

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière



## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux**

**Thème**

*Contribution à l'étude des propriétés des  
films minces de  $\text{SnO}_2$  dopé Fe*

Présenté par :

Souad MESSADIA et Amani RACHECH

Devant le jury :

<b>Radia BOUKHALFA</b>	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Présidente
<b>Mourad KHECHBA</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
<b>Labidi HERISSI</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2019**



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
 (À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: *Messaadia Souad & Radhech Amani*

N° de carte d'étudiant: (1)14/34032930/2014(2) 14/34016240/2014

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: *physique des matériaux*

Intitulé du mémoire: *Contribution a l'étude des propriétés des films minces de  $SrO_2$  dopé Fe.*



Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.

2019

Fait à Tébessa, le: *14-07-2019*

Signature des étudiants (es):

(1): *Souad* (2): *Amani*

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière



## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux**

**Thème**

*Contribution à l'étude des propriétés des  
films minces de  $\text{SnO}_2$  dopé Fe*

Présenté par :

Souad MESSADIA et Amani RACHECH

Devant le jury :

<b>Radia BOUKHALFA</b>	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Présidente
<b>Mourad KHECHBA</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
<b>Labidi HERISSI</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2019**

## *Dédicace*

*Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir. Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...*

*Je dédie ce mémoire :*

*A ma très chère mère*

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi*

*Merci pour ce que tu es, la meilleure des mères, merci de toujours savoir écouter, Merci pour ton amour, ton affection, Et tout ce que tu as su me donner.*

*Merci Maman !*

*À mon très cher père **LARBI**, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis, j'exprime mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices qu'il avait consentis pour mon instruction et mon bien être. Je lui dois ce que je suis aujourd'hui grâce à sa patience et ses innombrables sacrifices.*

*A mes très chers frère et sœurs*

*Et sur tout mon frère **allawa***

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : A tous les membres de la famille sans oublier, petits et grands.*

*A mon binôme **Souad**, mes très chères amies **serine** et **chahinez** Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci à mon encadreur et tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.*

*Amani RECHACH*



*Je dédie ce mémoire :*

*À ma très chère mère.*

*À mon très cher père.*

*À mes frères et sœurs.*

*À toutes mes nièces et à tous mes neveux.*

*À mes amies.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

*Souad MESSADIA.*

---

## *Remerciements*

Nous remercions en premier Dieu de nous avoir donné la force, la patience et la volonté de mener à terme ce présent travail.

Le présent mémoire de master a été réalisé au niveau du département des sciences de la matière, Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa.

Nous tenons en premier lieu à remercier monsieur « **M. KHECHBA** », Maître conférence -B- au département des sciences de la matière, Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui a encadré ce mémoire, et qui nous a accompagnés au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que morale.

Nous remercions le président du jury madame « **R. BOUKHALFA** », Maître conférence -A- au département des sciences de la matière, Faculté des sciences exactes et des sciences de la Nature et de la vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour l'honneur qu'il nous fait par sa présence.

Nous remercions aussi monsieur « **L. HERISSI** », Maître conférence -B- au département des sciences de la matière, Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Un grand MERCI à Monsieur « **F. HANINI** » pour sa gentillesse, son amabilité et sa disponibilité.

MERCI à mes amis et mes collègues.

*Amani et souad*

---

Liste des tableaux .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des symboles .....	iv
Abréviations .....	v
Introduction générale .....	01

## *Chapitre I : contexte bibliographique*

I.1. Les couches minces .....	03
I.1.1. Définition d'une couche mince .....	03
I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince .....	03
I.1.2.1. La nucléation .....	03
I.1.2.2. Croissance .....	04
I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches mince .....	05
I.1.3.1. Les méthodes physiques .....	05
I.1.3.1.a. Pulvérisation cathodique .....	05
I.1.3.1.b. Evaporation thermique .....	06
I.1.3.2. Les Méthodes chimiques.....	07
I.1.3.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	07
I.1.3.2.b. Dépôt chimique en phase liquide (CSD) .....	07
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) .....	09
I.2.1. Qu'est-ce qu'un TCO .....	09
I.2.2. Les TCO intrinsèques .....	09
I.2.3. Le dopage des TCO .....	10
I.2.3.1. Dopage type n .....	10
I.2.3.2. Dopage type p .....	10
I.3. L'oxyde d'étain .....	10
I.3.1. Propriétés de dioxyde d'étain .....	11
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques et électroniques .....	11
I.3.1.2. Propriétés optiques .....	12
I.3.1.3. Différentes phases de SnO <sub>2</sub> .....	13
I.3.1.4. Propriétés physico-chimiques .....	14
I.3.2. Dopage de l'oxyde d'étain .....	14
I.3.3. L'intérêt de l'oxyde d'étain .....	15

I.3.3.1. Électrodes .....	15
I.3.3.2. Vitrage à isolation thermique .....	15
I.3.3.3. Capteurs chimiques.....	15
I.3.3.4. Piles au lithium .....	16
I.3.3.5. Photovoltaïques .....	17

## *Chapitre II: Méthode d'élaboration et Techniques de Caractérisation*

II.1. Procède sol gel (trempage-tirage).....	18
II.1.1. Principe .....	18
II.1.2. Les précurseurs .....	18
II.1.2.1. Les précurseurs inorganiques.....	18
II.1.2.2. Les précurseurs organométallique .....	18
II.1.3. Les mécanismes réactionnels .....	19
II.1.3.1. L'hydrolyse.....	19
II.1.3.2. La condensation .....	19
II.1.4. La transition sol gel.....	19
II.1.5. Paramètres mis en jeu dans le procédés sol gel.....	20
II.1.5.1. La température.....	20
II.1.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....	20
II.1.5.3. Le pH.....	21
II.1.5.4. Le solvant .....	21
II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel (trempage-tirage).....	21
II.1.6.1. Les avantages.....	21
II.1.6.2. Les inconvénients .....	22
II.2. Procèdes de dépôt des couches minces de SnO <sub>2</sub> dopé Fe.....	22
II.2.1. Choix de substrat de dépôt .....	22
II.2.2. Préparation du substrat.....	22
II.2.3. Préparation des solutions.....	23
II.2.4. Dépôt des couches minces d'oxyde d'étain dopé Fe.....	24
II.2.4.1. Conditions expérimentaux.....	25
II.2.5. Traitement thermique des couches minces .....	26
II.2.5.1. Séchage .....	26
II.2.5.2. Recuit.....	26

II.3. Les méthodes de caractérisations .....	27
II.3.1. Spectroscopie RAMAN.....	27
II.3.1.1. Principe.....	27
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	29
II.3.2.1. Principe.....	29
II.3.2.2. Détermination de coefficient d'absorption.....	30
II.3.2.3. Détermination du gap optique .....	31
II.3.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre).....	31

### *Chapitre III : Résultats et discussion*

III.1. Propriétés structurales.....	33
III.2. Propriétés optiques.....	34
III.2.1. La transmittance .....	34
III.2.2. Gap optique et désordre.....	35
III.2.2.1. Gap optique.....	36
III.2.2.2. Energie d'Urbach.....	37
Conclusion générale .....	39
Références .....	40

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	14
II.1	Réactifs chimique utilisés pour la préparation de la solution de SnO <sub>2</sub> .	23
II.2	Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub> non dopés et dopés.	26
III.1	Les valeurs du gap optique et du désordre en fonction du taux de dopage.	36

## *Liste des figures*

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Couche mince déposée sur un substrat.	3
I.2	Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes déposant à la surface d'un substrat.	4
I.3	Les trois modes de croissance d'une couche mince.	4
I.4	Diagramme de différentes méthodes de déposition des couches minces.	5
I.5	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode.	6
I.6	Principe de l'évaporation thermique.	6
I.7	Dispositif de principe de spray pyrolyse.	7
I.8	Principe du procédé centrifugation.	8
I.9	Dépôt de couches minces par trempage tirage.	9
I.10	Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile).	11
I.11	Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.	12
I.12	Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor.	13
I.13	Maille élémentaire du réseau de chaque phase de l'oxyde d'étain.	13
I.14	Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion.	17
II.1	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.	20
II.2	L'influence de catalyseur sur la forme des amas.	21
II.3	Schéma représentant la procédure de préparation des solutions de SnO <sub>2</sub> pur et du SnO <sub>2</sub> dopés au fer.	24
II.4	Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel dip coating utilisée.	25

II.5	Principe du traitement thermique.	27
II.6	Four de la marque NABERTHERM.	27
II.7	Schéma de principe de la spectroscopie Raman. Les flèches noires correspondent au faisceau incident et les flèches bleues au faisceau réfléchi.	28
II.8	Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.	29
II.9	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).	29
II.10	Schéma de l'appareillage de la spectrophotométrie Uv-Visible.	30
II.11	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de $\text{SnO}_2$ .	31
II.12	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de $\text{SnO}_2$ .	32
III.1	Spectre Raman des films minces $\text{SnO}_2$ (05 couches) non dopés.	33
III.2	Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.	35
III.3	Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage.	37
III.4	Variation du désordre des films $\text{SnO}_2$ en fonction du taux de dopage.	37
III.5	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de $\text{SnO}_2$ en fonction du taux de dopage.	38

## *Liste des symboles*

<b>h<math>\nu</math></b>	Energie photonique
<b>c</b>	Vitesse de la lumière
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde
<b>tg</b>	Temps de gélification
<b>T</b>	Transmittance
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficient d'absorption
<b>d</b>	Epaisseur de la couche mince.
<b>E<sub>opt</sub></b>	Gap optique

## *Abréviations*

**SGDC** : Sol-Gel Dip Coating.

**TCO** : Oxydes transparents conducteurs [Transparent Conductive Oxides].

**Sol-gel** : Solution-Gélification.

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur [ Physical Vapor Deposition ].

**DC** : Courant directe.

**RF** : Radiofréquence.

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur [Chemical Vapor Deposition].

**CSD** : Dépôt chimique en phase liquide [Liquid chemical deposition].

**BC** : Bande de conduction.

**BV** : Bande de valence.

**UV** : Ultra-Violet.

**VIS** : Visible.

**IR** : Infrarouge.

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et conducteurs (TCOs) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible. Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), est un matériau qui appartient à la famille de ces oxydes [1].

Durant ces dix dernières années, le nombre des études sur le  $\text{SnO}_2$  a fortement augmenté. Le contrôle de ses propriétés physique est très important afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans plusieurs applications, notamment dans les capteurs de gaz qu'elle permettent la détection de plusieurs gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,...), ou encore dans les cellules photovoltaïques, les électrodes et les piles au lithiums, l'oxyde d'étain est utilisé en raison de sa bonne transmission optique et sa conductivité électrique importante en tant que couche transparente conductrice [1].

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisées pour déposer des films minces de dioxyde d'étain tel que: l'évaporation thermique [2], la pulvérisation cathodique, spray et Sol Gel [1]. Les propriétés physiques des couches élaborées dépendent fortement des techniques de préparation.

La méthode Sol-Gel (trempage-tirage) est une méthode très citée dans la littérature pour l'élaboration des films mince de  $\text{SnO}_2$ . Il présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grande surface et un faible coût. C'est pour ces raisons que nous avons choisi cette technique pour l'élaboration de nos films minces de  $\text{SnO}_2$ .

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'influence du dopage atomique avec le fer (Fe) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  réalisés par la méthode Sol-Gel Dip Coating (SGDC).

En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, nous avons rassemblé notre mémoire sous forme de trois chapitres :

Un premier chapitre sera consacré à un état de l'art des couches minces et une description des différentes techniques de préparation des films minces, Nous avons établi une

étude bibliographique sur les TCOs en particulier l'oxyde d'étain (sa structure cristalline, ses propriétés optiques, les principales propriétés physico-chimiques et les diverses applications).

Les procédures expérimentales utilisées dans ce travail pour déposer des couches minces de  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches sont décrits dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution de la transmission, le gap optique, le désordre, en fonction de différents taux de dopage avec le fer (Fe).

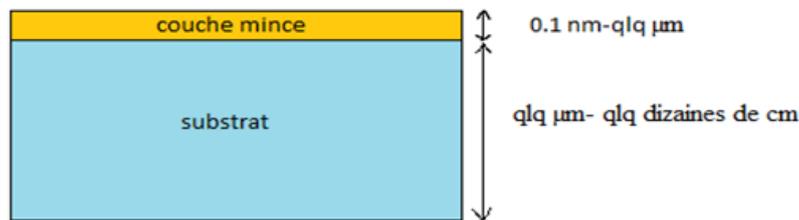
*Chapitre I :*  
*Contexte bibliographique*

Le but de ce chapitre est de présenter les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude, Nous commençons par une présentation des définitions, mécanismes de formation et les méthodes d'élaboration des couches minces qui sera suivie par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), ainsi nous rappelons les propriétés et les applications de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .

## I.1. Les couches minces :

### I.1.1. Définition d'une couche mince :

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite (figure I.1) de telle sorte, et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [1]. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [3].



**Figure I.1:** Couche mince déposée sur un substrat.

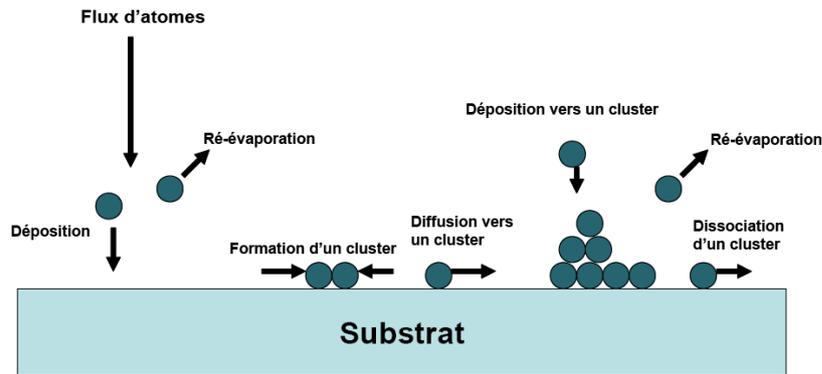
### I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance.

#### I.1.2.1. La nucléation :

La nucléation consiste à la formation d'une structure de la matière, par interaction des atomes avec le substrat. Les atomes, qui viennent frapper le substrat, diffusent sur la surface et participent à la croissance de la couche en s'accrochant à un îlot d'atomes déjà formé ou contribuent à la création d'un îlot. Lorsque les îlots atteignent des dimensions suffisantes une couche continue est obtenue. La forte réaction des atomes avec la surface permet l'augmentation de la taille des îlots. Ces derniers augmentent en taille et en nombre et

s'étalent parallèlement et perpendiculairement à la surface en diminuant ainsi la porosité [2].  
comme il a présenté dans la figure I.2 :



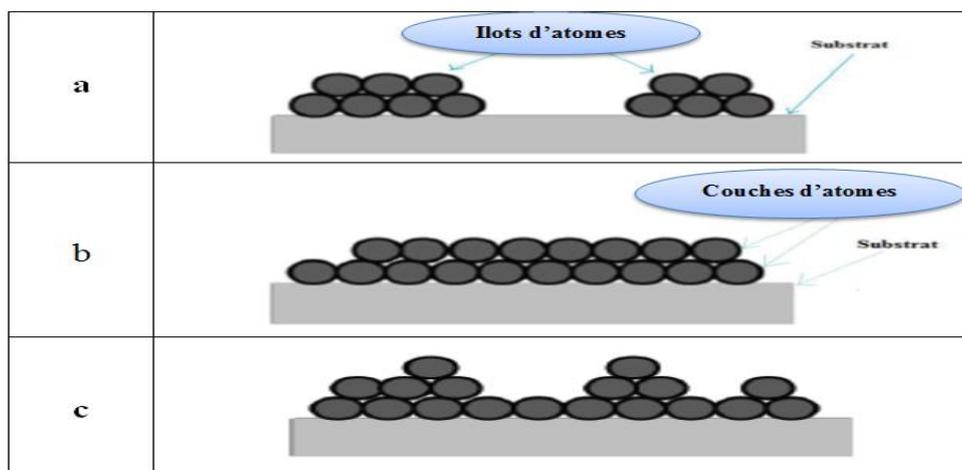
**Figure I.2:** Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes déposant à la surface d'un substrat [2].

L'étape suivante du processus de formation de la couche est la coalescence. Les îlots s'agglomèrent les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Cette étape peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par une élévation de la température du substrat.

### I.1.2.2. Croissance :

On classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [4], schématiquement illustrées sur la figure I.3 :

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

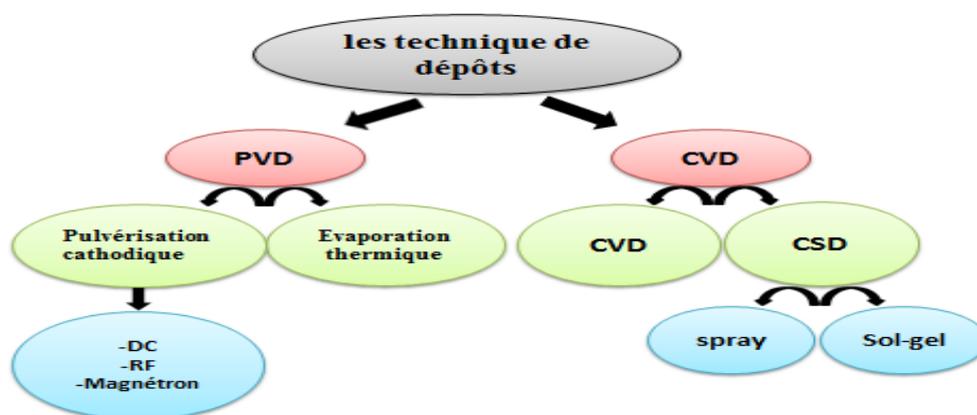


**Figure I.3:** Les trois modes de croissance d'une couche mince [2].

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat [5].

### I.1.3. Méthodes d'élaboration des couches mince :

Il y a deux méthodes principales utilisées pour l'élaboration des couches minces : la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) et de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). La figure I.4 présente quelques méthodes d'élaboration utilisées pour la réalisation des couches minces.



**Figure I.4 :** Diagramme de différentes méthodes de déposition des couches minces.

L'oxyde d'étain, peut être déposé en couches minces par plusieurs techniques telles que: spray pyrolyse [6,7], sol-gel [8,9], pulvérisation cathodique RF [10], et évaporation thermique [11].

#### I.1.3.1. Les méthodes physiques :

Cette technique est obtenue par condensation d'atomes en phase vapeur à partir d'une cible métallique introduite sous forme solide et mise en phase vapeur dans l'enceinte de dépôt sous pression secondaire [3].

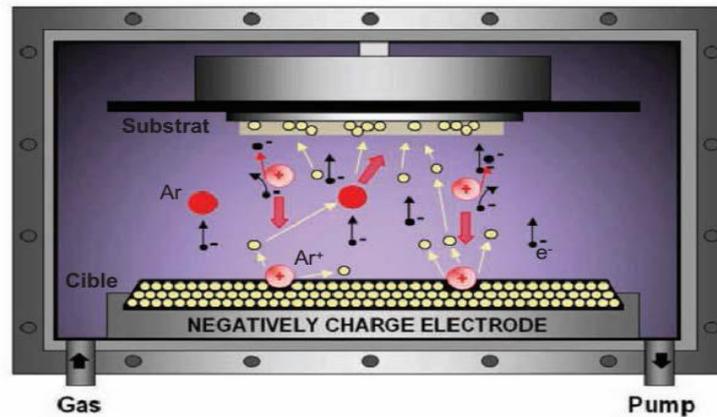
##### I.1.3.1.a. Pulvérisation cathodique :

C'est dans un tube de décharge cathodique continue qu'on a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation. Plus particulièrement, la pulvérisation est l'éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide, appelé cible, soumis à un bombardement de particules énergétiques. Les ions incidents communiquent leur énergie aux atomes de la surface du matériau bombardé par transfert de quantité de mouvement (figure I.5). Les

différents phénomènes susceptibles d'apparaître, suite aux collisions ions incidents-surface de la cible. Parmi eux, on peut citer [12] :

- ✓ l'éjection d'atomes de la surface bombardée (processus principal).
- ✓ la rétrodiffusion d'ions incidents.
- ✓ l'implantation d'ions incidents (en déplaçant les atomes du réseau de la cible).

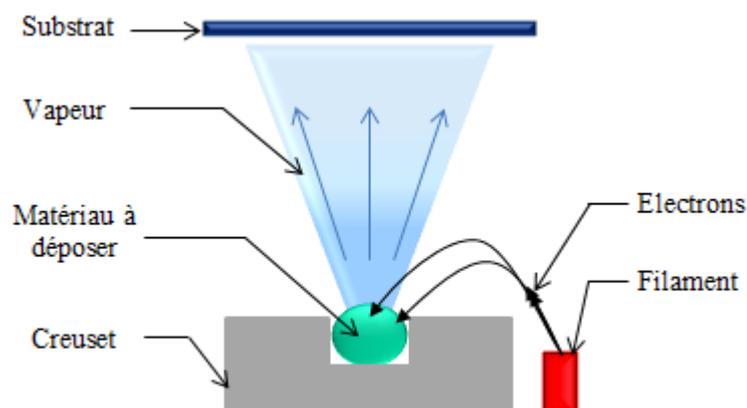
Suivant le mode d'alimentation, on distingue différentes techniques de pulvérisation cathodique: DC (courant direct), RF (radio fréquence) et RF Magnétron.



**Figure I.5:** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode [13].

#### I.1.3.1.b. Evaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.6). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [14].



**Figure I.6 :** Principe de l'évaporation thermique [5].

### I.1.3.2. Les Méthodes chimiques :

Cette technique consiste à la formation d'un film sur un substrat à partir d'une réaction chimique entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation [3].

#### I.1.3.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

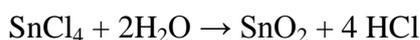
Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques. Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique ou bien des chlorures stanniques ( $\text{SnCl}_4$  ou  $\text{SnCl}_2$ ) dans le réacteur CVD. Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est introduit parallèlement dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré [15].

#### I.1.3.2.b. Dépôt chimique en phase liquide (CSD) :

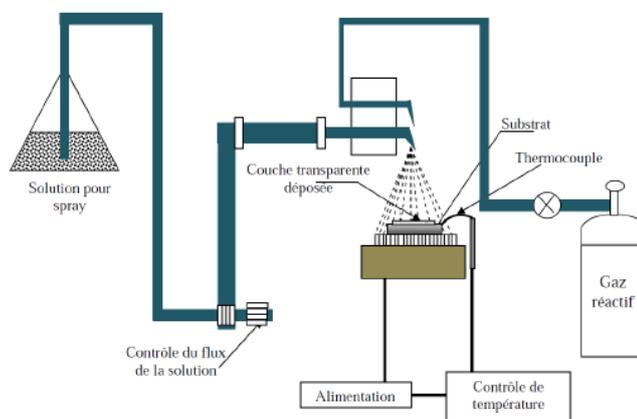
Dans Cette méthode on distingue deux techniques : spray pyrolyse et sol -gel.

##### ➤ Spray pyrolyse :

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée (figure I.7). Pour la fabrication de films d'oxyde d'étain, une solution aqueuse de chlorure d'étain est pulvérisée sur un substrat chauffé à 200-500 °C. La réaction est la suivante :



L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [16].



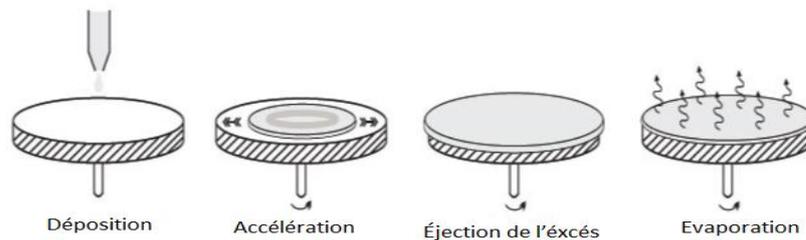
**Figure I.7 :** Dispositif de principe de spray pyrolyse [17].

➤ **Méthode Sol-Gel :**

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une 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, 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 (on obtient dans ce cas un xérogel) [1]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes, Spin coating et Dip coating.

✓ **Le spin coating ou centrifugation :**

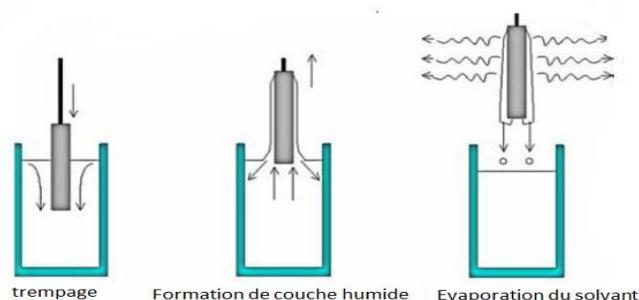
Cette méthode consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge (figure I.8), et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [18].



**Figure I.8 :** Principe du procédé centrifugation [19].

✓ **Le dip coating ou trempé :**

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure I.9) [20]. dans notre travail on a choisit la technique de dip coating pour réaliser nos couches minces.



**Figure I-9** : Dépôt de couches minces par trempage tirage [21].

En va discuter en détail la technique sol-gel dans le deuxième chapitre.

## I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [22,23]. Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde d'étain et l'oxyde de Zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles [1].

### I.2.1. Qu'est-ce qu'un TCO :

Il existe cependant une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCOs possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCOs fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ( $\sim 3-4$  eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [24]. Un oxyde stœchiométriques est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les TCO [25].

### I.2.2. Les TCO intrinsèques :

Les oxydes transparents conducteurs sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction du fait qu'elles créent

sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés [26].

### **I.2.3. Le dopage des TCO :**

#### **I.2.3.1. Dopage *type n* :**

Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons migrent dans la bande de conduction est plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction [27].

#### **I.2.3.2. Dopage *type p* :**

Lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [27].

Selon la littérature, les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont été dopés avec plusieurs éléments tels que: l'aluminium (Al) [28], l'antimoine (Sb) [29], l'indium (In) [30], le lithium (Li) [31], le fluor (F) [32], le cobalt (Co) [33] et le fer (Fe) [34].

### **I.3. L'oxyde d'étain :**

Dans la nature, le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), aussi nommé oxyde stannique, se trouve sous forme de cassitérite et constitue la source minérale majoritaire d'étain. Elle est caractérisée par un éclat adamantin et sa couleur varie du jaune au noir en passant par le rouge-brun. Elle se présente le plus souvent sous forme de cristaux maclés en « bec d'étain ». Les premiers cristaux artificiels de cassitérite ont été obtenus en 1859 par Deville. Contrairement à la cassitérite naturelle, les cristaux artificiels sont incolores, translucides ou transparents. La cassitérite est un oxyde dur et lourd [35].

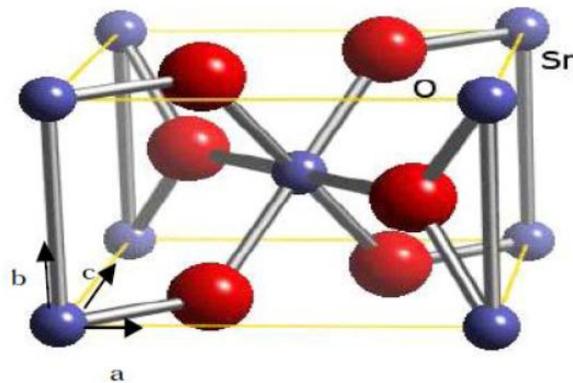
Le dioxyde d'étain sous forme des couches minces présente une grande stabilité chimique et mécanique, il est résistant aux attaques des acides minéraux sauf l'acide sulfurique concentré [36], elles présentent généralement une réflectivité importante dans l'infrarouge si le matériau est suffisamment dopé [37]. L'oxyde d'étain possède une température de fusion extrêmement élevée (environ 1620 °C) [36].

### I.3.1 Propriétés de dioxyde d'étain :

#### I.3.1.1. Propriétés cristallographiques et électroniques :

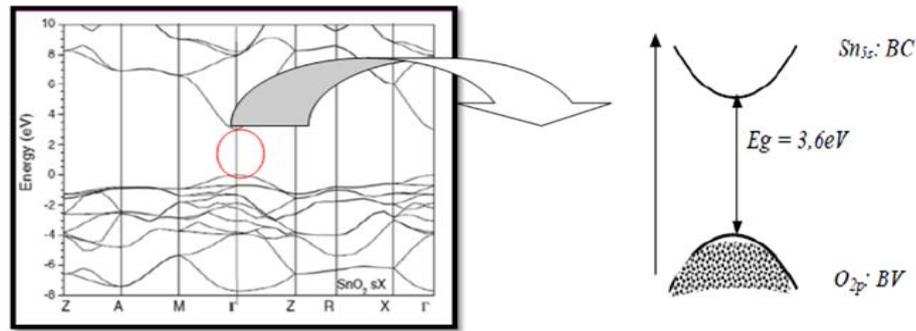
L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et se cristallise dans le système tétragonal type rutile (figure I.10). Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants  $a=b=4,737 \text{ \AA}$  et  $c=3,186 \text{ \AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain de rayon ionique ( $R_{\text{Sn}^{4+}}=0,71 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatérale et de quatre atomes d'oxygène de rayon ionique ( $R_{\text{O}^{2-}}=1,40 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier [38]. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène [39].

La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme  $\text{SnO}_x$  avec  $0,8 < x < 2,0$ . La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain et la température d'élaboration et le taux de dopage [40]. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à  $375^\circ\text{C}$ , les films déposés sont amorphes [40]. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique. Notons que cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [37].



**Figure I.10:** Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile) [41].

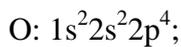
Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct (figure I.11), il varie entre 3.6 et 4.2 eV. Ces variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Les extrêmes de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $k$  ( $k$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [36].



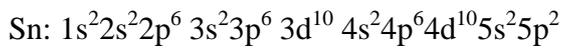
**Figure I.11:** Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [1,36].

La structure de bandes est caractérisée par [42]:

→ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O<sub>2p</sub>).



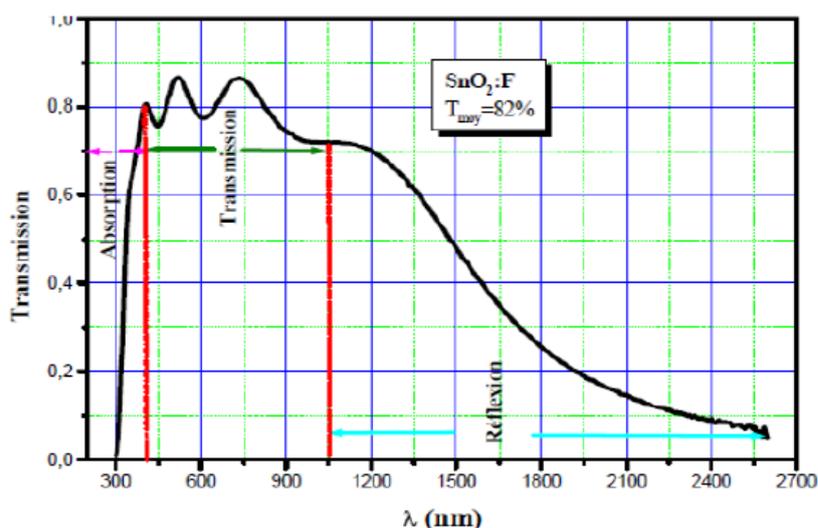
→ Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn5s, Sn5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas



### I.3.1.2. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur ou d'un TCO dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap) [25].

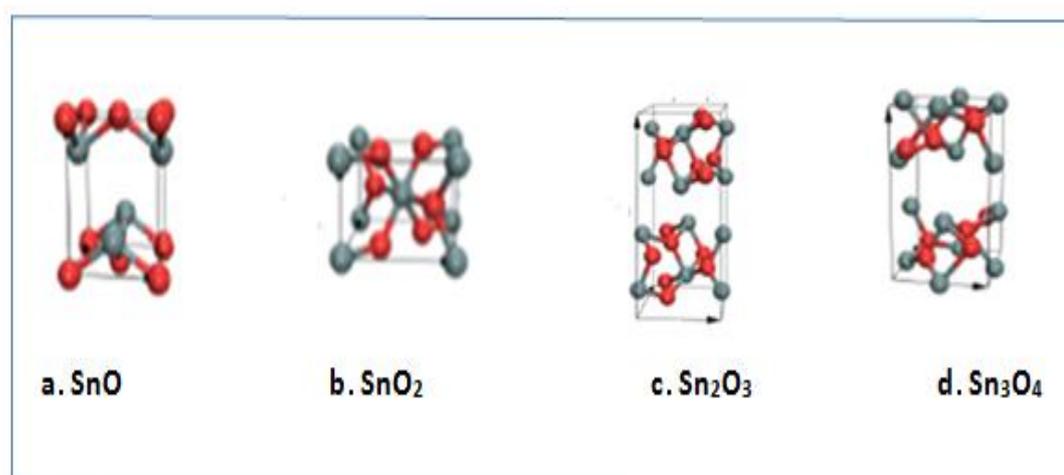
L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission [40], et il devient opaque au-delà de 1200 nm (figure I.12) [41].



**Figure I.12:** Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [42].

### I.3.1.3. Différentes phases de $\text{SnO}_2$ :

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$ . Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (figure.I.13). La phase  $\text{SnO}$  (figure I.13.a) apparaît à la température de dépôt de  $400^\circ\text{C}$  et disparaît à la température de  $500^\circ\text{C}$ . Cette phase se décompose en  $\text{SnO}_2$  (figure I.13.b) et  $\text{Sn}$  à une température de recuit de  $450^\circ\text{C}$ . Ceci montre qu'un recuit des films à  $500^\circ\text{C}$  est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie  $\text{SnO}_2$ . La phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (figure I.13.d) apparaît lors d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et se transforme en  $\text{SnO}_2$  après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant une durée d'une heure [43].



**Figure I.13:** Maille élémentaire du réseau de chaque phase de l'oxyde d'étain.

### I.3.1.4. Propriétés physico-chimiques :

Dans le tableau, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain:

**Tableau I.1:** Les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain [42].

Masse moléculaire	150.7 g.mol <sup>-1</sup>
Densité spécifique	6.915
Point de fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de debye	760°C
Masse effective	m*=0.3m <sub>0</sub>
Résistivité à l'état pur	3.10 <sup>8</sup> Ω.cm
Gap direct	3.5-3.8 eV
Indice de réfraction	2.093
Masse volumique	6.915g.cm <sup>-3</sup>

### I.3.2. Dopage de l'oxyde d'étain :

Le dopage des couches minces d'oxyde d'étain est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, comme le fluor [44], l'indium [45], l'aluminium [46], et le chrome [47] qui ont environ les mêmes rayons ioniques que les ions d'étain Sn<sup>4+</sup> (0,071 nm) ou l'ion oxygène (0,140 nm) [25]. Dans notre étude on va doper avec le fer (colonne II) qui a un rayon ionique (R<sub>Fe2+</sub>= 0.078 nm). Leur incorporation dans le réseau de SnO<sub>2</sub> les place aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn. L'introduction de ce dopant a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de fer. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente [25].

L'influence du dopage ne se limite pas aux propriétés structurales des couches minces de SnO<sub>2</sub>. Il peut engendrer une variation de la taille de grains, cette variation structurale provoque des modifications de propriétés électriques. Alors que le dopage améliore aussi les propriétés électriques et optiques des couches SnO<sub>2</sub>, par du nombre de joints de grains qui engendre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Donc le dopage peut modifier de façon très importante, selon le dopant, le taux de dopage et la conductivité du matériau [48].

### **I.3.3. L'intérêt de l'oxyde d'étain :**

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.

#### **I.3.3.1. Électrodes :**

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques D'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [49]. Kotz Montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.5N), 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 [36].

#### **I.3.3.2. Vitrage à isolation thermique :**

Dans les années 70, pour une meilleure isolation thermique, par le procédé du double vitrage, en insère entre deux vitres une épaisseur d'air mobile, cette méthode a été abandonnée quelques années plus tard en raison des joints qui finissent par céder à la différence de pression.

Une autre méthode, pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR). L'inconvénient de cette méthode demeure le réchauffement du verre par absorption et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre le problème cité ci-dessus on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures.

Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs TCO, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physique intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [50].

#### **I.3.3.3. Capteurs chimiques :**

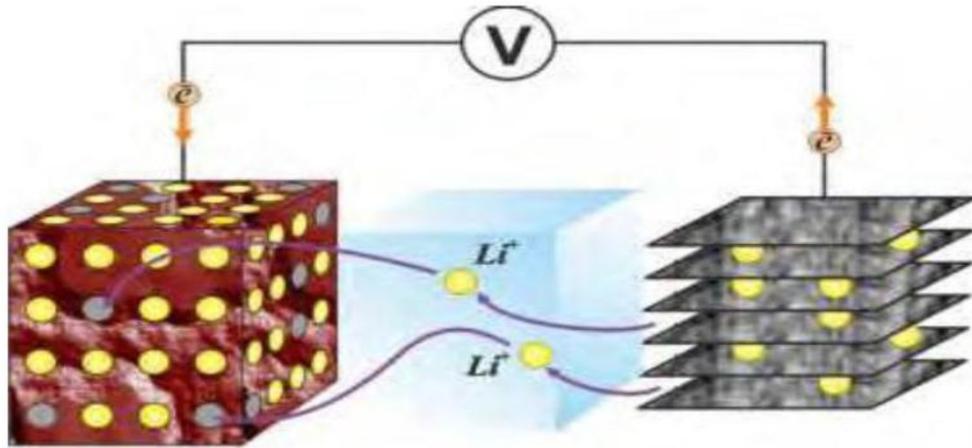
L'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-

conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [51]. Ce processus se fait en trois étapes [52]. 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. 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 [53].

#### **I.3.3.4. Piles au lithium :**

Depuis longtemps un grand intérêt a été donné à  $SnO_2$  pour ses capacités importantes, il a été qualifié depuis 1997 comme remplaçant du graphite potentiel à cause de la haute capacité spécifique, un faible coût. Le lithium est utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique.

Aujourd'hui, les batteries lithium-ion sont omniprésentes et prédominent largement dans nos appareils électriques et électroniques mobiles. Cette batterie est constituée de deux électrodes séparées par une membrane perméable aux ions, baignant dans un électrolyte liquide (contenant donc des ions mobiles) (figure I.14). Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent dans l'électrolyte de la cathode vers l'anode, forçant ainsi une accumulation électrochimique accompagnée d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. En situation de décharge, la batterie est connectée à un circuit extérieur, dans lequel un courant électrique - transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur- apparaît du fait de la différence de potentiel, tandis que les ions lithium retournent à la cathode via l'électrolyte. Ce courant électrique induit par la différence de potentiel disparaît avec celle-ci, et un nouveau cycle de chargement de la batterie est alors nécessaire [54].



**Figure I.14:** Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion [54].

Les chercheurs ont travaillé vers l'association du lithium avec l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$  .ou bien sous forme de multicouche  $\text{Sn}/\text{LiO}_2$ .pour améliorer les performances de ces batteries en améliorant le matériau des différentes parties de ces batteries (l'électrode positive, l'électrolyte et sur l'électrode négative) [25].

#### I.3.3.5. Photovoltaïques :

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées [55].

*Chapitre II :*  
*Méthode d'élaboration et*  
*techniques de*  
*caractérisation*

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes expérimentales suivies pour élaborer des couches minces de SnO<sub>2</sub> par la méthode Sol-gel, ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation.

### **II.1. Procède Sol gel (trempage-tirage):**

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen [35] qui décrit dans les années 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke [56] utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [57].

#### **II.1.1. Principe :**

L'appellation sol-gel est une abréviation des termes "solution-gélification" [58], elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [59].

La solution de départ est constituée, en général, par un précurseur, un solvant (en général un alcool) parfois un catalyseur (acide, basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent fortement. La nature du matériau souhaité impose le type de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier est le composé central de la solution. Il doit être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [60].

#### **II.1.2. Les précurseurs :**

Les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes :

##### **II.1.2.1. Les précurseurs inorganiques :**

Souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel [43].

##### **II.1.2.2. Les précurseurs organométalliques :**

En général des alcoxydes métalliques. Les groupements alcoxy réagissent avec une large variété de solvants. Ce sont ces précurseurs alcoxydes. Les précurseurs les plus souvent

utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(C_nH_{2n+1})$ . Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes impliqués dans les réactions sol-gel basées sur ces précurseurs [61].

### II.1.3. Les mécanismes réactionnels :

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [62].

#### II.1.3.1. L'hydrolyse :

Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alcoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alcoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction :



La réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes -OH [63].

#### II.1.3.2. La condensation :

La polycondensation, autrement dit la polymérisation, commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation et la formation d'un pont M-O-M. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales [64]. L'équation suivant représente la réaction de la condensation.

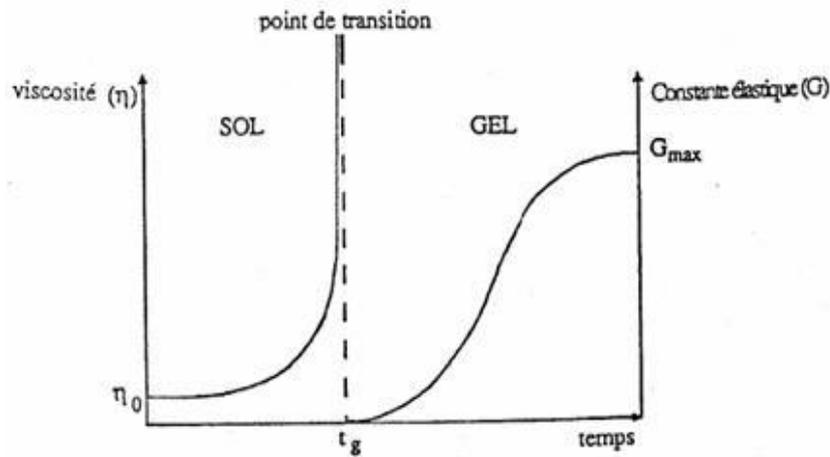


Lorsque ces deux réactions sont achevées (hydrolyse et condensation), on obtient un gel.

#### II.1.4. La transition sol-gel :

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent tri dimensionnellement pour former des particules puis des amas de particules dont la taille croit avec le temps, atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel [65], et enfin des agrégats. Par poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat [66]. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue

macroscopique, on voit une transition mécanique du sol c'est-à-dire de l'état liquide à l'état gel par augmentation de la viscosité, donc une croissance des modules élastiques [67]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité de la phase gel, sont ainsi présentées schématiquement sur la Figure II.1, en fonction du temps.



**Figure II.1 :** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel,  $t_g$  Correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [19].

A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale pour devenir après un solide. L'amas solide (gel opaque) obtenu est formé à partir de la solution de base et l'imbrication des chaînes polymériques qui donnent une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées, leurs éliminations se fait par évaporation [68].

### II.1.5. Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel :

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu [43]. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les propriétés des couches minces que nous avons réalisées [19].

#### II.1.5.1. La température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [61].

#### II.1.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

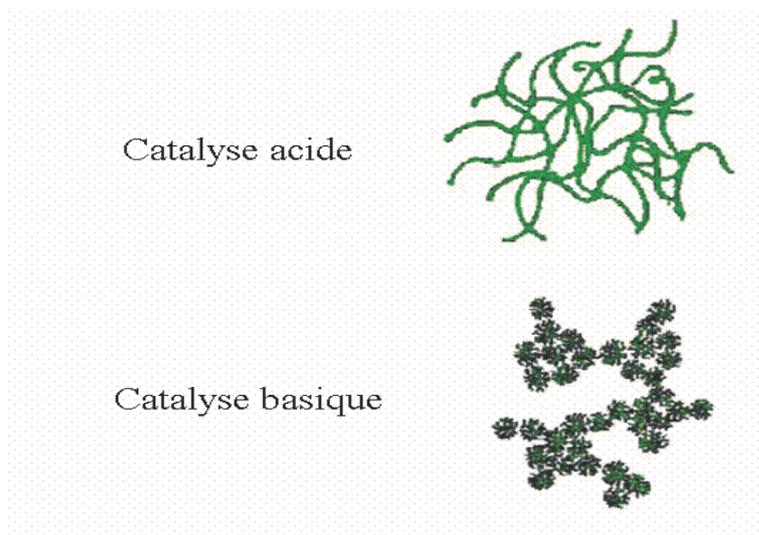
Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la

condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [69].

### II.1.5.3. Le PH :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation. Contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la Croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on Obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide) (figure II.2). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [61].



**Figure II.2** : L'influence de catalyseur sur la forme des amas [63].

### II.1.5.4. Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [63].

### II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel (trempage-tirage):

#### II.1.6.1. Les avantages :

- ✓ La simplicité, la rapidité et la disponibilité.

- ✓ Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées pour les technologies modernes.
- ✓ Homogénéité et reproductibilité éventuelles des films obtenus
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux dopés.

#### II.1.6.2. Les inconvénients :

- ✓ l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres.

### II.2. Procédés de dépôt des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Fe :

#### II.2.1. Choix du substrat de dépôt :

La réalisation des couches d'oxyde d'étain sera effectuée sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO<sub>2</sub> ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{SnO}_2} = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [70], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour des raisons économiques [69], il est caractérisés par un indice de réfraction égal à 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm [71], D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

#### II.2.2. Préparation du substrat :

Il est bien connu que la nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Cependant, le substrat ne doit pas contaminer le film, assurer une bonne adhérence des dépôts et supporter le traitement thermique nécessaire à la cristallisation du film [69]. Donc nos substrats sont nettoyés a partir les étapes suivantes :

- ✓ Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat. Toutes les étapes de nettoyage se font un bain à ultrason.

- ✓ Et enfin, Séchage avec un papier optique. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

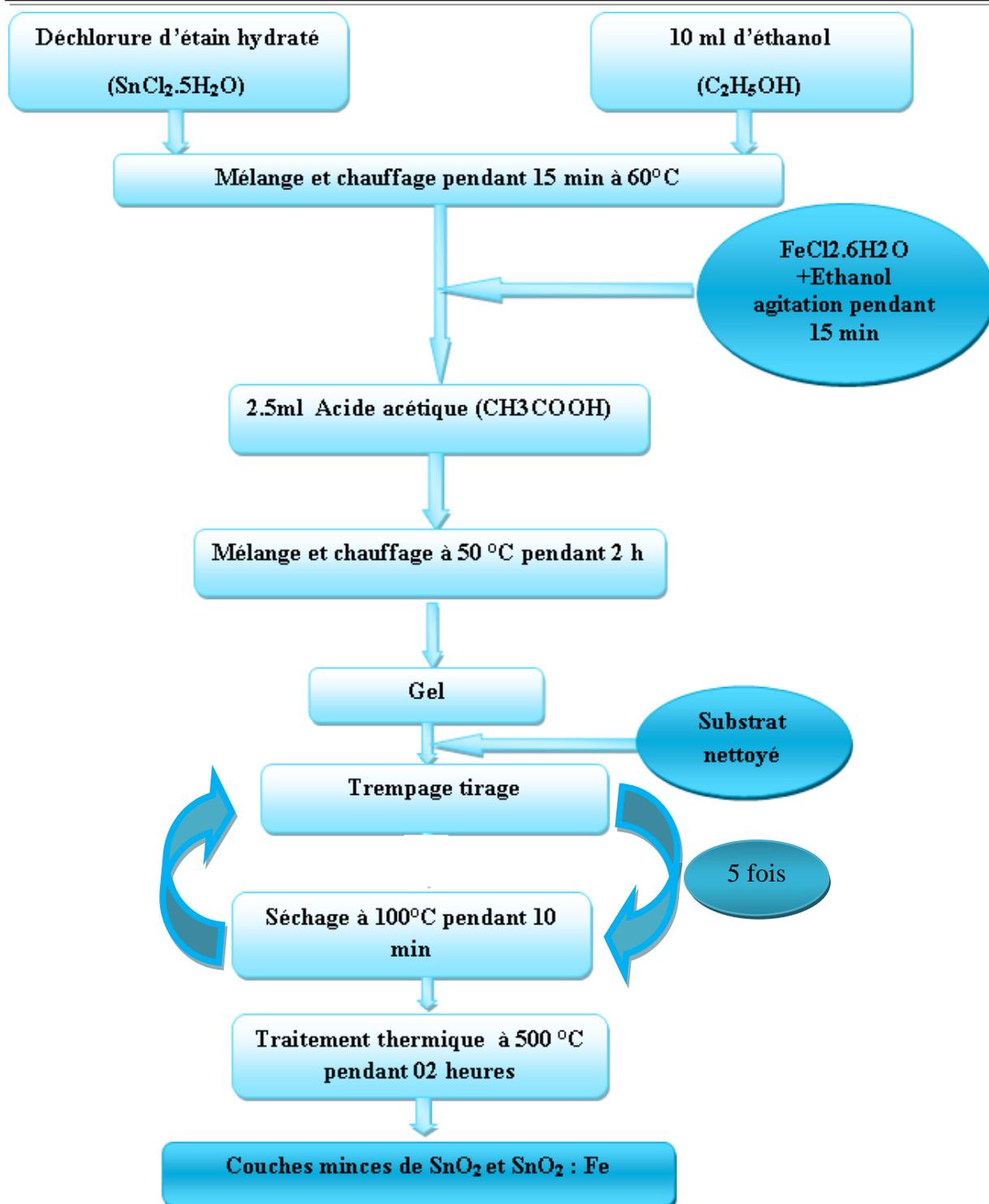
### II.2.3. Préparation des solutions :

Pour préparer les solutions d'oxyde d'étain dopé Fe, nous avons utilisé les réactifs mentionnés dans le tableau suivant (tableau II.1) :

**Tableau II.1:** Réactifs chimique utilisés pour la préparation de la solution de SnO<sub>2</sub>:Fe.

Produit	Formule	Pureté (%)
<b>Déchlorure d'étain hydraté</b>	SnCl <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	99.99
<b>Ethanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99
<b>Acide acétique</b>	CH <sub>3</sub> COOH	99
<b>Déchlorure de fer hydraté</b>	FeCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.99

La solution apte à subir une transformation sol-gel à SnO<sub>2</sub> a été préparée selon le protocole illustré dans la figure II.3, à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

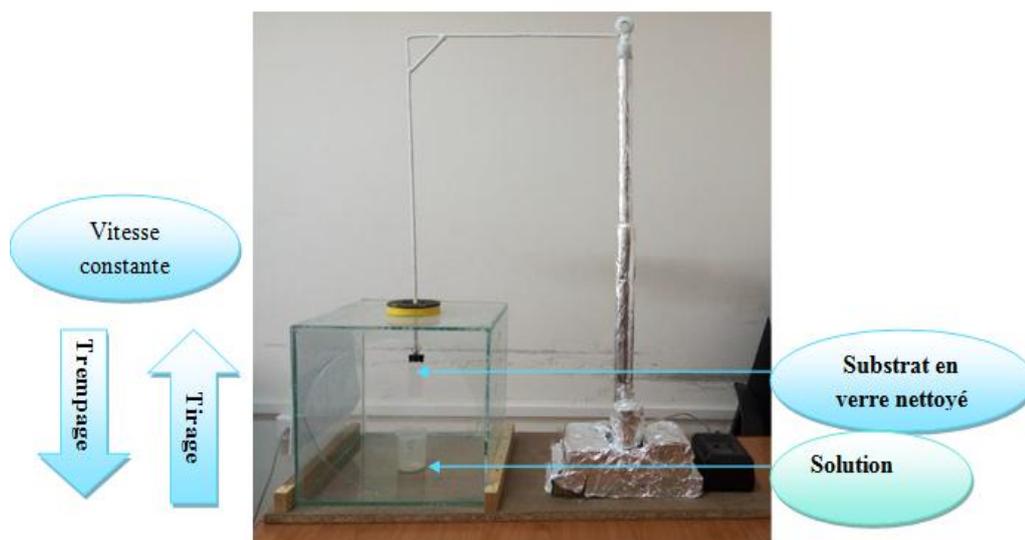


**Figure II.3:** Schéma représentant la procédure de préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> pur et du SnO<sub>2</sub> dopés au fer.

#### II.2.4. déposition des couches minces de d'oxyde d'étain dopé Fe :

La déposition des couches minces de SnO<sub>2</sub>:Fe est réalisée au niveau de laboratoire du physique, département de sciences de la matière, faculté de la science exacte, université Larbi

Tébessi-Tébessa grâce à la méthode Sol Gel (trempage-tirage) Dip Coating [SGDC] (figure II.4) :



**Figure II.4:** Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel dip coating utilisée.

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé standard suivi. Après nettoyage, il est soigneusement disposé au-dessus de la solution qui est contenue dans un récipient. On trempe l'échantillon dans la solution, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse des minutes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures.

Une procédure multicouche (plusieurs trempages-tirages) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (5 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché pendant quelques minutes. Le dépôt final préparé est traité thermiquement.

#### II.2.4.1. Conditions expérimentaux :

On a réalisé 04 échantillons des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopées et dopées au Fe, les couches minces de  $\text{SnO}_2$  sont déposées par la technique Sol-gel Dip-Coating sur des substrats de verre. Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour les échantillons, sont résumées ci-dessous (tableau II.2) :

**Tableaux II.2** : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés au fer.

<b>Nombre d'échantillons</b>	4
<b>Nombre des couches</b>	5
<b>Temps de trempage (min)</b>	5
<b>Température de séchage (°C)</b>	100
<b>Temps de séchage (min)</b>	10
<b>Température de recuit (°C)</b>	500
<b>Temps de recuit (heures)</b>	2
<b>Taux de dopage (at. %)</b>	3, 5,7

### II.2.5. Traitement thermique des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Fe :

Cette étape de dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à des températures entre 20 °C et 200 °C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit qui est destiné à le transformer en un film dense [72].

#### II.2.5.1. Séchage :

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Le séchage peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires [73].

#### II.2.5.2. Recuit :

Le recuit thermique a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Rappelons que les groupements alcoxydes jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation du réseau oxyde, et que leur élimination totale est

donc un préalable à la cristallisation. Le recuit est généralement réalisé à des températures comprises entre 300°C et 500°C recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, le recuit sera appelé recuit à hautes températures [2,43]. La figure II.5 suivante représente l'effet de traitement thermique sur les films minces.

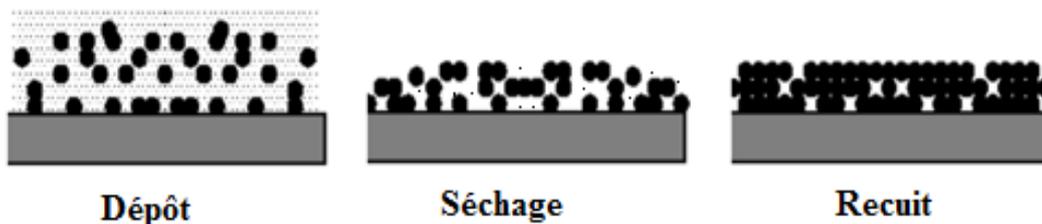


Figure II.5 : Principe du traitement thermique [73].

Dans notre cas nos échantillons subit des traitements thermique à 500°C pendant 2 heures, on utilise un four de la marque NABERTHERM (figure II.6) monté au niveau de laboratoire de traitement thermique, département de mécanique, Faculté des Sciences et technologie, Université Larbi Tébessi-Tébessa.



Figure II.6: Four de la marque NABERTHERM.

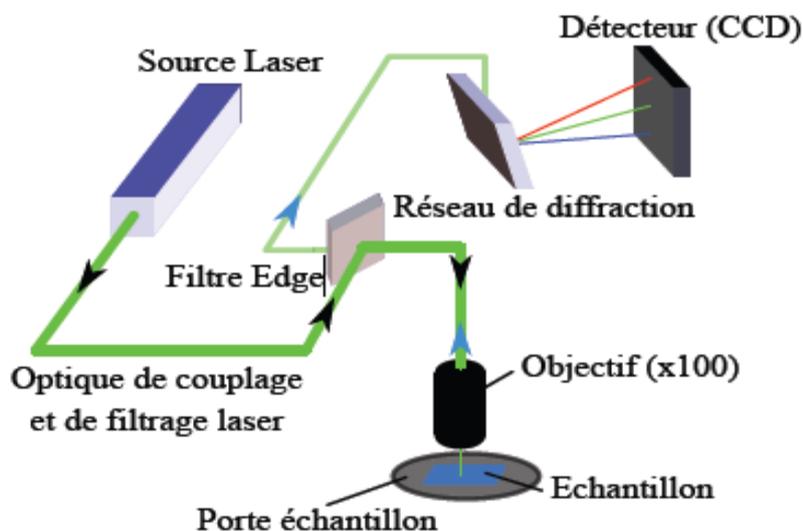
### II.3. Les méthodes de caractérisations :

Après la réalisation des films minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dopé et non dopé, ces derniers sont ensuite analysés par différentes techniques de caractérisation structurale et optique. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-Visible.

### II.3.1. Spectroscopie RAMAN :

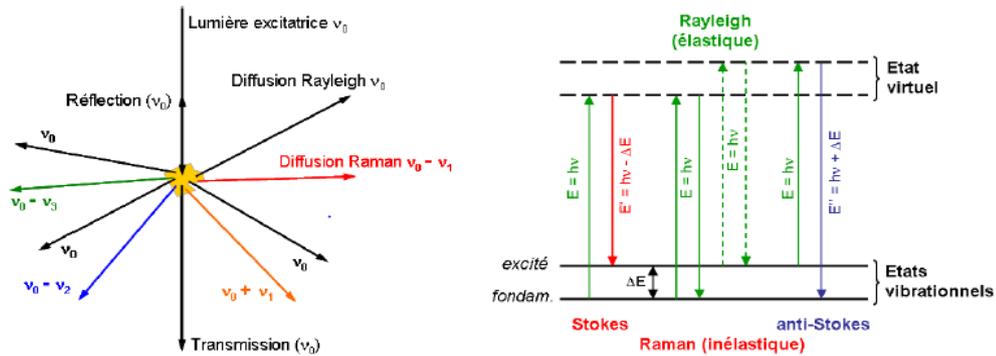
#### II.3.1.1. Principe :

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale de la matière qui se base sur l'interaction entre une onde lumineuse et les modes de vibration des atomes qui composent un matériau. Elle a l'avantage d'être non destructive pour les matériaux étudiés (Figure II.7) [74].



**Figure II.7:** Schéma de principe de la spectroscopie Raman. Les flèches noires correspondent au faisceau incident et les flèches bleues au faisceau réfléchi [69].

Lorsqu'un élément chimique est soumis à un rayonnement électromagnétique, on observe deux types de comportements (figure II.8). D'une part la diffusion élastique de Rayleigh dans laquelle les photons diffusés par la matière conservent leur longueur d'onde, et donc leur énergie. Il se peut aussi que le rayonnement incident soit diffusé à une énergie différente de l'excitatrice. Cet échange d'énergie entre les photons et la matière est un processus inélastique qui peut amener à la création (effet Raman/Stokes) ou à la destruction (effet Raman/anti-Stokes) d'un quantum de vibration du réseau qui compose la matière. C'est ce phénomène de diffusion inélastique qu'exploite la spectroscopie Raman afin de réaliser une caractérisation structurale et chimique d'un échantillon. L'idée est d'exciter optiquement la matière que l'on veut caractériser avec un rayonnement monochromatique, et de mesurer le décalage entre l'énergie du rayonnement excitateur et celle du rayonnement diffusé : c'est le décalage Raman mesuré en  $\text{cm}^{-1}$  [74].



**Figure II.8:** Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [75].

Le dispositif expérimental est réglé pour mesurer le décalage entre les ondes issues du processus Raman/Stokes et celles issues de la diffusion de Rayleigh. Les processus Raman/Anti-Stokes ne sont pas mesurés, car généralement de plus faible intensité.

Dans notre cas, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope RENISHAW inVia (figure II.9).



**Figure II.9:** Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).

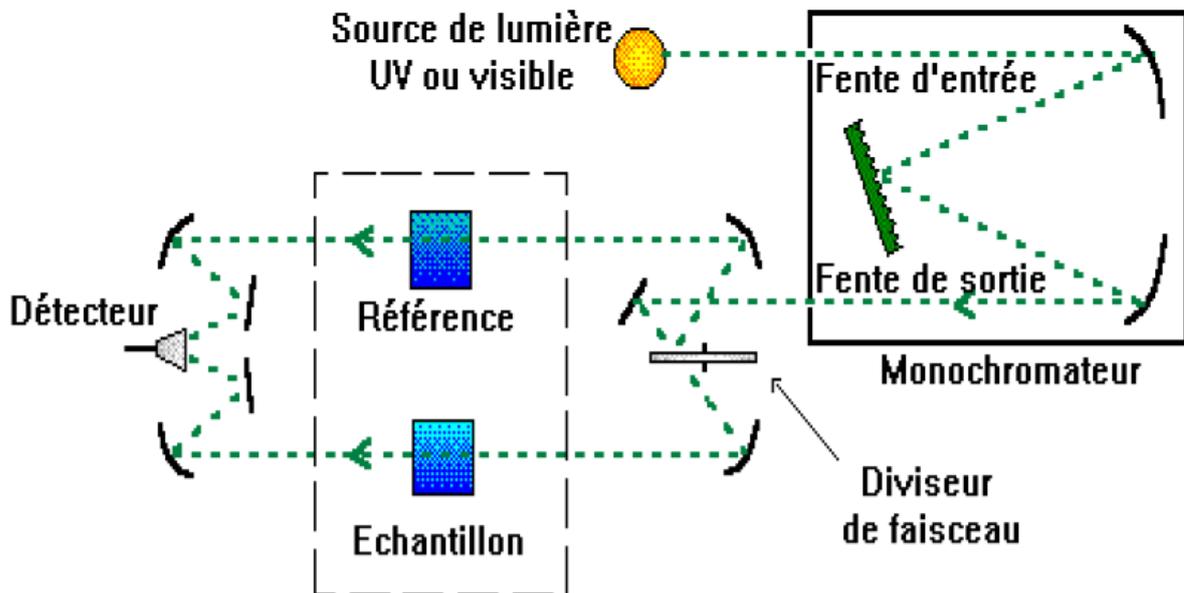
## II.3.2. Spectroscopie UV-Visible :

### II.3.2.1. Principe :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation à cause d'une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur

toute la gamme de longueur d'onde UV Visible [74]. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [76].

Les courbes de transmission des couches minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type UV-3101 PCSHIMADZU dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.10. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 300 nm et 900 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Alors, on arrive à enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'Ultra-Violet et Visible. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer des caractéristiques optiques telles que: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction [77].



**Figure II.10:** Schéma de l'appareillage de la spectrophotométrie Uv-Visible [15].

### II.3.1.2. Détermination de coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission, on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer:

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

Si on exprime la transmittance T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \dots \dots \text{(II-4)}$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [77].

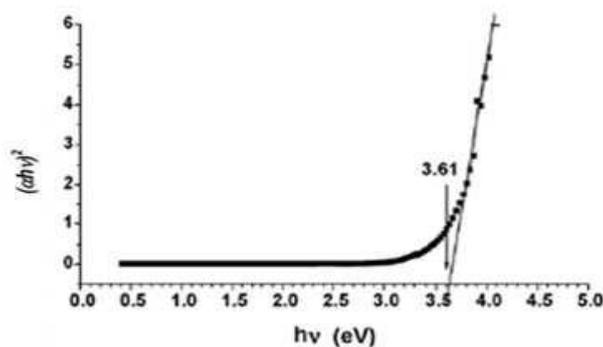
### II.3.1.3. Détermination du gap optique :

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [78] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{\text{opt}})^m \dots \dots \dots \text{(II-5)}$$

A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide);  $E_{\text{opt}}$  est le gap optique exprimé en eV,  $h\nu$  est l'énergie photonique en eV,  $m = 2$ , pour un gap indirect et  $m = 1/2$  dans le cas d'une transition directe.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ) [15], on obtient la valeur de  $E_{\text{opt}}$  (figure II.11) :



**Figure II.11** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

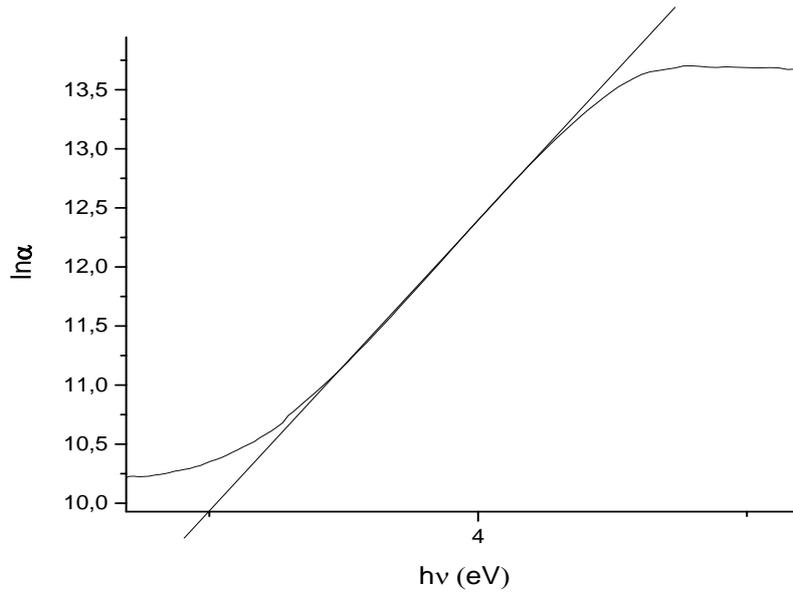
### II.3.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :

Le désordre des matériaux est caractérisé par l'énergie d'Urbach qui s'exprime le coefficient d'absorption par la loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots \text{(II-6)}$$

En traçant «  $\ln \alpha$  » en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  (figure II.12):

$$\text{Ln}(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots \text{(II-7)}$$



**Figure II.12:** Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

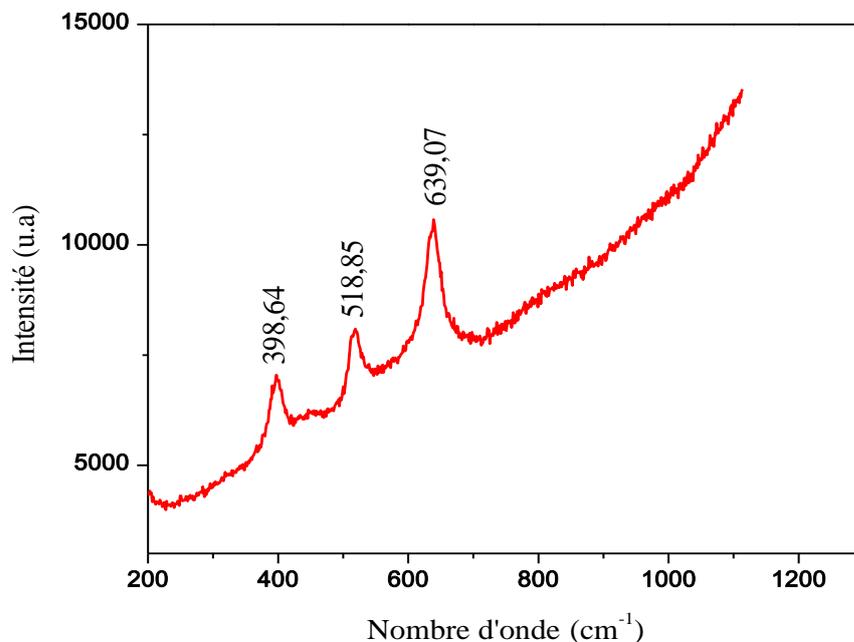
*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

A Travers ce chapitre, nous essayons de présenter et discuter les résultats expérimentaux de l'effet du dopage par le fer sur les propriétés physiques des couches minces de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  élaborées par la voie Sol-Gel (Dip-Coating), ces résultats obtenus grâce à l'utilisation de diverses techniques de caractérisation des propriétés structurales et optiques.

### III.1. Propriétés structurales :

La caractérisation structurale peut être effectuée par plusieurs méthodes. La spectroscopie Raman est l'une de ces méthodes qui met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels de molécules (ou groupe d'atomes) et fournit des renseignements sur la structure des composés moléculaire: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc.

La Figure III.1 présente le spectre Raman des échantillons [05couches  $\text{SnO}_2$  non dopé/Verre]. Comme nous avons vu précédemment dans le chapitre I, la cellule unité du  $\text{SnO}_2$  rutile tétragonal contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Elle appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$  ( $P_{42mmm}$ ) qui donne 18 modes de vibrations, Parmi ces modes quatre modes sont actifs Raman :  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  [79], et deux modes sont actifs IR :  $A_{2u}$ ,  $E_u$  [80].



**Figure III.1 :** Spectre Raman des films minces  $\text{SnO}_2$  (05 couches) non dopés.

Sur la figure III.1, nous avons obtenus trois pics situés à  $398.64\text{ cm}^{-1}$ ,  $518.85\text{ cm}^{-1}$  et  $639.07\text{ cm}^{-1}$ . On remarque que, le pic le plus intense observé à  $639.07\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic attribué au mode principal  $A_{1g}$  de la phase rutil de  $\text{SnO}_2$  qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, cette résultat été en bon accord avec la littérature [81]. Tandis que, le pic situé à  $398.64\text{ cm}^{-1}$  attribué au mode de vibration  $A_{2g}$  qui correspond à la vibration des atomes Sn et O dans le plan perpendiculaire à l'axe c [82]. En plus de ces pics, on remarque l'apparition d'un autre pic situé à  $518.85\text{ cm}^{-1}$ .

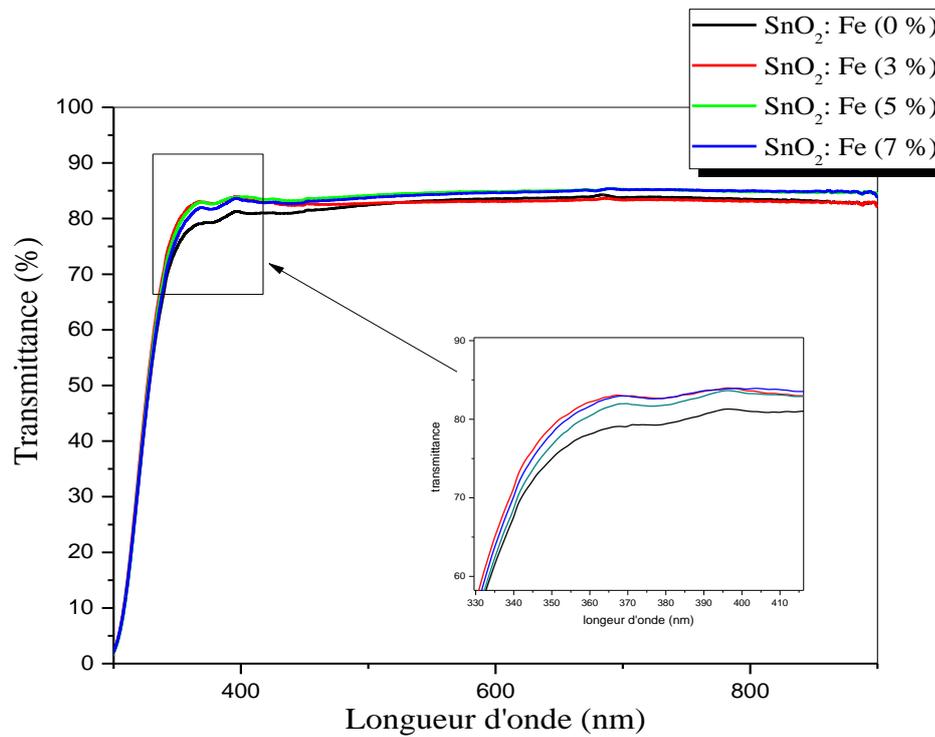
## III.2. Propriétés optiques :

### III.2.1. La transmittance :

L'aspect le plus important d'une caractérisation des couches mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance T, le gap optique  $E_{\text{opt}}$  et l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  ...etc.). Pour cela nous avons utilisé une spectrophotométrie UV- Visible à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon [couche mince  $\text{SnO}_2$  non dopé ou dopé / verre]. Les spectres obtenus montrent la variation de la transmittance T(%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

Sur la figure III.2, nous avons regroupé les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés au Fe dans la gamme de 300 à 900 nm. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- ❖ Une région de forte absorption ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) qui correspond au domaine d'ultraviolet où le spectre présente une partie linéaire, qui accord à l'absorption fondamentale dans les films, Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique [83-84].
- ❖ Une région de forte transmission ( $\lambda > 380\text{ nm}$ ), domaine du visible, où le spectre présente une transmission de l'ordre de 80 à 85%. Ces valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par Nassiri et al. [85]. Ils donnent aux couches minces de  $\text{SnO}_2$  le caractère de transparence dans le visible.



**Figure III.2:** Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.

A partir de la figure III.2, on constate que les films minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On montre aussi que tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 80 à 85% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation du taux de dopage conduit à l'augmentation de la transmission optique, la valeur minimale de la transmittance optique est obtenue pour l'échantillon non dopé, mais la valeur maximale est remarquée pour l'échantillon dopé 5 % at au Fe. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'onde avec l'augmentation du dopage. En plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont minces.

### III.2.2. Gap optique et désordre :

La largeur de bande interdite et l'énergie d'Urbach des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées par le fer ont été déterminées à partir des spectres de transmission au moyen des méthodes graphiques comme ils ont été détaillés dans le chapitre précédent.

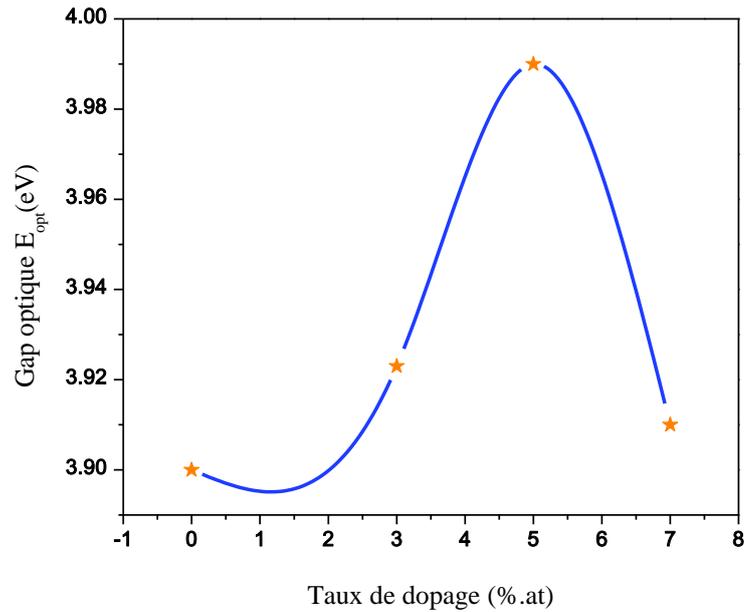
Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach pour les films SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés (3, 5 et 7 %.at) au Fe.

**Tableau III.1** : Les valeurs du gap optique et du désordre en fonction du taux de dopage.

<b>Taux de dopage (%. at)</b>	<b>Gap optique E<sub>opt</sub> (eV)</b>	<b>Energie d'Urbach E<sub>00</sub> (meV)</b>
<b>0</b>	<b>3.90</b>	<b>201.68</b>
<b>3</b>	<b>3.92</b>	<b>198.42</b>
<b>5</b>	<b>3.99</b>	<b>199.05</b>
<b>7</b>	<b>3.91</b>	<b>201.88</b>

### III.2.2.1. Gap optique :

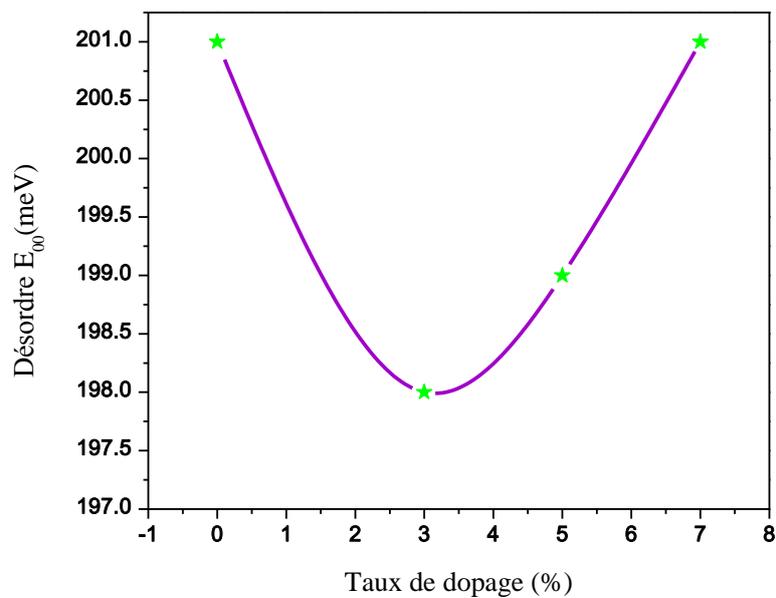
La figure III.3, présente l'évolution du gap optique en fonction de pourcentage de dopage. Comme on peut le constater, le gap des films d'oxyde d'étain augmenté de 3,90 eV pour SnO<sub>2</sub> pur jusqu'à 3.99 eV pour SnO<sub>2</sub> dopé 05%.at. Fe, cette augmentation est due probablement à l'effet de dopage sur la structure cristalline d'oxyde d'étain (cristallisation des échantillons) [86]. Puis il est diminué jusqu'à 3.91eV pour un dopage de 7% au Fer, cette diminution du gap optique avec le taux de dopage peut être due à l'introduction des impuretés, et la création des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain par le fer [87-88]. Les valeurs obtenues sont comparables avec celles trouvées par [89].



**Figure III.3:** Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage.

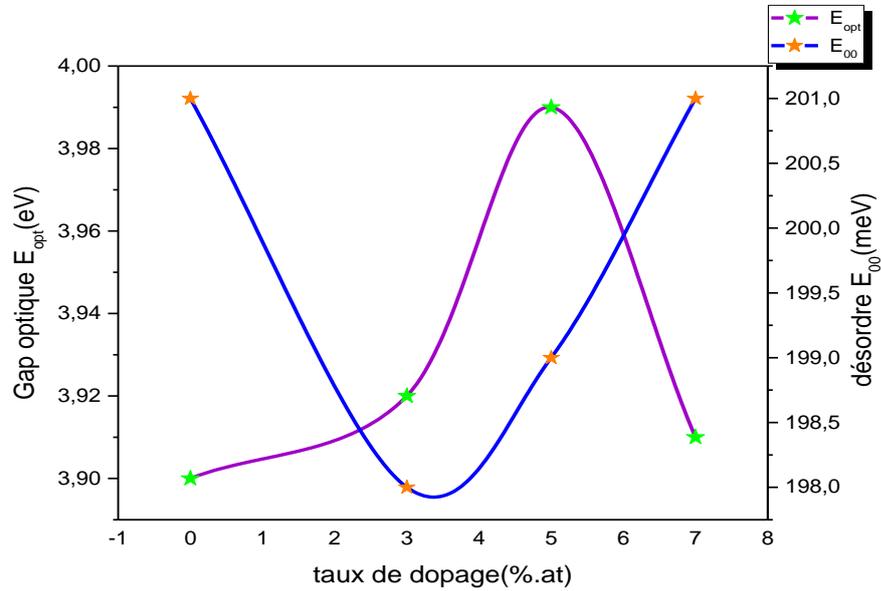
#### III.2.2.2. Energie d'Urbach

La figure III.4 illustre la variation du désordre des films  $\text{SnO}_2$  en fonction du taux de dopage. Généralement on observe que le désordre diminue dans la région [non dopé - 3%], puis il augmente dans la région [3 - 7%]. Ceci s'explique par l'effet du dopage sur la structure cristalline des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .



**Figure III.4:** Variation du désordre des films  $\text{SnO}_2$  en fonction du taux de dopage.

La variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du taux de dopage est illustrée sur la figure III.5. On observe que le gap optique et le désordre sont parallèlement variés d'une façon inverse, quand le gap optique diminue le désordre augmente et l'inverse.



**Figure III.5 :** Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du taux de dopage.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

L'étude que nous avons faite dans le cadre de ce mémoire a pour deux buts principaux. L'un est de maîtriser l'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> par la méthode Sol-gel Dip Coating (SGDC) sur des substrats en verre, et l'autre d'étudier l'influence du dopage atomique avec le fer (Fe) sur les propriétés physiques de ses films. La caractérisation de différents échantillons a été réalisée à l'aide de la spectroscopie RAMAN pour les caractérisations structurales et la spectrophotométrie UV-Visible pour les caractérisations optiques.

Les résultats évalués par la spectroscopie RAMAN montrent que les couches de SnO<sub>2</sub> cristallisent dans une structure tétragonale de type rutile pour les échantillons non dopés [5-SnO<sub>2</sub>/verre]. Les résultats des analyses optiques montrent que, les couches minces SnO<sub>2</sub> sont transparentes (80- 85%) dans le visible et opaques dans l'UV. A partir de ces analyses les valeurs du gap optique varient entre 3.9 et 3.99 eV.

Au terme de ce travail et bien que le travail ne soit pas terminé, nous avons conclu que nous pouvons élaborer des films minces d'oxyde d'étain dopé au fer par la méthode Sol-Gel Dip Coating avec des propriétés structurales et optiques laisser d'appliquées dans différents domaines.

# *Références*

## *Références*

- [1] Y. Larbah, Mémoire de magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, 2011.
- [2] H. Sefardjella, Thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [3] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, 1992.
- [4] N. Bouhssira, Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, 2005.
- [5] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2007.
- [6] J. Garnier, Thèse de doctorat, Ecole doctorale n° 432 Sciences des Métiers de l'Ingénieur-paris, 2009.
- [7] K. Ravichandran, K. Thirumurugan, J. Mater, Sci. Technol, 2014, 30(2), 97-102.
- [8] H. Cho, Y. H. Yun. Ceramics International, 2011, 37, 615–619.
- [9] K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, Materials Science and Engineering C, 2002, 21, 313–317.
- [10] J. Launey, A. Tosser, Electrocomponent science and Technology, 1976, 2(4), 223-231.
- [11] L. D. Khanh, N. T. Binh, L. T. T. Binh, N. N. Long, Journal of the Korean Physical Society, 2008, 52, 1689-1692.
- [12] F. Rebib, Thèse de doctorat, Université de blaise pascal de Clermont-Ferrand, 2006.
- [13] M. Lalanne, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2010.
- [14] O. boossoum, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [15] F. Ynineb, Memoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2010.
- [16] M. Luttmann, Thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, 1994.
- [17] A. Gaddari, Thèse de doctorat, Université de Franche comté, 2013.
- [18] A. Mahroug, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, 2013.
- [19] M. Benachour, Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, 2011.
- [20] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, Thin Solid Films, 1991, 201(1), 97-108.
- [21] S. Chellouch, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.
- [22] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Journal of Applied Physics, 1998, 83(4), 2104-2111.
- [23] M. Mekhnach, Thèse de doctorat, Université badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [24] F. Sylvie, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2003.

- [25] C. Nassiri, Thèse de doctorat, Université Mohammed V. Rabat, 2017.
- [26] K. Afzal, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [27] S. Amara, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2015.
- [28] F. Hanini, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, A. Bouabellou, *International Journal of Nanoparticles*, 2013, 6, 132-142.
- [29] S. Gürakar, T. Serin, N. Serin, *Applied Surface Science*, 2015, 352, 16-22.
- [30] L. Peng, L. Fang, Y. Zhao, W. Wu, H. Ruan, C. Kong, *Journal of Wuhan, University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2017, 32 (4), 866–870.
- [31] Y. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, T. Li, *Ceramics International*, 2016, 42 (13), 14565-14572.
- [32] S. Kerli, U. Alver, *Crystallography Reports*, 2014, 59 (7), 1103–1106.
- [33] F. Bayansal, T. Taşköprü, B. Şahin, H. A. Çetinkara, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2014, 45 (8), 3670-3674.
- [34] S. M. H. AL-Jawad, A. A. Taha, M. M. Salim, *Optik International Journal for Light and Electron Optics*, 2017, 142, 42-53.
- [35] M. Dumoulin, Thèse de doctorat, Université de limoges, 2013.
- [36] S. Yahiaoui, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [37] T. Kacel, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2007.
- [38] Z. Chen, J. K. L. Lai, C. H. Shek, H. Chen, *Journal of Materials Research Society*, 2003, 18(3), 1289-1292.
- [39] A. Benhaoua, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2016.
- [40] S. Laghrib, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif.
- [41] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [42] M. Melouki, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.
- [43] F. Medjaldi, Memoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 2012.
- [44] N. A. Bakr, S. A. Salman, M. N. Ali, *Advances in Materials*, 2016, 5(4), 23-30.
- [45] F. R. Chowdhury, Sh. Choudhury, *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 2011, 35, 99-111.
- [46] V. W. Muramba, M. Mageto, *Energy Procedia*, 2016, 93, 39 – 45.
- [47] M. H. Abdi, N. B. Ibrahim, M. M. bagheree-mohagheghee, c. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 314, 164-168.

- 
- [48] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, *Applied Surface Science*, 2010, 256, 2252–2258.
- [49] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *Journal of Electrochemistry*, 1991, 21, 14-20.
- [50] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, Ch. Lin, X. Wu and P. Chu, *Nanotechnology*, 2006, 17,1695–1699.
- [51] L. Joret, A. Prost, *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [52] F. Hellegouarch, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [53] N. Boudouin, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 2001.
- [54] B. Laforge, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [55] N. boufaa. Thèse de doctorat, Université de Mentouri-Constantine, 2012.
- [56] D. Château, Thèse doctorat, Université de Lyon, 2013.
- [57] S. Lepoutre, Thèse de doctorat, Université Blaise pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [58] S. Rabaste, Thèse doctorat, Université Claude Bernard- Lyon 1, 2003.
- [59] R. Bachelet, Thèse de doctorat, Université de limoges, 2006.
- [60] V. Gâté, Thèse de doctorat, Universités de Lyon, 2013.
- [61] F. Hanini, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2014.
- [62] G. Sraïki, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) ,2015.
- [63] Y. Bouachiba, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2010.
- [64] M. Maache, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider de Biskra, 2014.
- [65] C. Desfours, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2009.
- [66] A. Ponton, S. Barboux-Doeu, and C. Sanchez, *Colloids and surfaces A*, 1999,162, 177-192.
- [67] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. Non-Crystalline Solids*, 1988,100, 65-76.
- [68] O. Daranfad, Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, 2008
- [69] M. Khechba, Thèse de doctorat, UniversitéMentouri - Constantine, 2018.
- [70] F. Saker, Mémoire de magister, Université Constantine 1, 2014.
- [71] N. Adjouadi, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbès - Sétif -1.
- [72] L. C. Klein, *Advanced Materials*, 1989, 1(8), 309.
- [73] El. Benyahia, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine.
- [74] F. Hild, Thèse de doctorat, Université de lorraine, 2016.
- [75] K. Daoudi, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
- [76] F. A. Settle, P. Hall, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, U.S.A, 4, 1997.
-

- [77] H. Benelmadjat, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [78] T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [79] S. K. Haza'a, Applied Physics, 2015, 7, 59-63.
- [80] P. V. Reddy, B. S. Reddy, S. V. Reddy, International Journal of Chem Thech Research, 2014, 6(3), 2168-2170.
- [81] C. M. Ghimbeu, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [82] A. Diéguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vilà, J. R. Morante, Applied Physics, 2001, 90 (3), 1550-1557.
- [83] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, and F. Boudjouan, Super latticesMicrostruct. 75, 2014, 485-495.
- [84] D. Y. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O.Z. Angel, J. Photochem. Photobiol., A, 2012, 235 ,49-55.
- [85] C. Nassiri, A. Hadri, FZ. Chafi, A. El Hat, N. Hassanain, M. Rouchdi, B. Fares, A. Mzerd, JMES, 2017, 8(2), 420-425.
- [86] A. Dengbaoleer, M. Ichimura, Journal Transactions of Materials Research Society of Japon, 2012, 37(3), 377-380.
- [87] S. Benkara, H. Ghamri, D. Rechem, M. Zaabat, Journal of material sresearch, 2017, 32(8), 1594-1602.
- [88] M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M. R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, Solid State Sciences, 2009, 11, 233-239.
- [89] Z. Wang, B.J. Huang, C.W. Zhang, X.J. Xu, and P.J. Wang, Journal of Nanomaterials 2015, Article ID 534831, 6 pages.

## ملخص

### المساهمة في دراسة خواص الشرائح الرقيقة من $\text{SnO}_2$ المطعمة بالحديد Fe

نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير تركيز الحديد على الخصائص الفيزيائية لشرائح رقيقة من أكسيد القصدير، لهذا قمنا بتحضير مجموعة من الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير مطعمة بالحديد بواسطة تقنية سائل-هلام على مساند من الزجاج، حيث قمنا بتثبيت عدد الشرائح في 05 شرائح وغيرنا نسب التطعيم بين (0, 3, 5 و 7%)، خضعت هذه العينات إلى المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 500°م لمدة ساعتان. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية للشرائح المحضرة باستعمال مطيافية رامان ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. اثبتت مطيافية رامان ان البنية البلورية للشرائح المحضرة لأكسيد القصدير من نوع Rutile. أما دراسة الخصائص الضوئية فقد أثبتت أن طبقات أكسيد القصدير المحضرة شفافة في المجال المرئي وعاتمة في المجال فوق البنفسجي وأن قيم عصابة الطاقة محصورة بين 3.90 و 3.99 إلكترون فولت.

**الكلمات المفتاحية:** الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير المطعم بالحديد، سائل-جامد، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، مطيافية رامان.

## *Abstract*

### Contribution to the study of the properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films.

In this work, we study the effect of iron concentration on the physical properties of tin oxide thin films; so that we prepared a series of samples of iron-doped tin oxide thin films by sol-gel dip coating technique on glass substrate. The number of layers was fixed at 05 layers, but the percentage of Fe doping was varied between (0, 3, 5 and 7 at. %). The undoped and Fe doped thin films were submitted to heat treatment at 500 C° temperatures during 2 hours. The physical properties of the specimens prepared were studied using RAMAN spectroscopy and UV-Visible spectroscopy. The Raman spectroscopy analysis proved that the prepared tin oxide thin films are crystallized in rutile phase (tetragonal). The optical properties show that the prepared tin oxide thin films were transparent in the visible region and dark in the ultraviolet region and the values of the optical band gap varied between 3.90 and 3.99 eV.

**Key words:** Thin films, SnO<sub>2</sub>: Fe, Sol-Gel, Raman spectroscopy and UV-Visible.

---

## Résumé

### Contribution à l'étude des propriétés des films minces de SnO<sub>2</sub> dopé Fe

Dans ce travail, nous étudions l'effet de la concentration du fer sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'étain, de sorte que nous avons préparé une série d'échantillons dopés au fer par la technique sol-gel sur des substrats en verre, en fixant le nombre de couches (5 couches), mais le taux de dopage a été varié entre (0, 3, 5 et 7 % .at). Les échantillons soumis à un traitement thermique à une température de 500 °C pendant 2 heures. Les propriétés physiques des couches minces préparées ont été étudiées par la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-Visible. L'analyse de la spectroscopie Raman montre que les couches minces SnO<sub>2</sub> obtenues cristallisent en phase rutile. L'étude des propriétés optiques a montré que les couches d'oxyde d'étain préparées étaient transparentes dans le visible et opaques dans l'ultraviolet et les valeurs du gap optique varient entre 3,90 et 3,99 eV.

**Mots clés** : Couche mince, SnO<sub>2</sub> : Fe, Sol-Gel, spectroscopie Raman et UV-Visible.

---