

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

*Effet du temps de traitement thermique sur  
les propriétés optiques des couches minces  
d'oxyde d'étain*

Présenté par :

Imene MESSAI et Rayhana NASRI

Devant le jury :

Hana BELGHIT	M.C.B	Université Larbi Tébessi - Tébessa	<b>Président</b>
Mourad KHECHBA	M.C.A	Université Larbi Tébessi - Tébessa	<b>Rapporteur</b>
Abdelhamid FERDI	M.C.A	Université Larbi Tébessi - Tébessa	<b>Examineur</b>

Date de soutenance: **16/06/2022**

## *Remerciements*

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

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

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

Nous remercions le président du jury madame « **H. BELGHIT** », Maître de conférences -B- au département des sciences de la matière, faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour l'honneur qu'il nous fait par sa présence de présider le jury.


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

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

MERCI à mes amis et mes collègues.

*Imene et Rayhna*

---



*Je dédie ce travail :*

*Je dédie ce travail :*

*A mon cher père et à ma chère mère pour  
leur affection, leur amour et leur soutien.*

*A mon frère **Khaleed** et mon frère  
**Khoubaiib**.*

*A celui qui a été un soutien.*


*A toute ma famille.*

*A tous mes amies et collègues.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près  
comme de loin.*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

**IMENE.**



*Je dédie ce travail :*

*A mon cher père et à ma chère mère pour leur affection, leur amour et leur soutien.*

*A mes frères **Hani, Ahmed, M.elhadi** et ma sœur **Ibtissem***

*A celui qui a été un soutien.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amies et collègues.*

*A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

***Rayhana.***



# Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Abréviations

Introduction générale ..... 2

## Chapitre I : Contexte Bibliographique.

I.1. Les couches minces .....	5
I.1.1. Définition d'une couche mince .....	5
I.1.2. Procédure de dépôt .....	6
I.1.3. Mécanisme de formation d'une couche mince .....	6
I.1.4. Méthodes d'élaborations des couches minces .....	7
I.1.4.1. Les méthodes physiques .....	7
I.1.4.1.1. Pulvérisation cathodique .....	7
I.1.4.1.2. Evaporation thermique .....	8
I.1.4.1.3. Ablation laser .....	9
I.1.4.2. Les méthodes chimiques .....	10
I.1.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD .....	10
I.1.4.2.2. Spray pyrolyse .....	11
I.1.4.2.3. Méthode Sol-Gel .....	11
I.2. Les oxydes transparents conducteurs TCO .....	12
I.2.1. Définition d'un matériaux TCO .....	12
I.2.2. Propriétés des TCO .....	13
I.2.2.1. Les propriétés optiques .....	13

I.2.2.2. Les propriétés électriques .....	13
I.2.3. Critères de choix .....	14
I.3. L'oxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ) .....	15
I.3.1. Définition du SnO <sub>2</sub> .....	15
I.3.2. Propriétés du SnO <sub>2</sub> .....	15
I.3.2.1. Propriétés structurales .....	15
I.3.2.2. Propriétés optiques .....	16
I.3.2.3. Structure électronique des bandes .....	17
I.3.2.4. Propriétés physico-chimiques .....	18
I.3.3. Différentes phases de SnO <sub>2</sub> .....	19
I.3.4. Application de SnO <sub>2</sub> .....	19
I.3.4.1. Vitrage à isolation thermique .....	19
I.3.4.2. Détection de gaz .....	20
I.3.4.3. Les applications photo-catalytiques .....	20
I.3.4.4. Piles au lithium .....	21

## *Chapitre II : Méthode d'élaboration et technique de caractérisation.*

II.1. Procédé Sol-Gel .....	24
II.1.1. Principe .....	24
II.1.2. Précurseurs .....	25
II.1.2.1. Les précurseurs inorganiques .....	25
II.1.2.2. Les précurseurs organométalliques .....	25
II.1.3. Les mécanismes réactionnels .....	25
II.1.3.1. L'hydrolyse .....	25
II.1.3.2. La condensation .....	25
II.1.4. Transition Sol-Gel .....	25
II.1.5. Les avantages et les inconvénients de la méthode Sol-Gel .....	26
II.2. Procédés de dépôt des couches minces SnO <sub>2</sub> .....	27
II.2.1. Choix du substrat .....	27
II.2.2. Préparation du substrat .....	27

II.2.3. Préparation des solutions .....	27
II.2.4. Déposition des couches minces de dioxyde d'étain .....	28
II.2.4.1. Conditions expérimentaux .....	29
II.2.5. Traitement thermique des couches minces .....	30
II.2.5.1. Séchage .....	30
II.2.5.2. Recuit .....	30
II.3. Les méthodes de caractérisations .....	31
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible .....	31
II.3.1.1. Détermination du coefficient d'absorption .....	32
II.3.1.2. Détermination du gap optique .....	32
II.3.1.3. Détermination de l'énergie d'Urbach .....	33

## Chapitre III: Résultats et discussion.

III.1. Propriétés optiques .....	36
III.1.1. La transmittance .....	36
III.1.2. Gap optique et désordre .....	37
III.1.2.1. Gap optique .....	38
III.1.2.2. Energie d'Urbach .....	39
Conclusion générale .....	42
Références bibliographiques .....	44

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	largeurs des bandes interdites de quelques TCO	15
I.2	regroupe les propriétés physiques de l'oxyde de SnO <sub>2</sub> .	19
II.1	Les avantages et les inconvénients de sol-gel.	26
II.2	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub> par sol-gel.	27
II.2	Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de SnO <sub>2</sub>	29
III.1	Les valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO <sub>2</sub> en fonction de temps de recuit	38

## Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.	6
I.2	Les trois modes de croissance d'une couche mince.	7
I.3	principales méthodes de dépôt des couches minces	8
I.4	principe de pulvérisation cathodique.	9
I.5	Principe de l'évaporation thermique.	10
I.6	Schéma de principe de la technique PLD.	11
I.7	Schéma de principe de dépôt (CVD)	11
I.8	Dispositif de principe de spray pyrolyse.	12
I.9	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.	13
I.10	Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile)	16
I.11	Structures cristallines des trois polymorphes de à des pressions inférieures à 50 GPa.	17
I.12	Diagramme des niveaux d'énergie du SnO <sub>2</sub>	19
I.13	Double et triple vitrage	20
II.1	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel, tg Correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte	26
II.2	Schéma représentant la procédure de préparation des solutions de SnO <sub>2</sub> pur	28
II.3	Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel dip coating utilisée.	29
II.4	Principe du traitement thermique	30
II.5	Four de la marque NABERTHERM	31

II.6	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	31
II.7	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de $\text{SnO}_2$ .	33
II.8	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de $\text{SnO}_2$ .	33
III.1	Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction du temps de recuit	37
III.2	Evolution du gap optique des couches minces de $\text{SnO}_2$ avec le temps de recuit.	38
III.3	Variation du désordre en fonction du temps de recuit	39
III.4	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de $\text{SnO}_2$ en fonction du temps de recuit	40



## *Liste des symboles*

$E_{00}$	Energie d'Urbach
$k$	le coefficient d'extinction
$\alpha$	le coefficient d'absorption
$I_R$	l'intensité de la lumière réfléchie
$I_0$	l'intensité de la lumière incidente
$I_T$	l'intensité de la lumière transmise
$R_s$	la résistance carrée
$Q$	facteur de qualité
$A$	L'absorption ou le facteur d'absorption
$T$	La transmission ou le facteur de transmission
$R$	La réflexion ou le facteur de réflexion
$\sigma$	La conductivité électrique
$n$	la densité des porteurs des charges
$\mu$	la mobilité des charges
$q$	la charge électrique élémentaire de l'électron
$\rho$	la résistivité
$H\nu$	Energie photonique
$C$	Vitesse de la lumière
$\lambda$	Longueur d'onde
$T_g$	Temps de gélification
$T$	Transmittance
$A$	Coefficient d'absorption
$D$	Epaisseur de la couche mince.
$E_{opt}$	Gap optique

## *Abréviations*

**TCO** : Transparent Conductive Oxides.

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

**Sol-gel** : Solution-Gélification.

**PVD** : Physical Vapor Deposition.

**DC** : Courant directe.

**RF** : Radiofréquence.

**CVD** : Chemical Vapor Deposition.

**CSD** : Chemical Solution Deposition.

**CDO** : Oxyde de cadmium.

**UV** : Ultra-Violet.

**VIS** : Visible.

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

Ces dernières années beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et conducteurs (TCO) en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine du visible.

Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes conducteurs transparents, les plus utilisés dans la technologie, il connaît durant ces dernières décennies un intérêt industriel afin de le développer sous forme de couches minces en raison de leurs propriétés physiques, une bonne transparence optique dans le domaine du visible. Ces propriétés font de le SnO<sub>2</sub> un bon matériau pour l'application dans les différents domaines industriels tels que l'optique, les capteurs chimiques et les applications photovoltaïques.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de SnO<sub>2</sub>, parmi lesquelles nous citons le dépôt physique en phase vapeur (La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique...), le dépôt chimique en phase vapeur et le dépôt en phase liquide (spray, méthode Sol-Gel).

La méthode Sol-Gel est un procédé de dépôt par voie liquide elle présente plusieurs avantages, permet d'obtenir des dépôts homogènes, facilité de dépôt sur des substrats de grande surface et un faible coût, possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté. C'est pour ces raisons que nous avons choisi cette technique pour l'élaboration de nos films minces de SnO<sub>2</sub>.

L'objectif de ce mémoire est l'étude d'Effet du temps de traitement thermique sur les propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> réalisés par la méthode Sol-Gel.

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

Le premier chapitre est consacré aux couches minces et à l'étude bibliographique sur les TCO d'une manière générale en particulier l'SnO<sub>2</sub> (structure cristalline, propriétés optiques, principales propriétés physico-chimiques et les diverses applications).

Le deuxième chapitre présente, toutes les étapes de préparation des couches minces de dioxyde d'étain à partir des procédures de préparation, et décrit le procédé utilisé pour le

dépôt des couches minces de SnO<sub>2</sub>, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution de la transmission, le gap optique, le désordre, en fonction du temps de recuit.

*Chapitre I :*  
*Contexte bibliographique*



Dans ce chapitre, nous commençons par présenter tout ce qui concerne les couches minces et les mécanismes de leur formation et les différentes techniques de dépôt utilisées (physiques et chimiques). puis nous abordons la connaissance Des oxydes transparents conducteurs (TCO), et enfin, nous présentons les propriétés et les applications de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>.

## **I.1. Les couches minces**

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

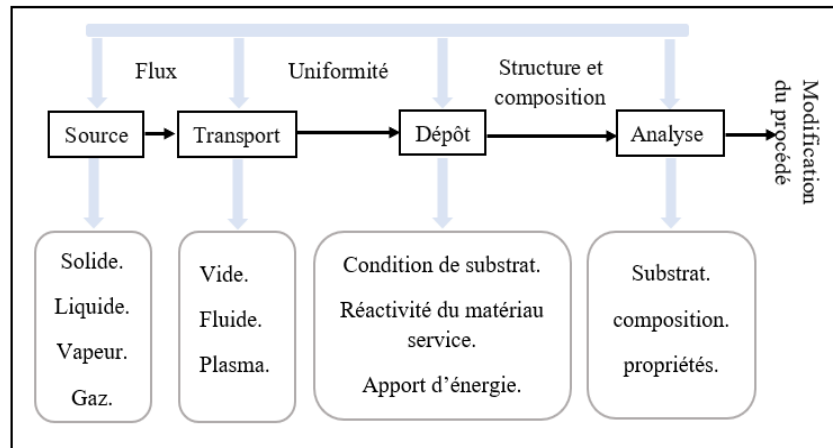
Les films minces d'une substance particulière sont un arrangement des éléments de cette substance en deux dimensions (plan), de telle que la troisième dimension (épaisseur) est très petite. Cette épaisseur change d'une substance à une autre, et cela dépend principalement des propriétés physiques des matériaux [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état solide à l'état des couches minces est que : a l'état solide du matériau on néglige généralement le rôle des limites (surfaces) dans les propriétés, mais dans le cas des couches minces, à l'opposé, l'effet des surfaces sur les propriétés est prédominant car plus l'épaisseur est très petite, plus l'effet des surfaces sur les propriétés physiques est important [2].

Le dépôt des couches minces se fait toujours sur un substrat sur lequel il est basé et est en verre, silicium, aluminium ou quartz et autres, selon la nature de l'étude ou le besoin scientifique, donc ce fait doit être pris en compte lors de la préparation de la membrane, qui fait que la nature du substrat a un impact important sur les propriétés structurales des couches minces déposées dessus [3].

### I.1.2. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre étapes essentielles successives, comme la figure I.1.



*Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces*[4].

✓ **La source** : qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut-être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz [4].

✓ **Le transport** : dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important. Plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide " principalement des gaz" [5].

✓ **Le dépôt** : la troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat [6].

✓ **L'analyse** : la dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes [5].

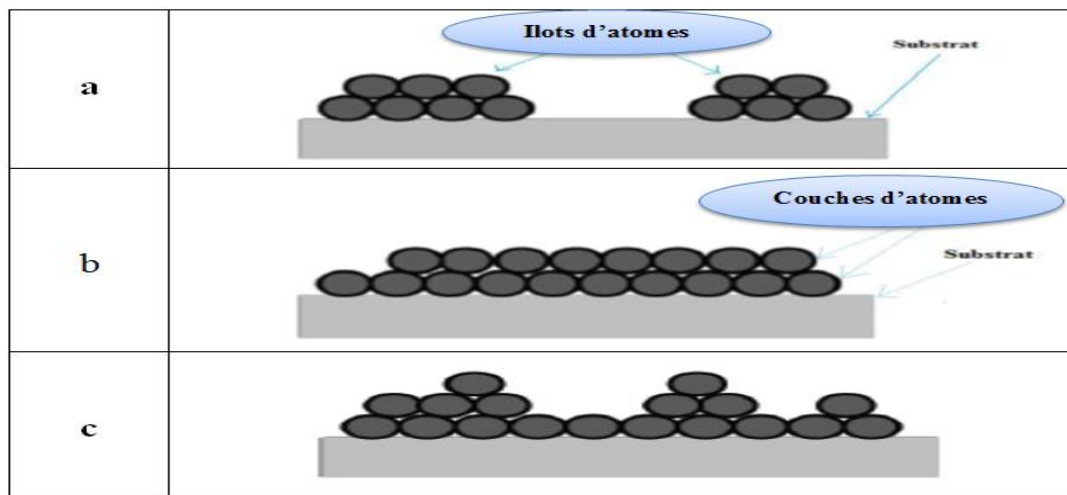
### I.1.3. Mécanisme de formation d'une couche mince

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

✓ **La nucléation** : c'est le phénomène qu'accompagnent les changements d'état de matière et qui consiste en l'apparition quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur arrivent à la surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, de ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres pour former des amas (clusters) par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation [7].

✓ **La croissance** : Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories, illustrées sur la figure I.2 [8] :

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



**Figure I.2 :** Les trois modes de croissance d'une couche mince [7].

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (Température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [9].

### I.1.4. Méthodes d'élaboration des couches mince

Le contrôle des différents paramètres des méthodes de dépôt est d'une grande importance dans la croissance et le développement de film (TCO) de haute qualité. Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure I.3).

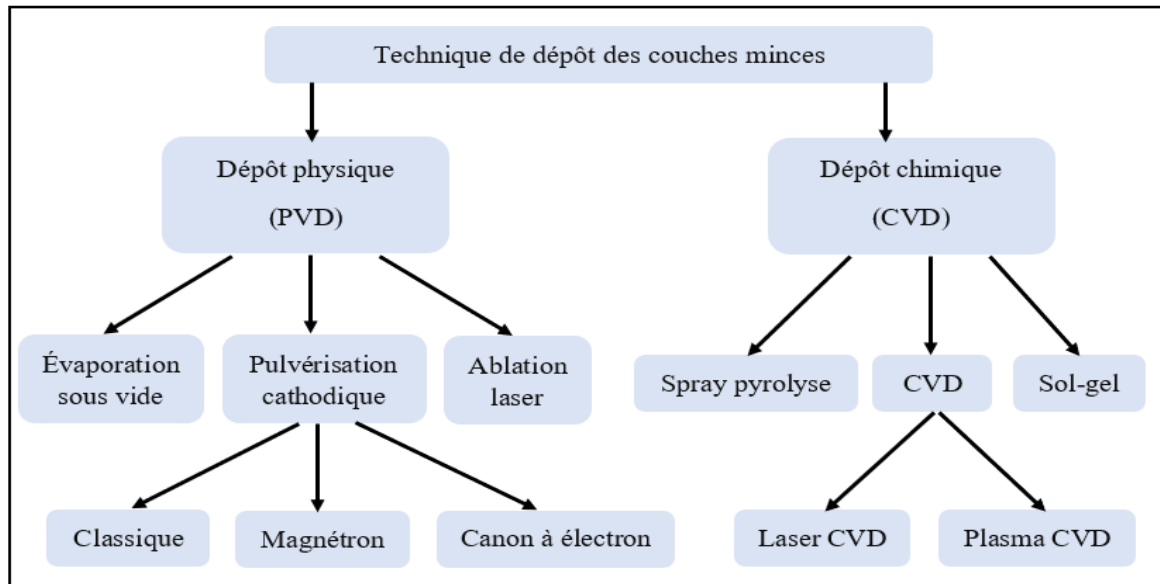


Figure I.3 : Principales méthodes de dépôt des couches minces.

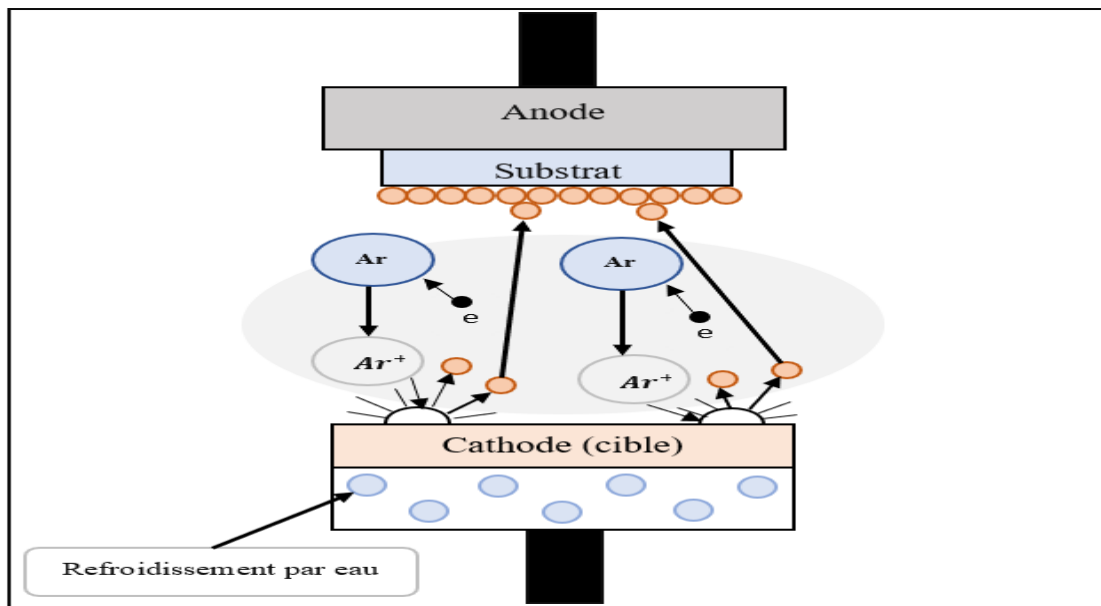
#### I.1.4.1. Les méthodes physiques

##### I.1.4.1.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite.

La pulvérisation cathodique consiste à arracher les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques dans une pression réduite. Les atomes ainsi arrachés sont déposés sur le substrat placé en face de la cible un schéma de principe est représenté sur la figure I.4, où la cible est polarisée négativement (la cathode) l'anode est le porte substrat lors d'une pulvérisation purement physique (par opposition à la pulvérisation réactive). Les ions d'atomes du gaz ne doivent pas réagir avec le film en croissance, ceci limite donc les gaz potentiels aux gaz rares. L'argon "Ar" est très souvent utilisé car moins cher que le xénon et le xénon Xe et le krypton "Kr" et il offre un rendement de pulvérisation supérieur à celui du néon [10].

La différence de potentiel entre la cible et le substrat provoque l'ionisation de l'Argon (plasma froid), et accélère ces ions vers la cible. Cette dernière subit une série de collisions avec les ions accélérés qui s'achèvera par éjection de ses atomes pour que la majorité de ces atomes se déposent sur le substrat. Il faut que le substrat soit placé aussi près que possible en face de la cible typiquement 5 à 10 cm. La cathode doit être refroidie car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci [11].



*Figure I.4 : principe de pulvérisation cathodique.*

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

#### **I.1.4.1.2. Evaporation thermique**

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.5). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve, le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [12].

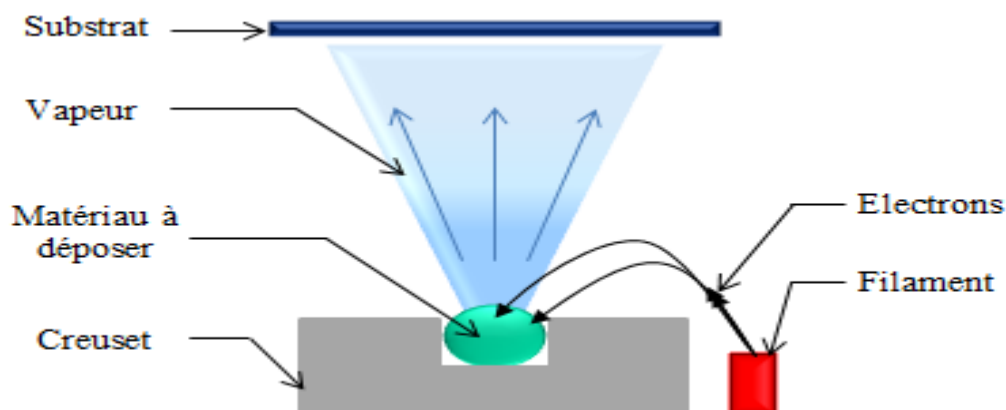


Figure I.5 : Principe de l'évaporation thermique.

#### I.1.4.1.3. Ablation laser

Ablation laser est une technique de dépôt consistant à déposer des couches minces en ablatant une cible du matériau désiré à l'aide d'un laser pulsé (figure I.6) [13].

Le principe de l'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer.

En rotation, lorsque la puissance du laser est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface pour former un nuage de matière (panache plasma) qui va se déposer par les caractéristiques d'adsorption du matériau à déposer.

Le processus d'ablation laser peut-être décrit suivant quatre grandes étapes :

- A. L'interaction photon laser-cible.
- B. La formation du panache plasma.
- C. L'expansion du panache.
- D. L'interaction plasma-substrat.

Aujourd'hui, cette méthode est largement utilisée pour élaborer des films de matériaux simples ou complexes de hautes qualités (propriétés cristallographiques et physiques), difficiles, voire impossible à obtenir par d'autres techniques [5].

Actuellement, ce procédé est utilisé pour déposer des films diélectriques presque cristallins.



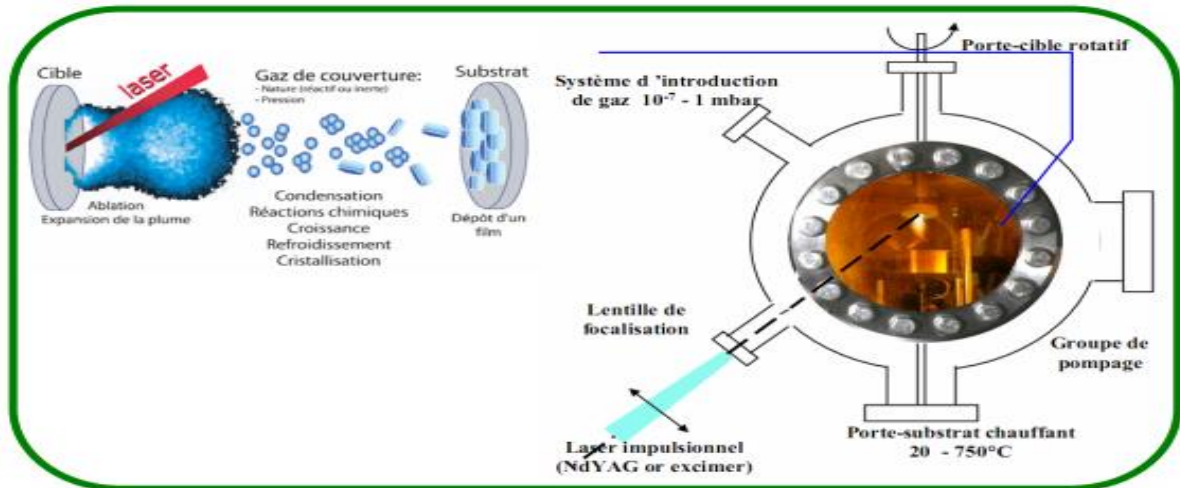


Figure I.6 : Schéma de principe de la technique [13].

### I.1.4.2. Les Méthodes chimiques

#### I.1.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé [14].

Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD) [15].

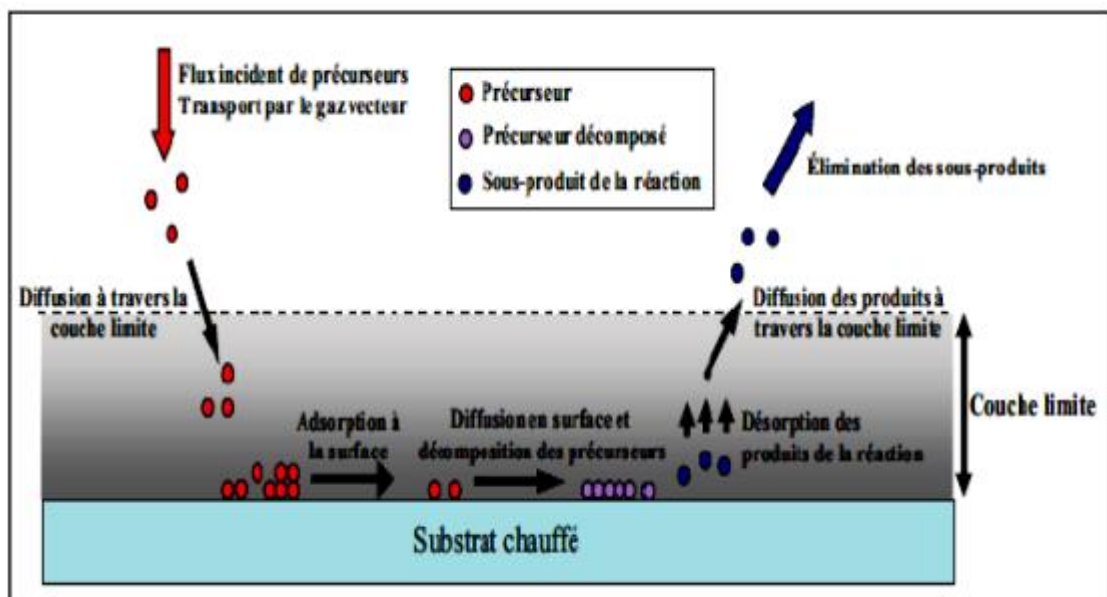


Figure I.7: Schéma de principe de dépôt (CVD) [14].

### I.1.4.2.2. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissoute dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure I.8) [16].

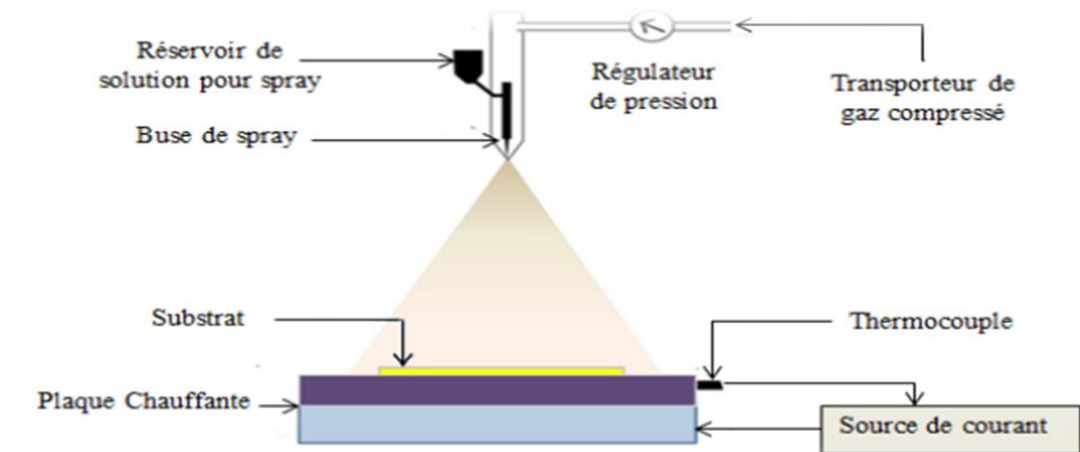


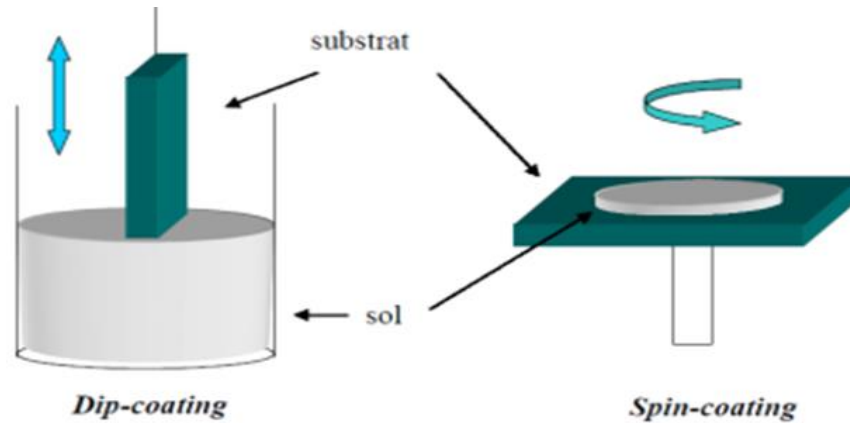
Figure I.8 : Dispositif de principe de spray pyrolyse [16].

### I.1.4.2.3. Méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que céramiques et les verres. Le principe de base du sol-gel (correspondant à l'abréviation de solution gélification) est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [17]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes, Spin coating et Dip coating. La figure I.9 représente ces deux méthodes.

✓ **Le spin coating ou centrifugation :** Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

✓ **Le dip coating ou trempé :** Moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. Cette méthode est utilisée pour cette étude et elle sera détaillée dans le chapitre suivant.



**Figure I.9:** Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [18].

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

### I.2.1. Définition d'un matériau TCO

Les TCOs sont une abréviation pour oxyde transparent conducteurs, qui a été découvert au début du XXe siècle par le scientifique ( Karel Baedeker) en 1907, lorsqu'il a formé une fine couche d'oxyde de Cadmium CdO, ce sont des semi-conducteurs composés de métal combiné avec de l'oxygène, c'est-à-dire qu'il s'agit d'oxydes semi-conducteurs tels que l'oxyde de cuivre CuO, l'oxyde de nickel NiO, l'oxyde de zinc ZnO.

Les matériaux solides sont généralement classés en fonction de leur conductivité électrique en trois catégories : (conducteurs, semi-conducteurs et isolants) [19]. Les oxydes conducteurs transparents ont un large intervalle d'énergie par rapport aux autres semi-conducteurs, qui se caractérisent par une transparence élevée aux longueurs d'onde visibles ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ) [20], sa conductivité électrique est proche de celle des métaux.

## I.2.2. Propriétés des TCO

### I.2.2.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes fondamentaux [21] :

- **L'absorption ou le facteur d'absorption (A) :** L'absorbance A d'une substance est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée ( $I_A$ ) et l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ). Elle est donnée par la relation suivante :

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A\% = A \cdot 100 \dots \dots \dots (I.1)$$

- **La transmission ou le facteur de transmission (T) :** La transmittance est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $I_T$ ) et l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ), elle est donnée par la relation suivante :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T\% = T \cdot 100 \dots \dots \dots (I.2)$$

- **La réflexion ou le facteur de réflexion (R) :** La réflectivité R est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie ( $I_R$ ) lorsqu'un faisceau de lumière d'une longueur d'onde spécifique tombe sur une surface, et l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ). Elle est donnée par la relation suivante :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R\% = R \cdot 100 \dots \dots \dots (I.3)$$

### I.2.2.2. Propriétés électriques

L'intérêt pour les propriétés électriques des oxydes conducteurs et transparents a commencé en 1970 [22]. Ces oxydes sont classés selon leurs propriétés électriques comme semi-conducteurs avec un intervalle d'énergie relativement grand. Les plus importantes de ces caractéristiques sont :

- La largeur de la bande interdite des TCO (gap optique).
- La conductivité électrique.

- **La largeur de la bande interdite des TCO** : Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3 et 4.2 eV (tableau I.1) [23]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

*Tableau I.1: largeurs des bandes interdites de quelques TCO*

TCO	$\text{SnO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{ITO}$	$\text{ZTO}$	$\text{TiO}_2$
Gap optique (eV)	(3.6-4.2)	(3.2-3.3)	4.2	>3	(3-3.2)

- **La conductivité électrique  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>** : La conductivité exprime le mouvement des charges dans le réseau cristallin et est désignée par le symbole  $\sigma$ , et elle est exprimée par l'unité  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>. La relation (I.4) montre le terme de conductivité dans les semi-conducteurs [22] :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots \text{(I.4)}$$

Où :  $n$  la densité des porteurs des charges en ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu$  la mobilité des charges en ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $q$  la charge électrique élémentaire de l'électron et  $\rho$  la résistivité.

### I.2.3. Critères du choix de TCO

Les critères les plus importants pour les choisir les TCO les plus convenables pour une application sont ceux qui montrent une bonne conductivité avec une bonne transparence, et ceux aussi qui montrent un bon facteur de qualité Q. Il représente aussi l'équation de "Gordon", peut être défini comme le rapport conductivité électrique sur absorbance optique dans le visible  $\alpha$ , et une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO [24], il est donné par l'équation :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_s \cdot \ln(R+T)} \dots \dots \dots \text{(I.5)}$$

Où :  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) : est la conductivité électrique,  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : est le coefficient d'absorption.

$R_s$  ( $\Omega/\square$ ) : la résistance carrée, T(%) : la transmission totale dans le visible.

### I.3. L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )

#### I.3.1. Définition du $\text{SnO}_2$

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [25]. Il est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres, c'est-à-dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [26]. Il a été le premier TCO à être commercialisé.  $\text{SnO}_2$  est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et est stable vis-à-vis de l'atmosphère [27].

#### I.3.2. Propriétés du $\text{SnO}_2$

##### I.3.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragonale de type rutile (figure I.10), les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : ( $a=b=0.4737 \text{ nm}$  et  $c=0.3186 \text{ nm}$ ) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle [28]. Polymorphisme de  $\text{SnO}_2$  en fonction de la pression, subit des changements de phases à des pressions élevées à partir de différentes observations expérimentales [29].

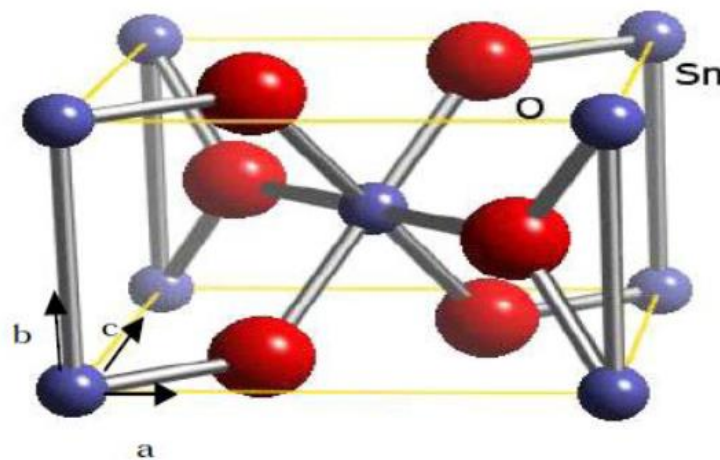
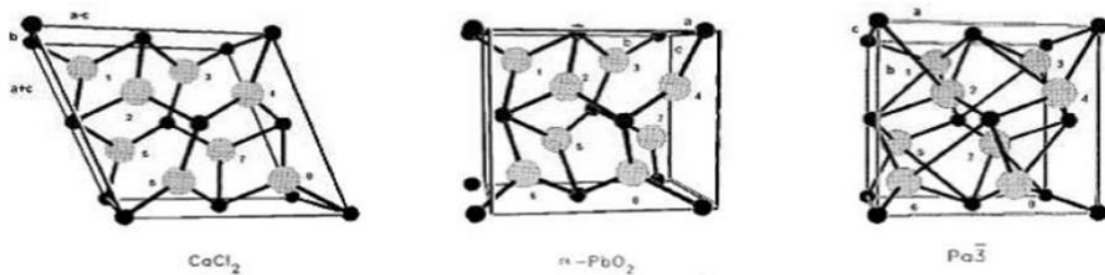


Figure I.10: Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain (structure de type rutile).



Une transition de type rutile au type  $CaCl_2$  s'effectue à 11.8 GPa. Une deuxième transition vers une structure de type  $a - PbO_2$  commence à apparaître à partir de 12GPa. Les deux phases  $a - PbO_2$  et  $CaCl_2$  se transforment en phase cubique de type fluorine à une pression supérieure à 21 GPa et à température ambiante. Lors de la diminution de la pression, une transformation inverse est observée et l'échantillon récupéré dans les conditions ambiantes se compose d'un mélange de deux phases, rutile et  $a - PbO_2$ . Pour des pressions inférieures à 50 GPa, l'ordre de transition de phases en fonction de la pression appliquée est donc le suivant : rutile ( $P42/mmm$ )  $\rightarrow$  type  $CaCl_2$  ( $Pnmm$ )  $\rightarrow$  type  $a - PbO_2$  ( $Pbcn$ )  $\rightarrow$  phase cubique de type Pa. Notons pour des pressions supérieures à 50GPa et allant jusqu'à 117GPa, il apparaît deux autres phases de type zircon orthorhombique I ( $Pbca$ ) et du type cotonnine ( $Pnam$ ). La structure cristalline des phases obtenues après la transformation de la phase rutile est représentée dans la (figure I.11) [30].



**Figure I.11 :** Structures cristallines des trois polymorphes de  $SnO_2$  à des pressions inférieures à 50 GPa

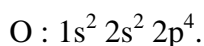
### I.3.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du  $SnO_2$  dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap optique) [31]. Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400nm à 800nm). Une bonne transparence dans toute le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV. Donc sous la forme de couche mince, le  $SnO_2$  d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [25].

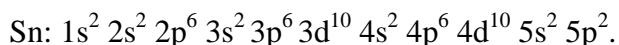
### I.3.2.3. Structure électronique des bandes

Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons -elle est alors dite neutre- qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $Sn^{4+}$ . Ils deviennent alors  $Sn^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons [32].

La structure de bandes est caractérisée par une bande de valence (BV) constitué d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène ( $O_{2p}$ ).



Une bande de conduction (BC) constitué d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement  $Sn_{5s}$ ,  $Sn_{5p}$ ), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas.



On mit on évidence l'existence dans  $SnO_2$  d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusakiet. La densité de lacunes, définie par x dans  $SnO_{2-x}$ , dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  % at. [29].

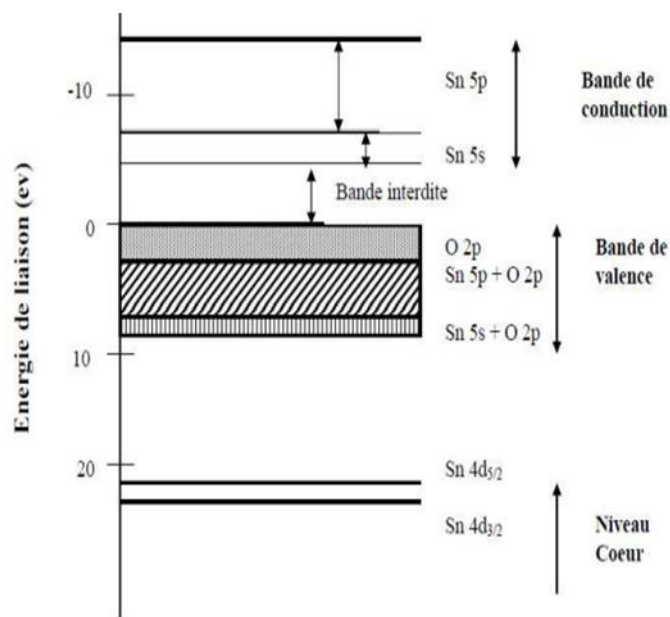


Figure I.12 : Diagramme des niveaux d'énergie du  $\text{SnO}_2$  [32].

#### I.3.2.4. Propriétés physico-chimiques

Nous avons regroupé les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain, dans le tableau suivant [33] :

Tableau I.2: Propriétés physiques de l'oxyde de  $\text{SnO}_2$ .

Largeur de bande interdite	<b>3.6 eV</b>
Densité effective de la bande de conduction	$3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité spécifique	6.915 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Point de fusion	1630 °C
Point d'ébullition	2330 °C
Dureté	7.8 MohScale
Masse molaire	150.7 ( $\text{g}/\text{mol}$ )

### I.3.3. Différentes phases de $SnO_2$

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350 °C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stœchiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que  $SnO_2$  et  $Sn_3O_4$ . La phase  $SnO$  apparaît à la température de dépôt de 400 °C et disparaît à la température 500 °C. Cette phase se décompose en  $SnO_2$  et  $Sn$  à une température de recuit de 450 °C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500 °C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie  $SnO_2$  [31].

### I.3.4. Application de $SnO_2$

#### I.3.4.1. Vitrage a isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence, mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge, soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques (par exemple, des couches d'argent de 10 à 15nm) peuvent être substituées par des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, il sera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût de production malgré des performances optiques moindres [34]. La principale fonction des vitrages isolants est d'apporter une meilleure isolation thermique que celle des vitrages simples. Ils sont constitués d'autres composants verriers séparés par une barrière d'étanchéité (figures I.13).

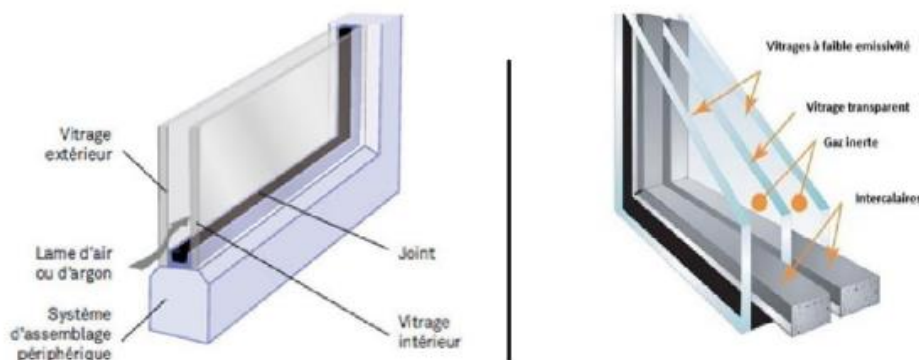


Figure I.13: Double et triple vitrage [34].

### I.3.4.2. Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables ( $CH_4, H_2$ ) ou toxiques ( $CO, H_2S$ ). 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  $SnO_2$  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  $CH_4$  à 400-450 °C et permet la détection de 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 ( $CrOX/SnO_2$ ) pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [35].

### I.3.4.3. Les applications photo-catalytiques

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra-violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Les systèmes à base de  $SnO_2$  peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'Am oxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de Co à des températures inférieures à 150 °C [36]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse. Teraoka et coll, ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur  $SnO_2$  est actif dans des réactions de Nox par CO en présence d' $O_2$  à 180 °C.

#### I.3.4.4. Piles au lithium

Le développement de nouvelles générations de batteries lithium-ion, notamment pour véhicules électriques, reste plus que jamais au cœur des priorités de recherches académiques et industrielles. Pour la fabrication des batteries à accumulation, le lithium est utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles batteries, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode qui est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des batteries, les recherches ont abouti à l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain. Ce matériau  $SnO_2$  présente des performances remarquables une capacité élevée à stocker de l'énergie, rendement proche de 100% et très bonne tenue lors des cycles de charge/décharge [37].

# *Chapitre II :*

*Méthode d'élaboration et  
techniques de caractérisation*

Dans ce chapitre, nous présentons toutes les étapes de préparation des couches minces de dioxyde d'étain à partir des procédures de préparation (choix et nettoyage du substrat et préparation de la solution) et présenter les différentes étapes d'élaboration de nos échantillons, puis nous décrivons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation.

## II.1. Procédé Sol gel

La méthode sol-gel c'est un procédé important et très efficace dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux en raison de sa capacité à produire et l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres), et la capacité de produire des matériaux stœchiométriques et très pure. Le principe de base du procédé sol-gel c'est la transformation d'une solution à base de précurseurs qui est en phase liquide en un solide, par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante, les précurseurs organométalliques c'est le plus utilisé pour la production d'oxydes [38].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par « EBELMEN » dans les années 1845.

### II.1.1. Principe

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [39].

### II.1.2. Précurseurs

Pour constituer la solution il y a deux natures de précurseurs utilisés :

#### II.1.2.1. Les précurseurs inorganiques

Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel. C'est Souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates [40].



### II.1.2.2 Les précurseurs organométalliques

Appelés alkoxydes et notés  $M(OR)_x$  (M: métal, OR: Groupe alkoxyde). C'est les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie Sol-Gel, Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [41].

### II.1.3. Les mécanismes réactionnels

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [42].

#### II.1.3.1. L'hydrolyse

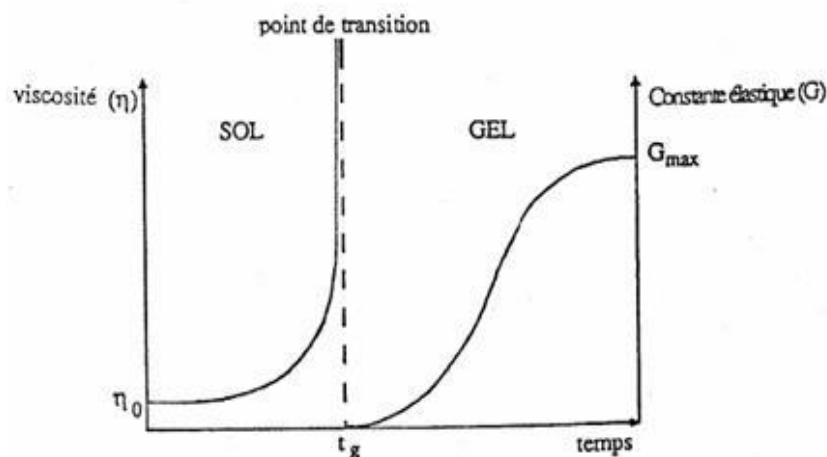
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles–OH. L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand – OH à un ligand – OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool.

#### II.1.3.2. La condensation

Les groupements – OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Lorsque 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. Transition Sol-Gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la (figure II.1). A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [44].



**Figure II.1 :** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel,  $t_g$  Correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [43].

Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb  $G$  (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante  $G$  tend vers sa valeur minimale [45].

### II.1.5. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

Les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel [46] [47]. sont résumés dans le tableau

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

Les avantages	Les inconvénients
Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.	Un coût élevé pour certains précurseurs.
Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques	Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
Facilité d'obtention de dépôts multicouches.	Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.	Des temps de l'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final.
Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.	Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.

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

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

La réalisation des couches d'oxyde d'étain sera effectuée sur des substrats en verre, Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- ✓ Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C [48].

### II.2.2. Préparation du substrat

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité [49].

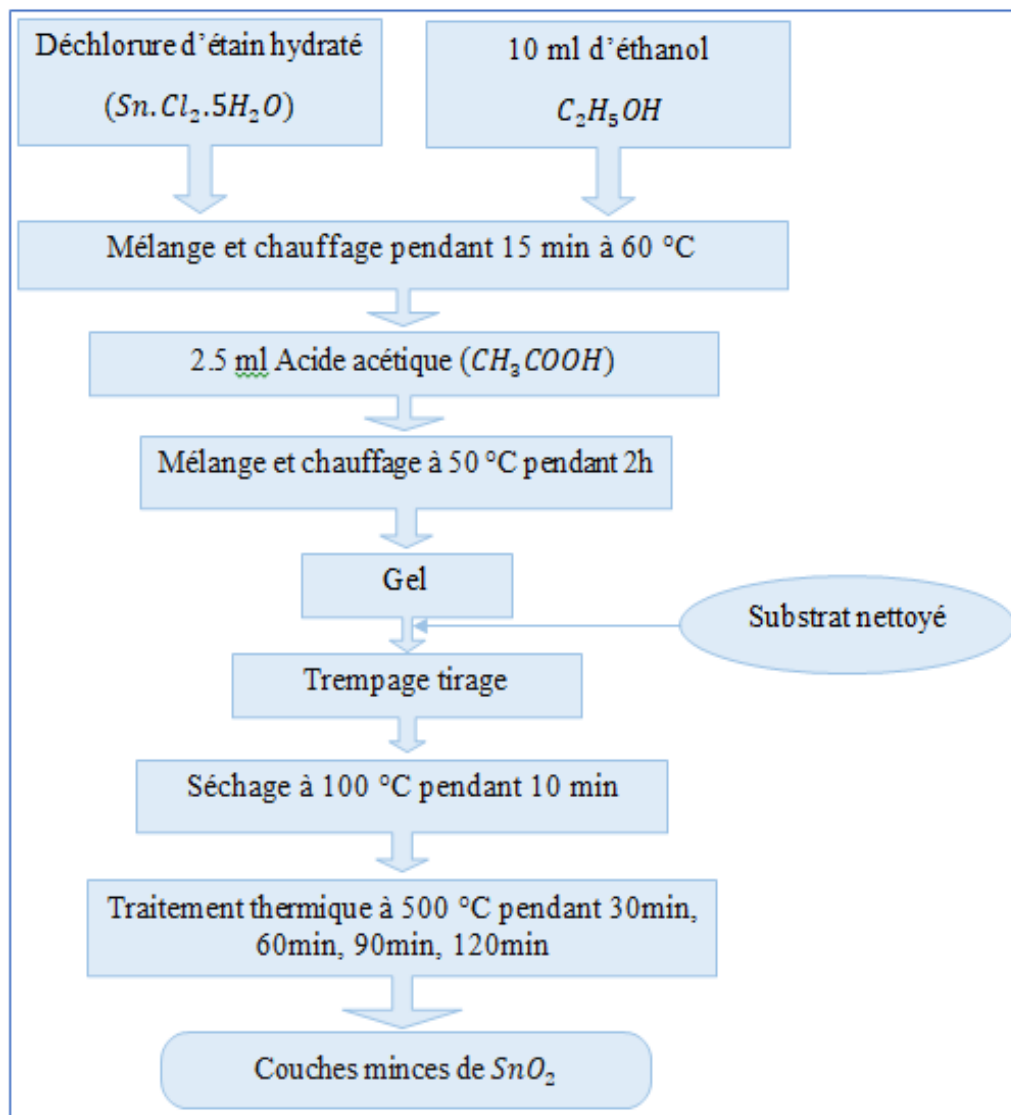
### II.2.3. Préparation des solutions

L'ensemble des réactifs utilisés lors de la synthèse des films SnO<sub>2</sub> sont mentionnés dans le (tableau II.2) suivant :

**Tableau II.2:** Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> par sol-gel.

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

La figure II.2 montre le protocole de préparation d'une solution apte à subir une transformation sol-gel à SnO<sub>2</sub>, à température ambiante et agitée avec un agitateur magnétique.



**Figure II.2:** Schéma représentant la procédure de préparation des solutions de  $\text{SnO}_2$  pur.

#### II.2.4. dépôt des couches minces de dioxyde d'étain

La méthode que nous avons utilisée pour élaborer nos couches minces de  $\text{SnO}_2$  est la méthode Sol Gel Dip Coating [SGDC] (figure II.3), au niveau de laboratoire du physique, département de sciences de la matière, faculté de la science exacte, université Larbi Tébessi-Tébessa.

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé standard. Après nettoyage, il est soigneusement disposé au-dessus de la solution qui est contenue dans un récipient. On trempe l'échantillon dans la solution, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse des minutes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon.

Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures.

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

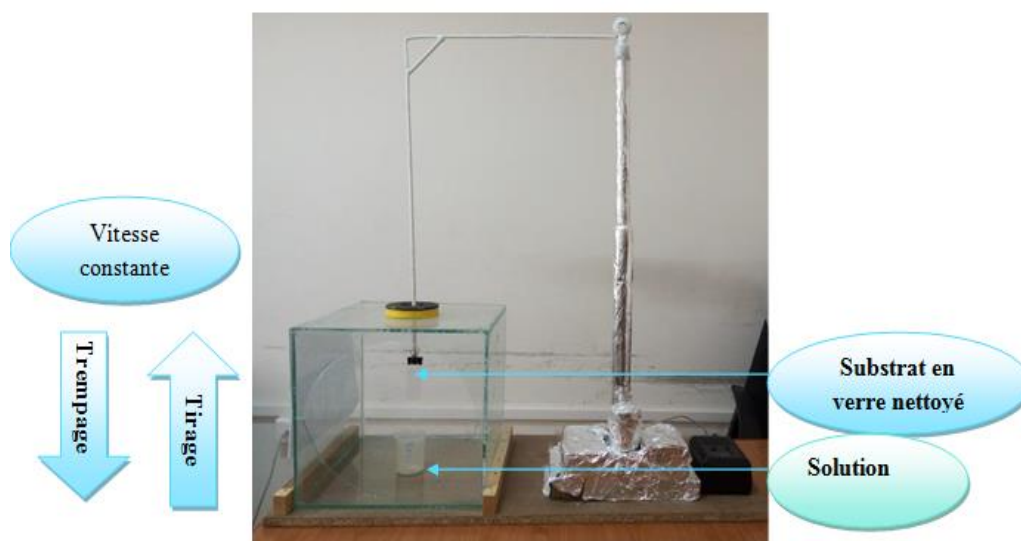


Figure II.3: Dispositif expérimental de la méthode Sol-gel dip.

#### II.2.4.1. Conditions expérimentaux

Les couches minces de  $\text{SnO}_2$  sont déposées par la technique Sol-gel Dip-Coating sur des substrats de verre. On a réalisé quatre échantillons des couches minces d'oxyde d'étain, Les conditions expérimentales du dépôt des échantillons, sont résumées sur le tableau II.3:

Tableau II.3 : Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de  $\text{SnO}_2$

Nombre d'échantillons	4
Nombre des couches	5
Temps de trempage (min)	2
Température de séchage (C°)	100
Temps de séchage (min)	10
Température de recuit (C°)	500
Temps de recuit (min)	30,60, 90,120

## II.2.5. Traitement thermique des couches minces

Cette étape de dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations, le séchage et le recuit.

### II.2.5.1. Séchage

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 10 min et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Le séchage peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires, c'est une étape très importante dans la production de matériaux de haute qualité [50].

### II.2.5.2. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 500 °C [51]. La figure II.4 suivante représente l'effet de traitement thermique sur les films minces.

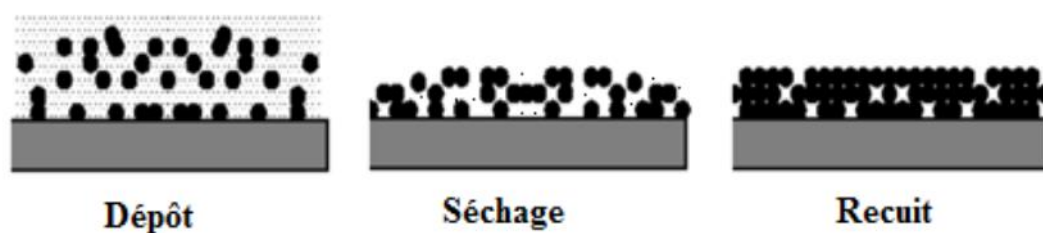


Figure II.4 : Principe du traitement thermique.

Dans notre cas, on utilise un four de la marque NABERTHERM (figure II.5) monté au niveau de laboratoire de traitement thermique, département de mécanique, Faculté des Sciences et technologie, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Nos échantillons subissent des traitements thermiques à 500°C pendant (30 et 120 min).



Figure II.5: Four de la marque NABERTHERM.

### II.3. Les méthodes de caractérisations

#### II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique dépend de l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser et le faisceau incident tel qu'il est illustré à la figure II.6 où cet échantillon est absorbé à travers l'échantillon. La lumière absorbant l'énergie dans le domaine ultraviolet et visible provoque des perturbations dans la structure électronique de la couche mince, ce qui se traduit par le transfert d'électrons d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur où ces transitions électroniques se situent dans le domaine visible (350, 800nm), et les rayons ultraviolets dans la gamme (200-350nm) [10].

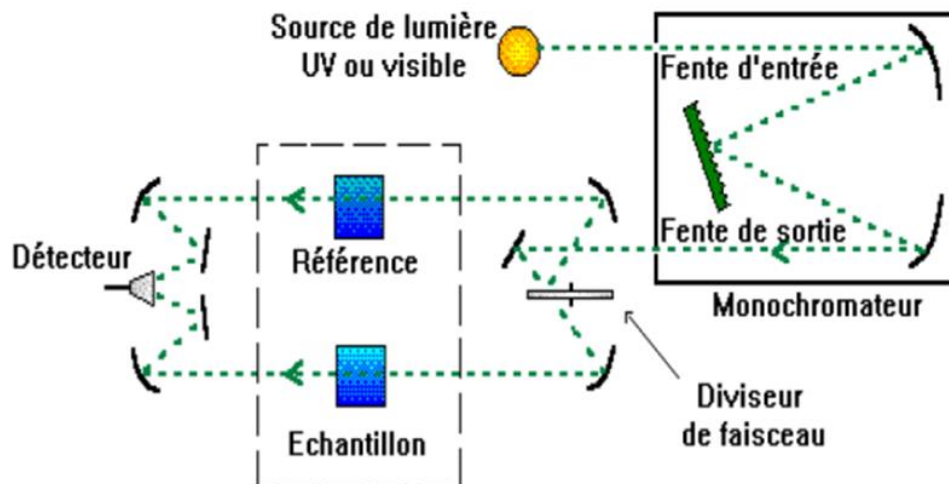


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [10].

Dans ce travail nous avons utilisés le spectrophotomètre SHIMADZU de type 1700, cette machine se fonctionne avec ce principe, dans un spectrophotomètre à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un blanc d'absorbance nulle ou connue, l'autre passe par l'échantillon. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc. Il y a beaucoup de caractéristiques pour cette machine, ils sont [52] :

- Gamme spectrale 190 à 1100 nm, bande passante 1 nm, technologie double faisceau. Ecran graphique, 5 vitesses balayage de spectre, détection 20 pics et vallées.
- Calcul de concentration avec facteur ou courbe d'étalonnage (1 à 10 standards).
- Mesure multi-longueurs d'onde (jusqu'à 6), suivi cinétique jusqu'à 6500 min.
- Mesure multi-composants, jusqu'à 8 composants d'un échantillon.
- Lecteur carte pour programmation et archivage de méthodes et mesures.
- Interface RS 232 pour transfert des données vers PC ou imprimante.

### II.3.1.2. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer [25]:

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

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

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

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

### II.3.1.3. Détermination du gap optique

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où  $E_{opt}$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par [23]:

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

$A$  : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide.

$E_{opt}$  : est le gap optique exprimé en eV.

$h \nu$  : est l'énergie photonique en eV.

$m = 2$  pour un gap indirect et  $m = 1/2$  dans le cas d'une transition directe.



En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_{opt}$  [26] (figure II.7).

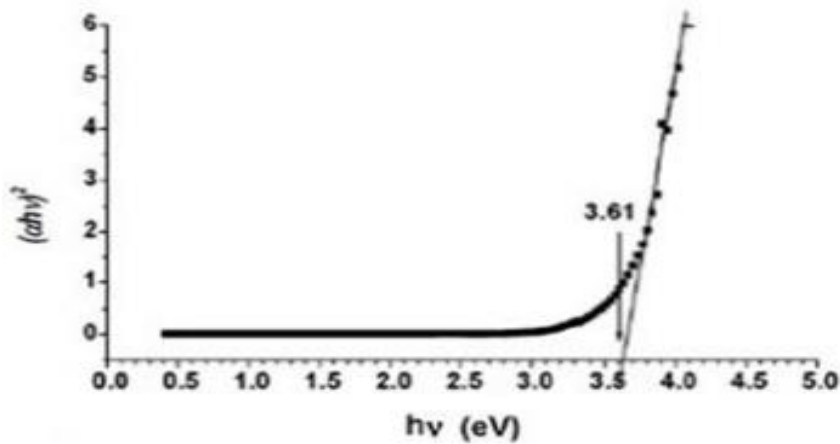


Figure II.7 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

### II.3.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [25] :

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

En traçant «  $\ln \alpha$  » en fonction de  $h\nu$  (figure II.8), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$ :

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

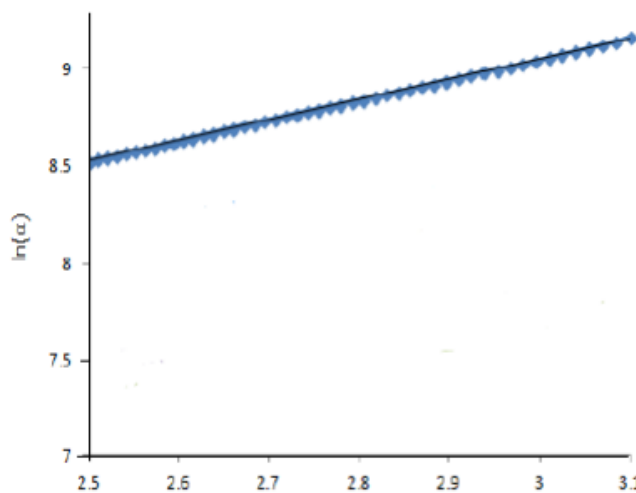


Figure II.8 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches minces de SnO<sub>2</sub>, déposées par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats de verre. Nous allons discuter les résultats expérimentaux de l'influence, du temps de recuit sur les propriétés optiques des couches élaborées.

### III.1. Propriétés optiques

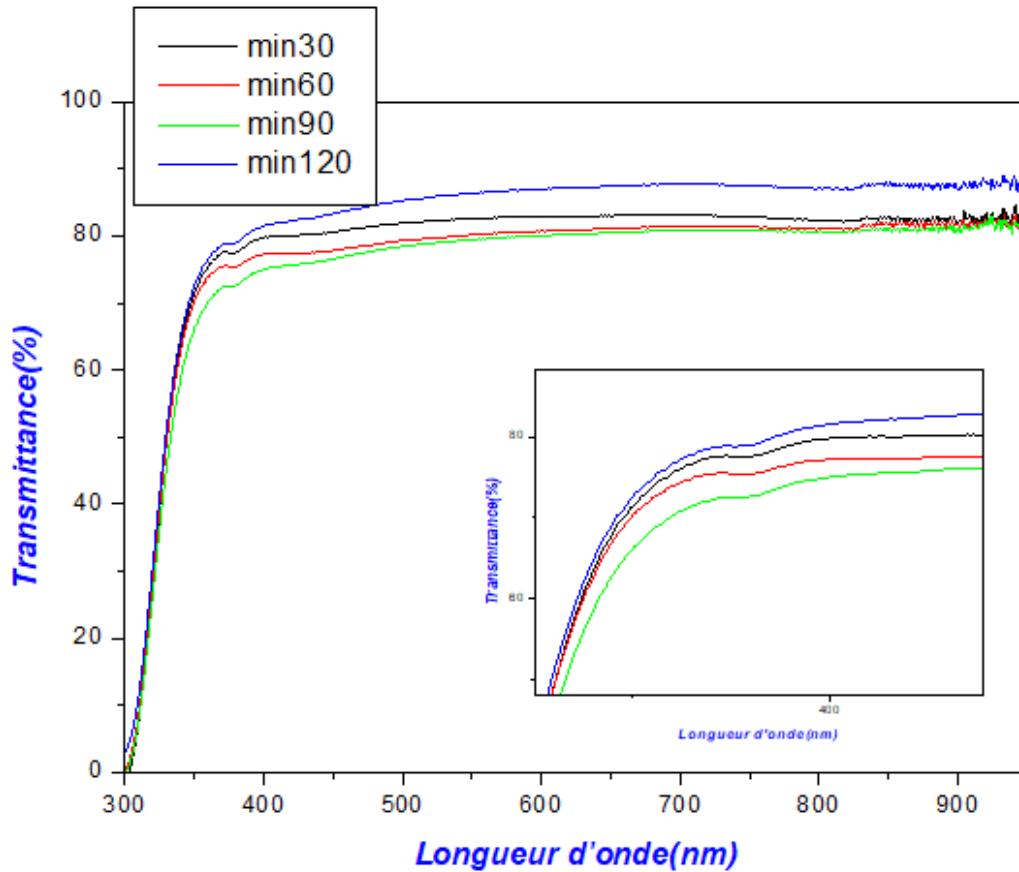
#### III.1.1. La transmittance

L'aspect le plus important d'une caractérisation des couches mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance T, le gap optique E<sub>opt</sub> et désordre.....etc.). Pour cela nous avons utilisé une spectrophotométrie UV- Visible à double faisceau l'un pour la référence (verre) et l'autre pour notre échantillon [couche mince SnO<sub>2</sub> / verre]. Les spectres obtenus montrent la variation de la transmittance T(%) des couches minces en fonction de la longueur d'onde (nm).

Sur la figure III.1, nous avons regroupés les spectres de transmittance des couches minces d'oxyde d'étain dans la gamme de 300 à 950 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de temps de recuit (30 et 120 min). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions

- ❖ Une région de forte absorption ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) qui correspond au domaine d'ultraviolet où le spectre présente une partie linéaire, qui accord à l'absorption fondamentale dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmittance dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.
- ❖ Une région de forte transmittance ( $\lambda > 380\text{nm}$ ), dans le domaine du visible, où le spectre présente une transmittance de l'ordre de 80 à 90%. Ces valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par S. Chacko et al [53] et A.Kuku [54].
- ❖ A partir de la figure III.1, on constate que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On remarque aussi que la transmittance des couches minces d'oxyde d'étain diminue avec le temps de recuit égal à (30 et 90 min), puis elle augmente à 120 min. (Ceci peut être lié à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à l'homogénéité de la structure) [55]. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde avec la variation du temps de recuit et cela est dû à la condensation de la structure.

En plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont très minces.



*Figure III.1: Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction du temps de recuit.*

### III.1.2. Gap optique et désordre

La largeur de bande interdite et l'énergie d'Urbach des couches minces de  $\text{SnO}_2$  ont été déterminées à partir des spectres de transmittance comme ils ont été détaillés dans le deuxième chapitre.

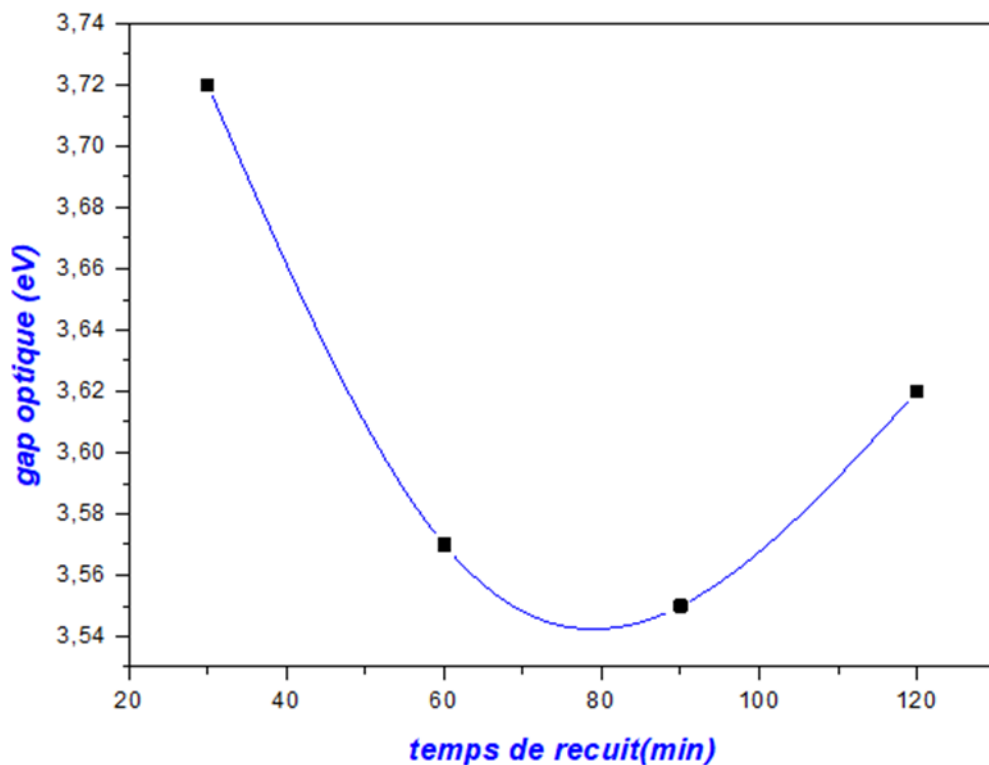
Le tableau III.1 montre les valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach pour les films  $\text{SnO}_2$  obtenus en fonction de temps de recuit.

**Tableau III.1:** Les valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction de temps de recuit.

Temps de recuit (min)	Gap optique E <sub>opt</sub> (eV)	Energie d'Urbach E <sub>00</sub> (meV)
30	3.72	185.25
60	3.57	219.59
90	3.55	253.27
120	3.62	213.95

### III.1.2.1. Gap optique

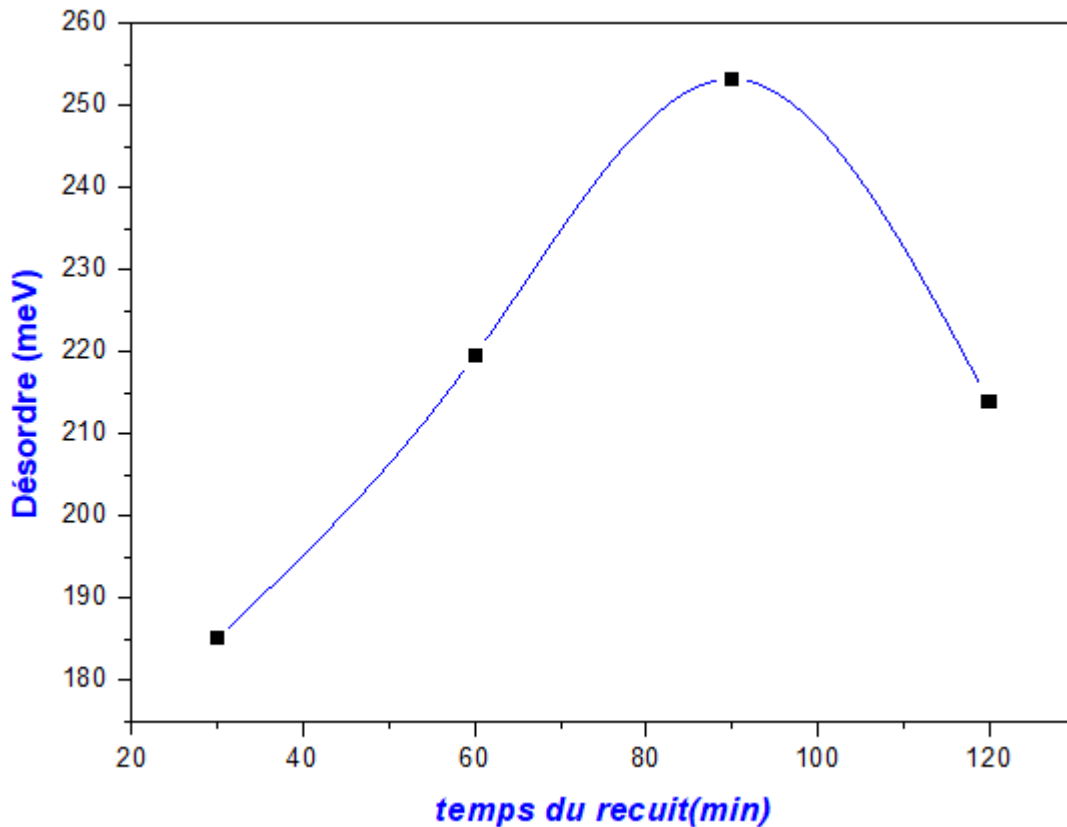
La figure III.2 présente l'évolution du gap optique des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec l'augmentation du temps de recuit. Comme il est prévisible, le gap diminue de 3.72 eV à 3.55 eV avec l'augmentation du temps de recuit (30 et 90 min), cette diminution de gap peut être due à l'amélioration de la stœchiométrie, puis augmente jusqu'à 3.62 eV au 120 min, ceci peut être dû à la coalescence de la taille des grains.



**Figure III.2:** Evolution du gap optique des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec le temps de recuit.

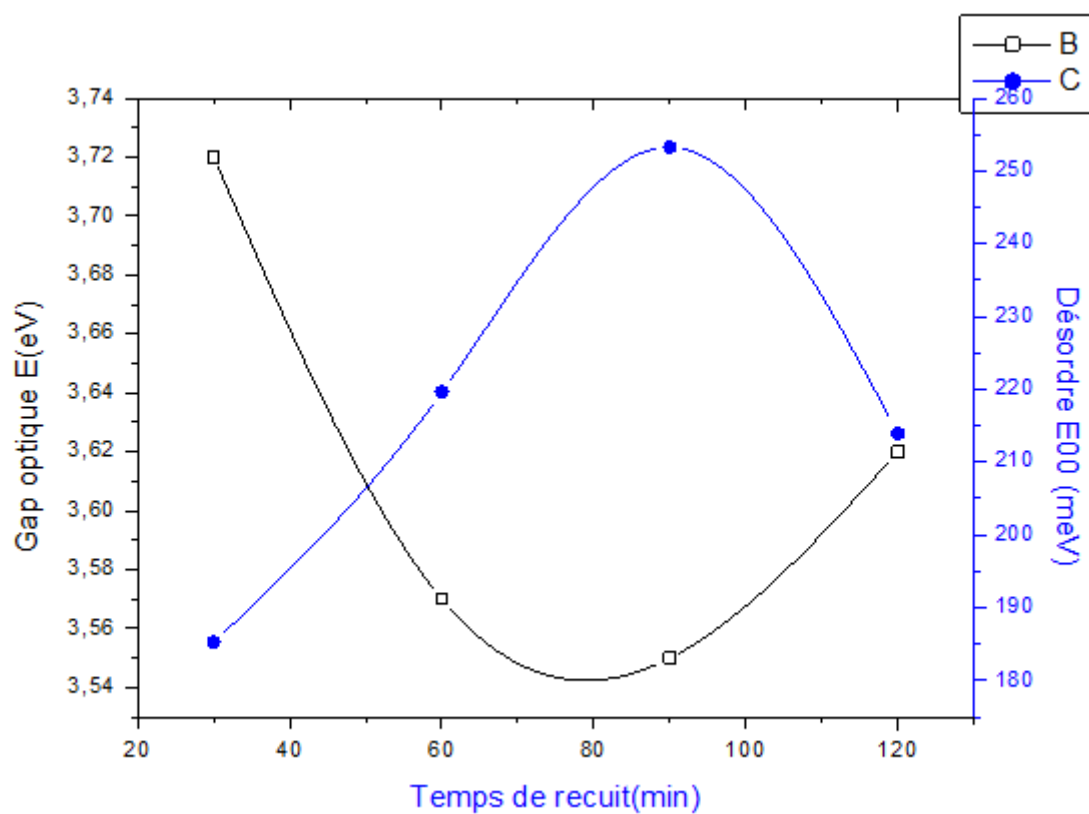
### III.1.2.2. Energie d'Urbach

La figure III.3, nous avons illustré la variation du désordre en fonction du temps de recuit. Nous notons que le désordre augmente dans la région [30-90min], puis il diminue à 120 min. Ceci est dû probablement à l'effet du temps de recuit sur la structure cristalline des couches minces de  $\text{SnO}_2$ .



*Figure III.3: Variation du désordre en fonction du temps de recuit.*

La variation du gap optique et du désordre des couches minces de  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps de recuit est illustrée sur la figure III.4. On observe que le gap optique et le désordre sont parallèlement variés d'une façon inverse, quand le gap optique diminue le désordre augmente.



**Figure III.4:** Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du temps de recuit.

# *Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

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

Les résultats des analyses optiques montrent que, les couches minces SnO<sub>2</sub> traités à température 500°C sont transparentes (80-90%) dans le visible et opaques dans l'UV. A partir de ces analyses les valeurs du gap optique varié entre 3.55 et 3.72 eV.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> ont des bonnes propriétés par la méthode Sol-Gel (Dip-Coating).

*Références*  
*Bibliographiques*

- [1] S.DJEBBAR, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2015.*
- [2] S.YAHIAOUI, *Mémoire de Magister, Université de Mohamed khider de Biskra, 2014.*
- [3] T. DAUZHENKA, *Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, (2011)*
- [4] S. MENAKH, *Mémoire de Magister, Université Constantine, 2010.*
- [5] A.HAFDALLAH, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2007*
- [6] M.OTHMANE, *Mémoire de Magister, Université de Mohamed khider de Biskra, 2010*
- [7] S.HAFRI, *Mémoire de Magister, Université des sciences et de technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015.*
- [8] N.BOUHSSIRA. *Thèse de Doctorat, Université Mentouri\_Constantine, 2013.*
- [9] Y.LARBAH. *Mémoire de Magister, Université des sciences et de technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2011*
- [10] F.HADJERSI, *Mémoire de Magister, Université ferhat abbas\_Setif, 2011.*
- [11] F.KHELFAOUI, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri\_Constantine, 2014.*
- [12] O. BOOSSOUM, *Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.*
- [13] F.HANINI, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri\_Constantine, 2014.*
- [14] M. KIHLE, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2010.*
- [15] M. KHAMMAR, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2010.*
- [16] H. BENAMRA, *Mémoire de Magister, Université de Mohamed khider de Biskra, 2013.*
- [17] S. BENRAMACHE, *Thèse de Doctorat, Université de Mohamed khider de Biskra, 2012.*
- [18] S.HARIECH, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2009*
- [19] L.YOUSSEF, *Mémoire de Magister, Université des sciences et de technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2011.*
- [20] N, BOUFAA, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2012.*
- [21] M. MESOUK, *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.*
- [22] K. AFZAL, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.*
- [23] N. BOUBRIK, *Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.*
- [24] F. YNINEB, *Thèse de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2010.*
- [25] A.ALLAG, *Thèse de Doctorat, Université de Mohamed khider de Biskra, 2018.*
- [26] A.RAHAL, *Mémoire de Magister, Université D'El oued, 2013.*
- [27] A.BEN HAOUA, *Thèse de Doctorat, Université kasdi Merbah Ouargla, 2016*
- [28] W.HAMD, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.*
- [29] M.KHECHBA, , *Thèse de Doctorat, Université Mentouri\_Constantine,2018*
- [30] K. Takahata, T. Sci, «In chemical sensors technology», Kodansha, Tokyo, 1988, 1, 39.
- [31] F.MEDJALDI, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2012.*
- [32] M.MELOUKI, *Mémoire de magister, Université des sciences et de technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.*
- [33] U. DIEBOLD, *Surface Science Reports, 2003, 48, 53-229*
- [34] L. Joret, A. Prost, *Techniques de l'ingénieur, 1999.*
- [35] D. CHAEAU, *Thèse Doctorat, Université de Lyon, 2013.*
- [36] F. Hellegouarch, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1998.*
- [37] H. SEFARDjJELLA, *Thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.*
- [38] A. MAHROUG, *Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri\_Constantine 1, 2015.*
- [39] M.AYACHI, *Mémoire de Magister, Université de Jijel, 2012.*
- [40] S.RAbASTE , *Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.*
- [41] M.C.BENACHOUR, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2011.*
- [42] Z.DAAS, *Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2010.*
- [43] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Non-Cristalline Solids, 1988, 100, 65.*

- [44] *M.MAACHE, Thèse de Doctorat, Université de Mohamed khider de Biskra, 2014.*
- [45] *F.MEDJALDI, Mémoire de Magister, Université Mentouri\_Constantine, 2012.*
- [46] *T.KACEL, Mémoire de Magister, Université ferhat abbas\_Setif, 2007.*
- [47] *T.BROURI, Thèse de Doctorat, Université paris\_Est, 2011*
- [48] *F.SAKER, Mémoire de magister, Université Mentouri\_Constantine1, 2014.*
- [49] *I.CHADOU, Mémoire de magister, Université ferhat abbas\_Setif, 2007.*
- [50] *J. El ghoul, Mémoire de Master, Université de Tunis El Manar, 2007.*
- [51] *M.F.KHALLADI, Mémoire de Magister, Université des sciences et de technologie Houari Boumediene, 2009.*
- [52] *Guide technique de spectrophotomètre SHIMADZU UV -1700*
- [53] *S. CHACKO ET AL, Applied Surface Science, 2008, 254, 2179–2186.*
- [54] *TITILAYO A.KUKU, Thin Solid Films 142 (1986) 241-250*
- [55] *R.C. WEAST, Handbook of Chemistry and Physics, 63rd, CRC Press, 1982*

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير زمن التلدين على الخواص الضوئية للشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير. لهذا قمنا بتحضير مجموعة من الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) بواسطة تقنية سائل-جامد على الزجاج. حيث خضعت العينات [ ( 5 شرائح من  $\text{SnO}_2$  ) / زجاج ] للمعالجة الحرارية في الهواء عند درجة حرارة ثابتة (  $500^\circ\text{C}$  ) لمدة ( 30, 60, 90, 120 ) دقيقة. تمت دراسة الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة المحضرة باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية .

يمكن تلخيص النتائج الرئيسية على النحو التالي :

أظهرت دراسة الخواص الضوئية أن الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) المحضرة تكون شفافة في المجال المرئي حيث تتراوح النفاذية الضوئية ما بين 80 % الى 90% و تكون عاتمة في المجال فوق البنفسجي و أن قيم عصابة الطاقة محصورة بين 3.55 و 3.72 إلكترون فولط.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  ، سائل-جامد، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

## *Abstract*

The main objective of this work is the study of the effect of annealing time on the optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films. A series of samples was deposited by the Sol-Gel method (Dip-Coating) on glass substrates. The samples [(5layers)-SnO<sub>2</sub>/glass] underwent heat treatments in air at a fixed temperature (500°C) for [30, 60, 90, 120 min]. The characterization of the thin layers obtained was carried out by spectroscopy UV-Visible.

The main results obtained can be summarized as follows:

The study of the optical properties showed that the tin oxide layers prepared were transparent in the visible range where the optical transmission varies from 80% to 90% and opaque in the ultraviolet. And the values of the optical gap vary between 3.55 and 3.72 eV.

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

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'effet du temps de recuit sur les propriétés optiques des couches mince d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>. Une série des échantillons a été déposée par la méthode Sol-Gel (Dip-Coating) sur des substrats de verre. Les échantillons [(5couches)- SnO<sub>2</sub>/verre] ont subi des traitements thermiques sous air à température fixé (500°C) pendant [30, 60, 90,120 min].La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la spectroscopie UV-Visible.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

L'étude des propriétés optiques a montré que les couches d'oxyde d'étain préparées étaient transparentes dans le visible ou la transmission optique varie de 80% à 90% et opaques dans l'ultraviolet. Les valeurs du gap optique varient entre 3.55 et 3,72 eV.

**Mots clés:** *Couche mince, SnO<sub>2</sub>, Sol-Gel, Spectroscopie UV-Visible.*