les capteurs**

L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats métalliques, ou des substrats de silicium, ou de céramique.

#### **II.3.2.1 Substrat silicium**

Lorsqu'on utilise des couches sur support silicium, c'est qu'on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir à la fois de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur.

### **II.3.2.2 Substrat céramique**

Dans un certain nombre de cas les couches sont déposées sur un substrat de céramique ou de verre spécial. Notons que pour un certain nombre d'applications capteurs, et tout particulièrement dans le domaine des capteurs chimiques on aura des empilements de couches. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement la mieux exploitées.

### **II.3.2.3 Substrat métallique**

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple.) et ici encore on va retrouver un empilement sophistiqué de couches diélectriques assurant la liaison mécanique entre la membrane et l'élément sensible qui sera souvent une couche mince d'alliage, (exemple des capteurs de pression) [6].

## **II.3.3 Couches pour l'optique**

En optique la technologie couche mince est principalement exploitée pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire antireflet.

### **II.3.3.1 Couches réflectrices**

Dans le premier cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par exemple: miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

### **II.3.3.2 Films antireflets**

Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture [7].

### II.3.4 Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- Couches anticorrosion
- Surfaces dures et de frottement

Mais ses domaines d'applications des C.M. se ne sont pas les seuls, car il existe d'autres secteurs là où la technologie des C.M. a été vastement employée comme [8]:

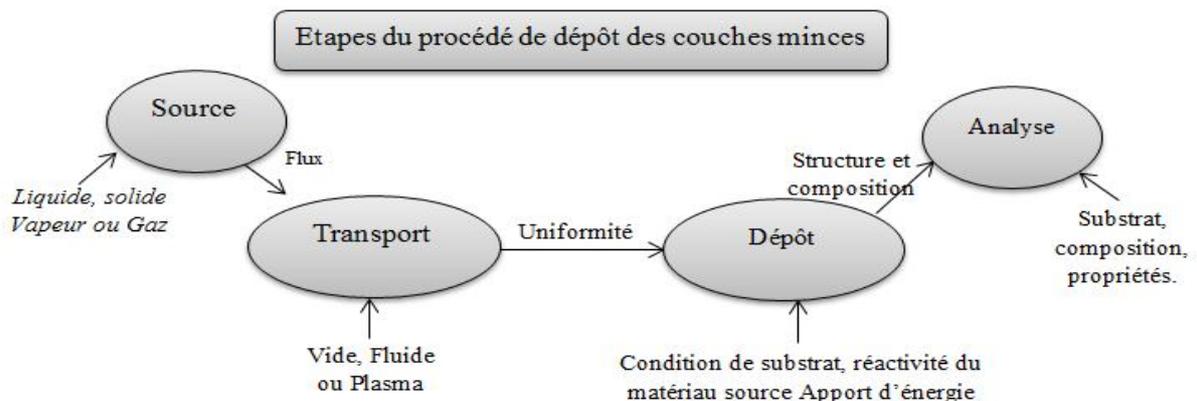
- ✓ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- ✓ **Biologie**: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- ✓ **Décoration**: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

### I.4 Mécanismes de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction Chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante:



**Figure II.1** : Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication des couches minces [9].

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumé en disant que, c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.

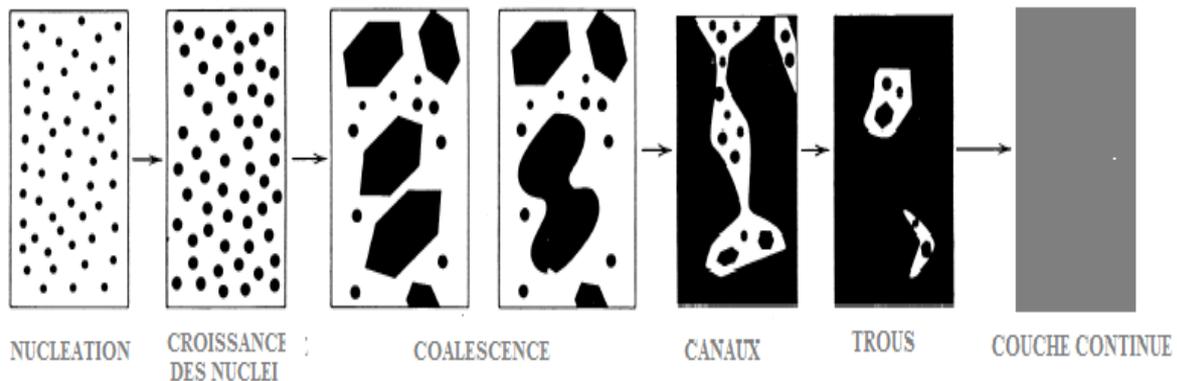


Figure II.2 : Représentation schématique des étapes de formation d'une couche mince [9].

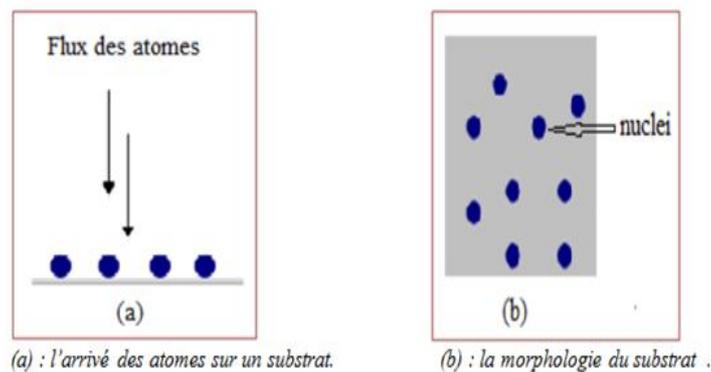


Figure II.3 : Schéma de la nucléation des couches minces.

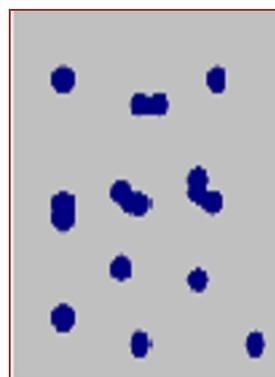


Figure II.4 : schéma qui représente la coalescence [10].

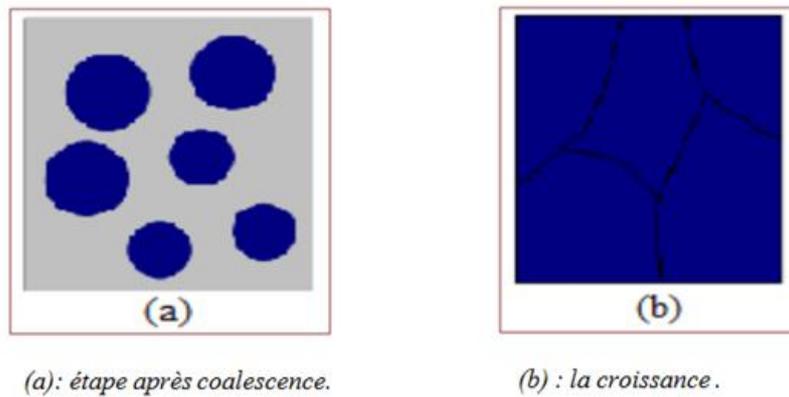


Figure II.5 : la croissance des couches minces.

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant [11] :

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

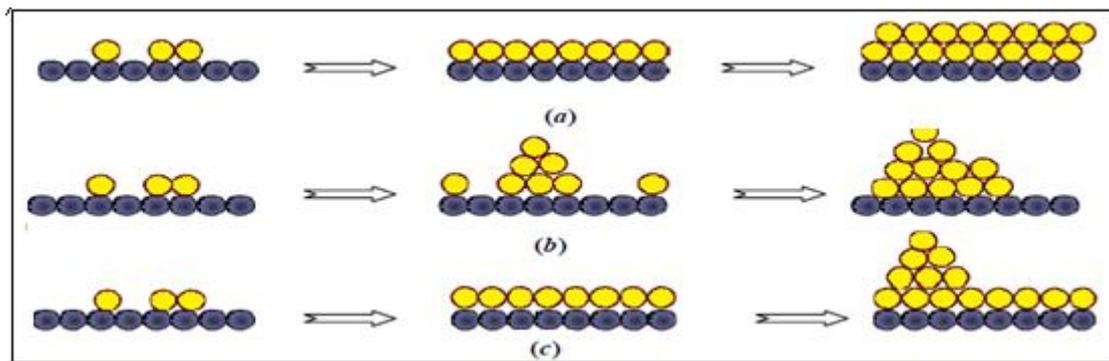


Figure II.6 : Les trois modes de croissance d'une couche mince, a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski-Krastanov [11].

Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas des conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts (dislocations diverses) vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [12].

## II.5 Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II-7

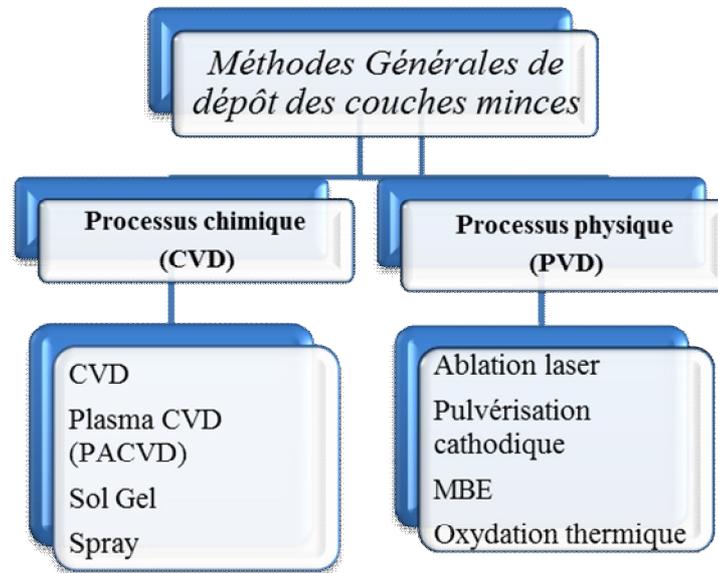


Figure II.7 : Techniques de déposition des couches minces.

### II.5.1 Procédés physiques :

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas " [13, 14]. Les méthodes physiques incluent le dépôt par l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation Cathodique "Sputtering

### II.5.2 Procédés chimiques :

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée [15, 16,17]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.

Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique CVD et l'épitaixie à couche atomique ALE, Les dépôts préparés en phase liquide sont : les synthèses hydrothermales, les précipitations et les spray-pyrolyses. Le dépôt par la voie sol-gel fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

### II.5.3 Les techniques de dépôt usuelles

Les propriétés physiques d'un OTC ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les méthodes d'élaboration des couches minces d'OTC sont diverses : la pulvérisation cathodique, la technique CVD ou méthode chimique de déposition en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation, et la méthode sol-gel. Nous allons, dans ce qui suit, rappeler brièvement le principe de ces méthodes.

- **La pulvérisation cathodique (sputtering)**

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue *DC*). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat à recouvrir.

Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera créée en alternatif (radio fréquence *RF*). La pulvérisation conduit à la formation de films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique a l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt

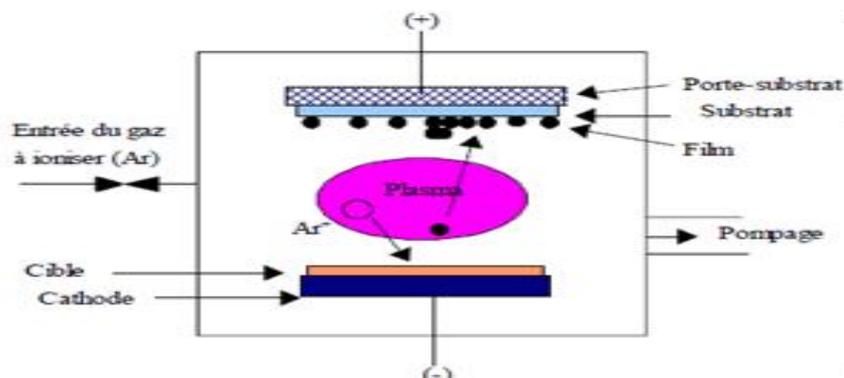


Figure II.8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Cette méthode permet l'obtention de dépôts homogènes, stœchiométriques ( $\text{Sn/O}=0.5$ ), d'où une résistivité élevée ( $10\Omega.\text{cm}$ ). Seulement cette technique est difficile à mettre en œuvre dès que l'on veut augmenter les dimensions du substrat [18].

- **Le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D)**

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste évaporer le matériau à déposer sur un substrat [19]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs.

Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

Cette technique présente deux avantages importants : Simplicité de mise en œuvre et déposition des films de  $\text{SnO}_2$  homogènes à des températures relativement basses ( $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ). mais l'inconvénient est la maîtrise de la concentration molaire du dopant pour un éventuel dopage des films [20].

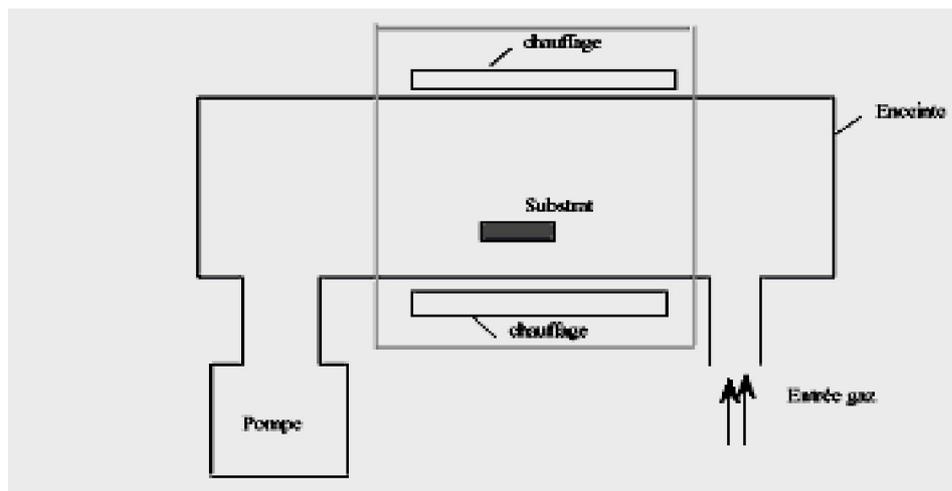


Figure II.9 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) [20].

- **Pyrolyse par pulvérisation**

Le principe de cette méthode repose sur la décomposition d'un composé organométallique d'étain à haute température sous atmosphère d'oxygène. Le composé organométallique appelé source est placé à l'extrémité d'un tube en quartz porté à une température de 80 à 220°C. Les vapeurs sont entraînées par un gaz inerte à travers le tube vers une région de haute température (300 à 600°C) dans laquelle est placé le substrat. Un flux d'oxygène traversant cette région réagit chimiquement avec les vapeurs du composé organométallique conduisant à un dépôt de SnO<sub>2</sub> sur la face du substrat [20]. La pyrolyse est une technique de mise au point relativement simple qui permet d'obtenir des dépôts d'oxyde d'étain ayant une résistivité de 1,5 à 3,2.10<sup>-3</sup>Ω.cm avec un coefficient de transmission de 85 à 91% entre 0,4 et 0,6 μm. L'inconvénient de cette méthode est le manque d'homogénéité sur les dépôts de grande surface.

**Dépôt par la synthèse Sol-gel :**

Le principe de base de ce procédé (solution-gélification) consiste en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide [21]. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogels) [22].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur des substrats donnés. Ayant chacune leur caractéristique propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Dans cette partie nous décrivons les méthodes les plus utilisées :

**a) Centrifugation ou Spin-coating :**

Cette technique à l'avantage d'être facilement mise en œuvre [23]. Pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm<sup>2</sup>) Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure II.10

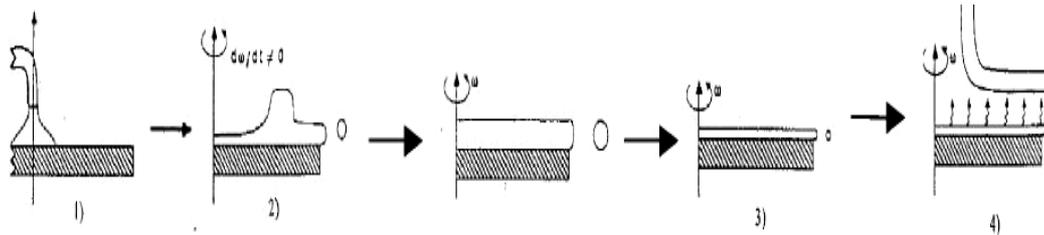


Figure II.10 : Dépôt de couches minces par centrifugation [23].

Les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [24].

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

#### b) L'enduction laminaire ou Roll-coating :

Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution [25].

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose sur un substrat.

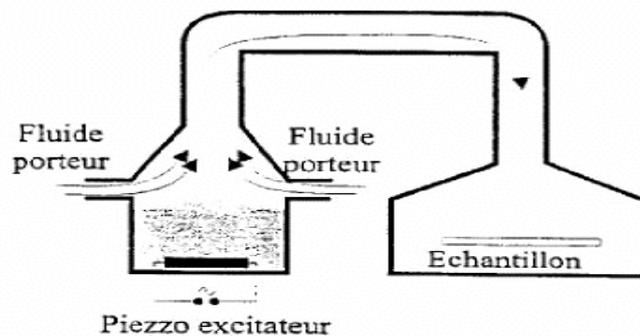
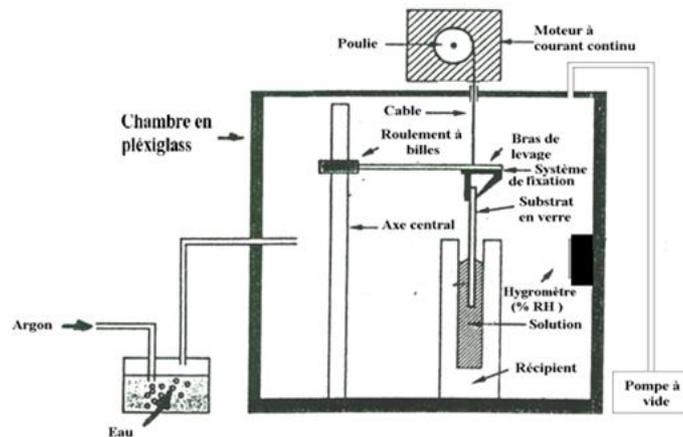


Figure II.11 : Dépôt des couches minces par Aérosol-gel [25].

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces [26].

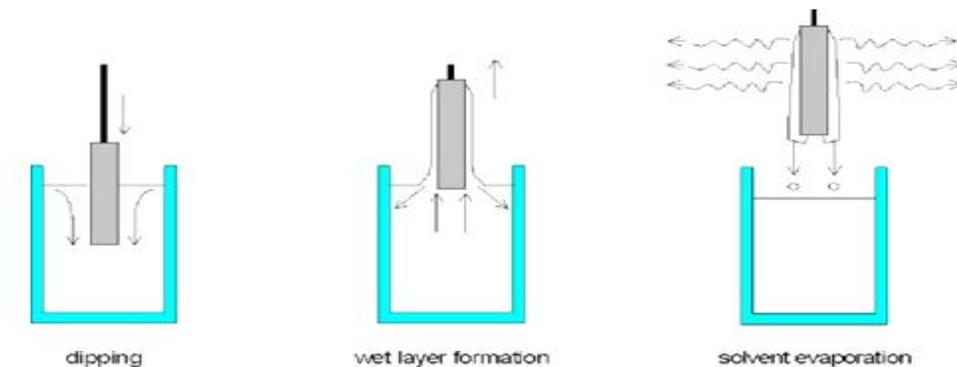
**c) Le trempage-tirage ou Dip-coating :**

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. L'ensemble de ses éléments est représenté sur la figure II.12:



**Figure II.12 :** Montage "Dip-coating" [27].

La technique de trempage ou "Dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [28]. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux



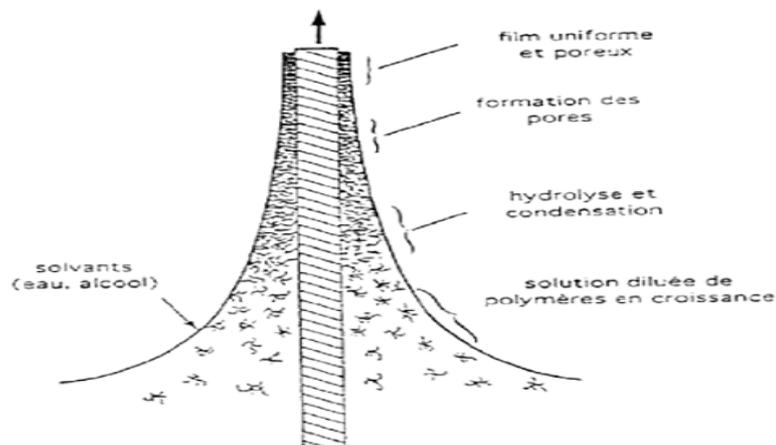
**Figure II.13:** Dépôt des couches minces par Dip-coating [28].

❖ **Formation du film :**

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. L'humidité relative est un des paramètres clés, elle joue un rôle très important dans la réaction d'hydrolyse.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synérèse : solvant, eau... etc., cette étape constitue la transition sol-gel [29].

La figure II.14 montre les changements structuraux du film déposé par Dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [30]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.



**Figure II.14 :** Schéma de la formation de la couche par la méthode Dip-coating [30].

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

- la viscosité du sol.
- la pression.
- la force de traction.
- la force de gravitation.

- la résultante des forces de tension superficielle.
- le gradient de tension de surface.

En première approximation, si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [31].

$$\text{Epaisseur} \approx \left( \frac{\text{viscosité} * \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

L'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé.



### **Avantages et inconvénients du procédé sol gel**

On peut noter quelques inconvénients de la technique sol-gel tel le coût de certains précurseurs, et les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé. La maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires. Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel on peut citer [32]:

- Le travail à basse température.
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- Un coût élevé pour certains précurseurs.
- pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques.
- La possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase verre (bien que cette porosité fasse aussi partie des inconvénients, notamment dans le cas des verres optiques).
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse

- température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fibres et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau : le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'application envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles [33].

Aux avantages propres au procédé sol-gel lui-même, nous pouvons également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince.

- la possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille.
- le dépôt sur une ou deux faces.
- le choix de l'épaisseur, grâce aux dépôts multicouches.
- la quantité de sol nécessaire relativement faible.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes, et compte de nombreuses applications (revêtement antireflet, guide d'onde, matériaux transparents conducteurs,... etc.) notamment en tant que matrice hôte, pour l'optique principalement.

#### **Cas du dioxyde d'étain**

La voie sol-gel est connue depuis un certain nombre d'années mais les premiers à élaborer des couches minces avec de bonnes qualités électriques et optiques à base d'ITO (Indium Tin Oxyde) par la méthode sol-gel sont Arfsten et al, en 1984. Des recherches ont déjà été conduites sur l'oxyde d'étain pour obtenir des gels massifs ou des couches minces. L'éventail des précurseurs initiaux est relativement large : les alcoxydes d'étain ( $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  ou  $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ) et tous les produits permettant d'arriver à cet alcoxydes (comme le  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}(\text{O}_i\text{P}_r)_4$  ou encore  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Sn}$ ) [34].

Peuvent être ajoutés à ces produits de nombreux solvants tels que les alcools (méthanol, éthanol, propanol, et même isopropanol) ou les acétones (acétyla-cétone) ou encore des hydroxydes d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Pour déclencher l'hydrolyse, l'apport d'eau est nécessaire soit directement dans la solution, soit indirectement dans le gaz ambiant.

Pour influencer le pH ou la vitesse de gélification, divers additifs peuvent intervenir pour déclencher la réaction. Ce sont en général des acides (acide chlorhydrique), pour un  $\text{pH} < 6$  ou des alcalins pour le pH basique, on peut aussi trouver du  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Les travaux entrepris de façon générale sur l'oxyde d'étain depuis une dizaine d'années ont pour but de trouver le meilleur compromis possible entre une bonne transmission optique et une bonne conductivité électrique. Ils ont aussi pour objectif l'étude des propriétés structurales de cet oxyde en fonction de la température, l'étude des pertes de masse, des caractéristiques cristallines et des liaisons OH.

Ces différentes approches donnent un matériau assez semblable au niveau morphologique et tous les auteurs retrouvent la même structure cristalline : l'oxyde d'étain tétragonal (ou cassitérite). Mais pour ces différentes études, le  $\text{SnO}_2$  est très souvent dopé. On peut noter aussi que l'on retrouve l'oxyde d'étain dans les films d'ITO.

Soulignons que l'oxyde d'étain sous forme de poudre, obtenu à partir d'un gel, peut être additionné dans une matrice de silice sous forme de gel afin d'obtenir des verres ayant des caractéristiques particulières (transparence optique, conduction électrique, variation de cette conduction selon le gaz environnant...). Il peut également être dopé avec des éléments tel que le lanthane ou le platine. Les couches de dioxyde d'étain sont aussi utilisées comme détecteurs de gaz toxique, leur sensibilité est directement en relation avec la taille des grains, plus les grains sont petits plus le détecteur de gaz NO ou CO est fiable et est précis.

#### **II.5.4 Choix des substrats:**

Les couches minces se caractérisent entre autres par leur épaisseur négligeable par rapport aux autres dimensions [35]. Ainsi le choix des substrats est dicté par la technique de caractérisation et les propriétés physico-chimiques des films à déposer. Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau. Les substrats utilisés, généralement, sont : Les lames de verre, les lames de pyrex, lames de silice pure ou de silicium monocristallin (100).

### II.5.5 Traitement thermique :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le recuit permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [36].

C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type alcyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 900 °C [37].

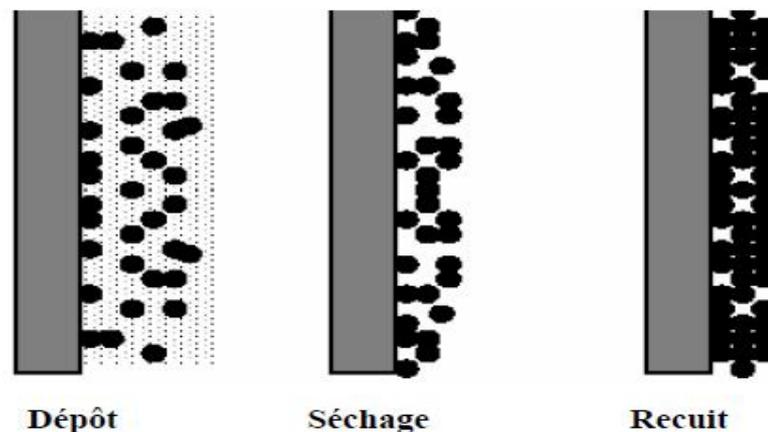


Figure II.15 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité [37].

### II.5.6. Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation :

Afin d'obtenir des cristallites de taille latérale et d'épaisseur appréciables, il est nécessaire soit de procéder à des recuits à plus haute température, soit d'introduire des éléments qui favorisent la cristallisation. Les promoteurs de cristallisation sont ajoutés avant le recuit et qui permettent d'abaisser la température nécessaire pour obtenir une bonne cristallisation et favorisent la préparation de couches texturées à gros grains (typiquement  $0.1 \mu\text{m}^3$ ).

## II.6 Techniques de caractérisation des films de SnO<sub>2</sub> dopé et non dopé :

### II.6.1 Spectroscopie Infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Ainsi elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde  $\nu$  compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre IR représente le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon [38]. Ce rapport, appelé transmission (T) peut être remplacé par son pourcentage (T%) ou par son absorbance :

$$A = -\log(T) = \log(1/T) \quad (\text{II.2})$$

### **II.6.1.1 Principe de fonctionnement :**

L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-3})$$

L'absorption d'un rayonnement IR augmente l'amplitude des vibrations moléculaire. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. On distingue deux types de vibrations atomiques : vibrations de valence ou d'élongation ou vibrations de déformation angulaire.

Les bandes d'absorption relatives à des composés des structures totalement différentes, mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles [39].

### **II.6.1.2 Applications :**

Toute modification de la structure de la molécule va entraîner une altération importante de l'une au moins des vibrations moléculaires donnant naissance à une bande d'absorption. Par conséquent, de la spécificité du spectre d'un composé découle la première application en tant que moyen d'identification purement empirique. Ainsi la détection des impuretés, additions, modifications de composition dues au vieillissement ou à une réaction chimique. Dans ce cas, le procédé d'analyse consiste à comparer l'échantillon à un échantillon témoin de même épaisseur et à enregistrer le spectre différentiel [40, 41, 42].

L'intensité d'une bande est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire au cours de la vibration d'où l'exploitation des intensités des bandes d'absorption en

analyse quantitative, des groupements structuraux correspondants ou composé à doser, de la même façon que les fréquences en analyse qualitative.

### II.6.1.3 Appareillage :

La source est un matériau chauffé électriquement à des températures atteignant 1200 - 2000°C. Ce matériau est un filament constitué des oxydes de zirconium, de thorium et de cérium agglomérés par un agent liant.

Dans les spectromètres à transformée de fourrier, le détecteur qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyro-électrique ou un semi-conducteur du type photodiode peu encombrants et légers. Ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire.

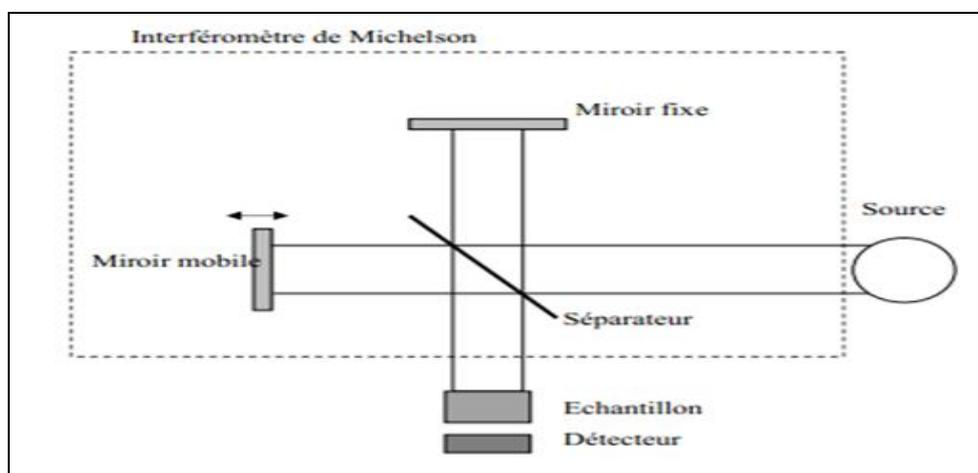


Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.

### II.6.2 Spectroscopie UV-visible :

Le domaine du spectre ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

#### II.6.2.1 Principe de fonctionnement :

Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [43].

### II.6.2.2 Applications :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode très précieuse en chimie - physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et de nombreuses déterminations quantitatives. Pour les couches minces elle permet de déterminer le gap optique de la couche et l'énergie d'Urbach qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

### II.6.2.3 Appareillage :

Un spectrophotomètre UV-visible comporte les éléments suivants : Une source lumineuse, une cellule de mesure, un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur, un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur, un dispositif d'affichage et de traitement du signal [44].

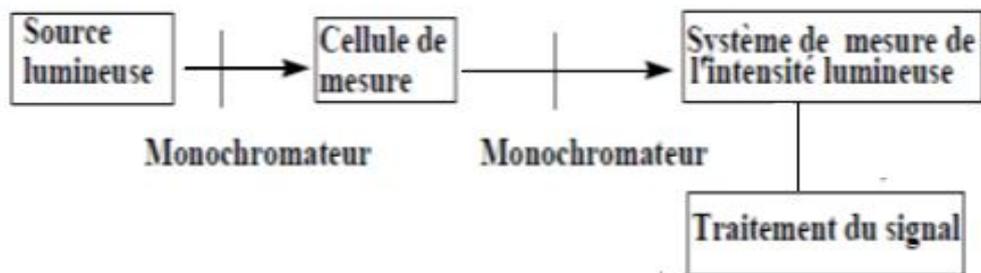


Figure II.17 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible [44].

Modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

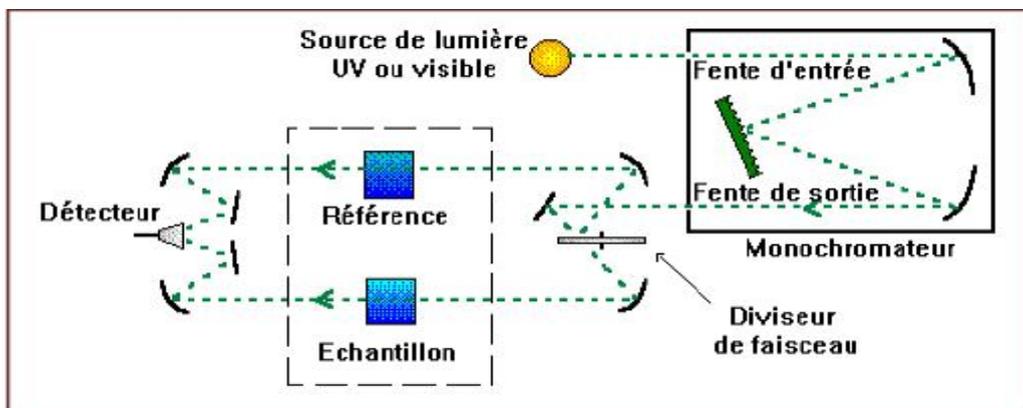


Figure II.18 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [44].

### II.6.3 Spectroscopie d'impédance complexe :

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable [45].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , [46] la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$ . La figure II.19 montre les schémas des circuits électriques fréquemment utilisés :

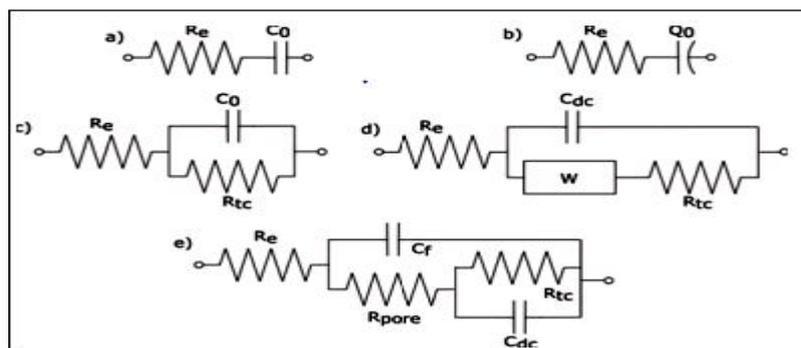


Figure II.19: Schémas des circuits électriques équivalents [47].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du

#### II.6.3.1 Spectres d'impédance complexe :

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_j(\omega)$  en ordonnée. Dans la représentation de Bode le module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en

compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats pour les hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence pour identifier certains phénomènes caractéristiques [48].

### II.6.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux tats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs [49].

#### II.6.4.1 Le principe :

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X [50] à (figure II.20). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [51].

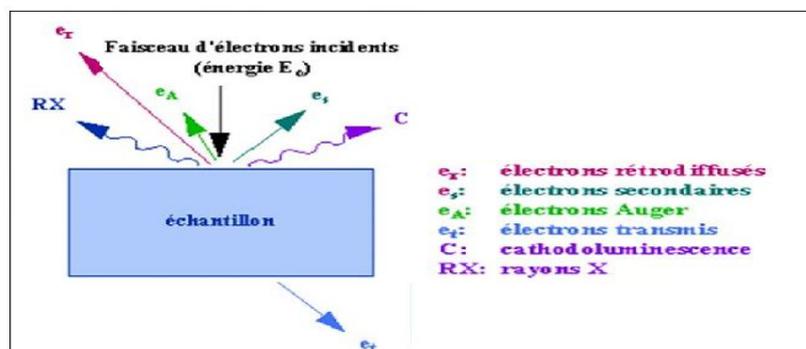


Figure II.20: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [50].

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure II.21).

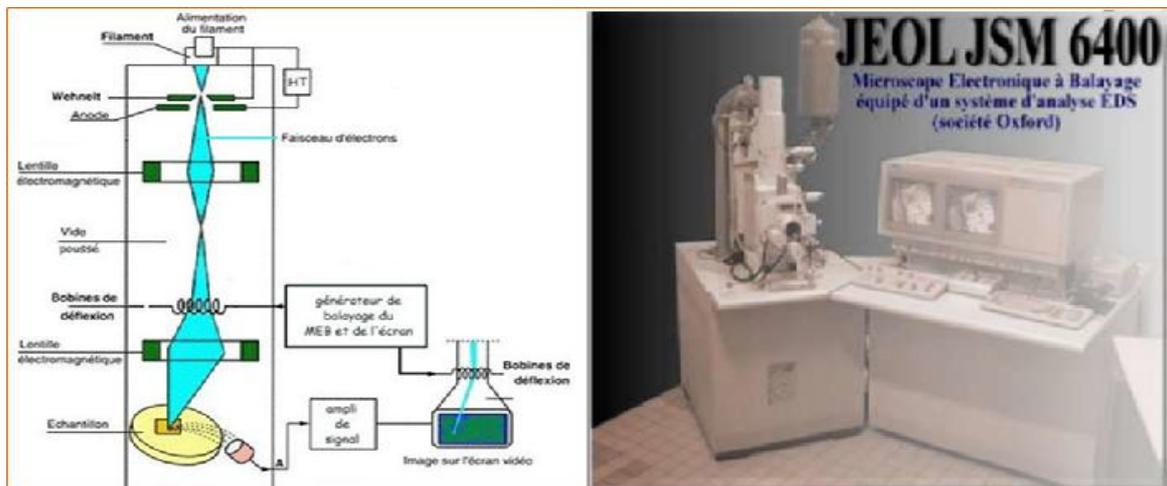


Figure II.21 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB à gauche [52], MEB de type JEOL JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS à droite [53].

#### II.6.4.2 Mesure d'épaisseur par MEB :

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB (Jeol, modèle JSM 6301F scanning microscopy), à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre.

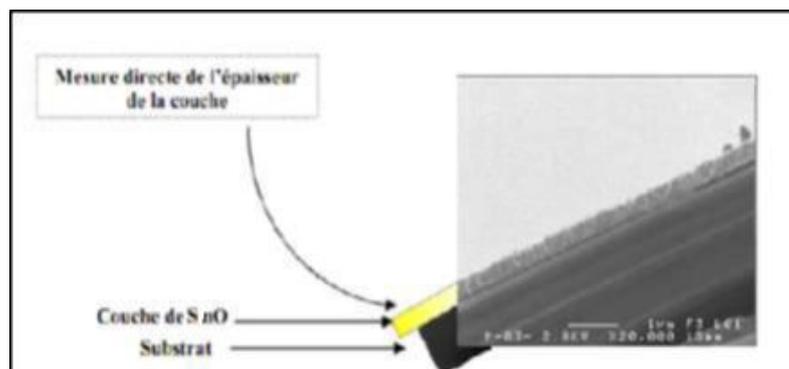


Figure. II.22 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de SnO à partir l'image obtenue par MEB [54].

#### II.6.5 .Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est un moyen de recherche de la structure fine de la matière. Au début, cette méthode d'analyse était utilisée uniquement pour la détermination de

la structure du cristal, plus tard, d'autres utilisations ont été développées comme l'analyse de la structure chimique des matériaux.

### II.6.5.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayons électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire inférieure aux dimensions des réseaux cristallins. Dans le cadre de notre étude, on utilise un rayonnement X monochromatique, un échantillon poly-cristallin, c'est-à-dire formé par un grand nombre de petits cristaux ayant toutes les orientations possibles. Lors de l'exposition aux rayons X, ceux-ci passent à travers l'échantillon et sont diffractés, formant sur le film à l'intérieur d'une caméra des raies caractéristiques du matériau, ainsi que de son état cristallographique.

Des exemples de diffraction des rayons X incidents par un échantillon ont illustrés par la figure II.23:

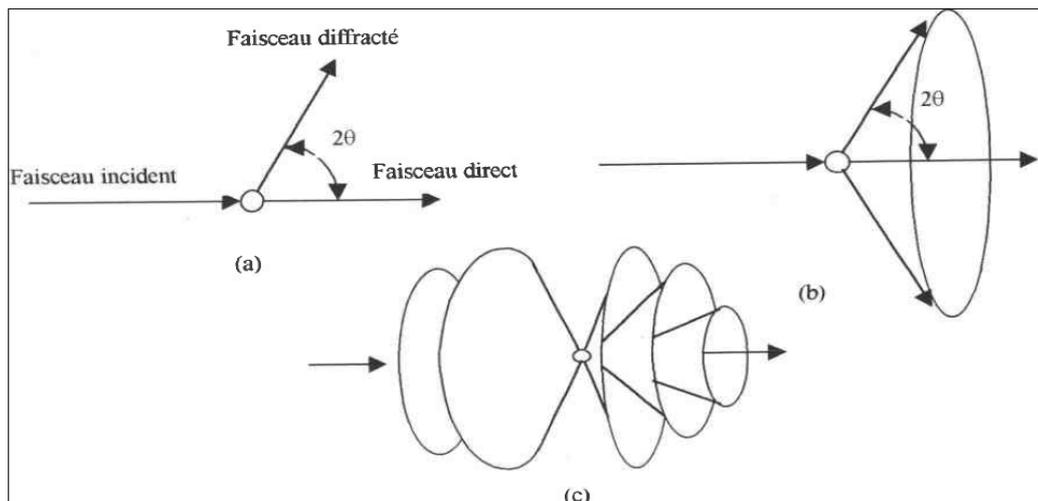


Figure II.23: Illustration de la diffraction des rayons X [54].

- (a) par un plan du réseau cristallin,
- (b) par plusieurs plans identiques du réseau cristallins ( $n=1$ ),
- (c) par différents plans du réseaux cristallins ( $n \neq 1$ ).

Les paramètres de l'analyse par diffraction des rayons X sont déterminés en se basant sur la condition de Bragg [55]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta)$$

II.4

Où  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $d$  est la distance entre deux plans réticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  est un entier.

Si cette condition est satisfaite, nous avons un maximum de lumière dans la direction  $\theta$  donnée, mais l'amplitude de ce maximum est fonction du nombre et du genre d'atomes présents dans les plans considérés.

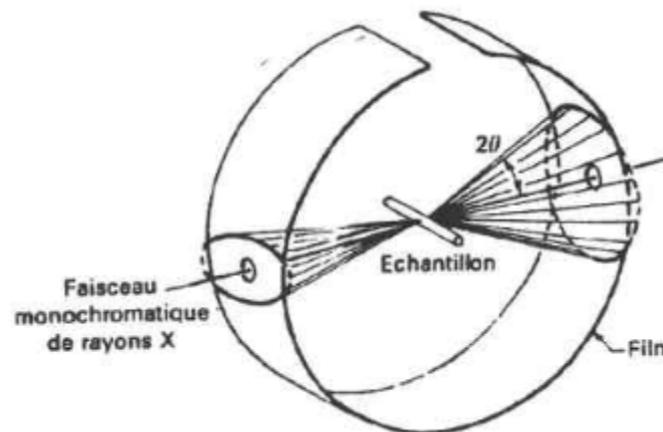
L'intensité du rayonnement diffusé est donnée par:

$$I = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad \text{II.4}$$

Où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure et  $F_{hkl}^*$  l'expression conjuguée du facteur de structure. Ces deux quantités sont généralement des nombres imaginaires ou nombres complexes et sont liées au facteur de diffusion des atomes présents et à la position de ces atomes dans le cristal

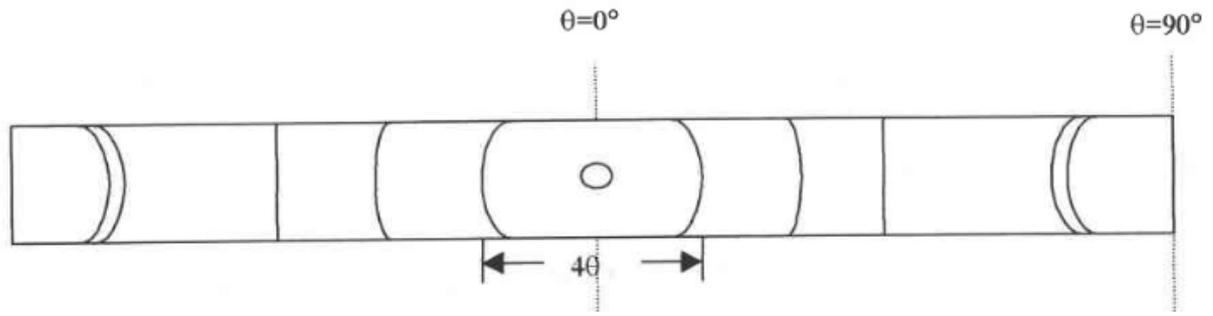
$$F_{hkl} = \sum_N f_e 2\pi \cdot i(hx+ky+lz) \quad \text{II.5}$$

Où  $N$  est le nombre de mailles considérées



**Figure II .24:** Chambre de Debye-Scherrer de diffraction des rayons X [56].

La méthode que nous avons utilisée est la méthode de Debye-Scherrer .Sur un film photographique placé à l'intérieur de la caméra nous obtenons des raies caractéristiques de la structure cristalline de l'échantillon représentées par la figure II.25:



**Figure II.25:** Film placé dans une caméra de Guinier montrant des raies caractéristiques de la structure cristalline de l'échantillon- [57].

L'obtention des raies caractéristiques de la structure cristalline dépend du choix du rayonnement X utilisé. Dans notre cas ce sera la raie  $K\alpha$  ( $\lambda : 1.54051 \text{ \AA}$ )

L'analyse structurale s'effectue en comparant les angles de diffraction  $\theta$  théoriques calculés à partir des tables ASTM relatives aux oxydes qui peuvent être présents dans l'échantillon, avec ceux obtenus lors de l'analyse de nos couches, ainsi que les intensités caractéristiques de ces différentes raies. Comme les fiches ASTM obtenues lors de l'analyse des couches ne donnent que la valeur de la distance entre plans réticulaire  $d_{hkl}$  il faut donc calculer les angles de diffraction  $\theta$  à partir de la loi de Bragg (II-4).

*Référence du Chapitre II*

- [42] S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD »). Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [43] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [44] [http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap\\_cm0.htm](http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_cm0.htm).
- [45] Z. Hadeif, « Etude de l'adhérence dans les couches minces», Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [46] [http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap\\_ac1.htm](http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_ac1.htm).
- [47] <http://toutestquantique.fr/tunnel/> Technologies pour les capteurs.
- [48] <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm> / Couches pour l'optique.
- [49] <http://www.techno-science.net/> Couches de protection.
- [50] KENZA Kamli " Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain " Présenté pour obtenir le diplôme de Magister Université Mohamed Khider-Biskra 2013.
- [51] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [52] [http://www.memoireonline.com/04/11/4512/m\\_Caracterisation-de-la-reaction-interfaciale-entre-une-couche-mince-de-tungstene-et-un-substrat-d4.htm](http://www.memoireonline.com/04/11/4512/m_Caracterisation-de-la-reaction-interfaciale-entre-une-couche-mince-de-tungstene-et-un-substrat-d4.htm).
- [53] M. Khechba, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2008 .
- [54] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, Ann. Phys., C1, 153 , (1997).
- [55] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [56] F. Javier, M. L. Yusta, Hitchman and S. H. Shamlan, J. Mater. Chem, 7, PP. 1421-1427, 1997.
- [57] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, PP. 204-213, 1997..
- [58] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. Chemical Materials, 10, Page 23.89 (1988).

- [59] Kaïs DAOUDI, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- LYON1, (2003)..
- [60] L.I.Popova, M.G.Michailov,V.K. Gueorguiev and A.Shopov, Thin Solid Films 186 (1990) pp 107-112.
- [61] Ahmed Abdenacer Guibadj, thèse de magister, U.H.B d'Alger (1988).
- [62] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar; Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec and M. Kosec, Journal of Non ristal.Solids, 167, Pp. 227, 1994..
- [63] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, Materials Letters, 17, Pp. 346, 1993.
- [64] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and. Shopov, Thin Solid Films, 186, PP.551, 1990.
- [65] L.I. Popova, M.G .Michailov,V.K.Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films, 186, PP.551, 1990.
- [66] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, R.Rella and P. Siciliano, Solar energy materials and solar cells, 31, Pp.235, 1993.
- [67] J.I. Pankove, Optical processes in semi-conductor, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [68] Benrabah Bedhiaf. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique Dip-coating ». Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, 2010.
- [69] T. Racheva, G. Critchlow., SnO<sub>2</sub> Thin films prepared by the Sol-gel process; Thin Solid Films, 292, Page 299 (1997).
- [70] Laghrib. « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation ». Université Ferhat Abbas- Setif, S. D.
- [71] C. J. Brinker., Fundamentals of Sol-gel thin films formation; New York (1988).
- [72] I. M. Thomas., Optical coating fabrication, Page 141. In L. C. Klein, Editor. Sol-Gel Optic: Processing and applications. Kluwer Academic Publishers, New York, (1994).
- [73] T. D .Senguttuvan and L. K.Malhotra, J. Phys. Chem. Solids V 58, No 1 (1997) 19-24.
- [74] Yi Hu, S.-H. Hou, Mater. Chem. Phys 86 (2004) 21-25.
- [75] J. P. Chatelon, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I (1995).
- [76] A.C. Pierre, Introduction aux procédés Sol-gel, Editions Septima, Paris ,1992.
- [77] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu and Z.Ye, Journal Of Crystal Growth, 259, PP. 282–285, 2003.
- [78] Abbes Larbi. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub>:Al préparées par la technique Dip-coating ». Université Ibn Khaldoun - Tiaret, 2012.

- [79] Khalid Ouzaouit. « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de Cérium, de Lanthane et de Langasite ». Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [80] Sandrine Coste. « Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de Tellure élaborés par voie Sol-gel ». Université de Limoges, 2003.
- [81] L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, John Wiley, New York, (1960).
- [82] L. J. Bellamy *Advances in infrared group frequencies*, Methuen, London, (1968).
- [83] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies, table and charts*. John Wiley, New York, 1980).
- [84] Kahina Lagha-Menouer. « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ». Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [85] A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [86] Jean-Baptiste Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». L'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [87] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique à balayage, du Fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, 4(3), 237–254, 1976.
- [88] Corinne Nouveau, Etude de revêtements durs (CR<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) Obtenus par méthodes P.V.D. : Réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois. Thèse de doctorat, école nationale supérieure d'arts et métiers centre de Cluny, France, le 21 Novembre 2001.
- [89] P. Agarwal, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio : Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. I. demonstration of applicability. *J. Electrochem.*
- [90] <http://bio-usto.oldiblog.com/?page=lastarticle&id=1568753> .
- [91] P. Agarwal, O. D. Crisalle, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio : Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. *J. Electrochem. Soc.*, 142(12), 4149–4158, 1995/.

- [92] M. KHECHBA, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », mémoire de magister en physique, univ- Mentouri-Constantine, (2008)..
- [93] M. Boubeche, « Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).
- [94] M. Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, (2010)..
- [95] Hicham GOURARI « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène » Université de Metz pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR de l'Université de METZ , 1999.
- [96] U.Hoefler, K.Steiner and E. Wagner, Contact and sheet resistances of SnO<sub>2</sub> thin films transmission-line model measurements, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 59-6.
- [97] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html/> Chambre de Debye-Scherrer de diffraction des rayons X [b].
- [98] <http://gfev.univ-tln.fr/cristallo/> Film placé dans une caméra de Guinier montrant des raies caractéristiques de structure cristalline de l'échantillon/ Bragg.htm
-

### ***CHAPITRE III***

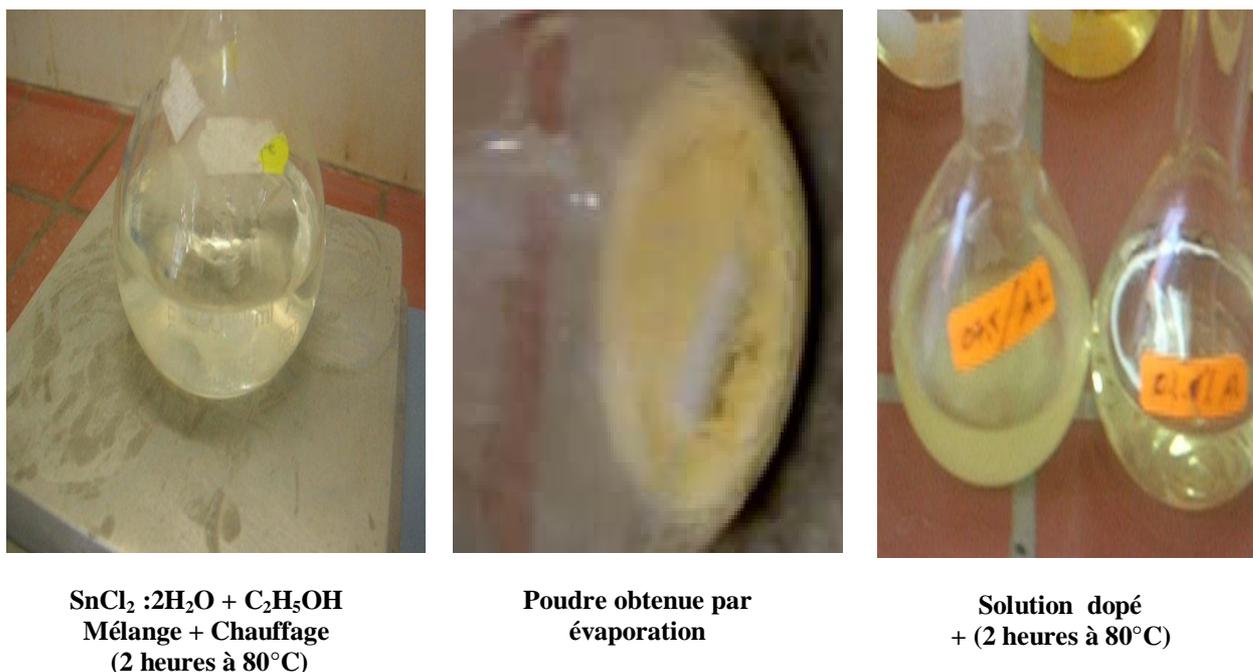
## ***RESULTATS ET DISCUSSION***

**Introduction :**

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a suivies afin de réaliser nos échantillons par voie sol-gel dans une procédure aussi reproductible que possible. Les incertitudes dans certains des paramètres ont été réduites au minimum aussi loin que possible, ceci inclus le nettoyage des substrats, la préparation des solutions, les températures de recuit, le séchage et le temps de recuit.

**III.1.Préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> dopées:**

Les solutions de SnO<sub>2</sub> et de SnO<sub>2</sub> dopé aux métaux alcalins (lithium, Sodium et Potassium) à 10%, sont préparées à partir d'un sel métallique à base d'étain, le chlorure d'étain hydraté, de formule chimique SnCl<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O et les nitrates des : sodium, potassium, lithium, la figure 1 illustre les principales étapes de préparation :



**Figure III.1 :** Solution d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> obtenus à partir du SnCl<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O [99].

III.1.1. Protocole :

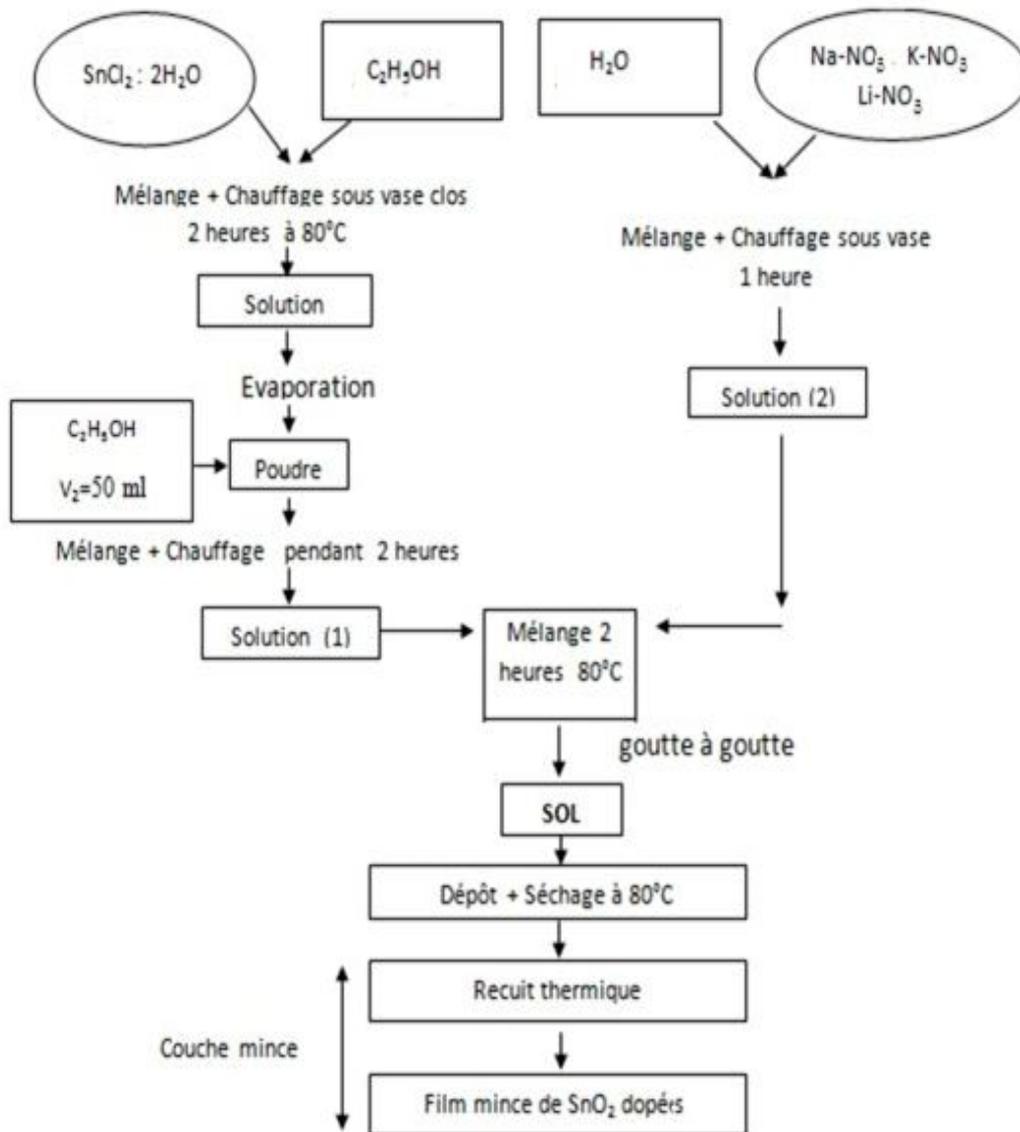


Figure III.2 : Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>: (Na, Li, K)

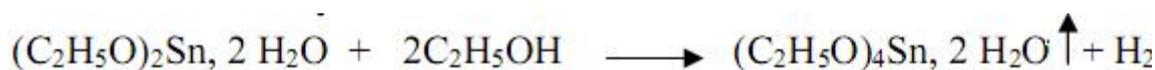
III.1.2. Mécanisme de synthèse de SnO<sub>2</sub>

L'enchaînement réactionnel jusqu'à l'obtention du dioxyde d'étain est composé des séquences suivantes:

1/ Formation de l'alcoolate



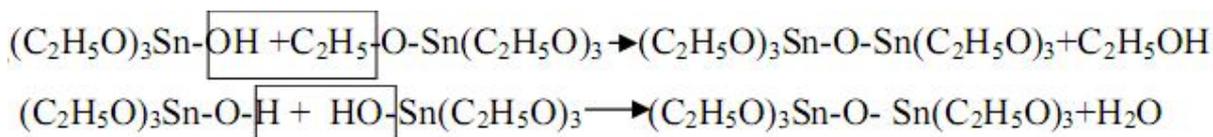
2/ Formation de l'alcoxydes



3/ Formation de gel



4/ Condensation :



La condensation se poursuit jusqu'à disparition totale des groupements (OH) ou (OR) pour former les liaisons M-O-M, on obtient ainsi un réseau d'oxydes polymérique.

La décomposition thermique de ce réseau donne l'oxyde SnO<sub>2</sub>.

### III.1.3. Choix et préparation des substrats :

La nature des substrats est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film et la technique de caractérisation utilisée. Ainsi, la température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final et le coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit.

Nous avons utilisé deux types de substrats : Des lames de verre en pyrex de dimensions (environ 75x25x1.35 mm<sup>3</sup>), une géométrie bien adaptée au dépôt par trempage et qui présente une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé. Des substrats en silicium pour la caractérisation par transmission IR [100].

### III.1.4. Procédure de nettoyage des substrats :

La propreté et l'état de surface des substrats sont très importants car ils déterminent les qualités d'adhérence et elle conditionne la qualité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Acétone pendant 15 à 20 minutes.

- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Ethanol pendant 15 à 20 minutes.
- Bain ultrason + Eau distillée pendant 10 minutes.
- Séchage avec du papier Josephson.

### **III.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating »**

#### **III.2.1. Mise au point du protocole :**

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0,20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité étant donné que l'élaboration des sols n'est pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre. La solution est ensuite placée dans un récipient spécial en téflon (adhésion minimale de la solution au récipient) maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat [99].

#### **III.2.2. Paramètres de dépôt :**

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse  $V = 50 \text{ mm /min}$ .
- Solution :  $C = 0.3 \text{ mol/l}$ .
- Substrat : Verre pyrex et Silicium (100).
- Temps d'émersion :  $t = 2 \text{ à } 5 \text{ min}$
- Temps de suspension :  $t = 5 \text{ min}$ .

#### **III.2.3. Dispositif d'élaboration Dip-coating :**

L'échantillon suspendue par une pince est plongé, puis retiré lentement du récipient à une vitesse constante (50 mm/mn) grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur à courant continu.

La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon : une fois le substrat immergé, on le laisse dans la solution quelques secondes pour se stabiliser avec la surface du liquide. Après tirage elle est maintenue immobile pendant (2 min) pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Par mesure de sécurité, l'appareillage. Cette hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles. Une photographie du dispositif de tirage et de la hotte aspirante est donnée sur la figure III.3.



**Figure III.3 :** Représentation du dispositif de trempage-tirage.

#### **III.2.4.Séchage et recuit :**

L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi la taille des espèces jusqu'à la constitution d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques (transition sol-gel) comprenant des pores remplis du liquide dit de synérèse: solvant, eau... etc.

Les films du gel d'oxyde, suspendu verticalement sur des portes échantillons, étaient séchés à 100°C dans un four pendant 15 min.

Le recuit des couches minces se fait pour différentes températures (400°C à 500°C), avec un pas de 100°C, pendant 30 min [101].

### **III.3.Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé**

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de SnO<sub>2</sub> dopé par (Na, Li, K) préparés par la méthode Dip-coating, est réalisée en utilisant la DRX, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie d'impédance complexe, spectroscopie infrarouge (IR) et Microscopie électronique à balayage (MEB)

### III.3.1. Diffraction aux rayons X

L'identification des phases cristallines des différents échantillons (en poudre et en couche mince) d'oxydes dopés et non dopé par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au Laboratoire de Génie Chimique à l'Université de Liège, à l'aide d'un diffractomètre Philips Pw 1830 avec une radiation Cu.K<sub>α</sub> ( $\lambda=1.5458 \text{ \AA}$ ). Toutes les raies observées sur les diffractogrammes présentés par la figure III.5 peuvent être attribuées au dioxyde d'étain tétragonal [102], avec une orientation préférentielle selon (110).

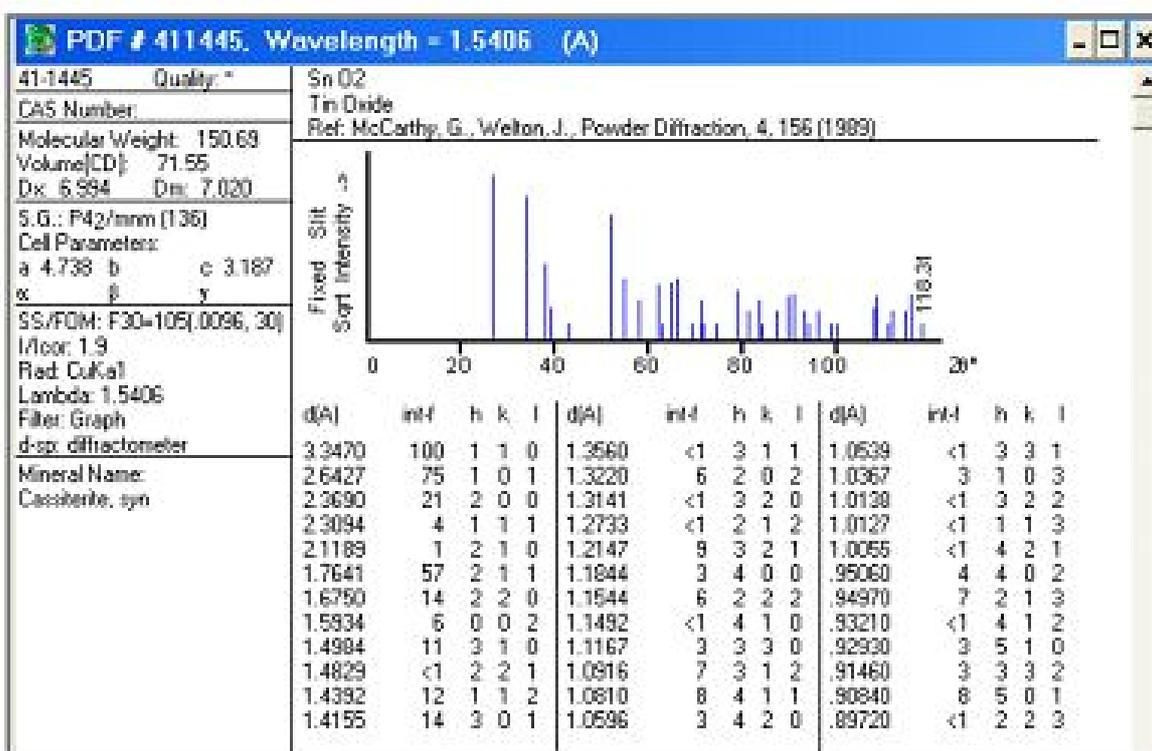
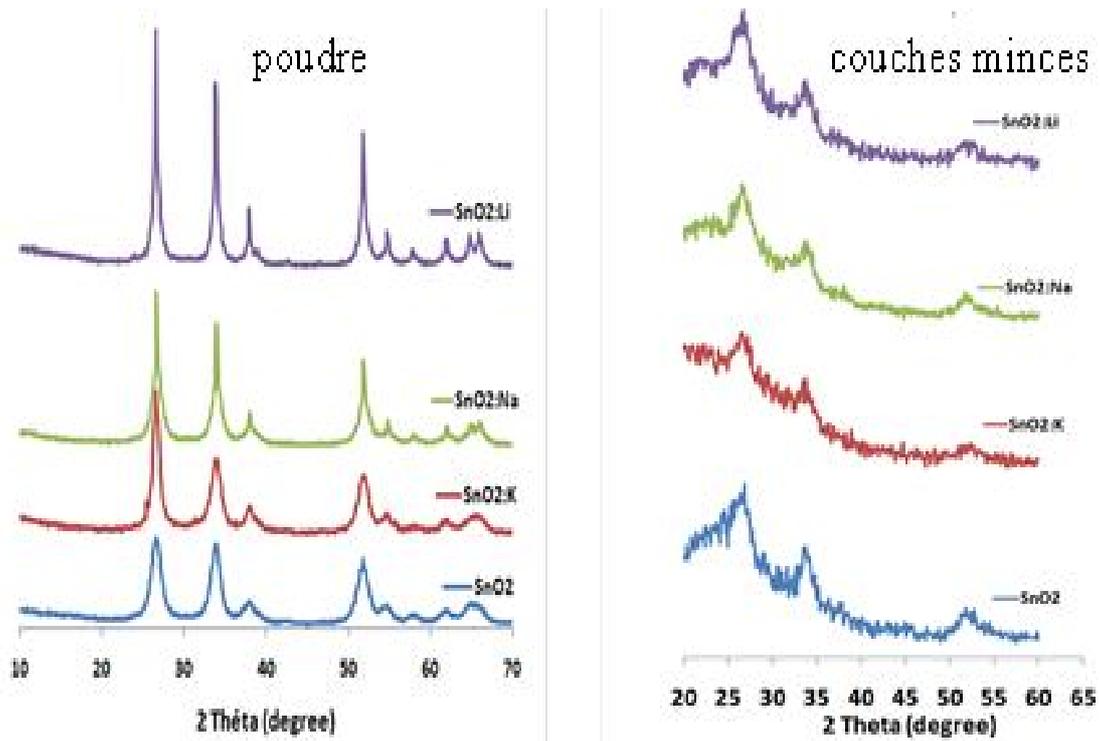


Figure III.4 JCPDS Powder Diffraction File Card 5-0467

Les pics	2θ(°)	d <sub>hkl</sub>	(hkl)
1	26,5	3.310	(110)
2	33,9	2.618	(101)
3	37,8	2.348	(200)
4	51,7	1.755	(211)
5	54,6	1.667	(220)
6	62.1	1.492	(310)

Tableau III.1 : Les valeurs des distances inter réticulaires et les indices de Miller correspondant à chaque raie



**Figure III.5** Les Spectre de diffraction des rayons X des échantillons dopés et non dopés des poudres à gauche et des couches minces à droit.

Dans le cas des échantillons de l'oxyde dopé, tous les diagrammes suivent le même schéma que celui de l'échantillon non dopé. Ils présentent tous une orientation préférentielle selon (110). Les réflexions observées dans le cas des poudres sont très intenses indiquant un degré élevé de cristallinité. Nous n'avons observé aucun déplacement de pic entre le spectre de SnO<sub>2</sub> pur et celui dopé par les métaux alcalins, ce qui nous permet de conclure que nous avons un dopage sous forme MO (avec M représente le métal dopant). L'effet du dopage apparait très clair sur l'intensité des pics représentatifs, cette intensité indique un degré de cristallinité important. Les pics ont une largeur moyenne ce qui témoigne de la faible taille des cristallites de la poudre utilisée.

Il est aussi possible de voir qu'il n'y'a aucune trace de la phase secondaire de l'oxyde d'étain (SnO) ce qui confirme la présence d'une seule phase (SnO<sub>2</sub>). Les paramètres de maille déterminés par l'application du logiciel Expert ont les valeurs a=b= 4.737Å et c=3.185Å.

Le pic le plus intense se situe à 2θ= 26.5°, et la direction correspondante est [hkl] = [110].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2\frac{a^2}{c^2})}} = \frac{a}{\sqrt{(1^2+1^2+0)}} \quad (\text{III.1})$$

Avec:  $a = 4.737 \text{ \AA}$  ;  $a/c = 0,672 \rightarrow c = 0,672 \cdot 4.737 \text{ \AA} \rightarrow c = 3.185 \text{ \AA}$ .

Les spectres de diffractions des rayons X des poudres de dioxyde d'étain ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites. Nous avons calculé la taille des cristallites dans les cas des échantillons dopés et non dopés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation III.2) appliquée à la raie de diffraction (110) (figure III.6) [56]:

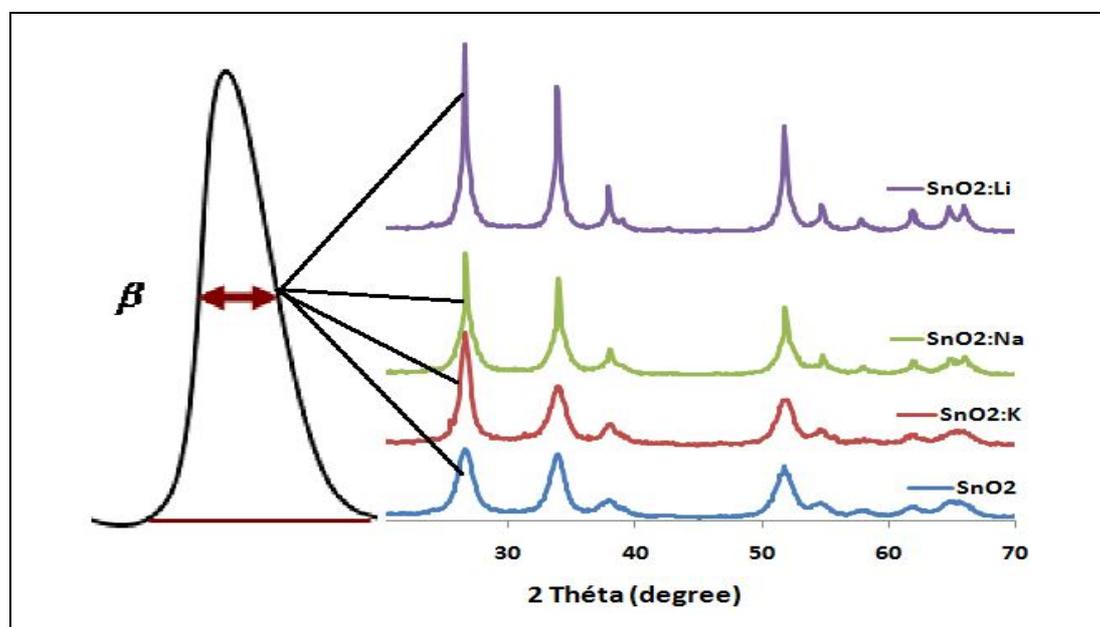
$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Ou,  $K = 0.9$

$\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur

$\theta$  : l'angle de diffraction.



**Figure III-6** Les Spectres de diffraction des rayons X des échantillons dopés et non dopés des poudres

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.2

Echantillon	Taille moyenne des particules (nm)
SnO <sub>2</sub> non dopé	22
SnO <sub>2</sub> : Li	26
SnO <sub>2</sub> : Na	30
SnO <sub>2</sub> : K	45

**Tableau III.2** : Taille moyenne des cristallites (nm)

### III.3.2. Spectroscopie de Transmission UV-visible :

Les mesures de transmission UV-visible ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

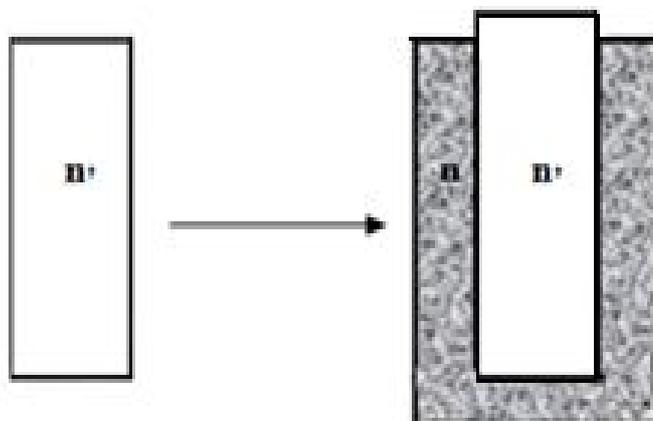
Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde 200 – 900 nm.



**Figure III.7 :** Spectromètre SHIMADZU 1650 PC [103].

#### (i) Spectres de transmission :

Les propriétés optiques des films minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopés en sodium, potassium, et lithium, élaborés par la technique Dip-coating, ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 200-900 nm.



**Figure III.8 :** Système (couche + substrat).

(ii) Effet du dopage :

Les spectres de transmission dans l'UV-visible en fonction de la longueur d'onde de six échantillons, déposés sur des plaques de pyrex par la technique Dip-coating, pour différents dopage (non dopé et dopé à 10 % en Na, Li et K) et recuits à 450 °C, sont présentés sur la figure III.9

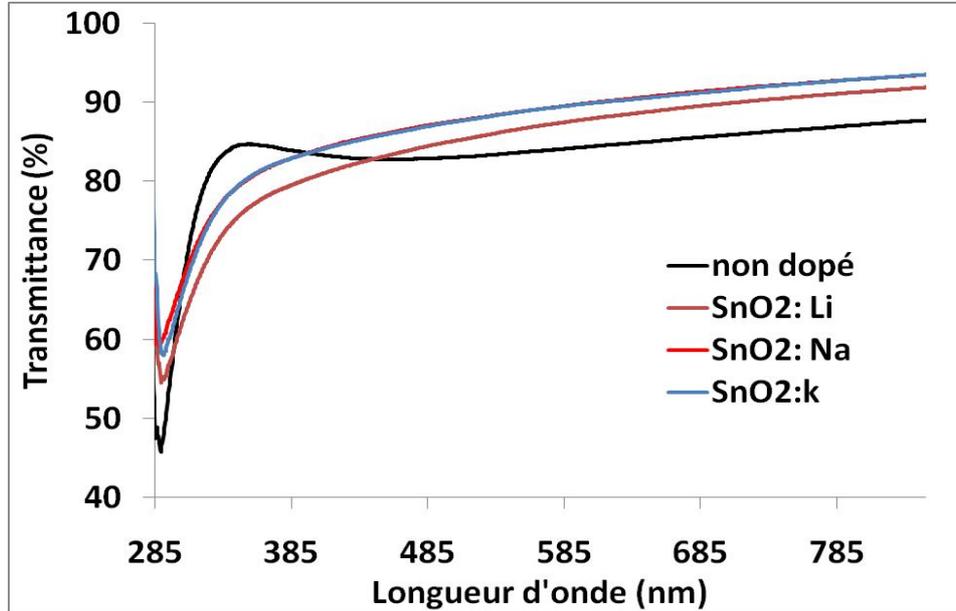


Figure III.9. Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés 10% en Na, Li et K et recuits à 450 °C.

On peut voir que la transmittance moyenne dans la gamme des longueurs d'onde de la lumière visible est de plus de 80% pour l'ensemble des échantillons.

Pour le calcul du gap optique, nous avons représenté la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  des photons incidents (figure III.9) la valeur du gap est obtenue par extrapolation de la tangente à la courbe dans la zone de forte absorption (partie linéaire).

Pour un gap direct tel que celui du SnO<sub>2</sub>,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Où :  $A^*$  est une constante dépendant du matériau considéré.

$E_g$  [eV] : gap optique.

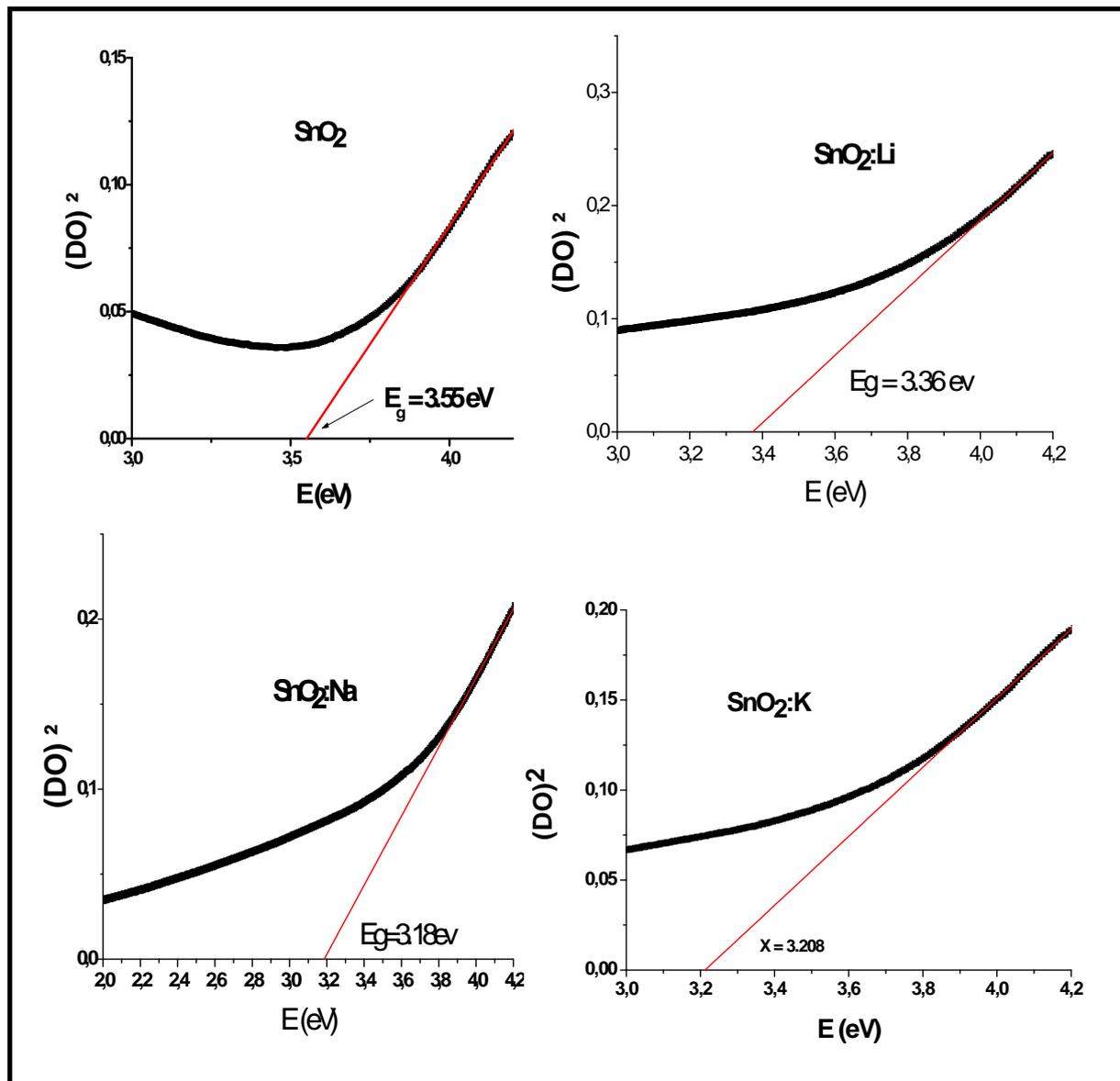
$h\nu$  : l'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  sachant que :

$h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda = 1240/\lambda(\text{\AA})$  et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe

des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), La densité optique (OD) <sup>2</sup> est définie comme étant le

$\log(100/T)$  ou  $T$  est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un graphe  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur [99].



**Figures III.10.** Evolution typique de  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  du film d'oxyde d'étain  $SnO_2$  d'une couche non dopé et dopés par Na, Li et K.

La figure III.10 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du  $SnO_2$  non dopé et dopés à 10% en Na, Li, K. L'extrapolation linéaire donne le gap optique de  $SnO_2$  non dopés et dopés.

Les valeurs des énergies de gap des différents échantillons déterminées graphiquement à partir de les figures III.10, sont regroupées dans le tableau.III.3

Echantillon	$E_g$ (eV)
SnO <sub>2</sub> non dopes	3.55
SnO <sub>2</sub> : Li	3.36
SnO <sub>2</sub> : K	3.20
SnO <sub>2</sub> : Na	3.18

Tableur III.3. Les valeurs des énergies de gap des différents échantillons

Ces résultats montrent l'effet du dopage des métaux alcalins sur le gap d'énergie du dioxyde d'étain qui enregistre une diminution avec les trois métaux. Cette diminution a été plus importante dans le cas du sodium.

### III.3.3.Impédance complexe

Les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

La figure III.11 est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé au lithium, sodium et potassium dont la fréquence varie de 75 kHz à 30 MHz sous une température ambiante de 20°C.

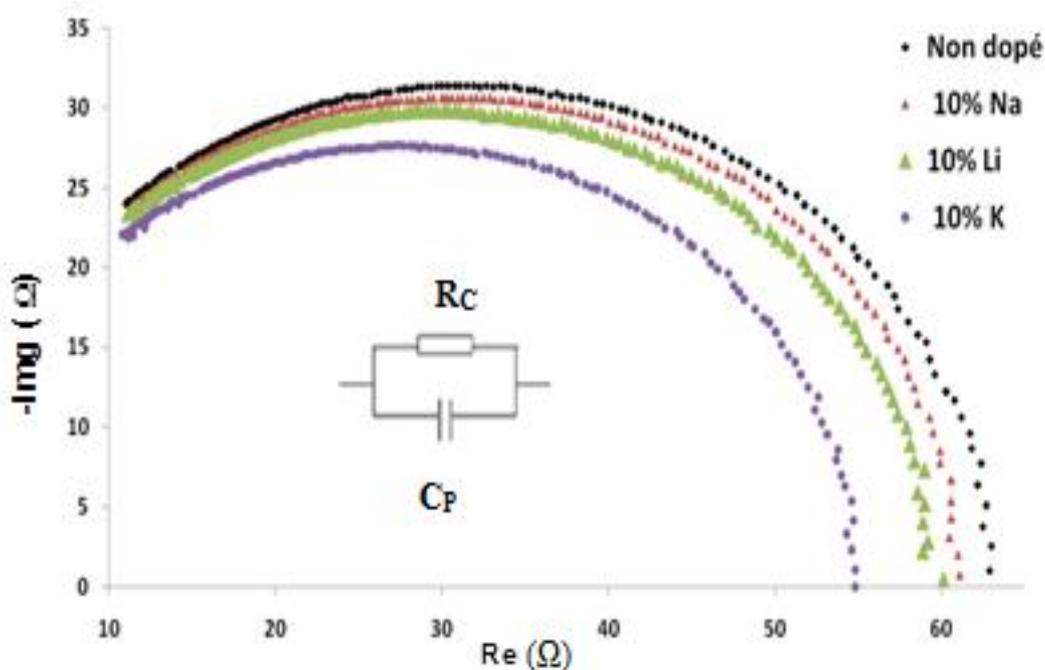


Figure III.11: Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé en Na, Li et K à 10%

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Dans le but de faire des mesures satisfaisantes, nous avons déposé des barrettes métalliques en aluminium comme contacts ohmiques vu son travail de sortie (4.3 eV), par évaporation sous vide.

La figure III.11 est la représentation de Nyquist des films d'oxyde d'étain non dopé et dopé Na, Li et K à 10%. Nous remarquons que le circuit équivalent pour chaque échantillon est un circuit RC en parallèle. On constate aussi que la résistance (Tableau III.4 ) passe de 63.29  $\Omega$  pour le non dopé à 60.18  $\Omega$ , 61.04  $\Omega$  et 54.83  $\Omega$  Pour le SnO<sub>2</sub>: Li, SnO<sub>2</sub>: Na et le SnO<sub>2</sub>:K respectivement, cela est due à la diminution des tailles des grains sous l'effet du dopage, ce qui introduit plus de joints de grains dans les échantillons. L'effet des joints de grains devient plus dominant face à la contribution des grains [104].

L'équation (III.4) nous permet de déterminer la capacité de la couche d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopées.

$$C_p = \frac{1}{2\pi R_p f} \quad (III.4)$$

Les valeurs des capacités et des résistances représentation sur le tableau suivant :

<i>Dopage (%)</i>	<i>f<sub>c</sub> (KHz)</i>	<i>R<sub>p</sub>(<math>\Omega</math>)</i>	<i>C<sub>p</sub>(nF)</i>
Non dopé	475	63.29	5.30
10 % Na	465	61.04	5.60
10 % Li	465	60.18	5.70
10 % K	510	54.83	5.75

Tableaux III.4. Le dopage en fonction de la résistance,  
la capacité et la fréquence coupure

Cette valeur de C<sub>p</sub> représente la quantité de charge accumulée au niveau des surfaces des joints de grains et à l'interface avec le contact ohmique. La résistance R<sub>p</sub> est due à la microstructure de la couche où les porteurs de charges sont soumis à la barrière de potentiel entre les grains

La figure III.12 est la représentation Variation de la résistance et de la capacité en fonction de la nature des dopants

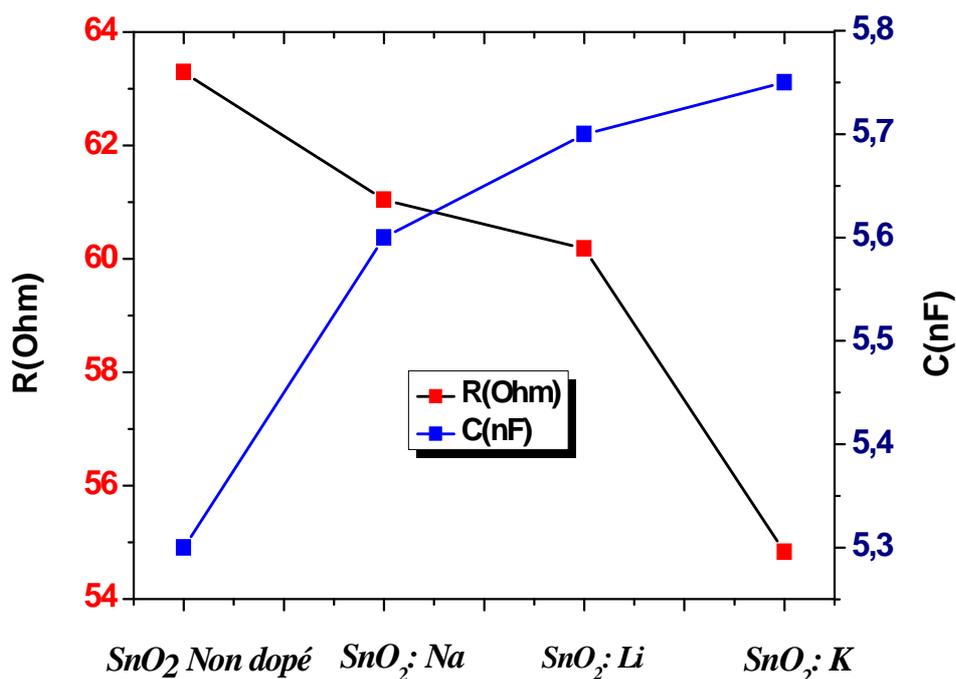


Figure III .12. Variation de la résistance et de la capacité en fonction de la nature des dopants.

On remarque que : la réduction de la résistance suit du dopage, en contre parti la capacité et augmenté

La variation de la capacité est reliée avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de Sn<sup>+4</sup> par les ions Na<sup>+</sup>,Li<sup>+</sup>,K<sup>+</sup> à la surface des grains. Une concentration élevée des lacunes sur la surface des grains constitue un chemin continu pour les porteurs de charge à travers la couche d'oxyde d'étain dopé Na, Li, K [105].

### III.3.4.Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin de réaliser une analyse morphologique des matériaux élaborés, une observation directe au microscope électronique à balayage, a été effectuée sur des échantillons en couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé aux métaux alcalins.

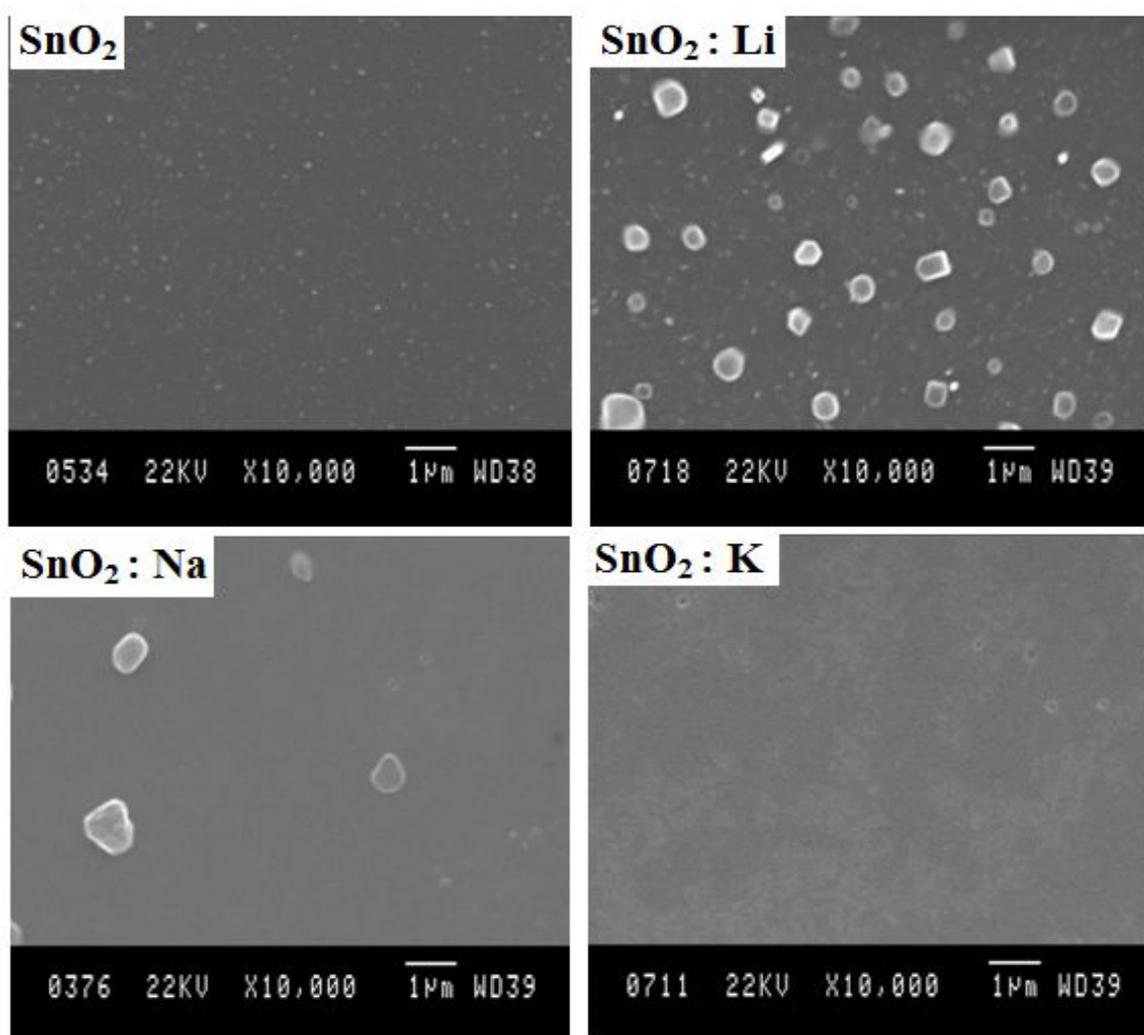


Figure III.13. MEB pour les échantillons en couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé aux métaux alcalins

Les micrographies MEB ont été obtenues en utilisant un microscope JEOL JSM-840 sous vide poussé, à une tension d'accélération de 20 kV. Les clichés MEB révèlent l'existence de films avec une structure non définie constituée de petits grains à contours irréguliers (figure III.13).

### III.3.5. Caractérisation par Infrarouge FTIR

La caractérisation par Infrarouge a été réalisée sur des couches minces de dioxyde d'étain dopé et non dopé après recuit à 450°C pour s'assurer de la formation de la phase SnO<sub>2</sub> (l'efficacité du traitement thermique subi par le matériau). Les spectres obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

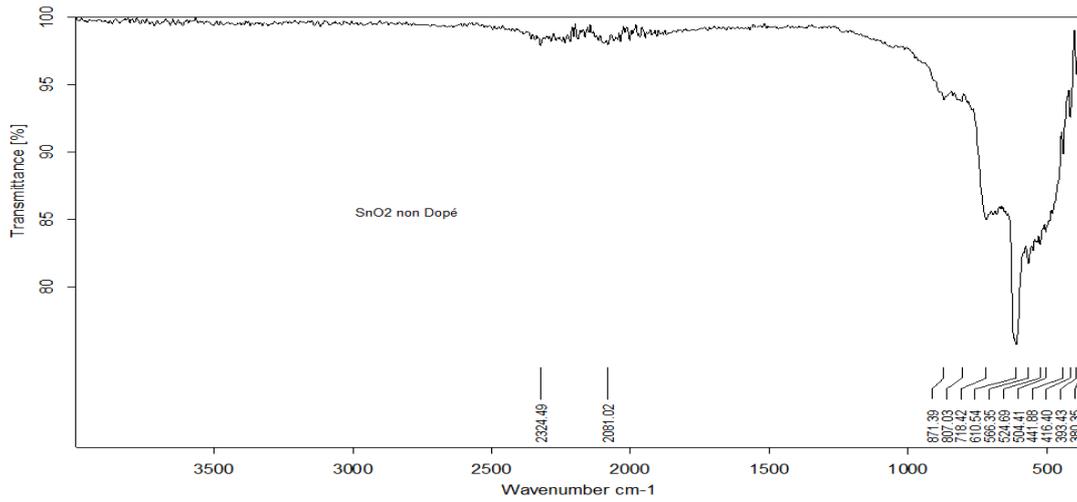


Figure III.14 . Spectre IR de couche mince de SnO<sub>2</sub> non dopé

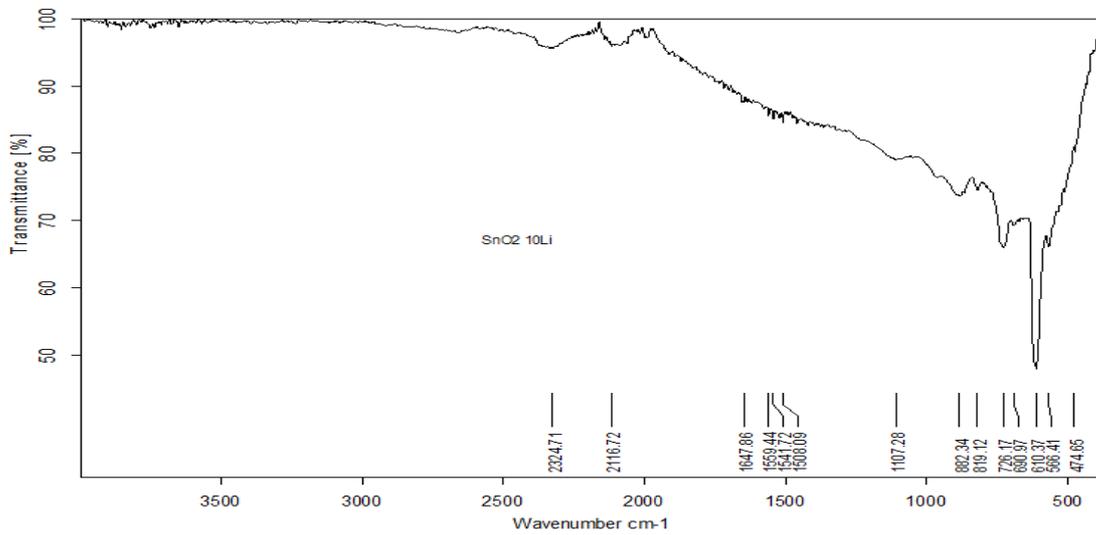


Figure.III.15: Spectre IR de couche mince de SnO<sub>2</sub> dopé Li

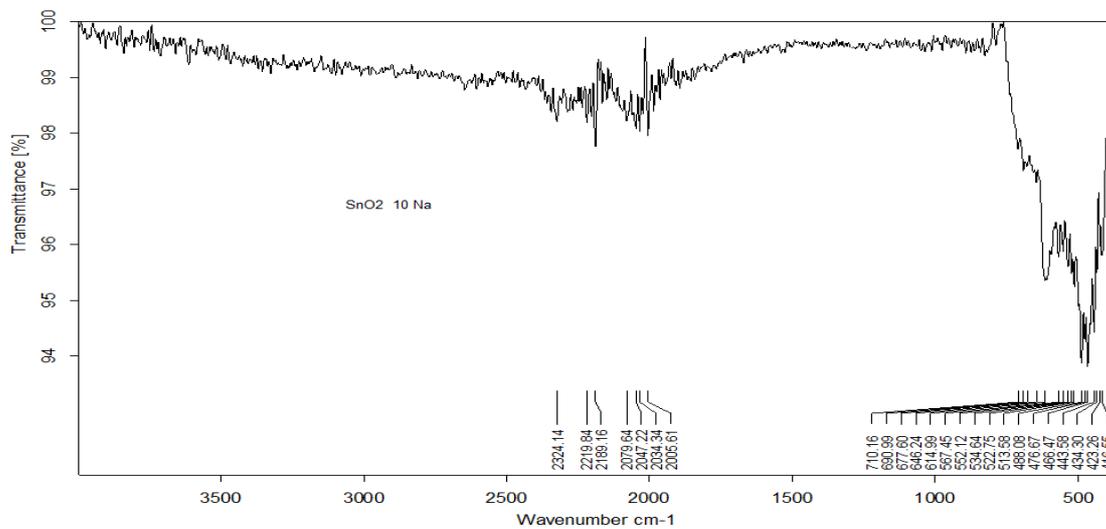


Figure .III.16. Spectre IR de couche mince de SnO<sub>2</sub> dopé Na

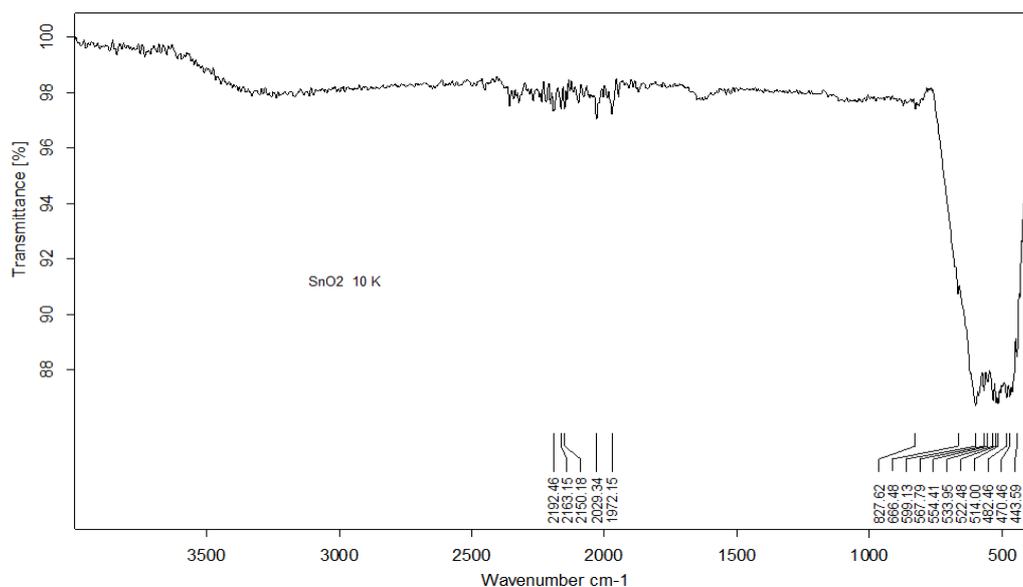


Figure III.17. Spectre IR de couche mince de SnO<sub>2</sub> dopé K

En observant les spectres de transmission des différents échantillons dopé et non dopés (figures - III.14-III.15-III.16- III.17), nous remarquons que la forme des spectres ainsi que les modes de vibrations moléculaires sont semblables. La différence entre les différents spectres réside dans les taux de transmission qui varient légèrement et du taux d'absorption de vibration qui sont plus ou moins importants selon les cas.

Les spectres IR de tous les échantillons confirment la bonne décomposition de la phase organique à 500 ° C. On observe la présence d'une large bande entre 350 cm<sup>-1</sup> et 670 cm<sup>-1</sup> est affectée à la vibration  $\nu(\text{Sn-O})$ .

Le pic d'absorption à 625 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O ou Sn=O, alors que de petits pics sont enregistrés vers 2100 cm<sup>-1</sup> peuvent être liés à la vibration  $\nu\text{OH}(\text{Sn-OH})$ .

**Référence du résultat et discussion**

---

- [99] Ammari Abdelkader *Synthèse et caractérisation des sol-gels d'oxyde d'étain dopé Aluminium*, Magister, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2012].
- [100] Benfaïd Hakim-*étude des propriétés optiques d'oxyde d'étain dopé cobalt élaboré par la voie Sol-gel* -Master Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2014.
- [101] Abbas Larbi, *Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO<sub>2</sub> :Al Préparées par la Technique « dip-coating »* Master Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2012.
- [102] JCPDS Powder Diffraction File Card 5-0467.
- [103] <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Shimadzu-Europe/UV1650PC-;i1296>
- [104] Longo, C.; Nogueira, A.F.; De Paoli, M.-A.; Cachet, H.; J. Phys. Chem.B 2002, 106, 5925.
- [105] R. Muccillo and al. Materials Letters 30 (1997) 125-130.

### CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été essentiellement focalisé sur la déposition et la caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain élaborées par la technique de dip-coating

Dans ce travail nous avons élaboré une série de couches minces de SnO<sub>2</sub> et nous avons étudié l'influence de la nature du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

La technique sol-gel permet la fabrication de couches minces dopées avec des nanocristallinités de semi-conducteur.

La déposition des couches minces a été effectuée par dip-coating en fixant le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage et de tirage des substrats, ce taux a été compris dans notre cas entre 40 et 60 %.

Par l'incorporation des métaux alcalins nous avons réussi à conserver la structure cristalline des oxydes mais en revanche nous avons pu modifier certains paramètres tels que la taille des cristallites, la transmittance ainsi que l'énergie de bande interdite

- Les paramètres de maille a, b et c sont les mêmes pour l'ensemble des matériaux et leurs valeurs sont  $a=b=4.737\text{\AA}$  et  $c=3.185\text{\AA}$ .

- La taille des grains est variée de 22 nm pour le non dopé jusqu'à 45 nm pour le dopé potassium.

- Les valeurs de transmittance des couches minces des différents matériaux varient entre 80% et 90 % dans le domaine visible.

- La largeur de la bande interdite a été réduite à cause du dopage de 3,55 eV pour le non dopé pour devenir 3,20 eV pour le dopé potassium.

Enfin ce travail reste incomplet à cause de certains facteurs à commencer par le temps qui reste insuffisant, en plus le peu de moyens que dispose notre université surtout en matière de caractérisation.