

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**

*Étude des films minces d'un Oxyde Transparent et Conducteur déposés par voie Sol-Gel.*

**Présenté par :**

*Roumaissa AOULMI*

*Hadda AOULMI*

**Devant le jury :**

Abdelhamid FERDI	M.C.B	Université Larbi Tébessi -Tébessa-	Président
Mourad KHECHBA	M.C.B	Université Larbi Tébessi -Tébessa-	Rapporteur
Labidi HERISSI	M.C.A	Université Larbi Tébessi -Tébessa-	Examineur

**Date de soutenance : 16/09/2020**

Note : *18,25* / 20

Mention: *Excellent*





### Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: Aoulmi Roumaïssa & Aoulmi Hadda

N° de carte d'étudiant: (1) M 201534030196 (2) M 201534029931

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

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: Physique des matériaux

Intitulé du mémoire: Etudes des films minces d'un oxyde transparent et conducteur déposés par voie sol-gel

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'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le: 12 10 2020

Signature des étudiants (es):

(1): Aoulmi

(2): Aoulmi



# Dédicace

Je tiens à exprimer mes plus profondes reconnaissances :

À **mon Dieu**,

Pour m'avoir donné la force d'écrire ce mémoire.

À mes très chers grands-parents Que Dieu repose leurs âmes :

**El-Haja Mahria** et **El-Haj Belgharbi**,

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour leurs sacrifices qu'ils avaient consenti pour mon instruction et mon bien être. Je ne t'oublierai jamais.

À mes très chères parents : **Sassi** et **Saida**,

Pour leurs amours, leurs sacrifices et leurs encouragements.

À ma seule sœur : **Noussaïba**,

Et mes frères : **Ammar**, **Bougharbia-Micho**

Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

À mes tantes : **Dounia** et **Aziza**,

Et À toute ma famille de près ou de loin.

À ma très chère binôme : **Roumaïssa**,

Vous êtes pour moi une Sœur je vous souhaite une vie pleine de bonheur de joie et de santé.

À mes enseignants du primaire à l'université sans exception.

À mon adorable amie : **chaima**,

À mes très chères amies que je vous rencontrés pendant mon chemin universitaires : **Nadjiba**, **Asma**, **Soulef**...

À toute la promotion de physique **2019/2020**.

Vous êtes pour moi des frères et des sœurs.

**Hadda**



# Dédicace

Du fond du cœur, je dédie ce modeste travail en  
signe de reconnaissance et respect:

À celle qu'éclairé ma vie comme la lune dans le  
ciel **mes chers parents** pour leur soutien tout au long de  
mes études. Grace à vous que je suis là, je vous souhaite  
une longue vie pleine de joie et de prospérité que dieu les  
garde et les protège.

À ma cher grand-mère **Lala Zina**, que Dieu l'accueille  
dans sa vaste paradis, je lui exprime mon respect et mon  
amour éternel. Tu restes toujours dans mon cœur.

À mes belles et adorables sœurs : **Mehania, Wissal,  
Nour EL-Imane** et **Rouaa Bayan EL-Rahmane**.

À celui que j'aime mon frère : **Abed EL-Nour**.

À mon âme et belle cousine : **Nouha**.

À ma copine, ma moitié et ma binôme : **Hadda**.

À mon collègue, mon seul et mon fidèle ami : **Anouar**.

À mes chères amies qui m'ont accompagné tout au long de  
ce parcours universitaire : **Soulef, Nadjiba** et **Asma**.

À tous ceux qui sont dans mon cœur...

**Roumaissa**



# Remerciement

Nous remercions en premier lieu *Allah* de nous avoir donné la force, la patience, la santé et la volonté pour éditer ce modeste travail.

L'étude présentée réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master a été réalisé sous la direction de Monsieur *M. KHECHBA*, Maitre Conférence -B- au Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire, pour nous avoir dirigé depuis la début jusqu'à la fin de notre travail et pour nous avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, sa disponibilité et surtout pour ses judicieux conseils, on adresse nos vifs et sincères remerciements à vos.

Nos remerciements et nos plus vives reconnaissances vont à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont donné pour notre travail :

On commence à remercier Monsieur *A. FERDI*, Maitre Conférence -B- au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour nous donner l'honneur par son présence et présider le jury.

Merci à Monsieur *L. HERISSI*, Maitre Conférence -A- au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nos gratitudes et nos sincères remerciements s'adressent également à nos professeurs qu'ils nous enseignons durant la période universitaires pour leurs gentillesse et leurs efforts.

Nos remerciements les plus élogieux à Mademoiselle *H. GOVASMIA*, pour sa gentillesse et pour l'aide précieuse durant notre parcours universitaires.

Enfin, nous voudrions de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, merci à tous.



*Roumaissa et Hadda*

# *Table des matières.*





# Table des matières

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

## Chapitre I : Contexte bibliographique.

<b>I.1. Les couches minces.....</b>	<b>03</b>
I.1.1. Définition d'une couche mince.....	03
I.1.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	03
I.1.3. Les méthodes d'élaboration d'une couche mince.....	04
I.1.3.1. Quelques procédés chimiques.....	05
A. Méthode sol-gel.....	05
B. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	06
I.1.3.2. Quelques procédés physiques.....	07
A. Évaporation sous vide.....	07
B. Pulvérisation cathodique .....	08
<b>I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....</b>	<b>09</b>
I.2.1. Historique.....	09
I.2.2. Définition.....	10
I.2.3. Propriétés des TCOs.....	11
A. Propriétés optiques.....	11
B. Propriétés électriques.....	11
I.2.4. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	12
<b>I.3. L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>12</b>
I.3.1. Généralités.....	12
I.3.2. Présentation d'oxyde d'étain.....	13

I.3.3. Propriétés de (SnO <sub>2</sub> ).....	13
A. Propriétés cristallographiques et structurales.....	13
B. Propriétés optiques.....	14
C. Propriétés physicochimiques.....	15
D. Propriétés électriques.....	15
I.3.4. Les phases d'oxyde d'étain.....	16
I.3.5. Les applications des couches minces d'oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ).....	16
I.3.5.1. Capteurs a gaz.....	16
I.3.5.2. Pile au Lithium.....	17
I.3.5.3. Applications photovoltaïque (cellule solaire).....	18
I.3.6. Dopage d'oxyde d'étain.....	19

## *Chapitre II : Procédés expérimentales et méthodes de caractérisation.*

<b>II.1. Procédés Sol-Gel.....</b>	<b>20</b>
II.1.1. Généralités.....	20
II.1.2. Principe de la méthode Sol-Gel.....	21
II.1.3. Mécanisme réactionnels.....	22
II.1.4. Précurseurs utilisés.....	23
II.1.5. Paramètres qui influençant la cinétique des réactions.....	23
II.1.6. Transition Sol-Gel.....	24
II.1.7. Les avantages et les inconvénients du Sol-Gel.....	25
<b>II.2. Élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>26</b>
II.2.1. Préparation de la solution du dépôt.....	27
II.2.2. Choix du substrat du dépôt.....	29
II.2.3. Nettoyage des substrats.....	29
II.2.4. Dépôt du film par Sol-Gel Dip-Coating (Trempe-Tirage).....	29
II.2.5. Densification des couches minces.....	32
<b>II.3. Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>33</b>
II.3.1. Spectroscopie Raman.....	33
II.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	35
II.3.2.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	36
II.3.2.2. Détermination du gap optique.....	36



II.3.2.3. Détermination d'énergie d'Urbach..... 37

## *Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion.*

**III.1. Propriétés structurales** ..... 38

**III.2. Propriétés optiques**..... 39

    III.2.1. Transmission et absorbance..... 39

    III.2.2. Gap optique et l'énergie d'Urbach..... 41

        III.2.2.1. Gap optique..... 41

        III.2.2.2. Énergie d'Urbach..... 42

**Conclusion générale**..... 44

**Références bibliographiques**..... 45

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>I.1</b>	Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.	11
<b>I.2</b>	Quelques propriétés optiques d'oxyde d'étain.	15
<b>I.3</b>	Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde d'étain.	15
<b>II.1</b>	Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.	26
<b>II.2</b>	Les conditions expérimentales du dépôt des films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés avec le cadmium.	27
<b>II.3</b>	Les produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub> par sol-gel.	27
<b>III.1</b>	Les valeurs du gap optique et du désordre en fonction du taux de dopage de Cd (%.at).	41



# Liste des figures

<b>N° Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>I.1</b>	Schéma d'un substrat avec une couche mince.	03
<b>I.2</b>	Les trois principaux modes de croissance des couches minces.	04
<b>I.3</b>	Classification des méthodes d'élaboration des couches minces.	04
<b>I.4</b>	Les étapes de formation des couches minces par la technique trempage-tirage.	05
<b>I.5</b>	Les quatre phases de dépôt par la technique spin-coating ; $\omega$ est la vitesse de la rotation du substrat.	06
<b>I.6</b>	Schéma de principe de dépôt (CVD).	07
<b>I.7</b>	Schéma conventionnel d'une évaporation sous vide.	08
<b>I.8</b>	Le principe général de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".	08
<b>I.9</b>	Le système de pulvérisation de type diode.	09
<b>I.10</b>	Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.	10
<b>I.11</b>	Nombre de publications sur l'oxyde d'étain depuis (2000 à 2015).	13
<b>I.12</b>	Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	14
<b>I.13</b>	Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.	14
<b>I.14</b>	Spectre (DRX) des films minces du SnO <sub>2</sub> recuit à différentes température.	16
<b>I.15</b>	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	17
<b>I.16</b>	Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.	19
<b>II.1</b>	Présentation de la structure de sol et gel.	20
<b>II.2</b>	Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention du xérogel.	21

<b>II.3</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.	22
<b>II.4</b>	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.	24
<b>II.5</b>	Évolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel, $t_g$ : correspond à la transition Sol-Gel.	25
<b>II.6</b>	Les étapes de préparation des couches minces de SnO <sub>2</sub> et SnO <sub>2</sub> :Cd.	28
<b>II.7</b>	Substrat de verre.	29
<b>II.8</b>	Principe du dépôt de couches minces par Sol-Gel Dip-Coating.	30
<b>II.9</b>	Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel Dip-Coating utilisée.	30
<b>II.10</b>	Formation d'un film mince par Sol-Gel Dip-Coating.	31
<b>II.11</b>	Aspect physique du dépôt du film par Sol-Gel Dip-Coating.	31
<b>II.12</b>	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	32
<b>II.13</b>	Four de la marque NABERTHERM.	33
<b>II.14</b>	Processus de diffusion Raman.	33
<b>II.15</b>	Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman	34
<b>II.16</b>	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).	34
<b>II.17</b>	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	35
<b>II.18</b>	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .	36
<b>II.19</b>	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ .	37
<b>III.1</b>	Spectre Raman des films minces SnO <sub>2</sub> non dopés.	38
<b>III.2</b>	Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.	40
<b>III.3</b>	Spectres d'absorption optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.	40
<b>III.4</b>	Évolution du gap optique en fonction du taux de dopage de Cd (%.at).	42

- III.5** Évolution du désordre en fonction du taux de dopage de Cd (%.at). 42
- III.6** Variation du gap optique et du désordre des films minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du taux de dopage de Cd (%.at). 43



## Liste des symboles

- T** : Transmission.
- R** : Réflexion.
- A** : Absorbance.
- I<sub>T</sub>** : Intensité de la lumière transmise.
- I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière incidente.
- I<sub>R</sub>** : Intensité de la lumière réfléchie.
- I<sub>A</sub>** : Intensité de la lumière absorbée.
- σ** : Conductivité électrique.
- n** : Densité des porteurs des charges.
- e** : Charge électrique élémentaire de l'électron.
- μ** : Mobilité électrique.
- Q** : Facteur de mérite (facteur de qualité).
- r** : Résistance carrée.
- k** : Vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.
- hν** : L'énergie photonique.
- ρ** : Résistivité.
- ν<sub>diff</sub>** : Fréquence diffusé.
- ν<sub>0</sub>** : Fréquence primaire.
- λ** : Longueur d'onde.
- E<sub>Opt</sub>** : L'énergie de gap optique.
- E<sub>00</sub>** : Énergie d'Urbach (le désordre).

- $\alpha$  : Coefficient d'absorption.
- $\alpha_0$  : Coefficient d'absorption primaire.
- $d$  : L'épaisseur du film mince.

# *Abréviation*

<b>SnO<sub>2</sub></b>	: Dioxyde d'étain (oxyde d'étain).
<b>TCO</b>	: Oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides).
<b>PVD</b>	: Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition).
<b>CVD</b>	: Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition).
<b>Sol-Gel</b>	: Solution-Gélification.
<b>DC</b>	: Courant direct.
<b>RF</b>	: Radio-Fréquence.
<b>CdO</b>	: Oxyde de cadmium.
<b>BC</b>	: Bande de conduction.
<b>BV</b>	: Bande de valence.
<b>ZTO</b>	: Oxyde de type Zn-Sn-O.
<b>GNRs</b>	: Graphene Nano Rubbons.
<b>Cd</b>	: Cadmium.
<b>SGDC</b>	: Sol-Gel Dip-Coating.
<b>EtOH</b>	: Ethanol.
<b>μ-Raman</b>	: Micro-Raman.
<b>UV</b>	: Ultraviolet.
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviolet -Visible.



*Introduction  
générale.*



# *Introduction générale*

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété : la conductivité électrique et la transparence dans domaine visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications photovoltaïques et optoélectronique...etc [1].

Parmi les TCOs, on a l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui sont connus depuis de nombreuses années comme étant d'importance industrielle en raison de leurs propriétés spéciales telles que leur gap optique direct, une transmission optique élevée dans le domaine visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques [2].

Des nombreuses techniques ont été utilisées pour la préparation de couches minces de  $\text{SnO}_2$  en mettant l'accent sur la fiabilité et le coût. Ces méthodes peuvent être classées comme processus physiques et chimiques. Les films d'oxyde d'étain peuvent être élaborés avec : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, spray pyrolyse, **Sol-Gel**...etc.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain à l'aide de la méthode **Sol-Gel Dip-Coating (SGDC)**. Cette méthode présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grande surface et un faible coût...etc. À cause de ces raisons nous avons choisi cette technique pour l'élaboration de nos films minces.

L'objectif principal de ce mémoire consiste à l'élaboration des films minces d'oxyde d'étain par la méthode **Sol-Gel Dip-Coating (SGDC)**, et l'étude de l'influence du dopage atomique avec le cadmium (Cd) sur les propriétés physiques de ces films.

En plus de l'introduction, nous avons rassemblé notre mémoire sous forme de trois chapitres organisés comme suit :

➤ Dans le premier chapitre, on expose le concept d'état films minces et leurs différentes techniques d'élaboration. Aussi, nous avons établi une étude bibliographique sur les TCOs et

ses propriétés, ainsi que le SnO<sub>2</sub>, leur structure cristalline et propriétés principales, et bien sur ses diverses applications.

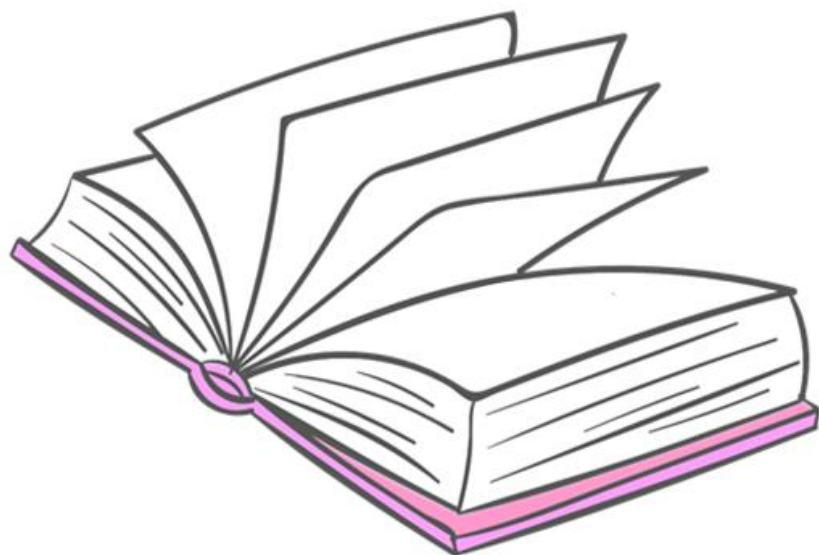
➤ Le deuxième chapitre présente une attention particulière est dédiée au procédé de déposition sol-gel utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain et la procédure expérimentale pour l'élaboration des films minces SnO<sub>2</sub> purs et SnO<sub>2</sub> dopés Cd, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.

➤ Le troisième chapitre est consacré à la discussion plus l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui rassemblé tous les principaux résultats de ce travail.

# *Chapitre I:*

*Contexte  
bibliographique.*



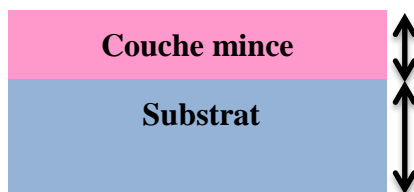


Dans ce chapitre, nous avons mentionné des informations les plus importantes sur le sujet de notre travail. Où nous sommes partis de la définition des films minces et des matériaux conducteurs transparents (TCO), en mentionnant leurs caractéristiques, puis nous décrivons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces. On a également consacré un espace important à parler de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) et de ses propriétés qui sera suivie par ses différentes applications.

### I.1. Les couches minces

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

Une couche mince (un film mince) d'un matériau donné est une matière déposée sur un substrat, l'une des dimensions (l'épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle se varie de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres (Figure I.1). C'est cette dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Cette caractéristique entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [3].



*Figure I.1: Schéma d'un substrat avec une couche mince.*

La différence entre le matériau à l'état film mince et à l'état massif est liée au fait que dans l'état film mince on ne néglige pas le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans l'état massif les effets ne sont pas liés aux surfaces limites, qui sont prépondérants [3].

Les propriétés physiques des films minces de même épaisseur et constitués du même matériau diffèrent selon le substrat déposé, pour qu'il puisse s'agir d'un substrat isolant amorphe (verre,...) ou un substrat monocristallin (silicium,...) [4].

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

Tous les phénomènes des procédés de formation d'une couche mince se font en trois étapes [5]:

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées ;
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat ;
- ✓ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

# Chapitre I: Contexte bibliographique.

D'après les études, on peut se décomposer les types de croissance en trois types (Figure I.2) [6]:

- a : Croissance par ilots (Vollmer-Weber).
- b : Croissance couche par couche (Frank-Vander Merwe).
- c : Croissance mixte (Stranski-Krastanov).

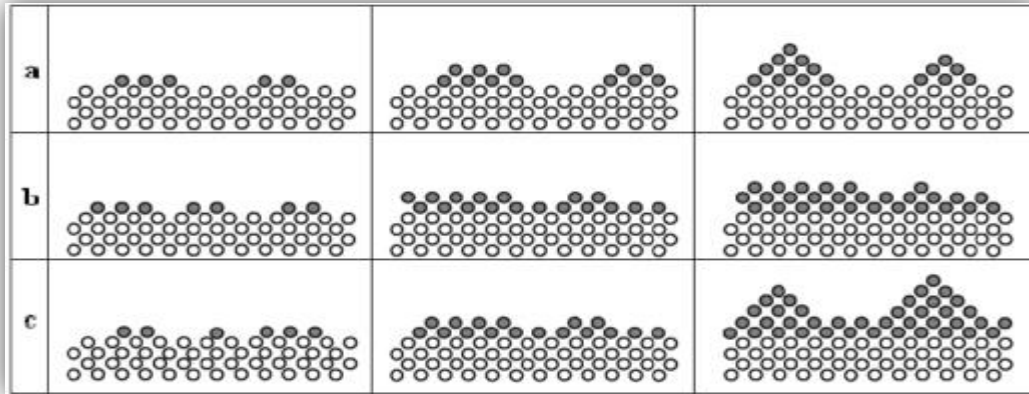


Figure I.2: Les trois principaux modes de croissance des couches minces [6].

### I.1.3. Méthodes d'élaboration d'une couche mince

Les méthodes utilisées pour déposer les couches minces peuvent être divisées en deux groupes ; les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) [1].

Les techniques incluent dans ces méthodes sont représentés dans la figure I.3.

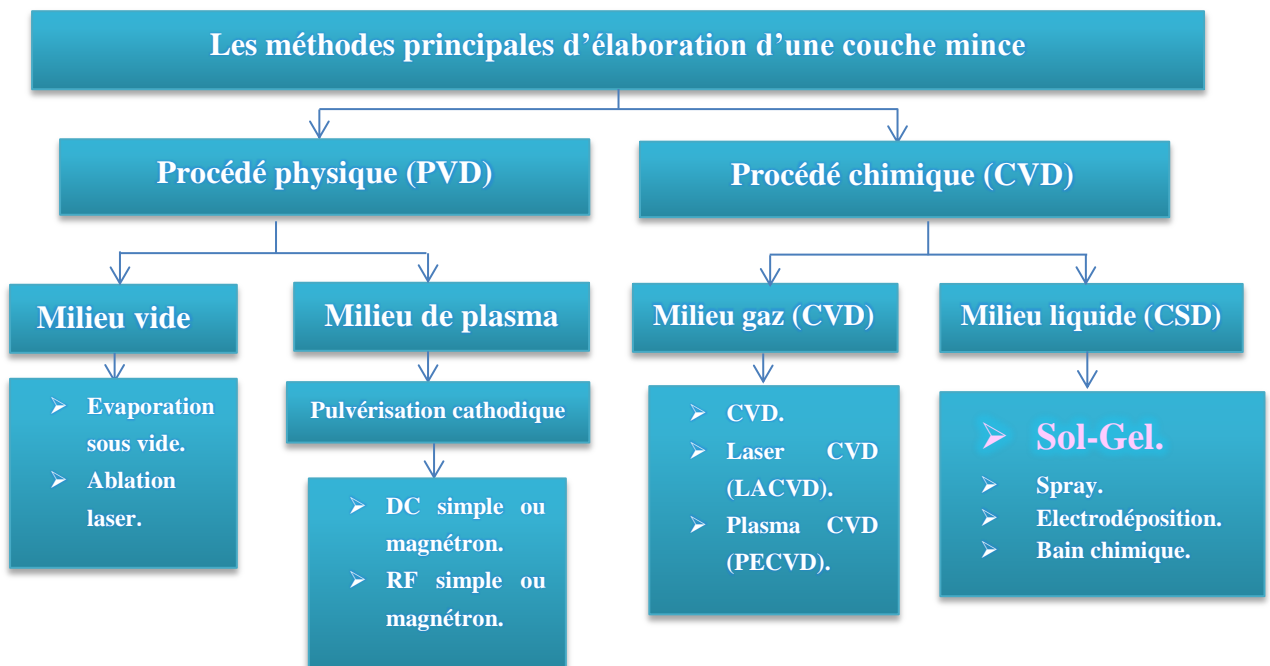


Figure I.3: Classification des méthodes d'élaboration des couches minces.

## I.1.3.1. Quelques procédés chimiques

Les procédés chimiques regroupent généralement : spray, sol-gel avec toutes ses types...etc. Dans la partie suivante on va présenter quelque technique chimique les plus utilisés actuellement.

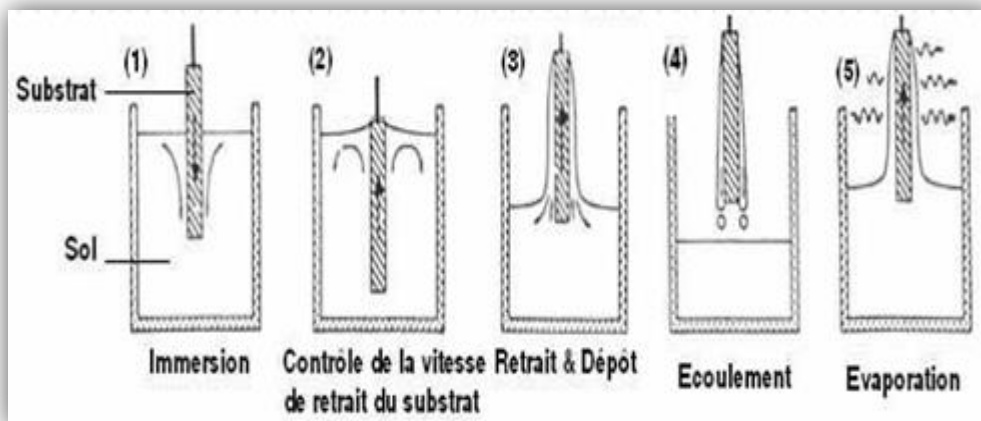
### A. Méthode sol-gel

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 en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. 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 (xérogel) [1].

On peut trouver la technique sol-gel sur deux types qu'ils sont :

#### → Méthode de trempage-tirage ou dip-coating

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. 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.4) [7].



**Figure I.4:** Les étapes de formation des couches minces par la technique trempage-tirage [3].

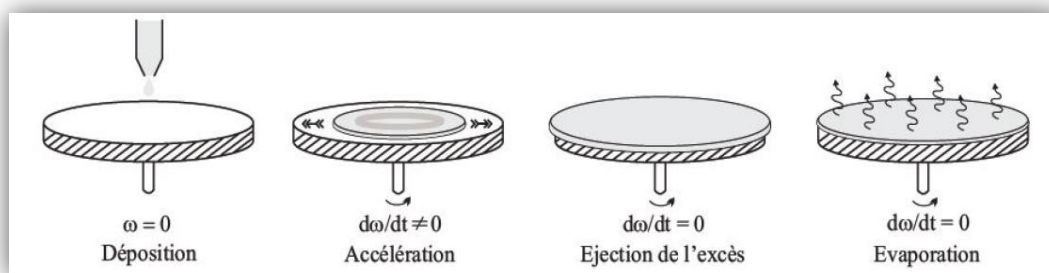
Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux [7].

### → Méthode de spin-coating ou centrifugation

Cette technique consiste à réaliser par centrifugation une couche mince, à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La formation d'un film mince dépend sur quatre étapes essentielles qu'ils sont [8]:

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat ;
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du solution sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces quatre phases de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure I.5 :



**Figure I.5:** Les quatre phases de dépôt par la technique spin-coating ;  $\omega$  est la vitesse de la rotation du substrat [8].

### **B. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La technique de dépôt par voie chimique (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, iodures, organométalliques réacteur. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en apport avec le matériau déposé. La technique CVD passe par cinq étapes (Figure I.6) [9]:

- ✓ Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- ✓ Adsorption des réactifs sur le substrat ;

## Chapitre I: Contexte bibliographique.

- ✓ Réaction en phase adsorbée et croissance de la couche ;
- ✓ Désorption des produits secondaires volatils ;
- ✓ Transport et évacuation des produits gazeux.

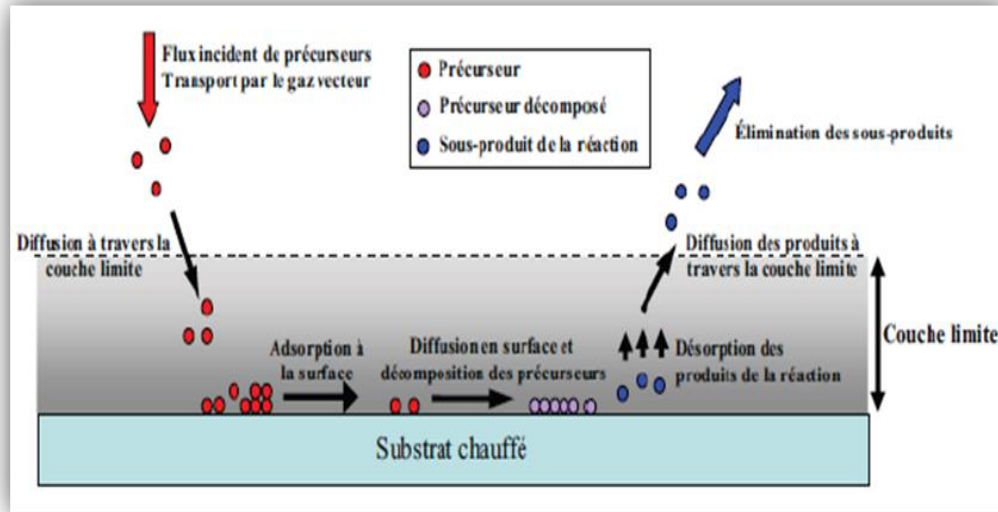


Figure I.6: Schéma de principe de dépôt (CVD) [10].

### I.1.3.2. Quelques procédés physiques

Les procédés physique regroupent principalement : l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans les paragraphes suivantes nous allons mentionner et expliquer certains d'entre eux.

#### A. Évaporation sous vide

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule, un matériau qui vaporisé va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La figure I.7 montre le principe de cette procédé. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tonner en permanence les substrats [11]. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [5].



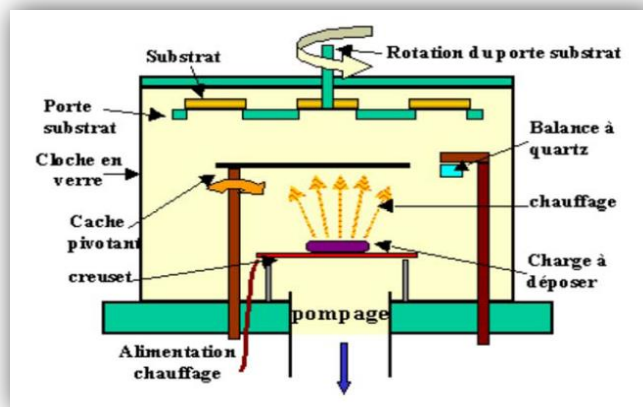


Figure I.7: Schéma conventionnel d'une évaporation sous vide [5].

## B. Pulvérisation cathodique

Le substrat dans cette méthode est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et rôle viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) ; sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir [11].

Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible [12].

La figure I.8 représente le principe général de la technique de pulvérisation cathodique.

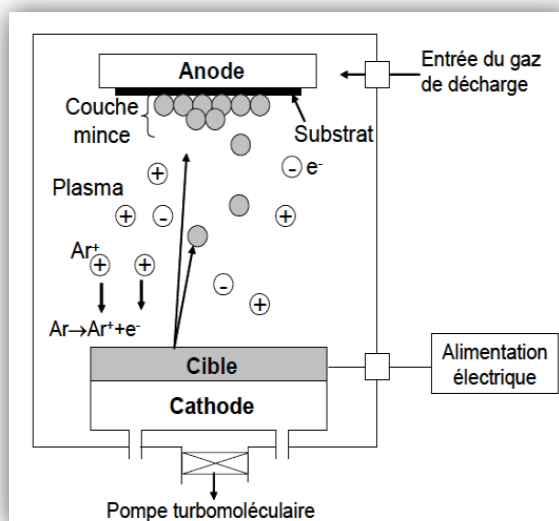
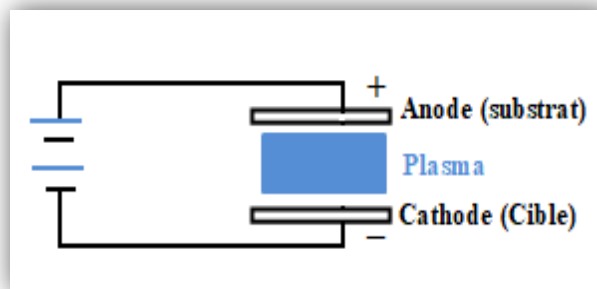


Figure I.8: Le principe général de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" [4].

Généralement, on peut trouver des différentes procédés de pulvérisation cathodique, ces techniques distinguent par le type de tension appliqué entre les deux électrodes (substrat ou cible) ou par la nature de la cible (conductrice ou isolante). On a choisi la technique de pulvérisation cathodique (DC : direct courant) pour l'expliquer [4].

### → Pulvérisation cathodique (DC)

On peut créer le plasma par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de  $1,3 \cdot 10^2$  à  $0,13$  Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode qui peut être la porte substrats placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse. Avec une tension appliquée est de entre de 1 à 5 keV [13].



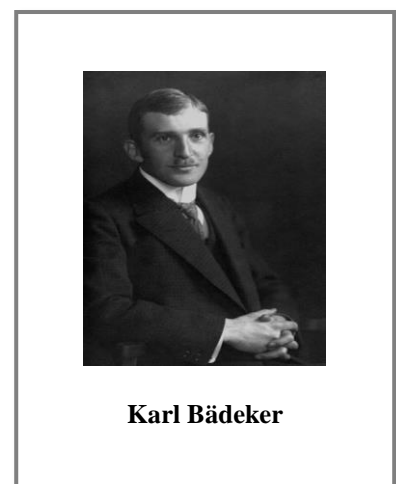
*Figure I.9: Système de pulvérisation de type diode.*

## I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

### I.2.1. Historique

Au début du XXe siècle, les oxydes transparents conducteurs (TCO: Transparent Conductive Oxides) ont été découverts pour la première fois d'après Karl Bädeker en 1907, quand il a étudié des films minces d'oxyde de cadmium (CdO) obtenues par pulvérisation à partir d'une oxydation thermique des couches d'oxyde de cadmium ont les propriétés de transparence et de conduction [4, 14].

Grâce à cette remarque, de nombreux sujets de recherche ont émergé, et beaucoup matériaux TCO sont apparus:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{CdInOx}$  ...etc [4].



**Karl Bädeker**

### I.2.2. Définition

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) comprennent des matériaux ayant les deux propriétés suivantes: la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière, ces deux propriétés sont relatives à l'épaisseur de la couche déposée [15].

Il est considéré que la haute transparence optique est incompatible avec une conduction électronique élevée, puisque la transparence nécessite des valeurs de gap optique large (supérieur à 3,6 eV) et qu'il est très difficile de créer des porteurs de charge libre dans ces matériaux. C'est dans ce sens que les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux importants, ils sont présents dans les domaines scientifiques grâce à leurs propriétés optiques et électriques. La résistivité électrique d'un TCO doit être dans les limites de quelques  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 % [16].

Selon la théorie des bandes d'énergie et des propriétés électriques, nous pouvons classer les substances dans la nature en trois classes principales (Figure I.10) [17]:

➤ **Les conducteurs:** ce sont des minéraux et se caractérisent par l'interférence de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV), ce qui permet à l'électron libre de se déplacer facilement.

➤ **Les semi-conducteurs:** sont caractérisés par la présence d'une bande interdite séparant la bande de conduction sur la bande de valence appelée le gap ( $E_{\text{Opt}}$ ). Les électrons ne peuvent pas situées dans cette bande.

➤ **Les isolants:** sont des matériaux qui ne conduisent pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des isolants sont des matériaux composés, Ils se caractérisent par un grand espacement entre les bandes de conduction et de valence par rapport aux conducteurs et semi-conducteurs.

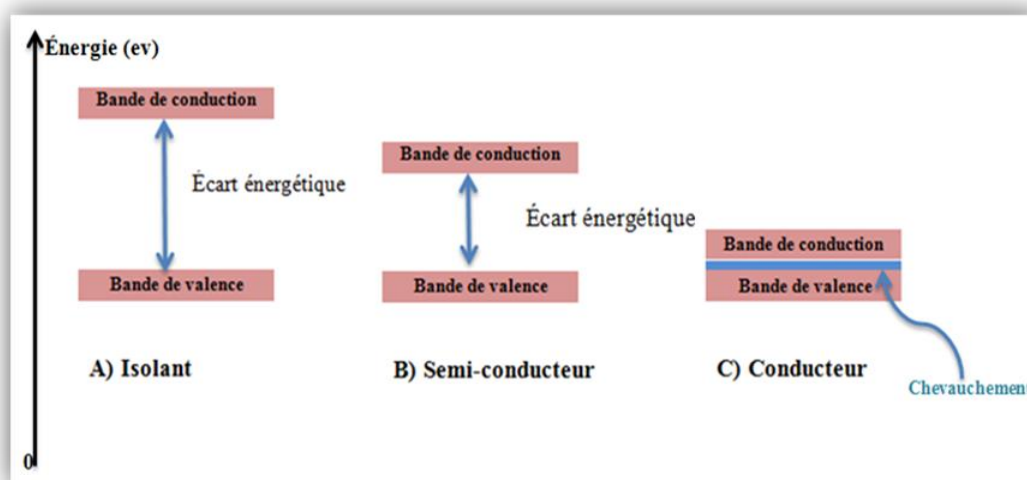


Figure I.10: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

## I.2.3. Propriétés des TCOs

### A. Propriétés optiques

En générale, les propriétés optiques des matériaux obéissent a trois phénomènes essentiels sont: la transmission T (transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) [2].

➤ **Facteur de transmission (T)** : ce paramètre défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $I_T$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $I_0$ ):

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T\% = T.100 \dots \dots \dots (I.1)$$

➤ **Facteur de réflexion (R)** : il représente l'intensité de la lumière qui est réfléchié au niveau de sa surface ( $I_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $I_0$ ):

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R\% = R.100 \dots \dots \dots (I.2)$$

➤ **Facteur d'absorption (A)** : le facteur d'absorption (A) est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $I_A$ ) et l'intensité lumineuse incidente ( $I_0$ ):

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A\% = A.100 \dots \dots \dots (I.3)$$

### B. Propriétés électriques

Les oxydes transparents conducteurs sont des semi-conducteurs et leurs propriétés électriques ont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés sont les suivantes [14]:

➤ **Largeur de bande interdite des TCOs:** les oxydes transparents et conducteurs ont une large bande interdite dont une largeur varie selon la méthode de dépôt utilisée [14].

*Tableau I.1: Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs [2, 14].*

TCO	Gap optique (eV)
NiO	(3,6 - 4)
SnO <sub>2</sub>	(3,6 - 4,2)
ZnO	(3,2 - 3,3)
ZTO	>3
TiO <sub>2</sub>	(3- 3,2)

➤ **Conductivité électrique** : la conductivité électrique  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> est la densité de porteurs de charge  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), dont la mobilité électrique  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ), une charge d'électron  $e$  (C) et l'exprimer avec la relation suivante [14]:

$$\sigma = n e \mu \dots \dots \dots (I.4)$$

### I.2.4. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Ordinairement, le TCO est le plus approprié pour chaque application. Ce composé possède une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ensuite que celui qui présente un bon facteur de mérite [18].

G. Haacke, a proposé en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparents et conducteurs. Il est défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine visible et la résistance carrée (r). Ce facteur donne par l'équation qui convient [18]:

$$Q = \frac{T}{r} \dots \dots \dots (I.5)$$

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas seulement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle très important dans le choix des TCO, comme les stabilités thermique, chimique, mécanique et la toxicité, ... etc [6].

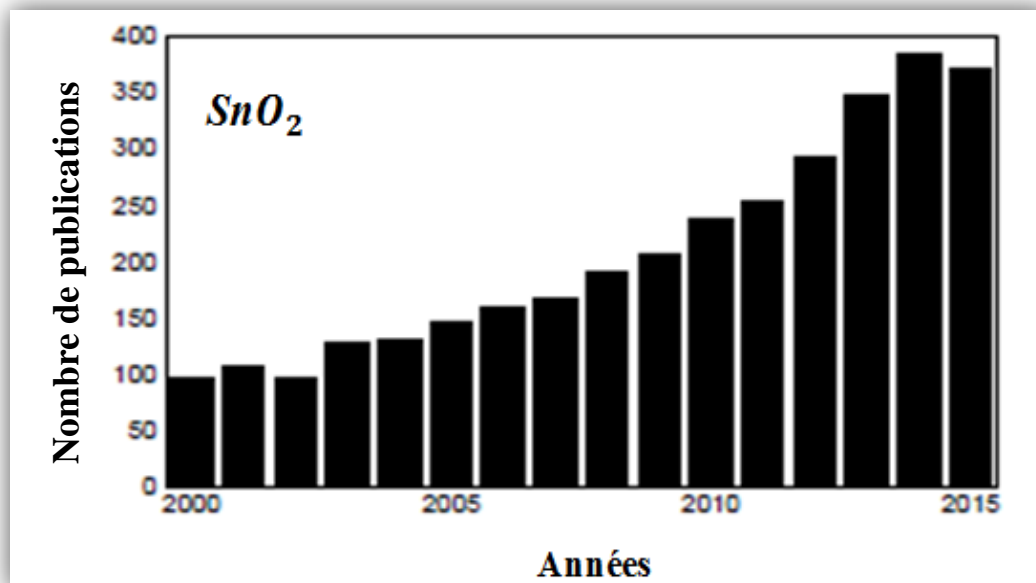
## I.3. L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

### I.3.1. Généralités

L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) ou bien l'oxyde stannique se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. Ce dernier est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens [2]. Leur nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste Français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans et elle est caractérisée par un éclat adamantin, sa couleur peut être transparente ou translucide [2, 17].

La figure I.11 montre le nombre de publications publiées entre les années (2000-2015) concernant l'étude sur le SnO<sub>2</sub> comportant les mots clés « SnO<sub>2</sub> ou Tin dioxide » dans leurs titres dans les publications scientifiques de « science direct » ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)).





*Figure I.11: Nombre de publications sur l'oxyde d'étain depuis (2000 à 2015) comportant les mots clés « SnO<sub>2</sub> ou Tin dioxide » dans leurs titre dans la page du site web science direct.*

### I.3.2. Présentation d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n, faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) et très abondants sur la terre. L'oxyde stannique (SnO<sub>2</sub>) est un matériau chimiquement inerte, non toxiques et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et stable vis à vis de l'atmosphère [15]. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [6].

### I.3.3. Propriétés de SnO<sub>2</sub>

#### A. Propriétés cristallographiques et structurales

En générale, l'oxyde d'étain a une structure de type rutile (Figure I.12). La maille élémentaire est quadratique dont les paramètres de réseau suivants:  $a = b = 0,4737$  nm et  $c = 0,3186$  nm, il contient six atomes: deux atomes d'étain (Sn) et quatre atomes d'oxygène (O). L'atome d'étain occupe le centre d'un coeur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octaèdre quasi-régulier, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle équilatéral [19].

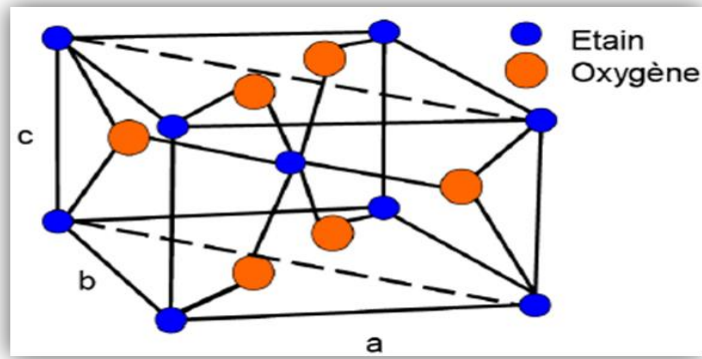


Figure I.12: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [19].

### B. Propriétés optiques

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) a un gap optique direct varie entre 3,6 et 4,2 eV, ces variations sont liées avec les techniques utilisées pour son élaboration. Les extremas de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $k$  (Figure I.13) ( $k$  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 [20].

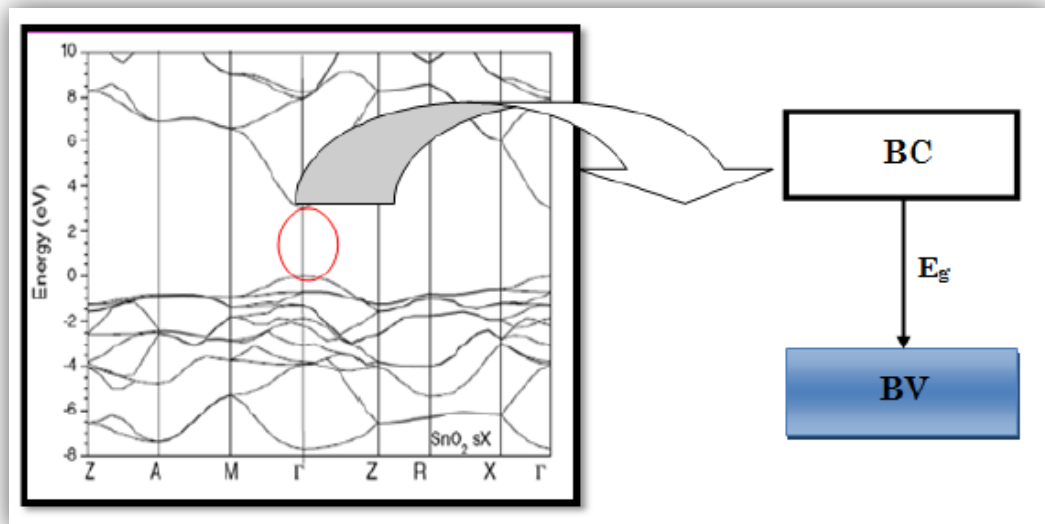


Figure I.13: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [20].

Les propriétés optiques d'oxyde stannique dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci, si l'énergie associée  $E=h\nu$  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 ( le gap) [6].

Le tableau I.2 présente des autres propriétés optiques du  $\text{SnO}_2$ :

Tableau I.2: Quelques propriétés optiques d'oxyde d'étain [21].

<b>Transmittance (%)</b>	70-90
<b>Indice de réfraction à 452 (nm)</b>	1,91-2,093
<b>Indice de réfraction à 1200 (nm)</b>	1,73
<b>Gap optique (eV)</b>	3,6-4,2

### C. Propriété physicochimiques

Dans le tableau I.3, nous avons représentées les propriétés physicochimiques essentielles de l'oxyde d'étain [22]:

Tableau I.3: Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde d'étain [22].

<b>Propriétés</b>	<b>Valeur</b>
<b>Masse Molaire (g/mol)</b>	150,70
<b>Masse effective</b>	$m^* = 0.3 m_0$
<b>Température de Debye (°C)</b>	760
<b>Densité spécifique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	6,915
<b>Dureté (MohScale)</b>	7,8
<b>Point de fusion (°C)</b>	1630
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	2330
<b>Résistivité à l'état pur (<math>\Omega</math>.cm)</b>	$3.10^8$

### D. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les films minces de SnO<sub>2</sub> ont une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe, il présente une concentration des électrons libres de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [1, 15].

Généralement, le  $\text{SnO}_2$  a une résistivité électrique  $\rho \approx 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration des charges. La conductivité électrique de ce matériau, dépend de la mobilité des porteurs des charges [16].

### I.3.3. Les phases d'oxyde d'étain

Des plusieurs études, constatent que les couches minces d'oxyde d'étain déposés à la température  $300^\circ\text{C}$  pendant une heure sont de structure amorphe. Les films des  $\text{SnO}_2$  élaborés par les différentes techniques de fabrication présentent généralement des phases métastables telles que  $\text{SnO}$  et  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . La phase  $\text{SnO}$  apparaît à une température de dépôt de  $400^\circ\text{C}$ , pendant une heure et disparaît à la température de  $500^\circ\text{C}$  (pour les films déposés par évaporation thermique), cette phase se décompose en  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}$  à une température de recuit de  $450^\circ\text{C}$ . Ceci montre qu'un recuit à  $500^\circ\text{C}$  est nécessaire pour avoir une bonne stoechiométrie  $\text{SnO}_2$ . La phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  apparaît lors d'un traitement thermique entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et se transforme en  $\text{SnO}_2$  après un recuit au-delà de  $650^\circ\text{C}$  pendant une durée d'une heure (Figure I.14) [16-17].

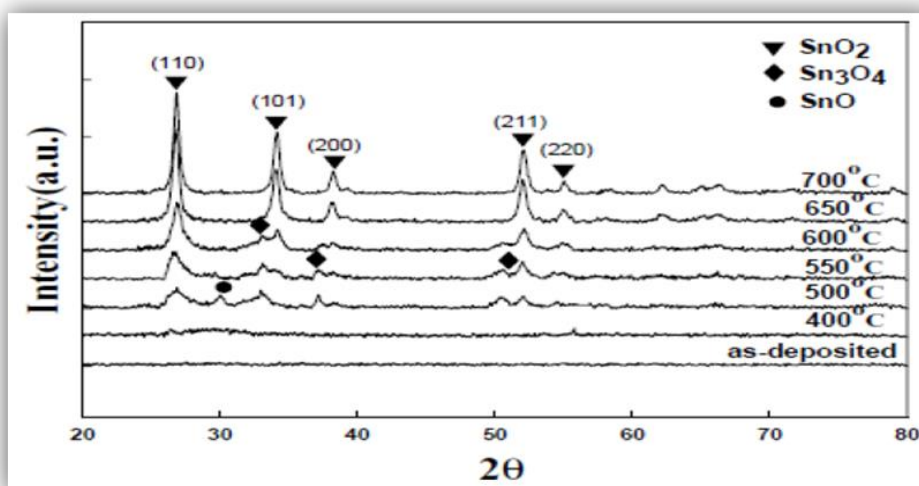


Figure I.14: Spectre (DRX) des films minces du  $\text{SnO}_2$  recuit à différentes température [16].

### I.3.5. Les applications des couches minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )

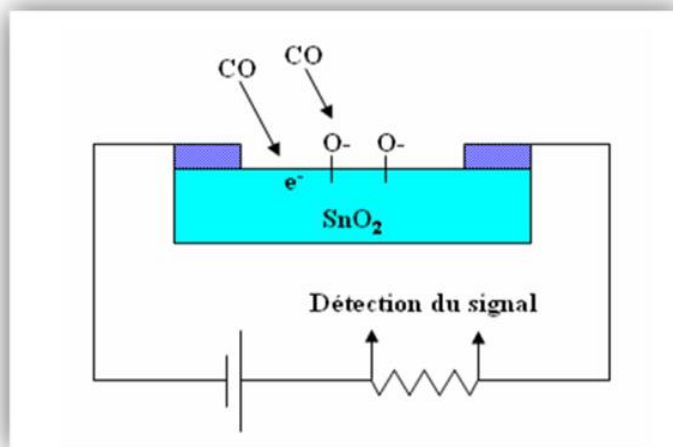
Les propriétés d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans la suite, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

#### I.3.5.1. Capteurs à gaz

L'oxyde d'étain est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une

sensibilité élevée a la détection de gaz inflammables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) ou toxiques ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. En outre, le dopage de  $\text{SnO}_2$  par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité. L'addition de palladium améliore la détection de  $\text{CH}_4$  à 400-450°C et permet la détection de  $\text{CO}$  à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que  $\text{CrOX/SnO}_2$  pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [23].

Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la figure I.15 pour la détection du monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité,...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [24].



**Figure I.15:** Exemple de capteur à  $\text{CO}$  basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [16].

### I.3.5.2. Pile au Lithium

Un grand intérêt a été donné à  $\text{SnO}_2$  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. Dans le but d'augmenter la capacité des piles et de limiter l'utilisation du carbone et diminuer l'encombrement lié, les chercheurs ont associé au lithium l'oxyde d'étain, sous forme de composé mixte  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  /  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ . Ou bien sous forme de multicouche  $\text{Sn/LiO}_2$  [16].

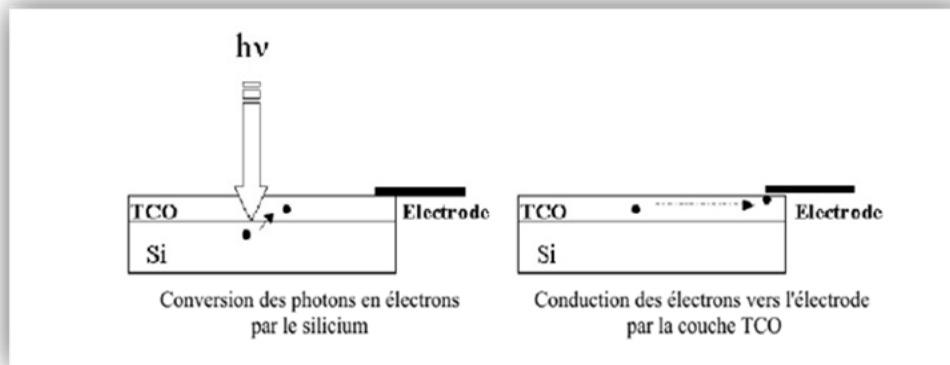


Cependant, la mise en oeuvre pratique de  $\text{SnO}_2$  est gênée par la faible cyclabilité qui survient pendant le processus du cycle de charge/décharge. Le groupe du chimiste James Tour, a révélé une anode aux propriétés remarquables, présente les performances d'une batterie lithium-ion réalisée avec une anode composée de nanorubans de graphène ("graphene nano rubbons", GNRs) et de dioxyde d'étain. L'association de ces deux composés permet d'atteindre une densité d'ions lithium au sein de l'anode nettement meilleure que pour le cas d'une anode construite à partir de dioxyde d'étain seul. D'autres travaux ont été menés par Lupo et al, en utilisant un composé fait à partir de nano particules de  $\text{SnO}_2$  avec des sphères de carbone commandées ( $\text{SnO}_2/\text{MCS}$ ) utilisé comme anodes, les résultats expérimentaux montrent une capacité spécifique de l'ordre de  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  [17].

Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Ayorinde Hassan et al, aboutissent à une capacité spécifique de  $604 \text{ mAhg}^{-1}$ . Ce qui a validé expérimentalement l'approche du  $\text{SnO}_2$  comme anode. Peichao Lian et al, ont procédé à la synthèse du composé  $\text{SnO}_2/\text{graphene}$  dont les performances électrochimiques montrent une importante capacité spécifique de  $1304 \text{ mAhg}^{-1}$  et ont conclu que le composé  $\text{SnO}_2/\text{graphène}$  peut être utilisé comme anode pour les batteries du lithium-ion [16].

### 1.3.5.3. Applications photovoltaïque (cellule solaire)

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_{\text{Opt}}$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente, par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semiconducteur dont la densité de porteurs de charges est différente. Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium (Figure I.16) [25].



**Figure I.16:** Schéma de principe d'une électrode Si-TCO [25].

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes [17] :

- ✓ Couche conductrice : forte valeur de conductivité dans le cas d'un  $\text{SnO}_2$  dopé fluor ou antimoine ;
- ✓ Couche barrière de protection chimique: en effet, le silicium déposé sur du verre se heurte aux problèmes d'oxydation, alors que l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable ;
- ✓ Couche antireflet/anticouleur.

### I.2.6. Dopage d'oxyde d'étain

Le dopage des oxydes conducteurs transparents se fait généralement avec des dopants de type n. Le premier dopage des TCOs est réalisé en 1947 par J.M. Michel, qui a dopé le dioxyde d'étain par de l'antimoine (Sb) [18]. Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) peut être utilisé pur ou bien dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques [26].

Des nombreux éléments ont été utilisés comme source de dopant pour améliorer les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de  $\text{SnO}_2$ . Selon la littérature, le dioxyde d'étain ont été dopés avec plusieurs éléments qui ont environ les mêmes rayons ioniques des ions d'étain ( $R_{\text{Sn}^{+4}} = 0,071 \text{ nm}$ ) ou les ions oxygènes ( $R_{\text{O}^{-2}} = 0,140 \text{ nm}$ ) tels que : le cobalte (Co) [27], le fer (Fe) [28], le nickel (Ni) [27], le zinc (Zn) [29], l'aluminium (Al) [30], l'indium (In) [31], le lithium (Li) [32], le titanium (Ti) [33], le fluor (F) [34], le cuivre (Cu) [35] et le cadmium (Cd) [36].

# *Chapitre II:*

*Procédures  
expérimentales et  
méthodes de  
caractérisation.*



Dans le deuxième chapitre, nous mettons en évidence à la technique sol-gel que nous avons utilisées pour élaborer les films d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) pur et dopé avec le cadmium (Cd). Nous présentons aussi les différentes méthodes connues, pour les caractérisations de leurs propriétés structurales et optiques.

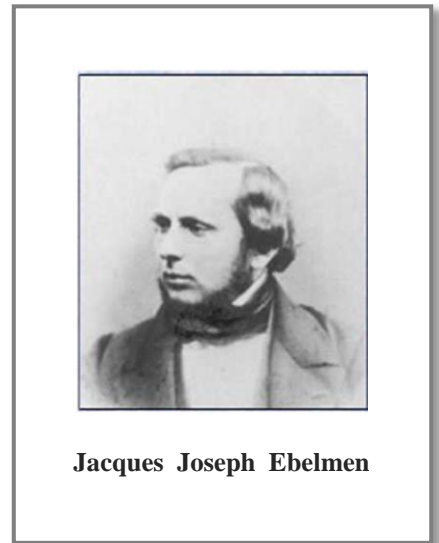
### II.1. Procédé Sol-Gel

#### II.1.1. Généralités

Le procédé sol-gel est une méthode idéale qui possède un fort potentiel pour fabriquer des films minces, des matériaux céramiques, des poudres et des fibres [36]. Le premier processus de synthèse sur gel remonte en 1824, où il a été préparé un gel polysilicate à partir de précurseurs alkoxydes, suit de la première préparation de tetrachlorure de silice ( $\text{SiCl}_4$ ) [17].

Le terme sol-gel a été défini pour la première fois par Jacques Joseph Ebelmen en 1845 à l'académie des sciences de Paris, où il a montré que sous l'action d'une atmosphère humide un ester silicique se solidifie en une masse transparente [37-38].

Il a fallu près d'un siècle pour prendre et utiliser la technique de sol-gel. Le premier brevet basé sur la technologie «Sol-Gel» a été déposé en 1939 en Allemagne par la société Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [37].



Le mot Sol-Gel contient deux parties :

- ❖ **Sol** → Solution : particules solides dispersées dans un liquide.
- ❖ **Gel** → Gélification : liquide piégé dans un réseau de particules solides.

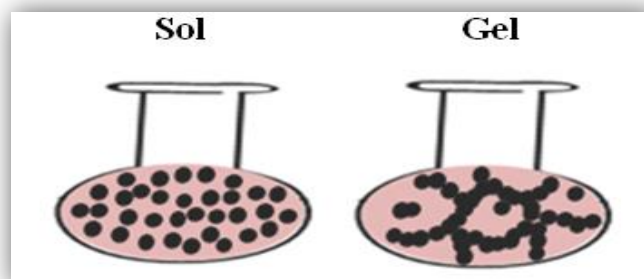


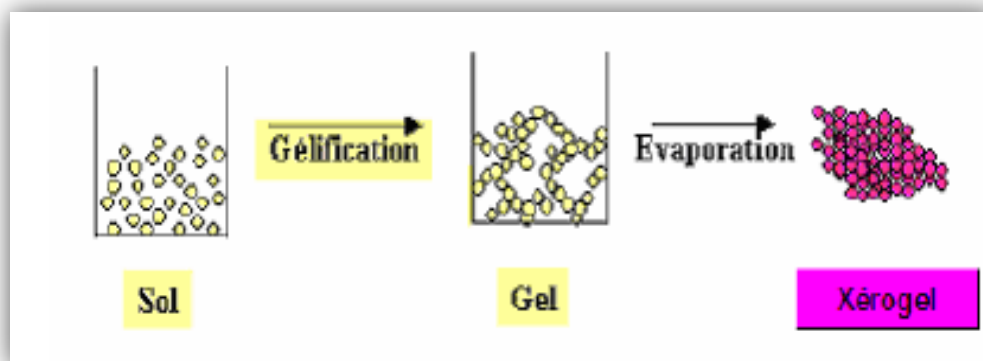
Figure II.1: Présentation de la structure de sol et gel.

### II.1.2. Principe de méthode sol-gel

Ordinairement, le principe de base de la méthode sol-gel (solution/gélification) est comme suit : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (films minces, poudres...etc) [39].

➤ **Sol (solution):** généralement, on définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Vander Waals) [40].

➤ **Gel (gélification):** on peut définir le gel comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique. Après évaporation du solvant dans des conditions normales de température et de pression, il y a effondrement de la structure et on obtient un xérogel (Figure II.2) [40].



**Figure II.2:** Représentation schématique de la transition sol-gel et obtention du xérogel [40].



**II.1.3. Mécanismes réactionnels**

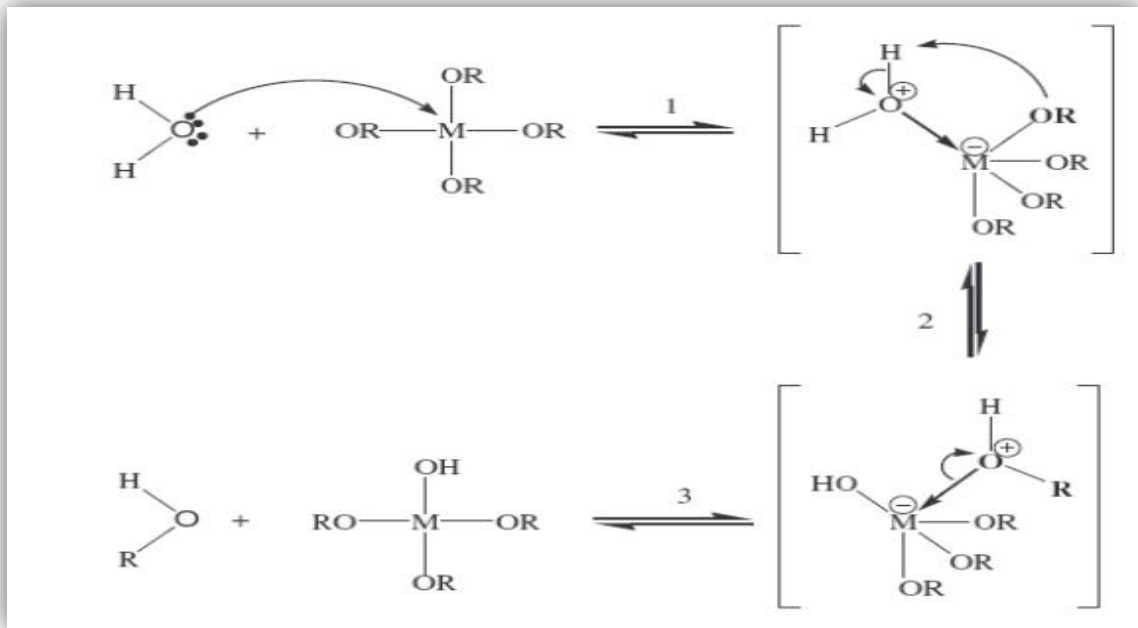
Généralement le procédé sol-gel basé sur deux mécanismes réactionnels : l'hydrolyse et la condensation [41].

➤ **L'hydrolyse:** pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements **-OR** doit commencer le processus réactionnel. Cette étape est très importante pour donner naissance aux groupements hydroxyles **-OH** [39]:



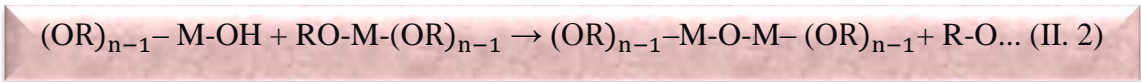
L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand **-OH** à un ligand **-OR**. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [39].

La figure II.3 montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3) [42].



**Figure II.3: Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques [37].**

➤ **La condensation:** généralement les groupements **-OH** engendrés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles, et vont au cours de la condensation entraîner la création des ponts **M-O-M** [43]:







Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Quand ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [43].

### II.1.4. Précurseurs utilisés

Les précurseurs utilisés à une influence déterminante sur le procédé sol-gel. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux types des précurseurs: précurseurs inorganiques et précurseurs organométalliques [44].

#### → Précurseurs inorganiques

Il existe une grande variété de précurseurs inorganiques, qui sont des sels de type cation métallique tels que : les sulfates, les chlorures, les nitrates et les acétates [42]. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel [43].

#### → Précurseurs organométalliques

Les précurseurs organométalliques ou les alcoxydes métalliques, constituent d'une partie hydrophobe qui peut être une chaîne alkyl par exemple et d'une partie hydrophile qui peut être ionique ou polaire. Ils sont les plus utilisés grâce à leur bonne réactivité et solubilité dans les solvants organiques garantissant in fine une grande pureté du dépôt réalisé [42, 45].

Les alcoxydes métalliques ont la formule générale  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal de valence,  $n$  est le nombre de coordinations et  $OR$  désigne le groupe alcoxyde avec  $R$  une chaîne alkyle de type  $C_nH_{2n+1}$  [42].

### II.1.5. Paramètres qui influencent la cinétique de réaction

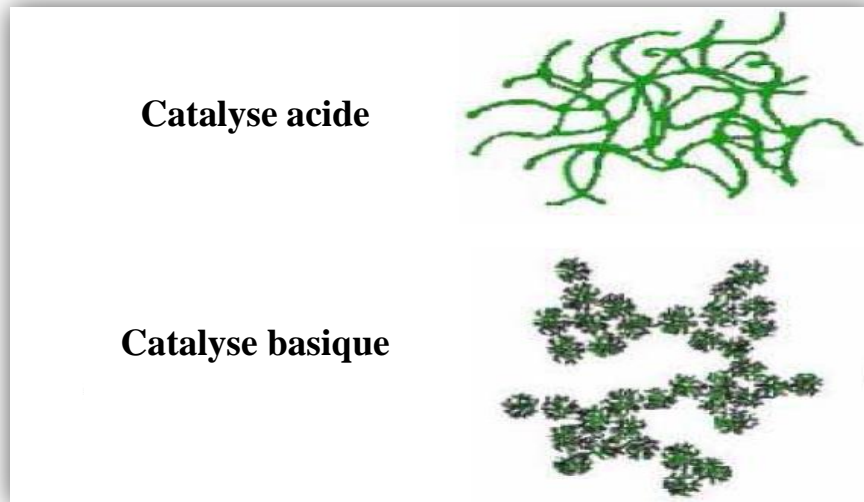
Les paramètres de synthèse à un rôle nécessaire sur la cinétique des réactions chimiques, mais aussi sur la morphologie des matériaux élaborés par le mécanisme sol-gel [46].

**A. La température:** ce paramètre intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réactions, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel et le vieillissement de la solution [8].

**B. Choix de l'alcoxyde et de sa concentration:** ce dernier est fonction de type de l'échantillon que l'on veut préparer ainsi que de réactivité de l'alcoxyde, 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 [8].

**C. pH de solution :** le pH d'une solution joue un rôle critique dans les vitesses des réactions d'hydrolyse, et de condensation des espèces inorganiques. La morphologie des structures obtenues va donc dépendre d'une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation [47].



**Figure II.4:** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [17].

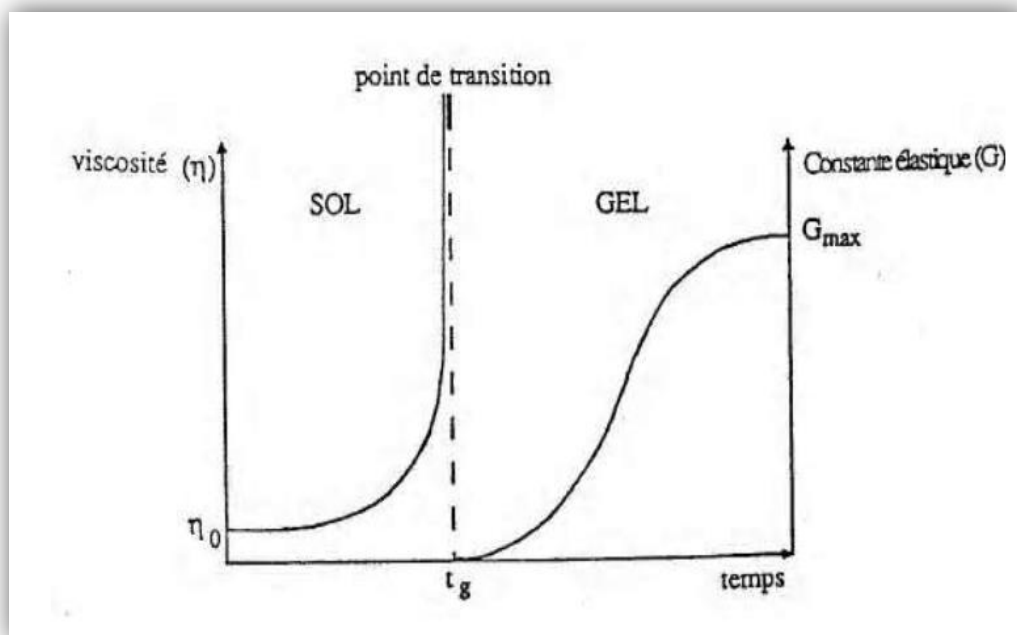
**D. Solvant:** les alcoxydes ne sont pas mélangés dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et le catalyseur dans un solvant commun. Il est préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. La solution de départ est généralement une solution alcoolique [42].

### **II.1.6. Transition Sol-Gel**

Généralement, le schéma adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance, qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de ce moment, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la

divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel,  $G$  (ou module de coulomb) [43].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.5, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation [39].



*Figure II.5: Évolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel,  $t_g$  : correspond à la transition sol-gel [20].*

### II.1.7. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les principaux avantages et inconvénients du procédé sol-gel sont présentés dans le tableau II.1 suivant [8, 23, 36, 48]:

Tableau II.1: Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Dépôt des films minces sur les deux côtés du substrat avec une seule fois ;</li><li>• Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;</li><li>• L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication ;</li><li>• Elle permet l'obtention de monocristaux ;</li><li>• Grande pureté et homogénéité du matériau.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Un coût élevé pour certains précurseurs ;</li><li>• Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base ;</li><li>• Élimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C) ;</li><li>• Des temps de l'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final ;</li><li>• Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.</li></ul>

### II.2. Élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub>

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de dopage avec le cadmium (Cd) sur les propriétés structurales et optiques des films minces d'oxydes d'étain. Pour cette raison des couches minces de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:Cd sont déposées par la technique Sol-Gel Dip-Coating (SGDC) sur des substrats en verre. Les conditions expérimentales du dépôt sont résumées dans le tableau II.2: nous avons fixé le nombre de couches à 03 couches et changé à chaque fois la concentration de dopage (0%, 2%, 4% et 6%).

Après chaque dépôt, l'échantillon est séché à 100°C pendant 10 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement pendant 2 heures à une température de 500 °C.

**Tableau II.2:** Les conditions expérimentales du dépôt des films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés avec le cadmium.

Dopage en Cd (%)	0,	2,	4,	6.
Nombre de couches (couches)			03	
Vitesse de descente ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )			1200	
Temps d'émersion (min)			01	
Vitesse de tirage ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )			1200	
Température de séchage ( $^{\circ}\text{C}$ )			100	
Temps de séchage (min)			10	
Température de recuit ( $^{\circ}\text{C}$ )			500	
Temps de recuit (heures)			02	

### II.2.1. Préparation de la solution de dépôt

Pour préparer la solution de dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé avec le cadmium on a utilisé les produits chimiques suivants (Tableau II.3) :

**Tableau II.3:** Les produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces de  $\text{SnO}_2$  par sol-gel.

Produit	Formule	Sa fonction	Pureté (%)
Dichlorure d'étain penta-hydraté	$\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Matériaux source	99,99
Ethanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Solvant	99
Acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Catalyseur	99
Dichlorure de cadmium penta-hydraté	$\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dopant	99,99

## Chapitre II : Procédés expérimentales et méthodes de caractérisation.

La solution apte à subir une transformation sol-gel à  $\text{SnO}_2$  a été préparée selon l'organigramme schématisé ci-dessous (Figure II.6) :

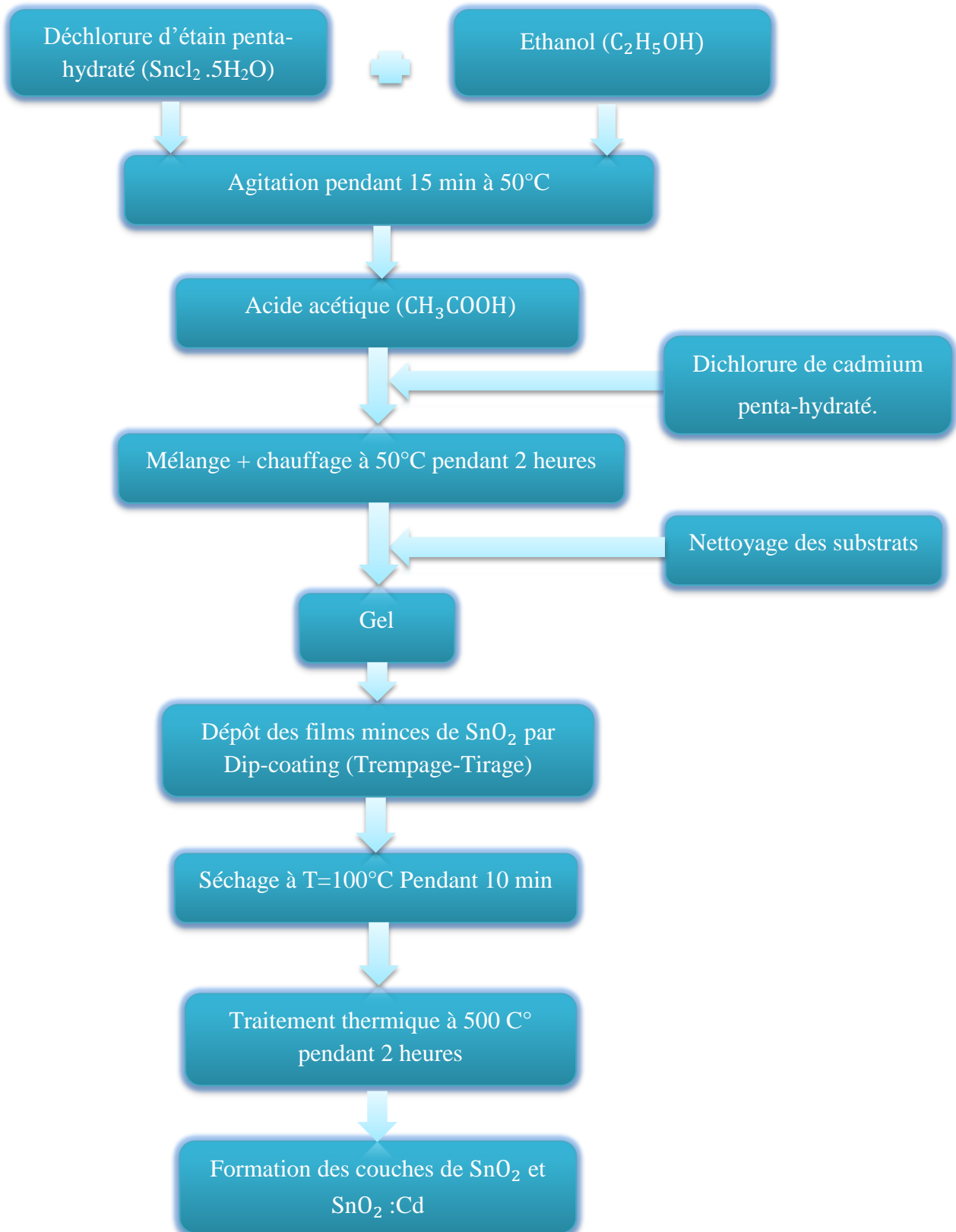


Figure II.6: Les étapes de préparation des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ .



### II.2.2. Choix de substrat du dépôt

Les substrats que nous avons choisis pour déposer nos couches minces sont des substrats en verre découpés en carrés, qui ont une surface (2,5 x 2,5) cm<sup>2</sup> et 1 mm d'épaisseur (Figure II.7).



*Figure II.7: Substrat de verre.*

Ce choix est dû en plus du critère économique, à d'autres raisons qui sont [6, 49]:

→ Un bon accord de coefficient de dilatation thermique, qu'il présente avec le SnO<sub>2</sub> ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{SnO}_2} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche/substrat;

→ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films, qui s'adapte bien pour leur transparence ;

→ Il est caractérisé par un indice de réfraction égal 1,513 pour  $\lambda = 632,8\text{nm}$ .

Les substrats de verre sont ceux qu'on couramment utilisés pour les essais préliminaires vus leur faible cout. Cependant, leur utilisation est limitée par la température ramollissement de ce type de verre qu'elle est de 500°C [49].

### II.2.3. Nettoyage des substrats

Avant de déposer nos films il faut de nettoyer bien les substrats pour éliminer toutes les traces des graisses et les impuretés afin de ne pas affecter la formation d'une couche mince. Pour que nos films soient utilisables, nous avons adopté le procédé de nettoyage suivant :

→ Rinçage à l'eau distillée ;

→ Lavage à température ambiante sous ultrason dans un bain d'acétone pendant 15 minutes puis dans un bain de méthanol pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite nettoyage dans un bain d'eau distillée sous ultrason ;

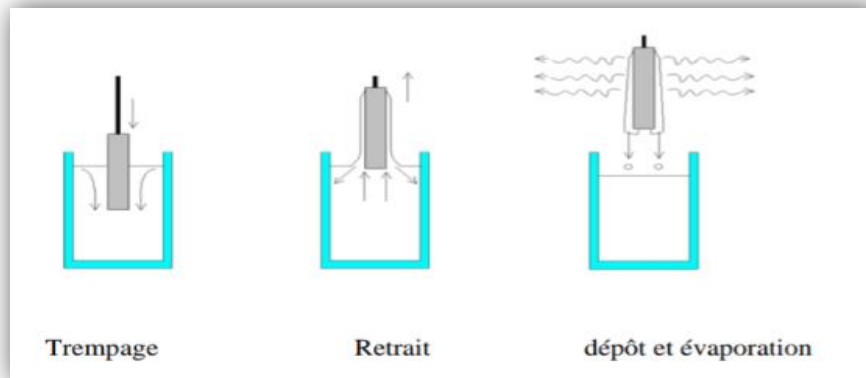
→ Séchage avec un papier optique.

### II.2.4. Dépôt du film par Sol-Gel Dip-Coating (Trempe-Tirage)

Nous avons utilisé la méthode Sol-Gel Dip-Coating (SGDC) ou bien trempage-tirage pour l'élaboration de films minces SnO<sub>2</sub>. Cette méthode simple et bon marché permettant un

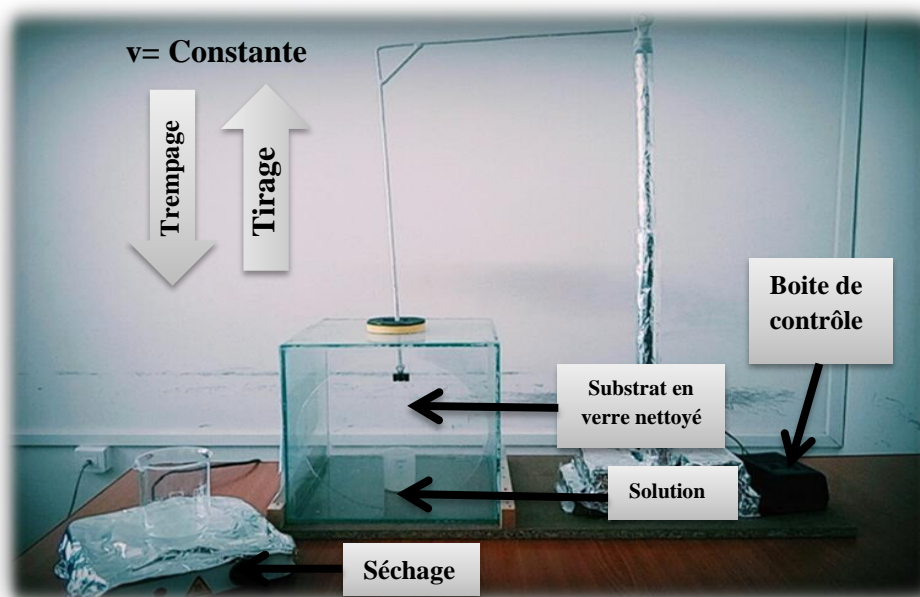
dépôt à température ambiante et à pression atmosphérique [50]. Elle offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat [51].

La technique Sol-Gel Dip-Coating consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure II.8 représente les trois étapes de dépôt par Dip-Coating à savoir le trempage (immersion dans la solution), retrait (formation de la couche) et l'évaporation du solvant à température ambiante [51].



**Figure II.8:** Principe du dépôt de couches minces par Sol-Gel Dip-Coating [52].

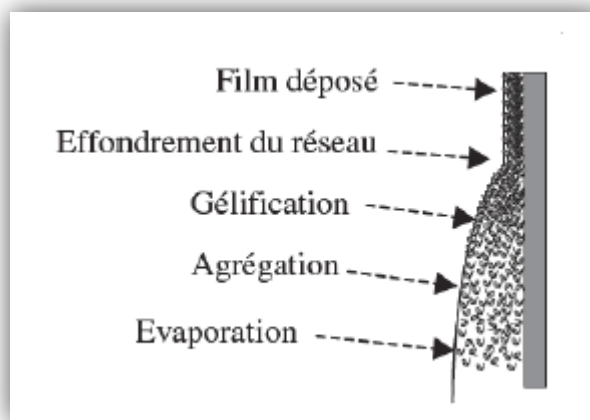
La déposition des couches minces de  $\text{SnO}_2$  est réalisée au niveau du laboratoire de physique, Département de Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa grâce à la méthode Sol-Gel Dip-Coating [SGDC] (Figure II.9).



**Figure II.9:** Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel Dip-Coating utilisée.

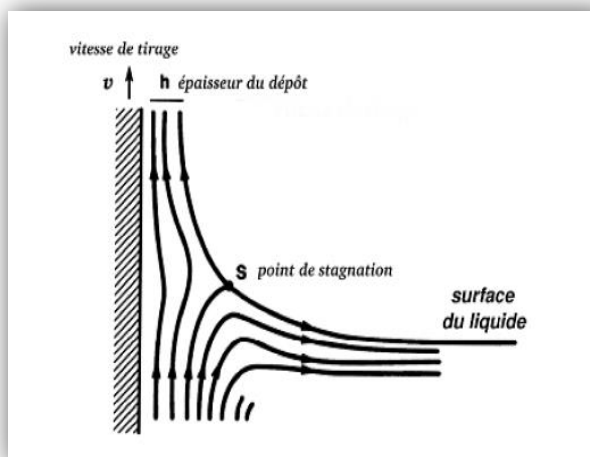
Le meilleur dépôt dépend de la régularité du moteur connecté avec le substrat et de la stabilité du bécher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide [12].

Le liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat (Figure II.10) [53].



**Figure II.10:** Formation d'un film mince par Sol-Gel Dip-Coating [52].

La physique du procédé Sol-Gel Dip-Coating a été largement étudiée par Brincker et Scherer qu'ils l'appellent la méthode trempage-retrait et ces principaux aspects physiques sont illustrés à la figure II.11 [54].



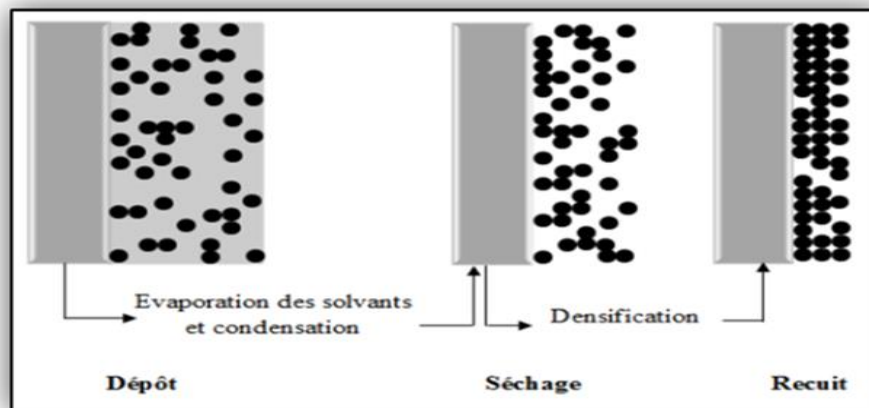
**Figure II.11:** Aspect physique du dépôt du film par Sol-Gel Dip-Coating [52].

Lors du retrait du substrat, une partie de la solution est déposée à sa surface sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé [53].

### II.2.5. Densification des couches minces

Habituellement, pour obtenir des couches minces bien déposer sur les substrats il faut de faire deux opérations importantes qu'ils sont : le séchage et le recuit (traitement thermique).

Le séchage s'effectue à la température 100°C pendant 10 min et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant [17]. Après le séchage, le gel subit un recuit thermique destiné à éliminer la porosité du film à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, agissent sur les propriétés structurales des films. C'est pourquoi, une étude approfondie de ces opérations a été réalisée en vue d'obtenir les meilleures structures possibles [55-56]. Si le séchage se fait à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de températures et de durée de maintien variables [56]. La figure II.12 montre l'influence de séchage et de traitement thermique (recuit) sur la densification du film.



**Figure II.12:** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [57].

Dans notre cas nos échantillons subit des traitements thermiques à 500°C pendant 2 heures, on utilise un four de la marque **NABERTHERM** (Figure II.13) monté au niveau du

laboratoire de traitement thermique, département de mécanique, Faculté des Sciences et Technologie, Université Larbi Tébessi-Tébessa.



Figure II.13: Four de la marque NABERTHERM.

### II.3. Méthodes de caractérisation

Après l'élaboration de nos films mince de  $\text{SnO}_2$ , il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes techniques de caractérisation.

#### II.3.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée  $\nu_{\text{diff}}$  [11]. Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si  $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$  on a la diffusion Raman Stokes. Si  $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$  on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [43].

La figure II.14 montre des échanges d'énergie en diffusion Raman.

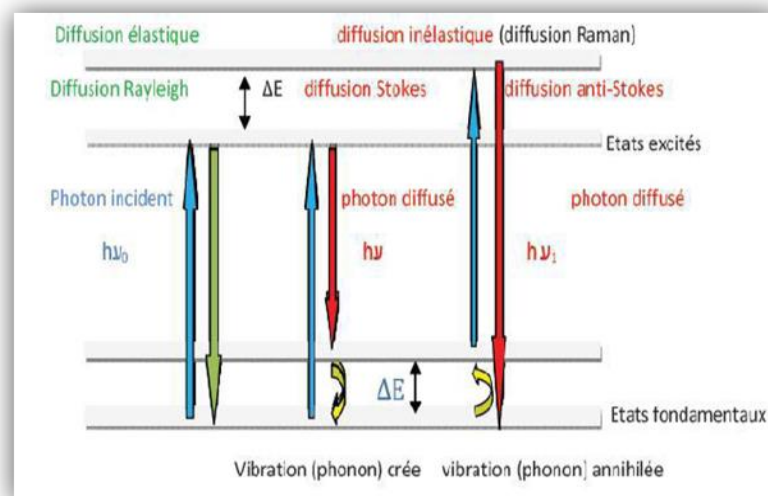


Figure II.14: Processus de diffusion Raman [11].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire [11]. La figure II.15 présente schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.

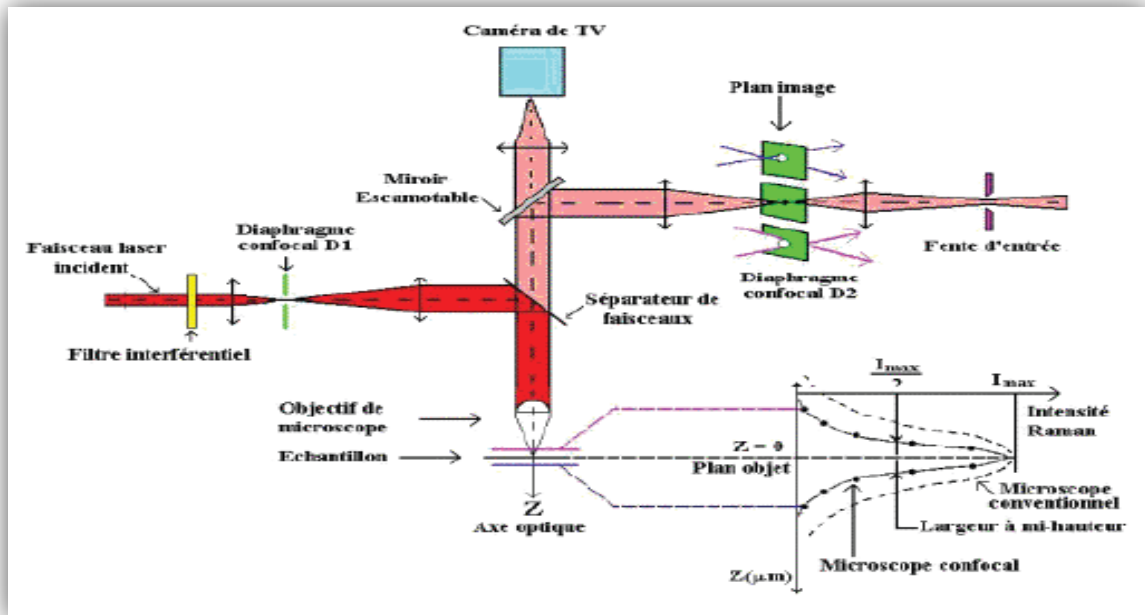


Figure II.15: Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman [58].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope du type **RENISHAW INVIA** monté au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI), Université des Frères Mentouri -Constantine (Figure II.16).



Figure II.16: Dispositif expérimental de la rétrodiffusion ( $\mu$ -Raman).

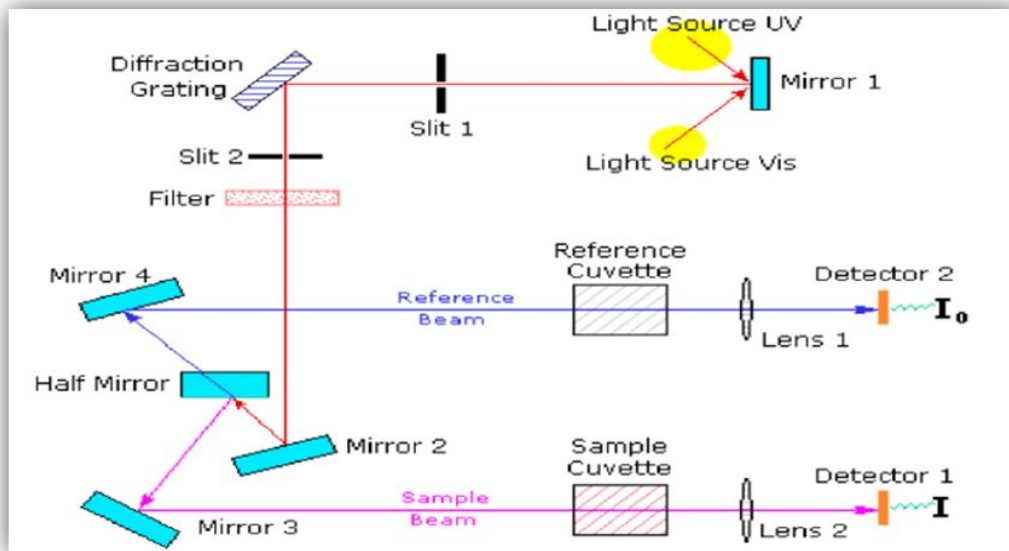


**II.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)**

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de caractérisation et d'analyse optique non destructive [59]. Le principe d'UV-Visible basé sur la capacité d'absorbance de la lumière ultraviolette et visible par la molécule dans le domaine de longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm, cette absorption correspond à l'excitation des électrons externes dans les molécules concernées [60-61]. L'appareillage d'ultraviolet-visible appelé le spectrophotomètre, c'est un appareil permettant de mesurer la transmittance (T) et l'absorption (A) d'une matière, pour différentes longueurs d'onde.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux du type **UV-3101 PCSHIMADZU** sur la gamme de longueur d'onde variée entre 290 nm et 900 nm. Ce spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Aussi, il contient un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'onde 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 sortie par rapport à l'intensité d'émission [62].

Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure II.17.



**Figure II.17:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [20].

Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorption et la transmittance, en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). Il est possible que nous exploitons ces courbes pour déterminer des caractéristiques optiques telles que: l'énergie de gap optique ( $E_{Opt}$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) et l'énergie d'Urbach ou bien le désordre ( $E_{00}$ ).

### II.3.1.1. Détermination du coefficient d'absorption

En connaissant l'épaisseur de film, et dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, on peut déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de longueur d'onde ( $\lambda$ ) et pour chaque valeur de la transmittance (T) par la loi de Beer-Lambert:

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots \dots \dots (II.2)$$

### II.3.1.2. Détermination du gap optique

Dans la région de forte absorption, les variations de  $\alpha$  sont liées de gap optique du matériau selon la relation de Tauc [57]:

$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_{Opt}) \dots \dots \dots (II.3)$$

Où:

- A:** Constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe ;
- m:** Coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction (**m = 2** pour un gap direct et **m = 1/2** dans le cas d'une transition indirecte) ;
- hν:** L'énergie photonique ;
- E<sub>Opt</sub>:** L'énergie de gap optique.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace le graphe  $(\alpha h\nu)^m$  en fonction de **hν** (Figure II.18) où **m=2**. Ce graphe représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique.

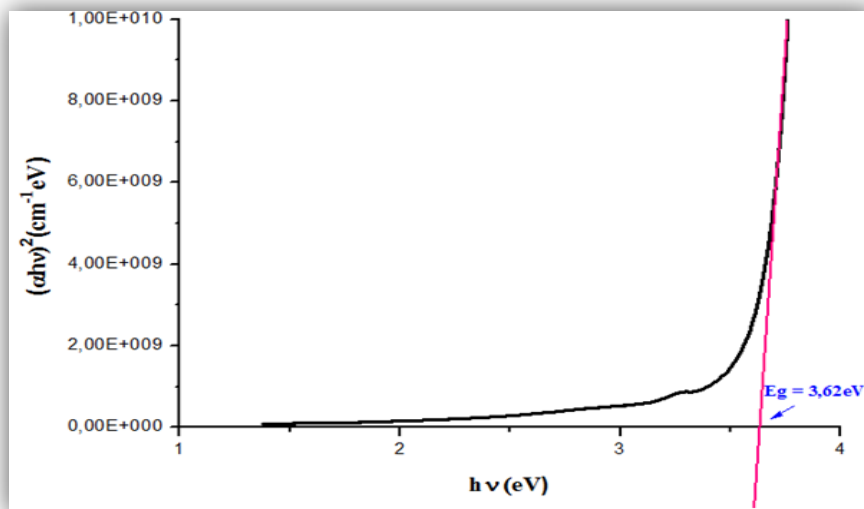


Figure II.18: Détermination du  $E_{Opt}$  par l'extrapolation à partir de le graphe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

### II.3.2.3. Détermination d'énergie d'Urbach

L'énergie d'Urbach ( $E_{00}$ ) est un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. Lorsque dans un matériau se produisent des variations dans les distances interatomiques (longueur ou bien angle de liaison), il apparaît ce qu'on appelle un désordre [57]. D'après la loi d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 e^{hv/E_{00}} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

En traçant le graphe  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $hv$  (Figure II.19), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$ :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_{00}} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

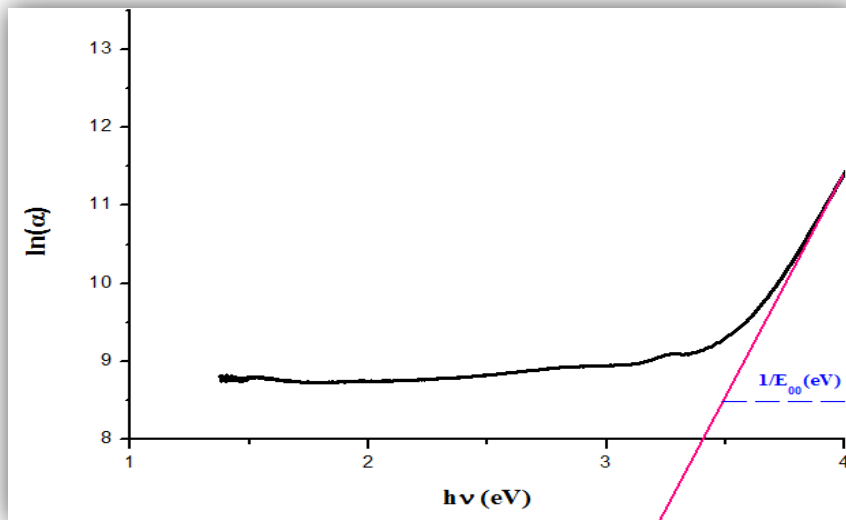


Figure II.19: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $hv$ .

# *Chapitre III:*

*Résultats  
expérimentaux et  
discussion.*

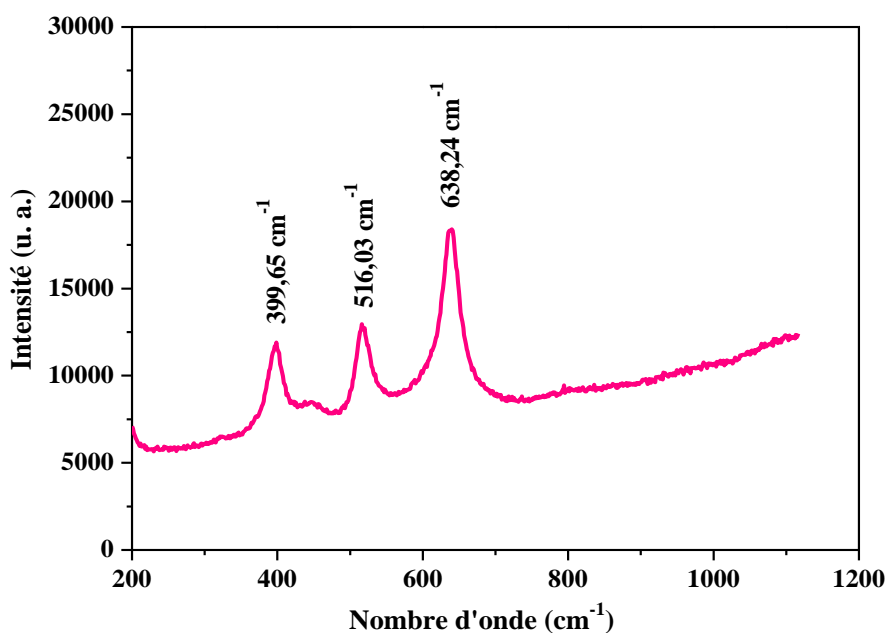


À travers ce chapitre, nous essayons de présenter et interpréter les résultats expérimentaux des films minces de  $\text{SnO}_2$ , élaborés par le procédé sol-gel (dip-coating) sur des substrats en verre. L'influence du dopage atomique avec le cadmium (Cd) sur les différentes propriétés de nos couches minces a été étudiée.

### III.1. Propriétés structurales

La caractérisation structurale peut être effectuée par plusieurs méthodes, parmi ces méthodes on se trouve la spectroscopie Raman que nous avons utilisée pour déterminer les propriétés structurales de nos échantillons  $\text{SnO}_2$ . Cette spectroscopie permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'une couche mince par la détermination des différents niveaux d'énergies vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule.

Nous avons vu précédemment dans le chapitre I, la cellule unité du  $\text{SnO}_2$  rutile tétragonal contient deux atomes d'étain (Sn) et quatre atomes d'oxygène (O). Elle appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$  ( $P_{42mn}$ ) qui donne 18 modes de vibrations, parmi ces modes quatre modes sont actifs Raman:  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  [63], et deux modes sont actifs IR :  $A_{2u}$ ,  $E_u$  [64].



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

D'après le spectre Raman des films minces d'oxyde d'étain non dopés, on constate l'apparition des trois pics situés à  $399,65\text{cm}^{-1}$ ,  $516,03\text{cm}^{-1}$  et  $638,24\text{cm}^{-1}$ . On remarque que le pic le plus intense observé à  $638,24\text{cm}^{-1}$ , ce pic attribué au mode principal  $A_{1g}$  de la

phase rutile de  $\text{SnO}_2$  qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, cette résultat était en bon accord avec la littérature [65-67]. Tandis que, le pic situé à  $399,65 \text{ cm}^{-1}$  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 [68].

### III.2. Propriétés optiques

#### III.2.1. Transmittance et absorbance

La spectrométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Cette méthode de caractérisation nous aide à étudier les propriétés optiques de nos films minces (la transmittance "T", l'absorbance "A", le gap optique " $E_{OPT}$ " et l'énergie d'Urbach " $E_{00}$ "...etc). Nous avons utilisé une spectrophotométrie UV- Visible à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon [couche mince  $\text{SnO}_2$  /verre]. Les spectres obtenus montrent la variation de la transmittance T(%) et l'absorbance A(%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

Sur la figure III.2 et la figure III.3, nous avons regroupé les spectres de transmission et d'absorption des couches minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés au Cd dans la gamme de (300 à 800) nm. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions dans les deux spectres :

✓ Une région de forte absorbance et une faible transmittance dans les deux spectres située à  $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ , qu'ils sont 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 [69-70].

✓ Une région de forte transmittance et une faible absorbance située à  $\lambda \geq 380 \text{ nm}$  (domaine du visible), où le spectre présente une transmission de l'ordre de 78% à 86 %. Ces valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par l'auteur de cette littérature [71]. Ils donnent aux couches minces de  $\text{SnO}_2$  le caractère de transparence dans le visible.



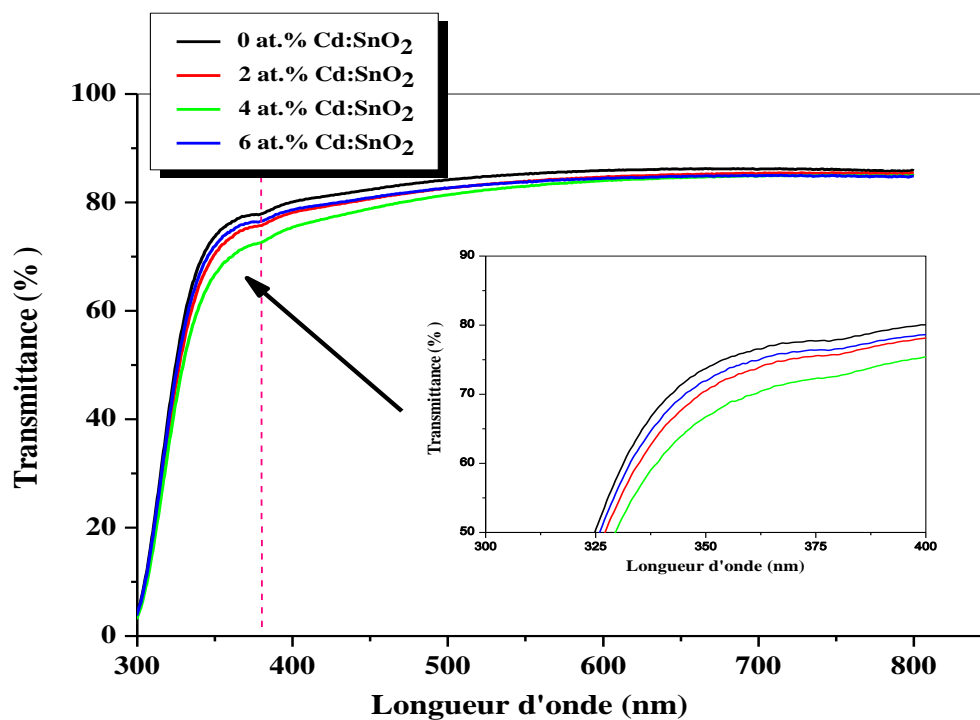


Figure III.2: Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.

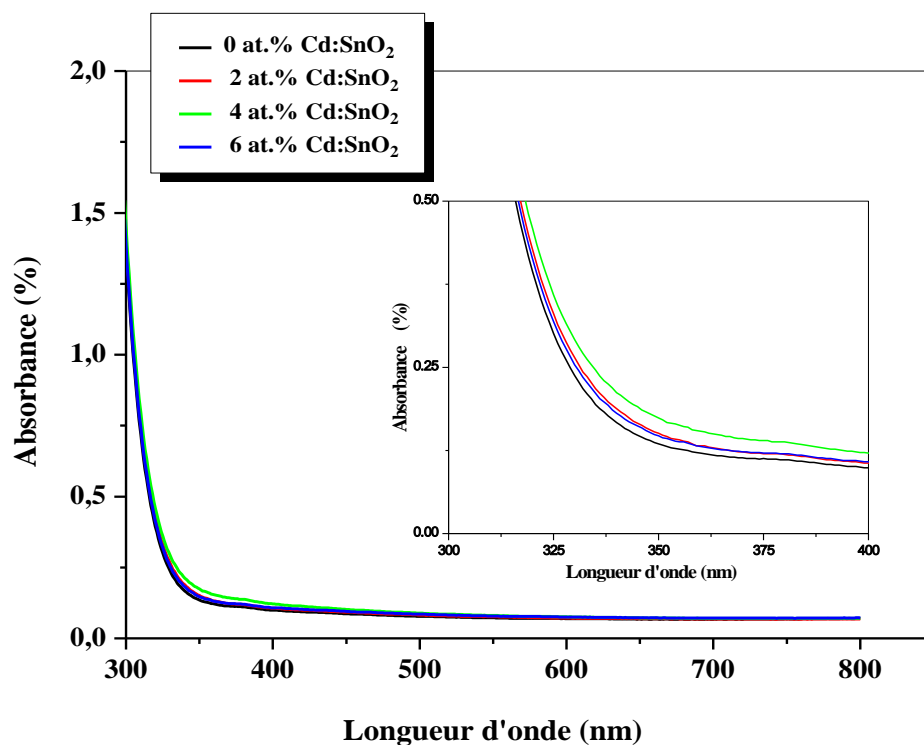


Figure III.3: Spectres d'absorption optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.

À travers de la figure III.2 et la figure III.3, on constate que les films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On montre aussi que l'augmentation du taux de dopage conduit à la diminution de la transmission optique, et l'augmentation de l'absorption dans le visible. La valeur maximale de la transmittance optique est obtenue pour l'échantillon non dopé. D'autre part, n'oubliez pas d'observer un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Il faut remarquer aussi l'absence des franges d'interférences dans la région visible. 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 l'énergie d'Urbach

La largeur de bande interdite et l'énergie d'Urbach (désordre) de nos dépôts ont été déterminées à partir des spectres de transmittance au moyen des méthodes graphiques comme ils ont été détaillés dans le chapitre précédent.

Le tableau III.1 montre les valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach pour les films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés au Cd.

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

Taux de dopage (at. %)	Gap optique $E_{Opt}$ (eV)	Énergie d'Urbach $E_{00}$ (meV)
0	3,63	173,91
2	3,60	186,60
4	3,57	193,80
6	3,53	210,50

#### III.2.2.1. Gap optique

D'après le spectre d'évolution du gap optique en fonction de la concentration de dopage qui présente dans la figure III.4. On peut le constater que, le gap des films d'oxyde d'étain diminue de 3,63 eV pour  $\text{SnO}_2$  pur jusqu'à 3,53 eV pour  $\text{SnO}_2$  dopé 6% at. Cd, cette réduction d'énergie de gap optique peut être due à la diminution de la concentration des trous avec l'augmentation de la concentration de dopage [72-73]. Aussi, il y a ceux qui expliquent la

diminution de gap en raison de l'introduction des impuretés et la création des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain [74].

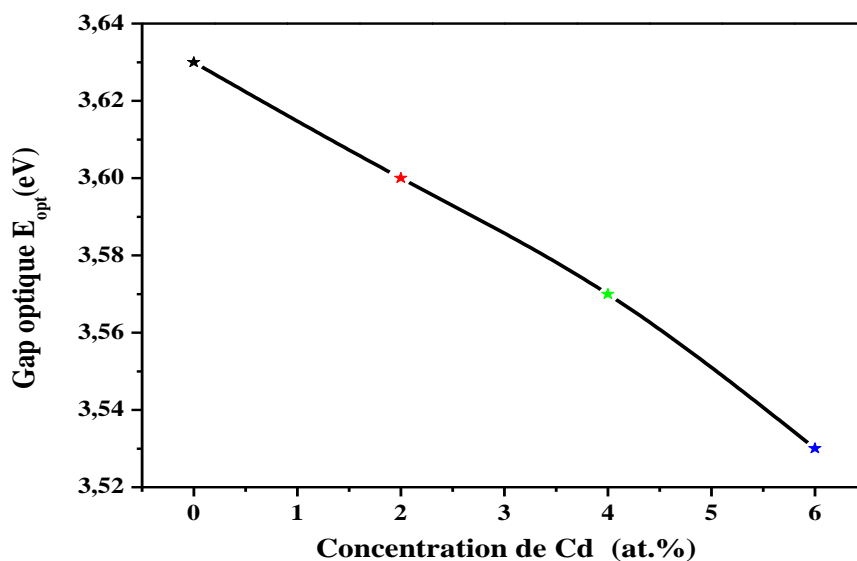


Figure III.4: Évolution du gap optique en fonction du taux de dopage de Cd.

### III.2.2.2. Énergie d'Urbach

À travers la figure III.5, on remarque que les valeurs du désordre des films minces de  $\text{SnO}_2$  augmentent avec l'augmentation du taux de dopage. Cette augmentation est due probablement à l'effet du dopage sur la structure cristalline des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

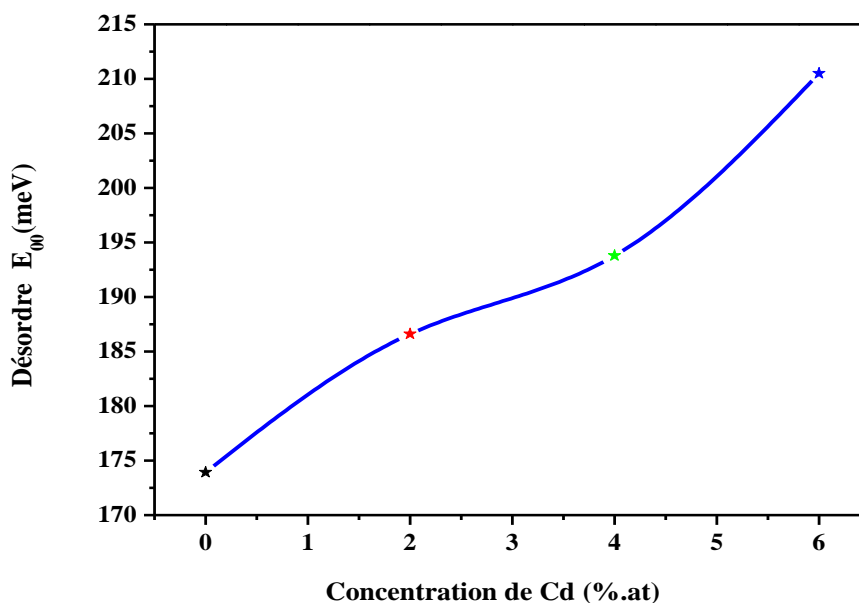
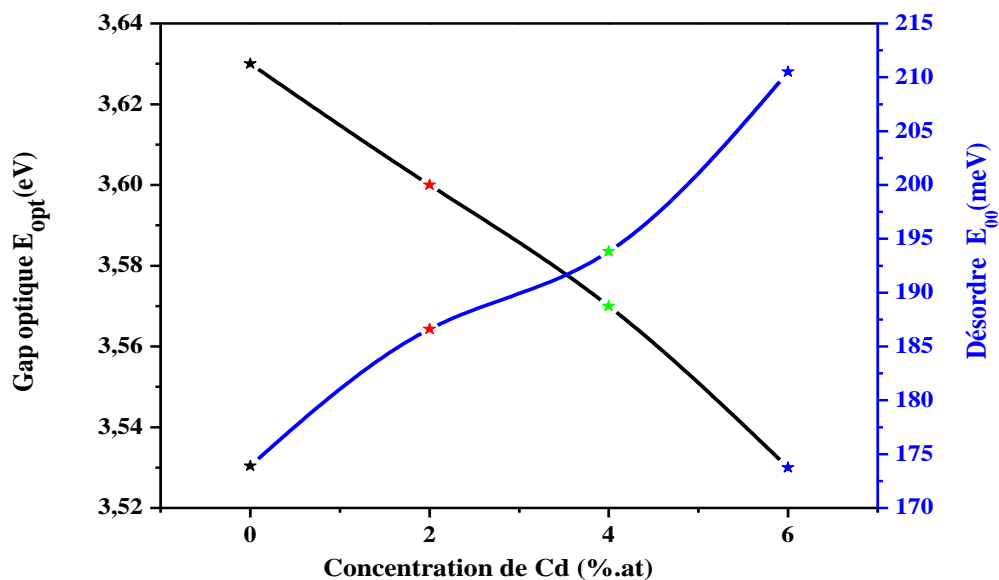


Figure III.5: Évolution du désordre en fonction du taux de dopage de Cd.

La variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction de la concentration de dopage avec le cadmium (Cd) est illustrée sur la figure III.6. On observe que le gap optique et le désordre sont parallèlement varié d'une façon inverse, quand le gap optique diminué le désordre augmente.



**Figure III.6:** Variation du gap optique et du désordre des films minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du taux de dopage de Cd.

*Conclusion  
générale.*



## *Conclusion générale*

Le travail présenté dans ce mémoire concerne à l'étude des propriétés physiques des films minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopés et dopés au cadmium (Cd), déposés par la technique **Sol-Gel Dip-Coating (SGDC)** sur des substrats en verre. L'étude qui nous avons faite est basée sur deux buts principaux. L'un est de maîtriser l'élaboration de ces couches avec le procédé qui nous avons mentionné (**SGDC**), et l'autre d'étudier l'influence du dopage atomique avec le cadmium (Cd) sur les propriétés physiques de ces dépôts.

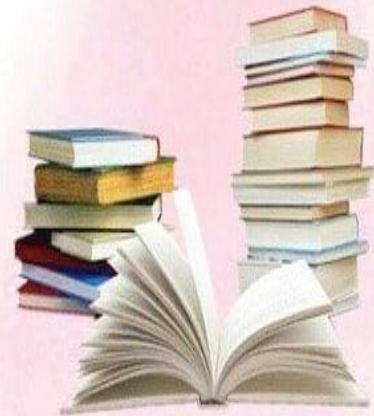
Dans la présente étude nous avons utilisé le dichlorure d'étain penta-hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) comme une source d'étain pour préparer une série de couches minces. Nous avons préparé des échantillons de trois couches  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé au cadmium avec des diverses concentrations (0, 2, 4 et 6 % at). Après l'élaboration, les échantillons ont subi des traitements thermiques à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Les caractérisations structurales et optiques des échantillons ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie **Raman** et la spectrophotométrie **UV-Visible** respectivement. L'étude obtenue par la spectroscopie **Raman**, représente que les films de  $\text{SnO}_2$  cristallisent dans une structure tétragonale du type rutile. Les résultats des analyses optiques montrent que, les couches minces  $\text{SnO}_2$  sont transparentes (78-86%) dans le visible et opaques dans l'UV. En plus, les valeurs du gap optique varient entre 3,63 eV et 3,53eV.

Au terme de cette étude et bien que l'étude ne soit pas fini, nous pouvons dire qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopés ou bien dopés au cadmium par la méthode **Sol-Gel (Dip-Coating)** ont des bonnes propriétés structurales et optiques laisser d'appliquées dans différents domaines.



*Références  
Bibliographiques.*



## *Références bibliographiques*

- [1] A. Hafdallah, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2016.
- [2] A. Allag, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie), 2014.
- [3] A. Mahroug, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2015.
- [4] L. Herissi, Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouaghi (Algérie), 2016.
- [5] O. Daranfad, Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2007.
- [6] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [7] S. Chellouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie), 2012.
- [8] M. Benachour, Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2011.
- [9] L. Baghriche, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (Algérie), 2015.
- [10] L. Yang, Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale (France), 2012.
- [11] El. Benyahia, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie).
- [12] M. Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [13] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université Badji Moukhtar-Annaba (Algérie), 2008.
- [14] R. Barir, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla (Algérie), 2018.
- [15] M. Mesrouk, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou (Algérie), 2013.
- [16] H. Sefardjella, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2015.

- [17] M. khechba, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2018.
- [18] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou (Algérie), 2013.
- [19] M. Maache, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie), 2014.
- [20] S. Yahiaoui, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie), 2014.
- [21] A. Bloura, Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (Algérie), 2016.
- [22] M. Melouki, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf-Oran (Algérie), 2013.
- [23] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2012.
- [24] J. Garnier, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (France), 2009.
- [25] B. Ghaddab, Thèse de Doctorat, Université Franche-Comté, École Doctorale Louis Pasteur, 2012.
- [26] B. Teldja, B. Noureddine, B. Azzeddine, T. Meriem, *Journal Optik*, 2020, 164586.
- [27] L. Soussi, T. Garmim, O. Karzazi, A. Rmili, A. El Bachiri Writing - original draf, A. Louardi, H. Erguig, *Journal Surfaces and Interfaces*, 2020, 100467.
- [28] M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M. R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, *Journal Solid State Sciences*, 2009, **11**, 233-239.
- [29] R. Singh, M. Kumar, S. Shankar, R. Singh, A. K. Ghosh, O. P. Thakur, B. Das, *Journal Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **31**, 310–314.
- [30] A. H. Ammar, M. S. Abo-Ghazala, A. A. M. Farag, N. M. Abdel-Moniem, El-Sayed M. Farag, *Journal Vacuum*, 2013, **94**, 30-40.
- [31] J. Zhang, Zh. Song, F. Jiang, *Journal of Luminesce*, 2020, **221**, 117030.
- [32] Ch. Khelifi, A. Attaf, *Journal Surfaces and Interfaces*, 2020, 100449.
- [33] B. J. Li, G.Y. Yang, L. J. Huang, W. Zu, N. Ren, *Journal Applied Surface Science*, 2020, 145334.

- [34] S. Gürakar, T. Serin, *Journal Materials Science & Engineering B*, 2019, **251**, 114445.
- [35] F. de Moure-Flores, J. G. Quinones-Galván, A. Hernández-Hernández, A. Guillén-Cervantes, M. A. Santana-Aranda, M. de la L. Olvera, M. Meléndez-Lira, *Journal Applied Surface Sciences*, 2012, **258**, 2459 – 2463.
- [36] T. Kacile, *Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie)*, 2007.
- [37] D. Chateau, *Thèse de Doctorat, Université de Lyon (France)*, 2013.
- [38] V. Monnier, *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I*, 2006.
- [39] Z. Daas, *Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2010.
- [40] C. Viazzi, *Thèse de Doctorat l'Université Toulouse III-Paul Sabatier*, 2007.
- [41] M. Jouili, *Thèse de Doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (France)*, 2011.
- [42] Y. Bouachiba, *Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2014.
- [43] F. Hanini, *Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2014.
- [44] R. Azouani, *Thèse de Doctorat, Université Paris XIII (France)*, 2009.
- [45] M. Boudot, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (France)*, 2014.
- [46] J. Franc, *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne (France)*, 2007.
- [47] L. Nadar, *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet-Saint Etienne*, 2011.
- [48] A. Gaddari, *Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté*, 2013.
- [49] S. Laghrib, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie)*.
- [50] M. Lagrange, *Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes*, 2015.
- [51] H. Benelmadjat, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2011.
- [52] Kh. Sebti, *Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (Algérie)*, 2017.
- [53] W. Hamd, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France)*, 2009.
- [54] G. Müller, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (France)*, 2013.

- [55] M. O. Orlandi, A. J. Ramirez, E. R. Leite, E. Longo, *Journal Crystal Growth & Design*, 2008, 8 (3) ,1 wwsz067-1072.
- [56] B. Thangarajou, *Thin Solid Films*, 2002, **402**, 71-78.
- [57] F. Saker, *Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (Algérie)*, 2014.
- [58] T. Brouri, *Thèse de Doctorat, Université Paris Est-Paris (France)*, 2011.
- [59] A. Ben Haoua, *Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla (Algérie)*, 2016.
- [60] W. Zhijie, *Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1 (France)*, 2011.
- [61] S. Benramache, *Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie)*, 2012.
- [62] F. Medjaldi, *Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie)*, 2012.
- [63] C. M. Ghimbeu, R. C. van Landschoot, J. Schoonman, M. Lumbrera, *Journal European Ceramic Society*, 2007, **27**, 207–213.
- [64] B. Eifert, M. Becker, Ch. T. Reindl, M. Giar, L. Zheng, A. Polity, Y. He, Ch. Heiliger, P.J. Klar, *Journal Physical Review Materials* 1, 2017, 014602.
- [65] C. Ghimbeu, *Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz (France)*, 2007.
- [66] S. R. Bansode, R. T. Khare, K. K. Jagtap, M. A. More, P. Koinkar, *Journal Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, **63**, 90–96.
- [67] J. Kaur, J. Shah, R. K. Kotnala, K. Ch. Verma, *Journal Ceramics International*, 2012, **38**, 5563–5570.
- [68] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J. R. Morante, *Journal Applied Physics*, 2001, **90**.
- [69] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, *Journal Super lattices Microstruct*, 2014, **75**, 485-495.
- [70] D. Y. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, *J. Ph. Photobiol, A*, 2012, **235**, 49-55.
- [71] C. Nassiri, A. Hadri F. Z. Chafi, A. El Hat, N. Hassanain, M. Rouchdi, B. Fares, A. Mzerd, *JMES*, 2017, 8(2), 420-425.

- [72] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, R. Suresh, M. Ragavendar, C. Sankar, Journal Materials Science in Semi-conductor Processing, 2013, **16**, 825–832.
- [73] M. Khechba, A. Bouabellou, F. Hanini, S. Touati, Journal of Applied Sciences Engineering and Technology, 2017, 427-432.
- [74] S. Benkara, H. Ghamri, Dj. Rechem, M. Zaabat, 2017, **98**.



## ملخص

### دراسة شرائح رقيقة لأكسيد شفاف و موصل محضرة بطريقة سائل-جامد.

نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية لشرائح رقيقة من أكسيد القصدير، لهذا قمنا بتحضير مجموعة من الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير مطعمة بالكاديوم (Cd) بواسطة تقنية سائل-جامد على مساند من الزجاج، حيث قمنا بتهيئة عدد الشرائح في ثلاث شرائح وغيرنا نسب التطعيم (0%، 2%، 4%، و 6%)، خضعت هذه العينات إلى المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية للشرائح المحضرة باستعمال مطيافية رامان ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. نتائج تحليل رامان أثبتت أن البنية البلورية للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير غير المطعمة من نوع Rutile. أما دراسة الخصائص الضوئية فقد أثبتت أن الأفلام التي تم الحصول عليها لها خصائص بصرية جيدة مع متوسط قيمة شفافية محصورة بين 78 % و 86 % في النطاق المرئي وقيم الفجوة البصرية تتناقص من 3,63 إلى 3,53 إلكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير، تطعيم، سائل-جامد، مطيافية رامان، مطيافية الأشعة فوق

البنفسجية والمرئية.

# *Abstract*

## *Study of transparent and conductive oxide thin film deposited by Sol-Gel.*

In this study, the influence of the cadmium (Cd) doping on the physical properties of SnO<sub>2</sub> thin films was investigated. For this reason, a series of samples was deposited by Sol-Gel (Dip-Coating) method on glass substrates. The number of layers was fixed at 03 layers, but the percentage of Cd doping was varied between (0%, 2%, 4%, and 6%). The undoped and Cd doped thin films were submitted to thermal treatments at 500°C during 2 hours. The specimens are characterized by Raman spectroscopy and UV-Visible spectroscopy. Raman spectroscopy analysis shows that the undoped tin oxide thin films obtained are crystallized in rutile phase. The optical analysis showed that the SnO<sub>2</sub> thin films are transparent (78-86%) in the visible region and the values of the optical band gap varied from 3,63eV to 3,53eV.

---

**Keywords:** Thin films, Tin oxide, doping, Sol-Gel Dip-Coating, Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy.

# Résumé

## *Étude des films minces d'un oxyde transparent et conducteur déposés par voie Sol-Gel.*

Le but principal de ce travail est l'étude de l'effet du dopage atomique avec le cadmium (Cd) sur les propriétés physiques des films minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . Pour cela, nous avons déposés des films minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$ ) sur des substrats de verre par la méthode Sol-Gel (Dip-Coating). Le nombre de couches a été fixé à 03 couches, mais le taux de dopage a été varié entre (0%, 2%, 4%, et 6%). Les échantillons ont subi des traitements thermiques à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h. La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-Visible. Les résultats de la spectroscopie Raman montrent que les films minces ( $\text{SnO}_2$  non dopés) obtenus cristallisent en phase rutile. Les résultats de la caractérisation optique montrent que les films obtenus présentent de bonnes propriétés optiques avec une valeur de transparence moyenne confinée entre 78% et 86% dans le visible et les valeurs du gap optique sont comprise de 3,63 jusqu'à 3,53 eV.

---

**Les mots clés :** Films minces, Oxyde d'étain, Dopage, Sol-Gel Dip-coating, Spectroscopie Raman, Spectroscopie UV-Visible.