



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE *ABBES LAGHROUR* DE KHENCHELA



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la Matière

N° de série

Mémoire de fin d'études

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

Filière : Science de la matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

Analyses optiques des films minces de SnO_2 ,

$\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$

[M= Mn, Ni, Cu, Mg et Fe] et propriétés

Spectroscopique.

Réalisé par :

-Bakroune Fadia. –Boulali Hinde

Membres de Jury :

Président : Dr. *Guerrabe.F*

Examineur : Dr. *Djebaili .K.*

Dirigé par :Dr.Roguai Sabrina

Présenter le : 29/06/2019

Remerciement

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein de Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPIP2PA) de l'Université de Khenchela.

Le grand merci s'adresse au bon DIEU, le Tout Puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Nous exprimons nos profondes gratitude et reconnaissances à notre encadreur Dr. **Roguai .S** pour avoir proposé et accepté de diriger ce sujet de mémoire de fin de cycles.*

Nous avons un grand plaisir à remercier :

- Monsieur **Djelloul .A**, Professeur à l'université Abbes Laghrour, département de science et technologie pour son accueil et son aide à contribué ce travail.*
- Monsieur **Boumaaza .Ch**, Professeur à l'université Abbes Laghrour, département de science et technologie, pour nous permettre d'utiliser l'appareil de la spectroscopie (FTIR) .*
- Madame **Djebaili .K**. d'avoir accepter de lire et d'évaluer notre modeste travail.*
- Madame **Guerrabe.F**, Professeur à l'université Abbes Laghrour de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Nos remerciements les plus élogieux à Madame **Hoggas . S**, nous l'exprimons toute notre gratitude de ses conseils, son encouragement avec beaucoup de patience et son grand intérêt pour ce travail.*

Ainsi que leur soutien, à toutes nos familles, petites et grandes, pour leur support et leur présence.

Nous ne saurons terminer sans remercier chaleureusement nos collègues de filière et toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou une autre à la réalisation de ce travail.



Bakroune . Fadia

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, Le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que...



Je dédie cette thèse..... 

Au bon Dieu Tout puissant Qui m'a inspiré et m'a guidé dans le bon chemin

Je vous dois ce que je suis devenue

Louanges et remerciements pour votre clémence et Miséricorde

Chère oncle Dr Abdeldjalil Bakroune

Pour son aide inconditionnelle Autant morale que matérielle.

Qu'il puisse toujours demeurer mon exemple.

Chère mon grand père et ma grande mère

Chère père Dr Ahmed atoufike al madani Bakroune

Chère mère Bakroune .H.

Pour ses peines endurées et ses sacrifices

afin que je sois ce que je suis.

Chère frère Ishak Bakroune

Que Dieu le protégé.

À mes belles sœurs Aicha Aaissao, Sara Abdi

Et ma petite sœurs Manel Bouali

À toutes ma famille mes tantes et mes oncles

À ma collègue et à Sandy Boulali . Hir





Boulali . Hinde

...A mes parents

*Nul être n'est mon être s'ils n'y étaient pas,
Eux qui sont pour moi sérénité, amour et béatitude.
Si je pouvais m'émerveiller de quelque chose encore
Ce serait de leur patience face à mes délires,
Quelle est donc leur pensée ? Je les nomme « mes parents »,
Ceux pour qui je demeurai noyée dans leur amour »*

...A mes sœurs :

Sousou, Fahima et Amina.

...A mes frères :

Fayssal, Hama et Bilel.

...A ma grand-mère et mes petits anges :

Badis, Loudjain, Chahd et Lyade.

...A ma binome : Fadia

...A mes chers amis et mes collègues

Et à tous ce qui sont dans mon cœur.



Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....20

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....23

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO).....23

I.2.1.Généralité sur les matériaux (TCO).....23

I.2.2. Définition de TCO.....23

I.3. Les couches minces.....25

I.3.1. Définition d'une couche mince25

I.3.2. Techniques d'élaboration des couches minces25

I.3.2.1. Méthodes physiques (PVD)25

I.3.2.1.1. Méthodes en milieu plasma.....26

 ❖ Pulvérisation cathodique.....26

I.3.2.1.2. Méthodes en milieu vide poussé.....28

❖ Ablatiolaser.....	28
❖ L'épitaxie par jet moléculaire.....	29
I.3.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	30
I.3.2.2.1. Méthodes en phase gazeuse.....	30
I.3.2.2.2. Méthodes en phase liquide (LPD).....	30
❖ Sol-gel.....	30
❖ Spray pyrolyse :.....	31
I.3.3. Applications des couches minces	32
I.4. Le dioxyde d'étain SnO ₂	32
I.4.1. Propriétés de SnO ₂	33
I.4.1.1. Propriétés structurales	33
I.4.1.2. Propriétés optique	35
I.4.1.3. Propriétés électronique	36
I.4.1.4. Propriétés électriques.....	36
I.4.2. Application de dioxyde d'étain.....	38
❖ Détection de gaz	38
❖ La photo catalyse	38
❖ Piles au lithium	39
❖ Electrodes.....	40
❖ Photovoltaïques	40
I.5. Conclusion.....	40

Chapitre II : Elaboration et Techniques de caractérisation.

II.1.Introduction.....	42
II.2. Elaboration des couches minces de $\text{SnO}_2 \text{ Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Mg, Cu, Fe et Mn].....	42
II.3. Préparation des couches.....	43
II.3.1. Etude de la solution à pulvériser	43
II.4 Conditions expérimentales de dépôt	44
II.4.1. Choix du substrat de dépôt.....	44
II.4.2. Préparation des substrats	44
II.5. Spray pyrolyse	45
II.5.1. Principe général du procédé spray.....	45
II.5.2. Montage expérimental utilisé	45
II.6.Techniques de caractérisations	47
II.6.1. La spectrométrie UV/visible.....	47
II.6.2. La spectrométrie infra-rouge.....	48
II.7.Conclusion.....	51

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.1.Introduction.....	53
III.2. Modèle optiques.....	53

III.3.Résultats ET discussion.....	56
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	56
III.3.2. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible.....	61
III.3.2.1. Interprétation des spectres.....	61
III.3.2.2. Détermination de l'indice de refraction.....	64
III.4.Conclusion.....	65
Conclusion générale	67
References bibliographique	69

Liste des tableaux

Liste des tableaux

I. Liste des tableaux de chapitre I :

Tableau N°	Titre	Page
I.1	Quelques propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain	34
I.2	Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain	35

II. Liste des tableaux de chapitre II :

Tableau N°	Titre	Page
II.1	Tableaux récapitulatifs	50

III. Liste des tableaux de chapitre III :

Tableau N°	Titre	Page
III.1	Représente l'épaisseur (nm), le gap en (eV) et l'indice de réfraction n at 598nm des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe]	63

Liste des figures

Liste des figures

I. Liste des figures de chapitre I :

Figure N°	Titre	Page
I.1	Structure de bande de matériaux.	24
I.2	Nombre de publications par année en relation avec les TCO ZnO et SnO ₂ .	25
I.3	Presentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	26
I.4	Shéma conventionnel de pulvérisateur.	27
I.5	Shéma conventionnel d'un système d'ablation Laser.	28
I.6	bâti d'épitaxie par jet moléculaire.	29
I.7	Représentation schématique d'appareillage de dépôts par dip-et spin-coating.	31
I.8	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.	32
I.9	Maille élémentaire de SnO ₂	33
I.10	Diagramme énergétique de SnO ₂	36
I.11	Schéma de fonctionnement d'un capteur SnO ₂	37
I.12	Exemple de détection de gaz.	38
I.13	Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO ₂ , Sn ou SnO ₂	39

II. Liste des figures de chapitre II:

Figure N°	Titre	Page
II.1	Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).	46
II.2	Photo montre une couche mince de SnO ₂ déposée sur un substrat en verre par la technique USP.	47
II.3	La spectrométrie U SpectroScan 80D	48
II.4	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	49
II.5	Le spectromètre PerkinElmer FT-IR / spectromètre Frontier	49
II.6	Schéma de principe d'un spectromètre FTIR	50

III. Liste des figures de chapitre III:

Figure N°	Titre	Pages
III.a	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] de 520 cm ⁻¹ à 4000 cm ⁻¹ .	57
III.b	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] de 520 cm ⁻¹ à 680 cm ⁻¹ .	58
III.c	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Mg, Mn, Cu, Fe et Ni] déposés sur un substrat de verre par pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à 450 ° C .	58
III.1	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] représentent les variations des différentes elongations de 400 cm ⁻¹ à 4000 cm ⁻¹ .	59
III.2	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] représentent la variation elongation de type Sn-O de 1000 cm ⁻¹ à 400 cm ⁻¹ .	59
III.3	Spectres FTIR de films SnO ₂ , Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]	60
III.4	Spectres de transmission optique des couches minces de SnO ₂ non dopé et de Sn _{0.95} M _{0.05} O ₂ [M=Ni et Fe] en fonction de la longueur d'onde	61
III.5	Spectres de transmission (expérimentale et théorique) de couches mince de SnO ₂ non dopé déposées par la technique spray-pyrolyse sur substrat de verre.	62

Liste des Figure

III.6	Spectres de transmission (expérimentale et théorique) des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe].	63
III.7	Spectres de l'indice de réfraction des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe].	64

+

Liste des abréviations

Liste des abréviations

TCO	Oxydes transparents conducteurs [Transparent Conductive Oxides]
SnO ₂	Le dioxyde d'étain
UV	Ultrat visible
CdO	Oxyde de cadmium
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain .
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
IR	Infra rouge
PVD	Dépôt physique en phase vapeur [Physical Vapor Deposition] .
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur [Chemical Vapor Deposition] .
DC	Courant directe
CSD	Dépôt chimique en phase liquide [Chemical Solution Deposition] .
Sol-gel	Solution – Gélification.

Introduction générale

Introduction générale

Le dioxyde d'étain est l'un des oxydes conducteurs transparents (TCO) 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 remarquables propriétés physiques telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une bonne transparence optique dans le domaine du visible. Grâce à leurs propriétés, le dioxyde d'étain (SnO_2) s'adapte bien pour différentes applications par exemple: le domaine des capteurs chimiques, les applications photovoltaïques et photo-catalytiques....etc.

Les couches minces de dioxyde d'étain peuvent être réalisées par différentes techniques telles que: La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, spray, Sol-Gel ...etc. Parmi ces différentes méthodes d'élaboration de couches minces notre choix s'est porté sur le procédé Spray pyrolyse, qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir.

L'objectif principal de ce mémoire consiste à l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés optiques des couches minces de dioxydes d'étain élaborées par la méthode Spray pyrolyse. Pour cela, nous avons caractérisé nos films par l'UV-Visible et l'infra-rouge à transformation de Fourier (FTIR).

Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible et (FTIR). En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, le manuscrit est présenté sous forme de trois chapitres :

-Dans le premier chapitre : nous commençons par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs TCO et les couches minces, ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le SnO_2 (Structure cristalline, principales propriétés physico-chimiques, quelques méthodes d'élaboration et diverses applications).

-Le deuxième chapitre : décrit en premier lieu, la technique utilisée pour le dépôt de couches minces SnO_2 ainsi que les différentes étapes expérimentales suivies. Enfin nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos films minces.

- Dans le troisième chapitre : nous présentons, discutons et interprétons, les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution des propriétés optiques (la transmittance) et propriétés spectroscopique.

Enfin, nous présentons une conclusion générale regroupe les résultats obtenus.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) plus une définition simple d'une couche mince, méthodes d'élaborations et applications, qui seront suivie par des propriétés structurales et optiques de dioxyde d'étains (SnO_2).

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

I.2.1.Généralité sur les matériaux (TCO)

La coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observé pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium, (CdO), quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes [1].

Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , In_2O_3 : Sn (ITO), ZnO : Al, SnO_2 : Sb, SnO_2 : Cd, SnO_2 : F, CdInO_x , In_2O_3 : F...etc. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Pour améliorer les propriétés électriques de ces oxydes transparents les scientifiques ont eu recours au dopage de ces derniers : le InO_2 est dopé à Sn, le SnO_2 est dopé l'Sb ou au F ou l'In....etc. [3,4].

I.2.2. Définition de TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons,

le semi-conducteur, quant à lui, une bande interdite qui sépare (BV) et (BC) communément appelé gap et notée E_{opt} . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situés dans cette

bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur à 4eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, (BC) est vide [5].

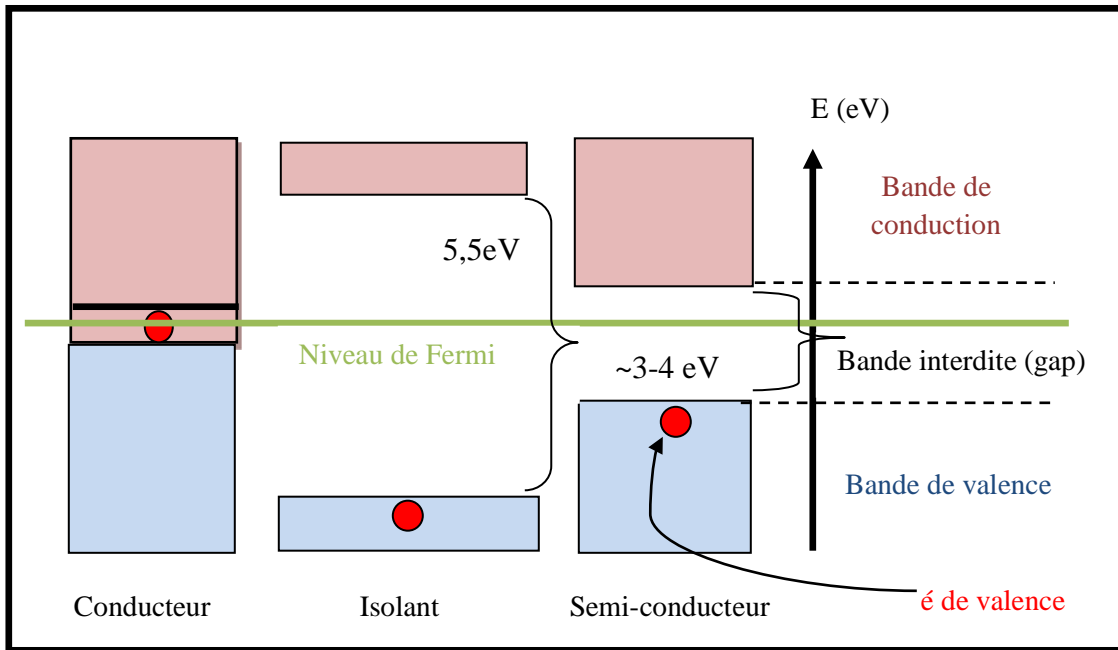


Figure I.1. Structure de bande de matériaux.

Les (TCO) possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés. C'est à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les (TCO) fortement dopés. Cela signifie que la (BC) est déjà remplie d'électrons à température ambiante, rendent ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé de (TCO), (~3-4 eV), les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rends transparents à la lumière visible. [6]

L'oxyde transparent conducteur présente la double propriété d'être, à la fois transparent, et de bons conducteurs électriques. En raison de ces intérêts, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et à la synthèse de ces matériaux.

Le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux est l'un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique. La figure I.2 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, et le dioxyde d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2010 [7].

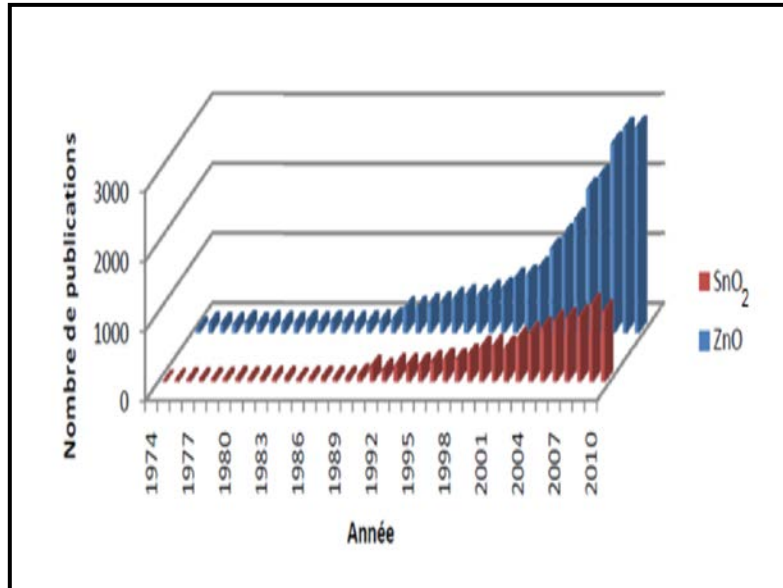


Figure I.2. Nombre de publications par année en relation avec les TCO ZnO et SnO₂ [8].

I.3. Les couches minces

I.3.1 .Définition d'une couche mince

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince adhère parfaitement au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier a un grand effet sur les propriétés de la couche [9].

I.3.2. Techniques d'élaboration des couches minces

Les techniques de dépôts se distinguent traditionnellement par deux grandes méthodes : les méthodes physiques qui se répartissent en deux grandes catégories : la pulvérisation cathodique et l'évaporation, et les méthodes chimiques, qui sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase vapeur ou la phase liquide [3,10].

L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces, car chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été

développées pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés et donc il apparait plusieurs variantes. La figure I.3 présente les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces [10].

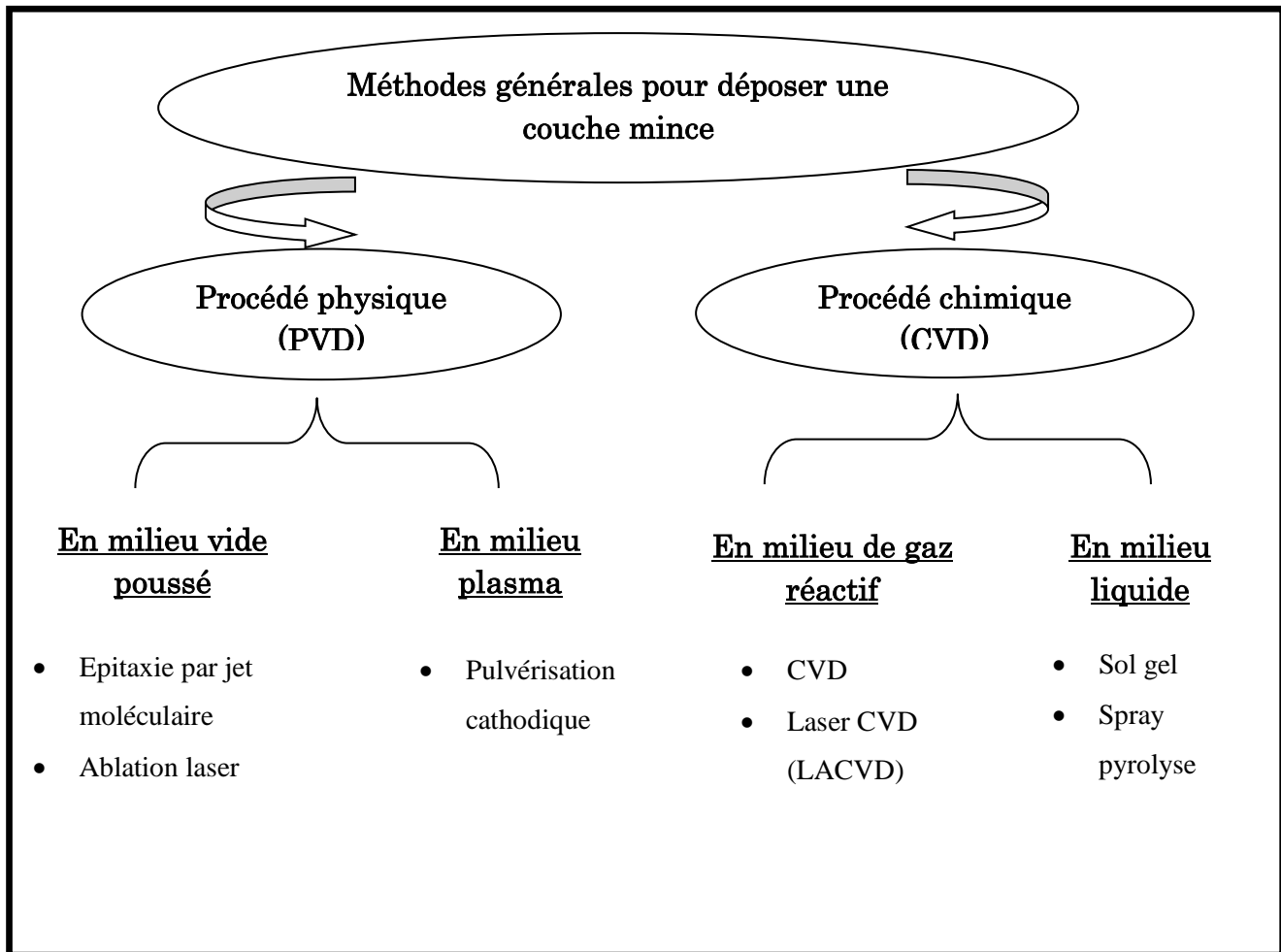


Figure I-3:Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [11]

I.3.2.1. Méthodes physiques (PVD)

I.3.2.1.1. Méthodes en milieu plasma

❖ Pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique (« sputtering » en anglais) bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé (CVD) au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt,

Mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température.

Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation [11].

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure I.5. Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar. Il apparaît une décharge lumineuse (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires [12,13].

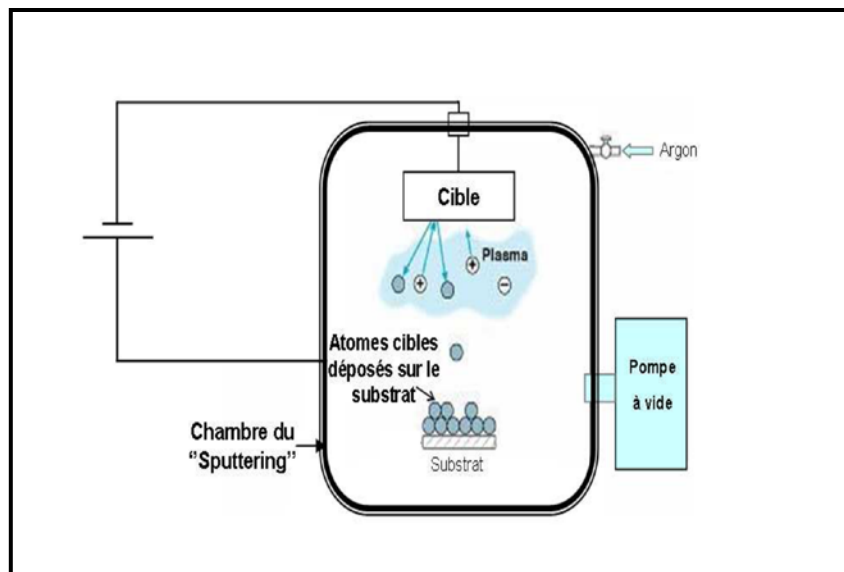


Figure I.4.Schéma conventionnel de pulvérisateur [11].

I.3.2.1.2. Les méthodes en milieu vide poussé

❖ Ablation laser

L'ablation laser (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »), la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes [14].

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Matsubara *et al* ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [15].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique [16]

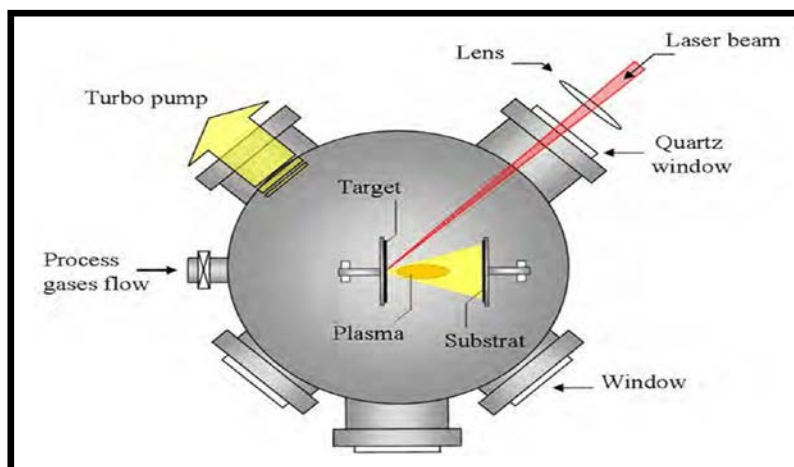


Fig. I.5: schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [16].

❖ L'épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire consiste à envoyer sous ultravide des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé.

La figure I-6 représente un bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

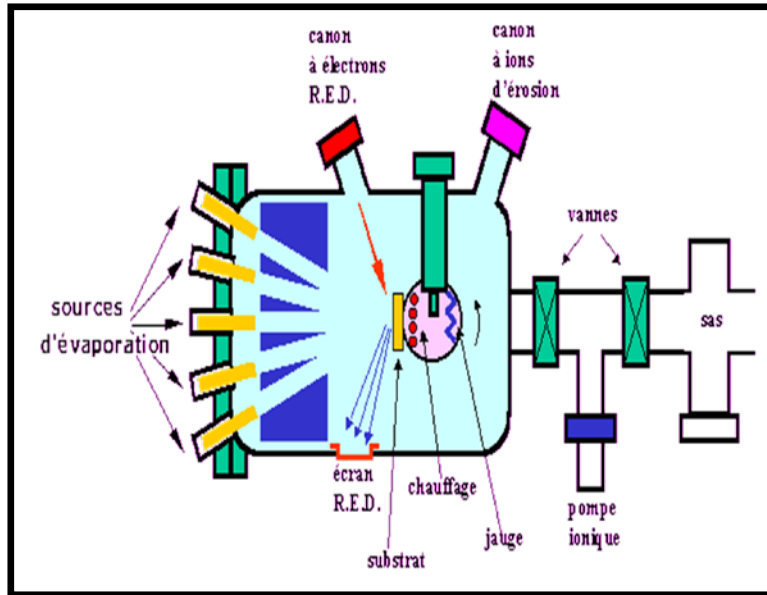


Figure. I.6:bâti d'épitaxie par jet moléculaire. [11]

L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels.

Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules de Knudsen et évaporées sous vide par chauffage. Ces sources peuvent être de nature et de dopage différents.

En choisissant les sources, on peut réaliser des couches de structure très complexe comme des diodes laser.

L'épitaxie par jet moléculaire permet une croissance à plus basse température (Typiquement de 400 à 800°C) que la VPE mais avec des vitesses de croissance faibles, de l'ordre de 0.1 à 1 µm/h. [11]

I.3.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

I.3.2.2.1. Les méthodes en phase gazeuse

Les méthodes par CVD permettent d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes précurseurs tels que des organométalliques

(MOCVD) pour (METAL-ORGANIC CVD) (: soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »).

Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphère-Plasma ,CVD [11]

I.2.2.2.2. Les méthodes en phase liquide (LPD)

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition » bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et Le procédé sol-gel [15

❖ Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel).

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes, la figure I.5 représente ces deux méthodes.

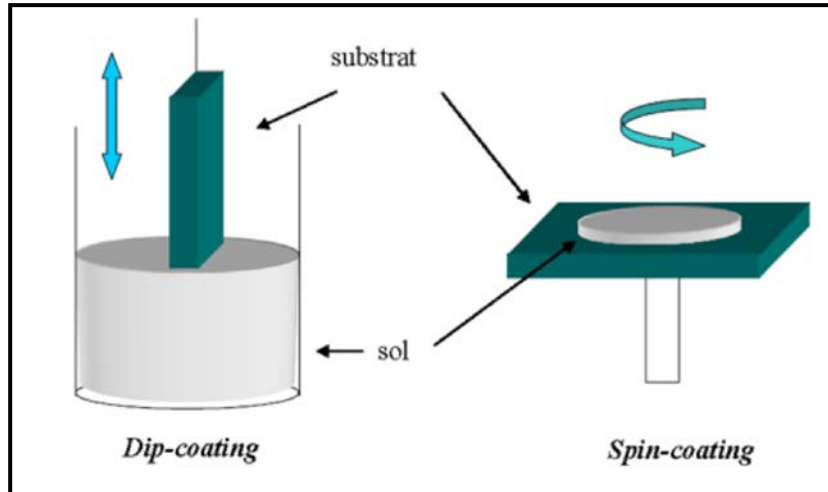


Figure I.7 : Représentation schématique d'appareillages de dépôts par dip-et spin-coating .[17]

- **Le spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mets en rotation par une tournette.

- **Le dip-coating ou trempé** : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. Substrat mis en rotation par une tournette.[18]

❖ Spray pyrolyse

Cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale .Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [19-21]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [22].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [23] dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme

Conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [24].

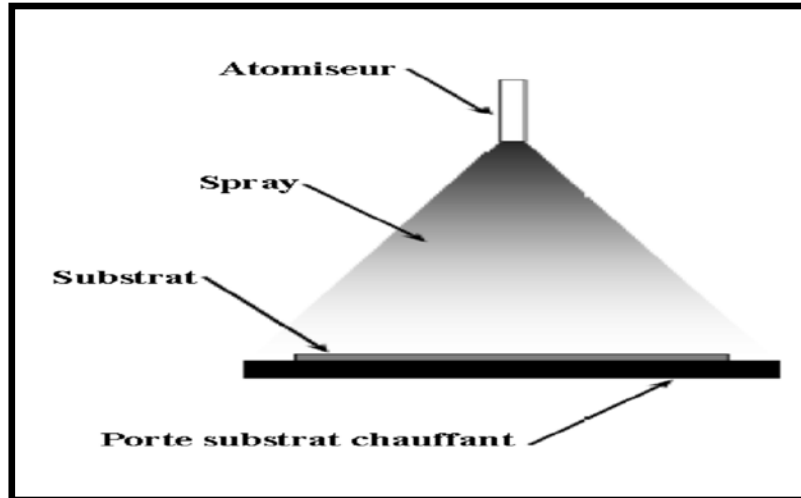


Figure I.8:Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. [24]

I.3.3.Applications des couches minces

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchives (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (e.g. nitruration) et la chimie avec les couches protectrices (e.g. fluorures). [11]

Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micros actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité), pour ne citer que ceux-là . [15]

I. 4. Le dioxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain (SnO₂) 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 (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [25] Il a été le premier TCO à être commercialisé [26]. 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. 4.1. Propriétés de SnO_2

I.4.1.1. Propriétés structurales

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile ($a=b=0.475 \text{ nm}$ et $c=0.318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (figure I.10) [28]. 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 [29,30].

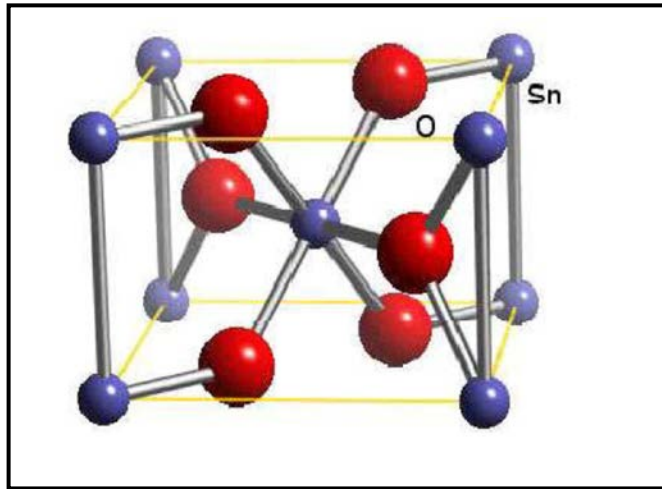


Figure .I.9 Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [28].

Le dioxyde d'étain (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 toxique. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables.

L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500 °C. Le SnO_2 polycristalline est considéré comme un ensemble de grains monocristallins séparés par des joints de grain. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement les deux caractéristiques principales du matériau : la taille des grains et le contact entre grain responsable en parti des propriétés électriques [31].

Dans le tableau I.1, nous avons représenté les propriétés cristallographiques principales du dioxyde d'étain [30]

Tableau I.1 : Quelques propriétés cristallographiques du dioxyde d'étain [30]

Propriété	Valeur
Point de Fusion	1630 °C
Point d'ébullition	2330 °C
Température de Debye	760 °C
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	150.70
Densité spécifique	6.915
Masse effective	$m^*=0.3m_0$
Masse volumique	6.915

I.4. 1.2. Propriétés optique

Les propriétés optiques du SnO₂ dépendent de l'interaction d'ordre électromagnétique avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui –ci si l'énergie associée $E=hf=hc/\lambda$ 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 de interdite (gap)[28] .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 (400 nm à 800 nm) .Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.5 ev . Donc sous la forme de couche mince, le SnO₂ est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [27,31].

Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques du dioxyde d'étain [26,27,28,29,30,32].

Propriété	Valeur
Transmittance dans le visible (%)	70-90
Indice de réfraction à 452(nm)	1.91-2.093
Indice de réfraction à 1200(nm)	1.91-2.093
Fréquence du spectre visible (nm)	400-800
Gap optique (ev)	3.5-4.2

I.4.1.3. Propriétés électronique :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de 3,6 eV à 300K [33] La conductivité électrique du matériau est due aux défauts intrinsèques tel que les lacunes d'oxygènes ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels [34, 35]. La conductivité électronique est produite à cause de la mobilité des électrons à partir de la

Lacune d'oxygène créée possédant 2 électrons qu'elle peut céder sous l'effet de la température. 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 (figure I.11). La concentration d'électrons libres dans SnO_2 pur est proportionnelle à celle des lacunes d'oxygènes, les atomes d'étains interstitiels agissent aussi comme donneurs intrinsèques [36] .

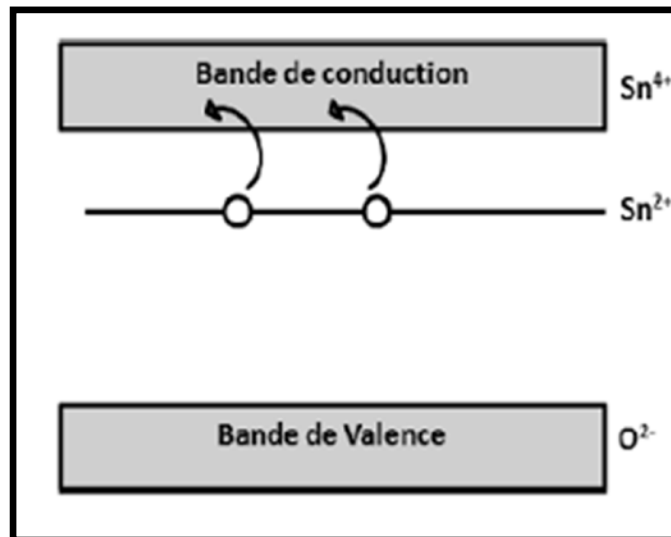


Figure I.10. Diagramme énergétique de SnO_2 [36].

I.3.1.4. Propriétés électriques

Rappelons qu'à température ambiante, [33,37] l'oxyde d'étain (SnO_2) est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV à est pratiquement isolant (SnO_2), mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium (colonne III) ou des atomes de Zinc (colonne II) qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081nm) pour In^{3+} et 0,074nm pour Zn^{2+} que les ions d'étain Sn^{4+} (0.071nm).

Leur incorporation dans le réseau de SnO_2 les place aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn.

La concentration des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre 10^{19} - 10^{21}cm^{-3} . Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente $18 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ [31] $2.65 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ [61], $10 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ [38]. SnO_2 présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-3}\Omega.\text{cm}$ [39,40 ,41]. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique de ce matériau, dépend de la mobilité des porteurs.

La mobilité des porteurs est un paramètre qui a une influence sur la conductivité électrique des couches, elle dépend de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau cristallin .Plus la concentration des porteurs est élevée plus la diffusion devient importante plus la mobilité diminue ce constat est observé par Serin [42], pour des films déposés par spray dont la mobilité $(35-10,5)\text{cm}^2/\text{Vs}$,

diminue avec l'augmentation de la température du substrat au moment où la concentration des porteurs de charge augmente. L'augmentation de la pression d'oxygène des films SnO_2 déposés par PLD, provoque la diminution de la diffusion des porteurs à travers les joints de grains et par conséquent, la mobilité et la conductivité $(1,6-6)\text{cm}^2/\text{Vs}$ des films augmentent [43]. Les défauts de structure à la surface des grains est responsable de la baisse de la mobilité [37].

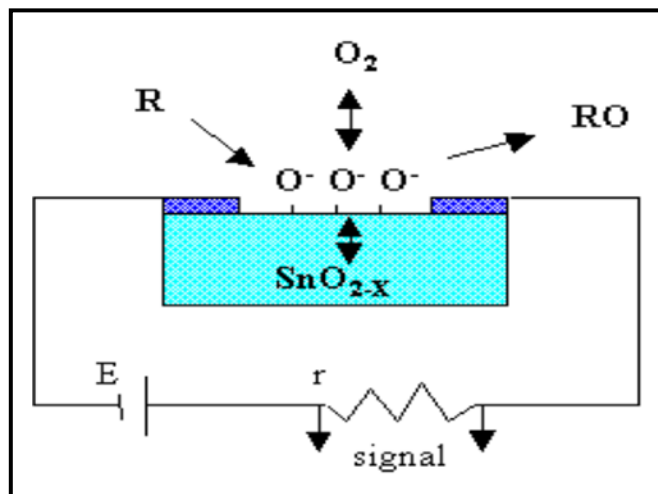


Figure I.11.Schéma de fonctionnement d'un capteur SnO_2 : influence de l'oxygène gazeux sur l'écart à la stoechiométrie x , et réactions d'oxydoréduction avec les espèces oxygénées de surface

I.3.2. Application de dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

❖ 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 [44]. Il présente une sensibilité élevée à la

Z&détection de gaz inflammables (CH_4 , H_2) ou toxiques (CO , H_2S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [45]

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 [46].

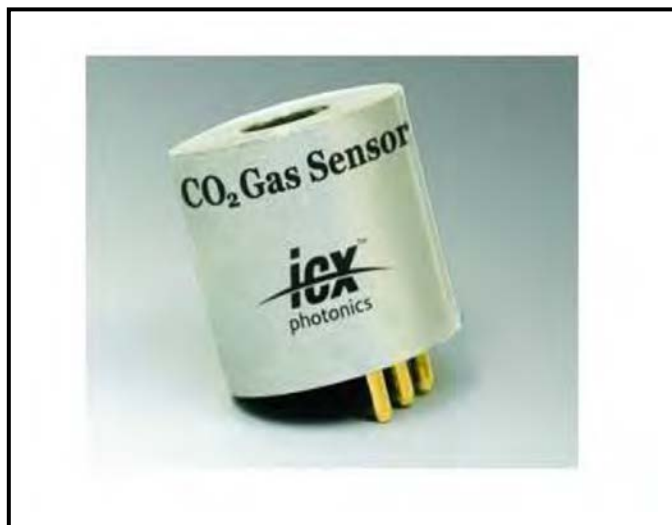


Figure I.12 : Exemple de détection de gaz.



La photo catalyse

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 d'anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été

employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile[47]

❖ Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique.

Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement

lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [48, 49].

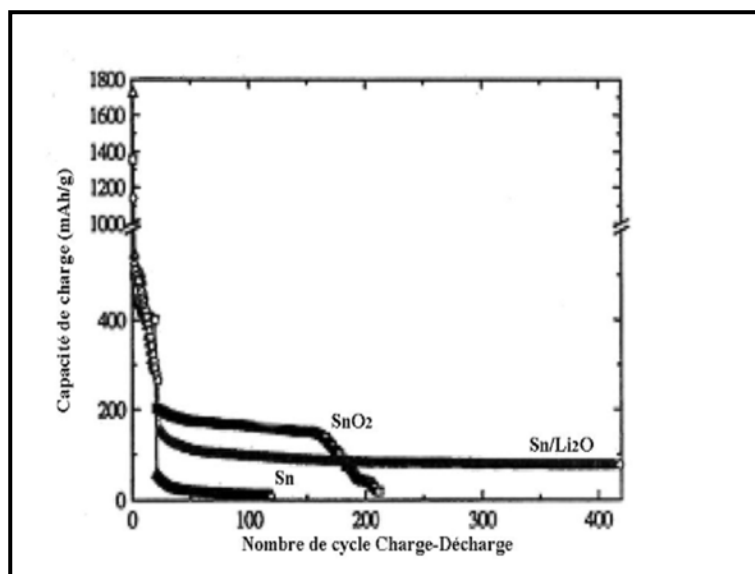


Figure. I.13 : Evolution de la charge électrique de différentes couches :

Sn/LiO₂, Sn ou SnO₂ [50].

❖ Electrodes

Le dioxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [51]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode de dioxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

❖ Photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées [6].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des généralités sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) et les couches minces, ses méthodes d'élaboration et applications. Puis, nous avons étudiés un matériau dans le cadre de ce travail qui est le (SnO_2), ses différentes propriétés telles que, les propriétés structurales, optique, électronique et électriques, quelque applications et comment ses films minces sont-ils influencés par le dopage.

Dans le chapitre suivant nous allons expliquer les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisations des couches minces de (SnO_2).

Chapitre II :
Elaboration et techniques
de caractérisation

Chapitre II **Elaboration et techniques de caract2risation**

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous portons un intérêt particulier aux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour élaborer les films de dioxyde d'étain .Nous détaillons dans une première partie le dispositif de dépôt des couches minces monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) du l'Université de Abbes Laghrour , Khenchela, ainsi que les techniques de caractérisation des couches minces.

II.2. Elaboration des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]

Dans les dernières années, le dioxyde d'étain (SnO_2) est devenu un sujet de recherche intéressant car il a de nombreuses applications dans les objets du quotidien, et il a démontré les meilleures propriétés. Diverses techniques ont été employées pour leur élaboration en couches minces, parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur(CVD), le dépôt physique en phase vapeur(PVD), l'ablation laser, la pulvérisation pneumatique et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel et le procédé de spray pyrolyse.

L'introduction des dopants peut améliorer les propriétés électriques de cette couche et peut donc modifier de façon plus ou moins importante, selon le dopant et le taux de dopage, la conductivité de matériau. [1] Dans ce travail, on a choisi les éléments suivants : (Ni, Mg, Cu, Fe et Mn).

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques optiques des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] élaborés par procédé pyrolyse. Celle-ci est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. [2].

II.3. Préparation de couches

II.3.1. Etude de la solution à pulvériser

Le procédé spray pyrolyse qui est une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le cout d'équipement. Cette dernière nous permet de préparer avec succès les couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] à partir de solution de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dissout dans l'éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. La procédure de préparation est maîtrisée depuis plusieurs années, et des films de SnO_2 performants ont été obtenus.

Les caractéristiques des films sont influencés généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, la température de recuit, types de substrats ...etc. Dans ce travail, l'expérience de l'élaboration des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Mg, Cu, Fe et Mn], a été effectuée sur des substrats en verre chauffés à une température fixe de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

En utilisant le mélange de solutions suivantes :

❖ Pour le SnO_2 non dopé :

- 1,085g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 30 ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%).
- 20 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (pureté 99.5%).
- 50 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$).
- Quelque goutte d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

❖ Série de films de SnO_2 dopés, SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]

- 30 ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%).
- 20 ml d'éthanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (pureté 99.5%).
- 50 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$).
- Quelque goutte d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Avec la variation de l'élément de dopage.

• Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$:

- 1,668775g de chlorure d'étain (II) dihydraté [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 0,0594225g de chlorure de nickel (II) hexahydraté [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$].

• Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$:

- 0,718216g de chlorure d'étain (II) dihydraté [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

-0,033883g chlorure de Magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$:**

-1,08553g de chlorure d'étain (II) dihydraté [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

-0.04262g de Copper (II) chloride hexahydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- **Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$:**

-0,770705g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

-0,04505g d'Iron (III) Chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

- **Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$:**

-1,0668775g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

-0.0612725g de Manganese (II) Chloride hexahydrate ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

II.4 Conditions expérimentales de dépôt

II.4.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de SnO_2 étudiés sont déposées sur un seul type de substrats, ces substrats sont des lames en verre microscopique coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. (Dimensions, la longueur \times largeur \times épaisseur : 30mm \times 12mm \times 1,2mm), Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, Tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques. 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.

-Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques.

II.4.2. Préparation des substrats

Il est nécessaire de préparer la surface avant d'effectuer le dépôt, cette étape est capitale car la préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche déposée. Le substrat en verre est nettoyé régulièrement pour que sa surface soit la plus propre possible, les substrats doivent être dépourvus de graisses, poussières et de rayures, selon les étapes suivantes :

-un dégraissage dans un bain de trichloréthylène

-rinçage à l'eau distillée

- rinçage à l'acétone pendant 10mn
- rinçage à l'eau distillée
- lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat
- nettoyage dans un bain d'eau distillée à l'ultrason
- Enfin séchage.

II.5. Spray pyrolyse

II.5.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetés sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

L'expérience peut être réalisée à l'aire libre si les constituants n'ont pas nocifs et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr. [3]

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

II.5.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes de dioxyde d'étain. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

Les principaux éléments du montage sont :

- 1-Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons .
- 2-Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation.
- 3-Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température.
- 4-Bloc de mesure de la température.
- 5- Seringe porte solution.

Chapitre II Elaboration et techniques de caract2risation

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciales VCX 134 AT et une porte substrat, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500 °C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 10 ml / 1h.

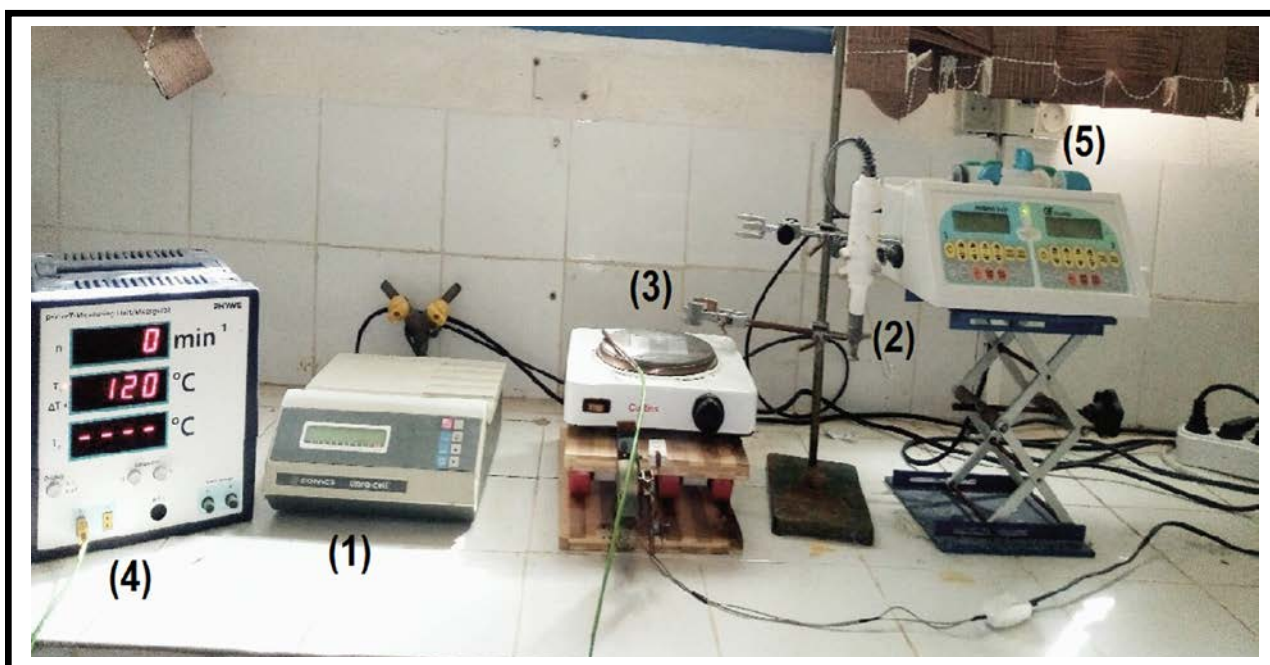


Figure II.1 : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

Au cours du dépôt. La solution de départ traverse la sonde, et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjecter pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Parce que la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air réduites au minimum. La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que la température du substrat.



Figure II.2. Photo montre une couche mince de SnO₂ déposée sur substrat de verre par la technique USP.

La Figure II.2 montre des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat de verre par la technique USP à la température du substrat de 450 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 1 h et 1 h 30 min.

L'USP est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration.

II.6. Techniques de caractérisations

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂, [M= Ni, Mg, Cu, Fe, Mn], Nous présentons la technique de la spectrométrie (UV) visible et de l'infra-rouge à transformation de Fourier (FTIR) dans lesquelles nous avons en recours pour caractériser notre matériau.

II.6.1. La spectrométrie UV/visible

Chapitre II **Elaboration et techniques de caract2risation**

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

UV/visible a été utilisée pour les dépôts de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, [M= Ni ,Mg ,Cu , Fe , Mn] et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm.



Figure II.4. La spectrométrie U SpectroScan 80D

II.6.2. La spectrométrie infra-rouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'une des méthodes spectroscopiques de détection et d'analyse les plus sensibles et les plus fiables, avec plusieurs domaines d'application, notamment en biologie. Elle permet via une observation directe des fréquences caractéristiques des modes de vibration d'une molécule, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans la molécule.

En spectroscopie infrarouge (noté IR) le domaine de longueur d'onde sondé est compris entre 800 et 10^6 nm, (Figure II.5).

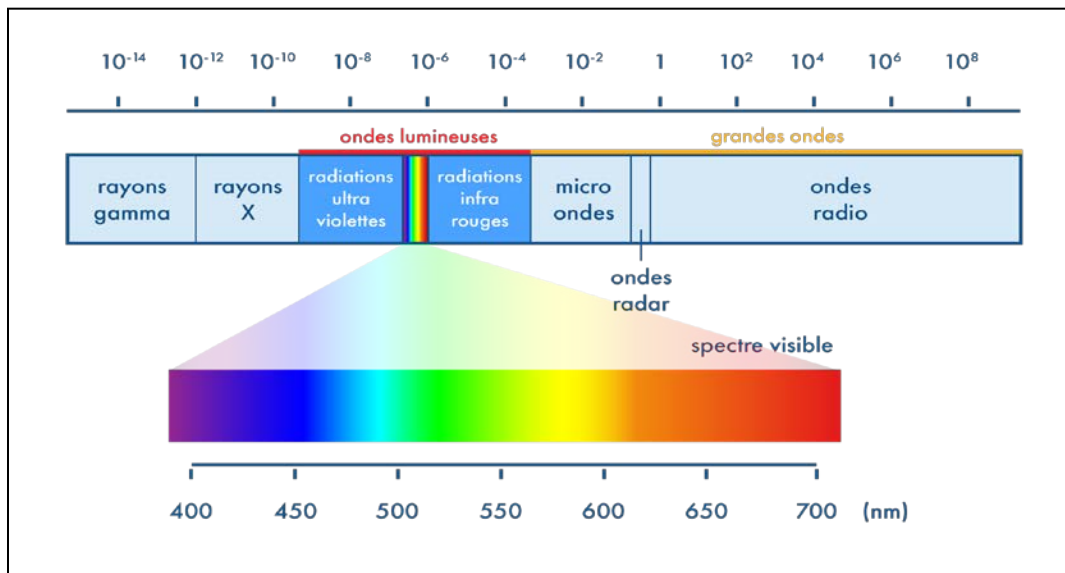


Figure II.5. Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

L'infra-rouge à transformation de Fourier (FTIR) a été utilisée pour les dépôts de SnO_2 , $\text{Sn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{MO}_2$, $\text{M}=[\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}]$ et pour les substrats. Les spectres de transmission optique (FTIR) ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela, sur un Spectromètre (FTIR) PerkinElmer FT-IR / spectromètre dans la gamme spectrale 400-4000 nm



Figure II.6. Le spectromètre PerkinElmer FT-IR / spectromètre Frontier

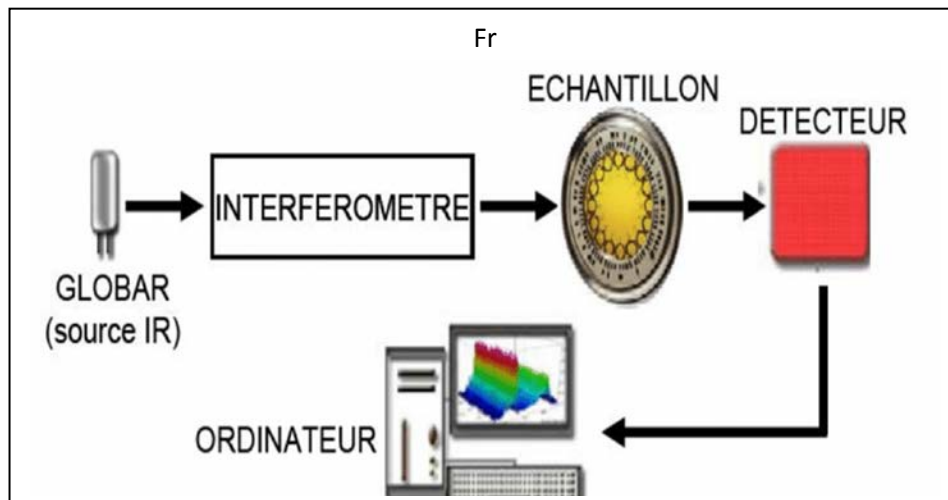


Figure II.7.Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

Tableaux récapitulatifs

	Rayonnement U-V-Visible	Infra Rouge Proche et moyen - lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 → 800	800 → 50000 10 ⁶	50000 →
Transitions énergétiques	Transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelle rotationnelles rotationnelles	transitions +
Energie Δ E en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Chapitre II Elaboration et techniques de caract2risation

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	-Lampe à hydrogène -Lampe à deutérium	-cellule photoémissive à Cs3Sb ou CsI
Visible	400 à 800	-lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	-photodiode au Si , Ge -cellule photoémissive à AgOCs -photodiode à InAs -thermopile à Bi-Sn/Bi-Sb
Infra rouge	800 à 10 ⁶	-lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares.	

II.7.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons élaborés des couches minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] par la méthode de Spray Pyrolyse déposés sur des substrats en verre. Ainsi, nous avons les caractérisés par technique d'analyse U-V-Visible et spectrométrie (FTIR), en utilisant des calculs optiques.

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats expérimentaux de l'effet du dopage sur les propriétés spectroscopiques et optiques des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂ élaborées par la technique de Spray- pyrolyse sur des substrats en verre.

III. 2- Modèle optiques

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans les communications optique ainsi la conception des composants optiques. Cependant il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la région transparente (coefficient d'extinction k=0), les paramètres de dispersion ont été évalués en utilisant l'ajustement de l'oscillateur singulier effectif proposé par Wemple et Di Domenico [1] suivant la forme :

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_d^2 - E^2) .$$

Où $E = hc / \lambda$ est l'énergie du photon, E_0 l'énergie de l'oscillateur singulier et E_d est l'énergie de dispersion. Il a été trouvé que le paramètre E_d qui est une mesure de l'intensité des transitions optiques inter bandes obéit à la relation empirique simple $E_d = \beta N_c Z_a N_e$

Où N_c est le nombre de coordination du cation plus proche voisin de l'anion, Z_a est la valence chimique formelle de l'anion, N_e est le nombre effectif de la valence électronique de l'anion (usuellement $N_e = 8$) pour $\beta_i = 0.26 \pm 0.04 eV$.

La dispersion de l'indice de réfraction peut être analysée par la relation :

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2} \tag{III.1}$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, S_0 est l'intensité moyenne de l'oscillateur de la bande d'absorption avec la longueur d'onde de résonance λ_0 qui est une longueur d'onde moyenne de l'oscillateur. L'équation (III .1) peut être transformée en :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_\infty^2 - 1) \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \tag{III.2}$$

Où n et λ_0 sont l'indice de réfraction haute fréquences et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement.

Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction $k \neq 0$) les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_\infty^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.3})$$

Dans les cas où l'absorbance d'un système chimique révèle une bande d'absorption d'une forme simple, une transition électronique est apte à décrire la même bande correctement. Un profile de simple gaussienne centrée sur la transition verticale en question est encore utilisé pour reproduire la structure de cette bande d'absorption. Cela suppose une transition électronique verticale entre l'état S_i et l'état S_j , une transition électronique en longueur d'onde $\lambda_{i \rightarrow j}$ et intensité d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$, l'expression des spectres des bandes résultant $\alpha_{i \rightarrow j}$ est proportionnel à une fonction gaussienne tel que :

$$\alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\xi' \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i \rightarrow j})^2}{\xi'^2}\right) \quad \xi' = \frac{\xi}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (\text{III.4})$$

Où ξ représente la largeur à la mi-hauteur de la fonction gaussienne ou la largeur de bande. Ce paramètre est choisi empiriquement par comparaison avec l'expérience.

Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impureté, le coefficient d'absorption α de la solution solide peut être considéré comme la somme $\alpha = \alpha_h + \alpha_i$, où α_h est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que α_i est la contribution de l'ion impureté dans le coefficient d'absorption. Pour $\text{Sn}_{(x-1)}\text{M}_x\text{O}_2, \text{Sn}_{0,95}\text{M}_{0,05}\text{O}_2; \text{M} = [\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}]$, α_h est équivalent au coefficient d'absorption de SnO_2 non dopé. le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression $4\pi k/\lambda$.

Le coefficient d'extinction k dans la région transparente ($\lambda \geq \lambda_g$) [2] est :

$$k = k_0 \frac{(\exp(B \lambda_g / \lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{\lambda}{4\pi} \left[\alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \right] \quad (\text{III.5})$$

Où λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption (E_g (eV)=1239.8/ λ_g (nm)), i-1 'état de base, j-1 'état excité et q est le nombre des états excités. Le coefficient d'extinction k dans la région des transitions inter bandes ($\lambda \leq \lambda_g$) est :

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_g} \right)^r + k_0 \quad (\text{III.6})$$

Où k_0 , k_1 , λ_g , et sont les paramètres d'ajustage (fitting) et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirects et interdites indirectes respectivement [3,4]. pour SnO₂, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Dans le but de calculer les constantes optiques à partir des données, on a besoin d'une formule qui relie les valeurs mesurées T(λ) et l'épaisseur d à les composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction $N=n-ik$ pour une couche absorbante sur un substrat transparent. L'approche ordinaire consiste à considérer la réflexion et la transmission de la lumière vaux trois interfaces air/couche/substrat/air de la structure multicouches et exprimer les résultats en termes de coefficients de Fresnel.

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0=1$. en prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la transmittance T(λ) pour une incidence normale est donnée par [5-7] :

$$T = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad (\text{III.7})$$

Où,

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] [(n+1)(n+n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2\eta [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi - 2k\eta [2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin \varphi$$

$$D = \eta^2 [(n-1)^2 + k^2] [(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi n d / \lambda$$

$$\chi = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

$$\eta = \exp\left[-2(2\pi\sigma / \lambda)^2\right]$$

Où σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (III .3), (III .5) et (III .6) dans l'équation (III.7), la valeur théorique de la transmittance correspondant à T_{theor} peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance (T_{theo}) par l'équ.(III .7) par une combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrés ($| T_{\text{expt}} - T_{\text{theo}} |$) générées par des valeurs différentes d'épaisseurs (d) et de longueurs d'onde du gap (λ_g) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes n et k , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie du bande-gap peuvent être calculées. L'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [8] est :

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad (\text{III.8})$$

III.3- Résultats et discussions

III.3.1 : Caractérisation par la spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR est utilisée pour identifier le groupe fonctionnel adsorbé à partir de leurs fréquences.

La Figure III (a, b, c) montre les spectres FTIR pour des films : $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [$M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}$ et Mn] enregistrés entre 400cm^{-1} et 4000cm^{-1} à la température ambiante.

Les spectres sont presque similaires, on divise l'étude en deux parties : une organique et l'autre inorganique.

➤ Dans la phase organique on remarque deux larges pics autour de 3444 cm^{-1} et 1624 cm^{-1} sont dus aux vibrations de la liaison d'hydrogène impliquées dans les oscillateurs O-H dans les molécules d'eau adsorbées et dans l'alcool respectivement [9] et des petits pics autour de 1020

cm^{-1} , 1394 cm^{-1} et 2346 cm^{-1} désignent les liaisons d'hydrogène impliquées dans les oscillateurs O-H et les pics autour 2851 cm^{-1} et 2929 cm^{-1} est peut-être dû à l'absorption de CO_2 de l'atmosphère de l'air ambiant [10,11,12].

❖ Dans la phase inorganique on note deux bandes apparues autour de 574 cm^{-1} et 665 cm^{-1} pour le SnO_2 pur et dopé est due à la vibration Sn-O-Sn et de la liaison Sn-O dans SnO_2 qui confirme l'existence de SnO_2 [9] [13] [14,15]. Avec un décalage de position pour les films dopés qui modifie la forme des lignes des pics de vibration caractéristiques la vibrations de la liaison Sn-O dans SnO_2 , qui varie légèrement en raison de la disparité du rayonnement ionique entre les ions Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} et Mg^{2+} [16].

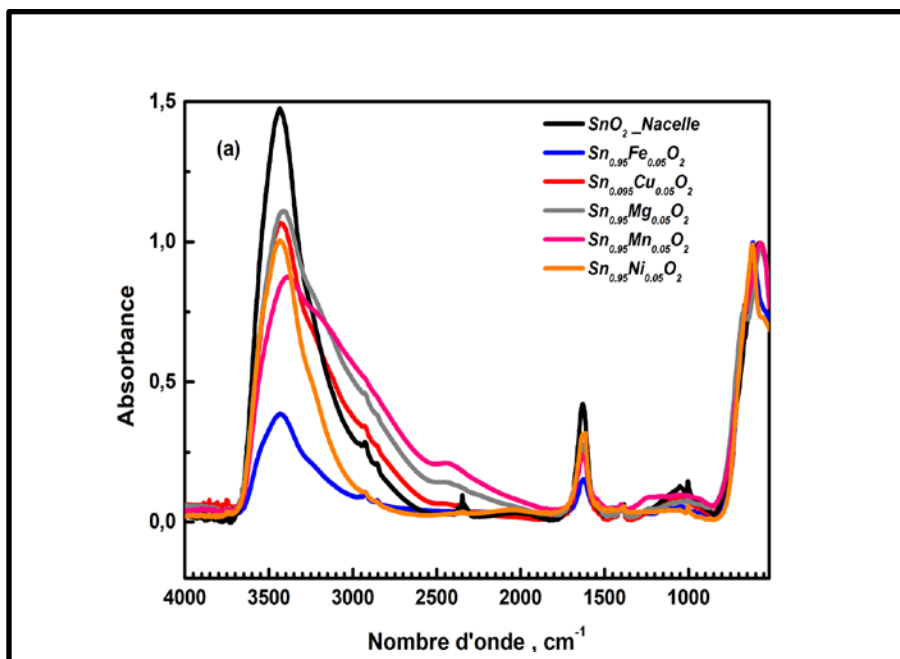


Figure III.a. Spectres FTIR de films SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] de 520 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

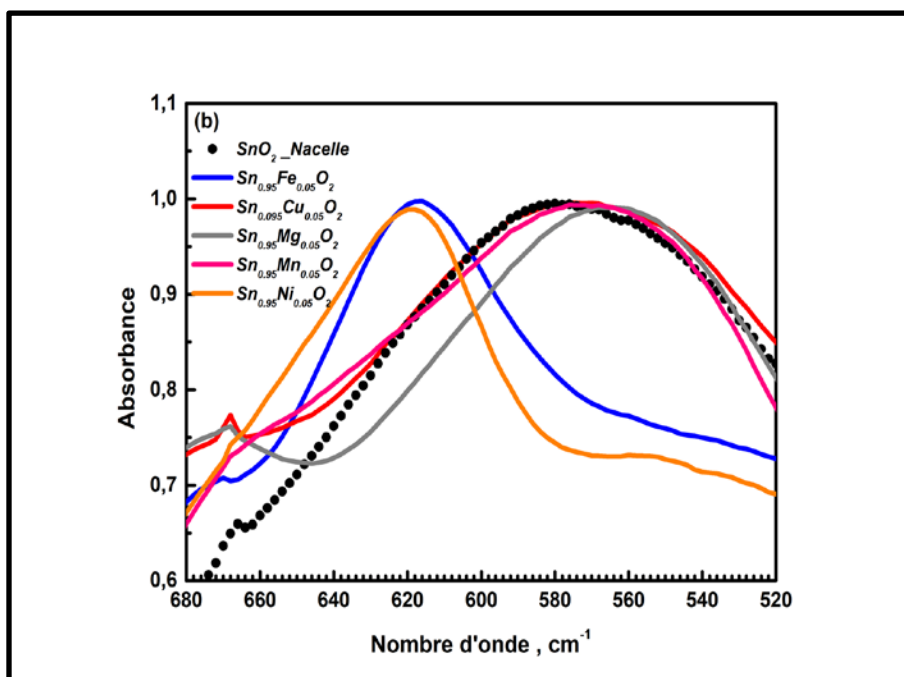


Figure III.b. : Spectres FTIR de films SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] de 520 cm^{-1} à 680 cm^{-1} .

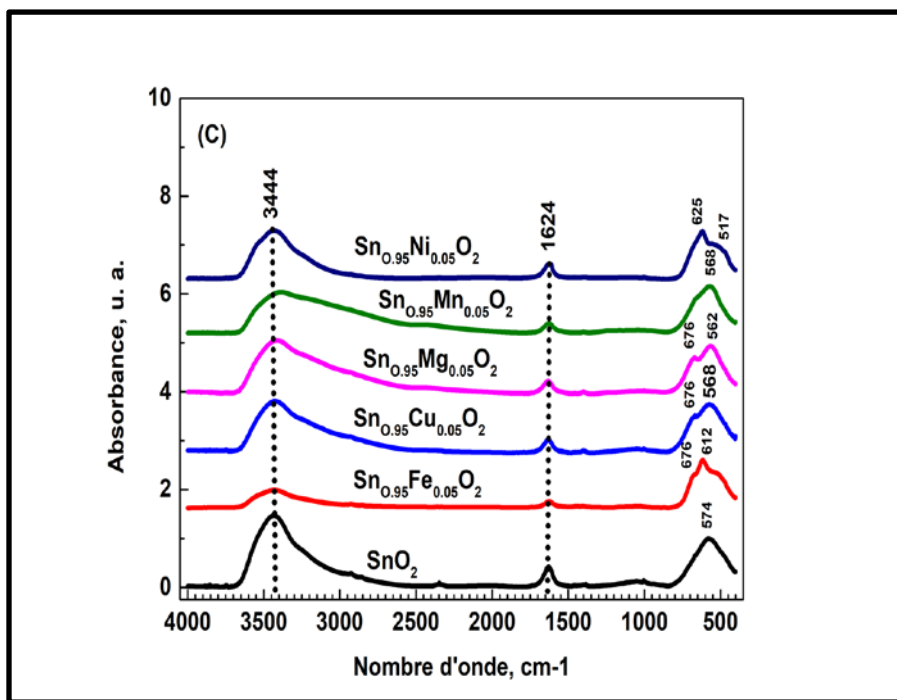


Figure III.c. : Spectres FTIR de films SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] déposés sur un substrat de verre par pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

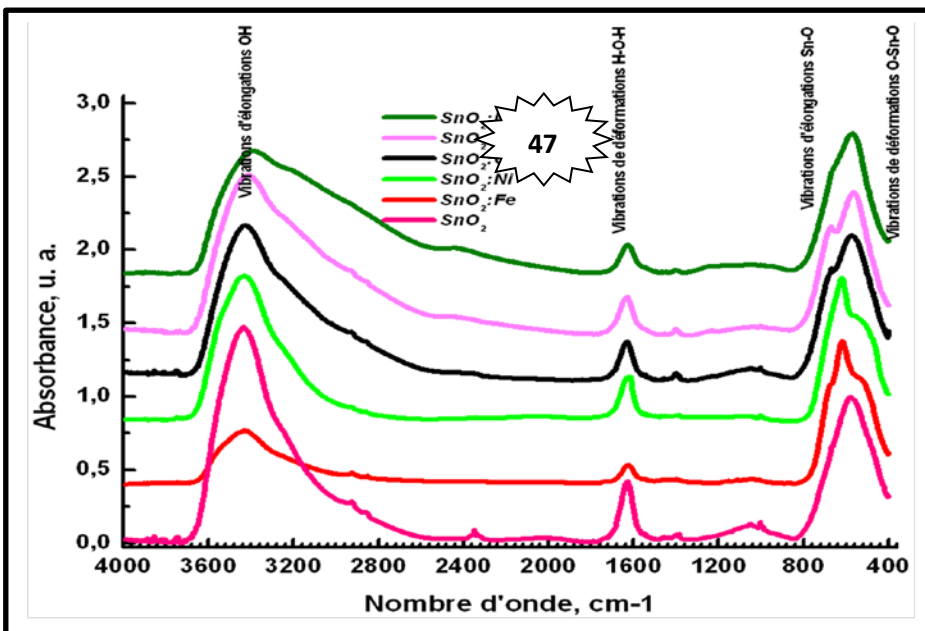


Figure III.1. : Spectres FTIR de films SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] représentent les variations des différentes élongations de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹.

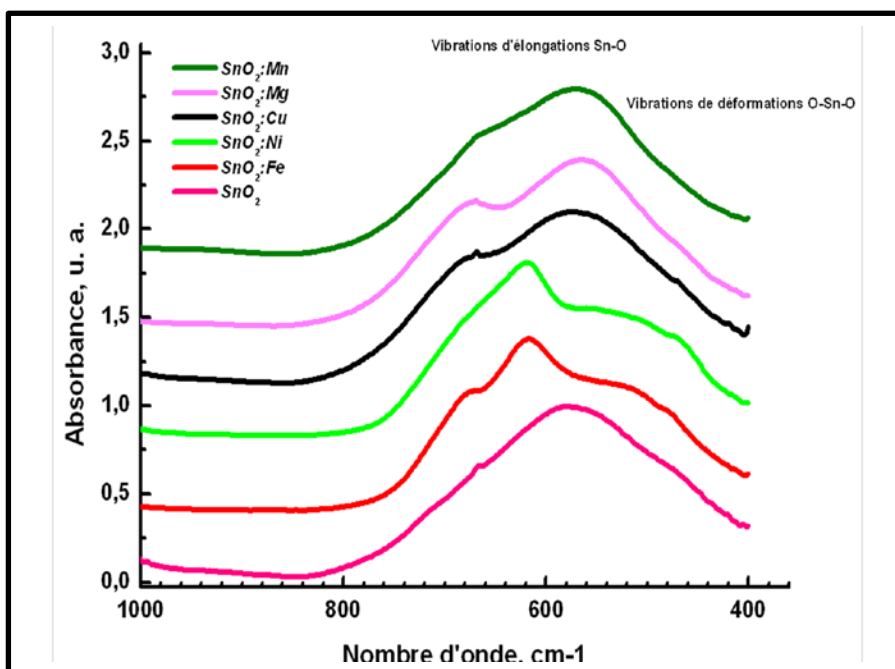


Figure III.2. : Spectres FTIR de films SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] représentent la variation élongation de type Sn-O de 1000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹.

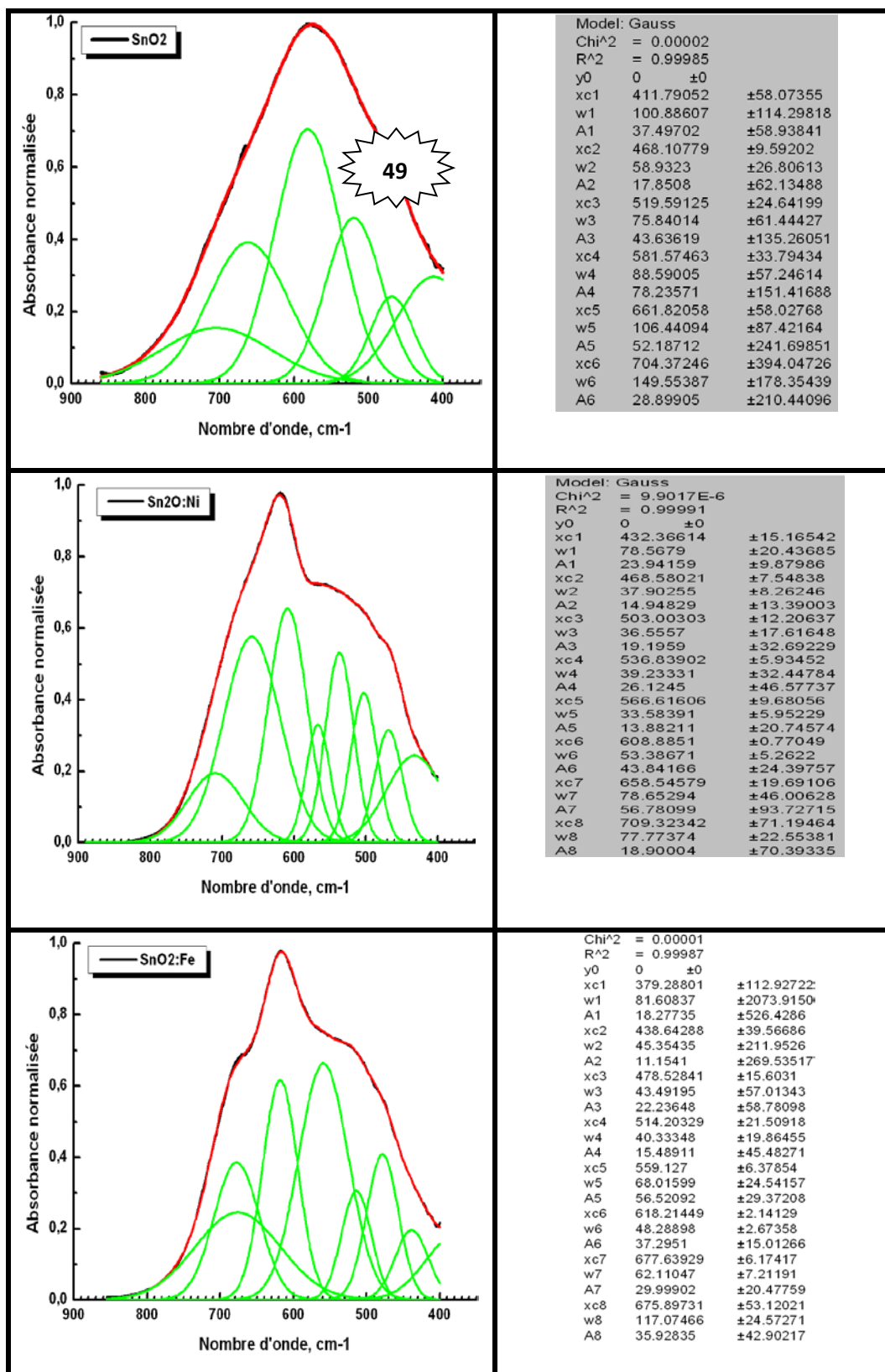


Figure III.3. Spectres FTIR de films SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M = Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]

III.3.2 : Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible

III.3.2.1 Interprétation des spectres

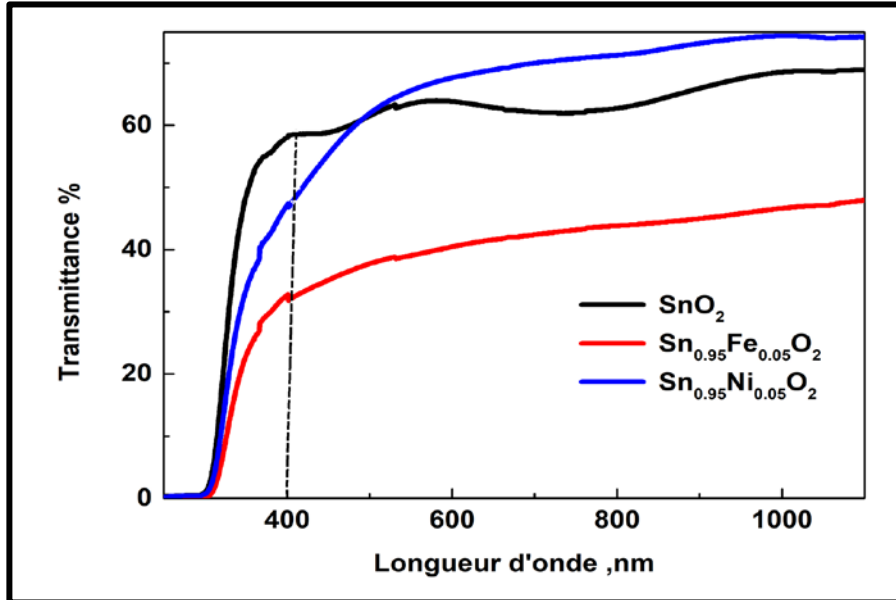


Figure III.4. Spectres de transmission optique des couches minces de SnO_2 non dopé et de $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe] en fonction de la longueur d'onde

La figure III.4 montre les spectres de transmission d'échantillons de SnO_2 non dopé et $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni et Fe] sur du verre. Les spectres sont obtenus en fonction de la longueur d'onde (190 – 1100 nm). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- ❖ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) 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.
- ❖ Une région de forte transparence située entre 400 et 1100 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 68,9% SnO_2 pure ,47.9 % de $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ et 64.2% de $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$. Ces valeurs, confère aux nos couches minces obtenues par Spray pyrolyse, le caractère de transparence dans le visible.

Les valeurs obtenues du E_g pour SnO_2 et différents éléments de dopage (Fer ou Nickel) sont illustrées dans le tableau III.1. La valeur de la bande interdite obtenue pour les films non dopé est bien conforme à la valeur connue pour SnO_2 [17,18]. On note une diminution évident induit par le dopage.

Le comportement de la bande interdite de SnO_2 avec l'addition de fer ou nickel ou autre dopage par un métal de transition a également été observé dans d'autres travaux [17,19,20]. Ce décalage peut être induit par la multiplication des niveaux d'impuretés au-dessus de la bande de valence lors du dopage au Fe, Ni. Il a également été attribué à transition de transfert de charge entre les (électron Fe^{3+} , Ni^{2+}) et la bande de conduction ou de valence de SnO_2 [21].

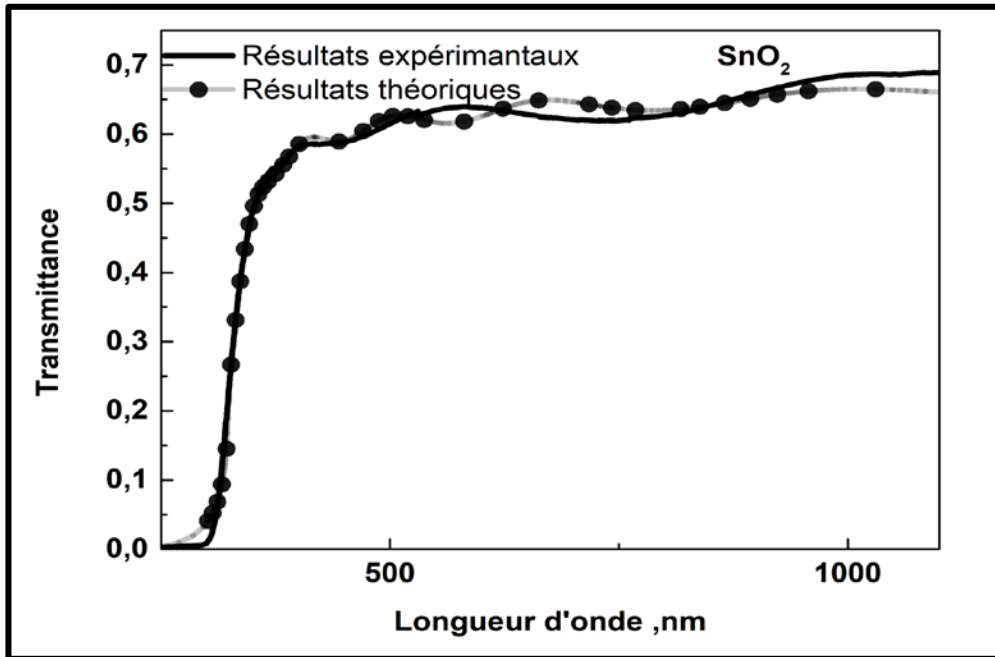


Figure III.5. Spectres de transmission (expérimentale et théorique) de couches minces de SnO_2 non dopé déposées par la technique spray-pyrolyse sur substrat de verre.

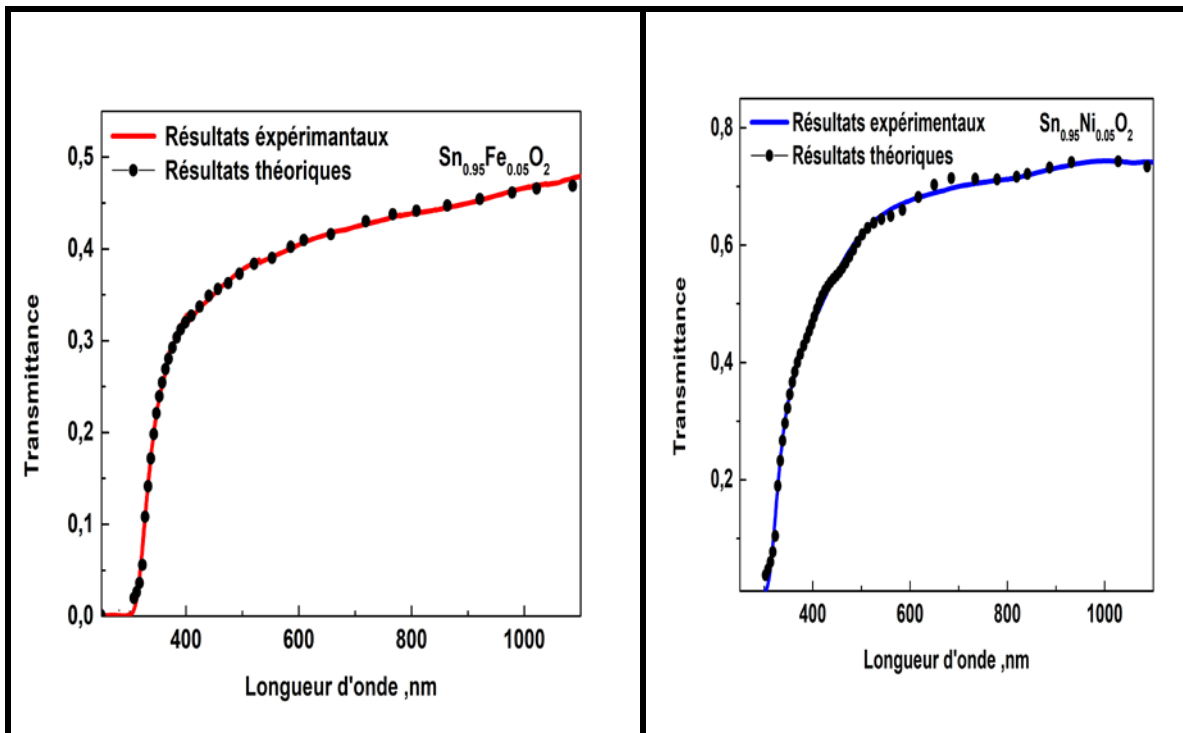


Figure III.6. Spectres de transmission (expérimentale et théorique) des couches minces de

Tableau III.1. Représenter l'épaisseur (nm), le gap en (eV) et l'indice de réfraction n at.

598nm des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe]

	Epaisseur, nm	E_g , eV	n at 598 nm
1SnO_2	583	3.838	1.697
$\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	917	3.820	1.692
$\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$	596	3.779	1.700

III.3.2.2 : Détermination de l'indice de réfraction:

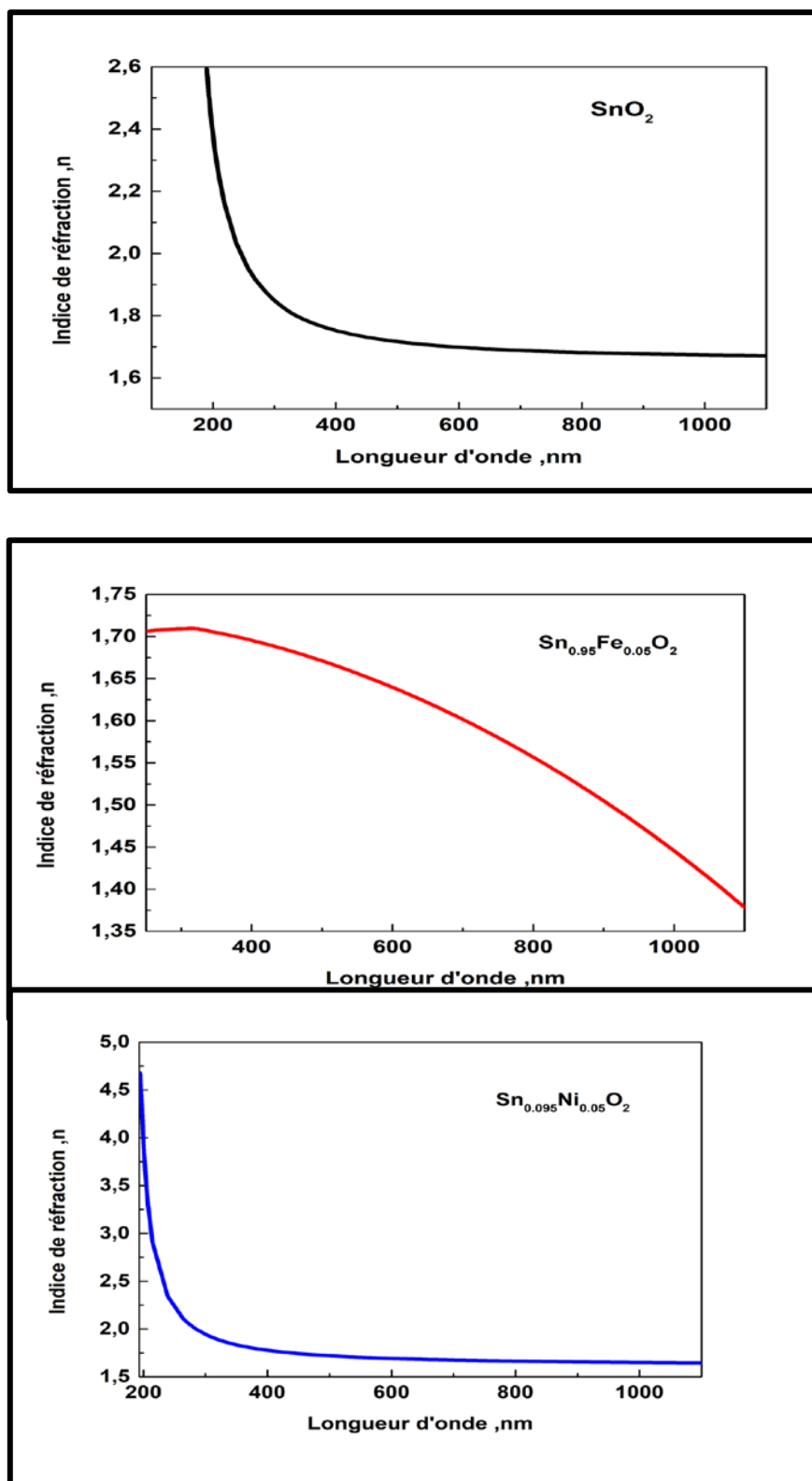


Figure III.7. Spectres de l'indice de réfraction des couches minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂

[M=Ni et Fe]64

La variation de l'indice de réfraction du film de $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe] et de SnO_2 non dopé en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la Fig.III.10. Et se trouve être peu presque égaux à celle de SnO_2 pure. Mais dans les deux cas, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde présentant la même tendance. On constate que les indices de réfraction à 598 nm de couches de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe] sont égaux à 1.700, 1.692 respectivement. Il faut noter que les indices de réfraction ci-dessus sont égaux à 1.700 , 1.692 ,1.697 à celle de SnO_2 préparé dans mêmes les condition .Ceci pourrait être dû au fait que l'indice de réfraction est sensible à des défauts structurels (par exemple :des vides, des inclusions ,des dopants),donc le calcul de l'indice de réfraction peut fournir une information importante concernant la microstructure du matériau.

III.4- Conclusion

Dans ce chapitre :nous présentons les spectres FTIR des films SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni ,Mg ,Cu , Fe et Mn], spectre de transmittance et l'indice de réfraction des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni et Fe],discutons les résultats obtenues et interprétons.

Conclusion générale

Conclusion générale

Des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn], ont été déposées par la technique de Spray pyrolyse sur des substrats en verre à 450°C . Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés optiques.

La caractérisation optiques des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV-Visible et la spectrométrie infra rouge à transformation de Fourier (FTIR). L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films.

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g des films de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]. Les valeurs de la bande interdite optique est directement réduit de 3,838 (SnO_2) à 3,797 eV pour $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$.

L'étude FTIR indiquée l'existence de deux pics d'absorption caractéristiques distincts à 574cm^{-1} et 665cm^{-1} pour le mode de vibration de déformations (O–Sn–O) et d'élongation (O–Sn) respectivement pour le SnO_2 pur et dopé, avec un décalage dans l'intensité et la position des pics qui ont été changé avec la nature (Mn, Ni, Fe, Cu et Mg) et le taux (5%) des dopants qui confirme leurs incorporation dans le réseau de SnO_2 .

Référence bibliographique

Références Chapitre I

- [1] F. Ynineb, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 2010.
- [2] M. Mesrouk, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [3] F. hadjersi, Investigation des propriétés structurales optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; effet de recuit. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas –Sétif(2011).
- [4] K. Tawous, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas- Sétif (2007).
- [5] A. Taabouche, contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser. Mémoire de magistère, Université Constantine 1(2010).
- [6] N. Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂). Mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2012).
- [7] K. Lagha-Menouer, Étude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du types -SiO₂ - SnO₂ - ZnO par APCVD. Thèse Doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [8] K. Lagha-Menouer, Étude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du types -SiO₂ - SnO₂ - ZnO par APCVD. Thèse doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [9] A. Douayar, thèse de doctorat, université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [10] N. Chahmat, traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar- Annaba (2014).
- [11] H. Belkacemi, dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO avec différentes sources de zinc. Mémoire de magister, université Mohamed Kheider- Biskra (2011).
- [12] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, J.Am.Chem., 57 (1953) 2850.
- [13] Mostaghfir et Al. Plasma Processes and Polymers Volume 4, Issue S1, (2007) Pages 359–S363
- [14] F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C.

Référence bibliographique

Ferrater, M. Varela, Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to OD Nanostructures of SrRuO₃ and CoCr₂O₄, *Nanotechnology* 16 (2005) S190

[15] R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxies et nano structures par traitements thermiques post-dépôt. Thèse doctorat, Université de linoges (2006).

[16] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films*. 102-105 (1983).

[17] T. Kacel, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2007.

[18] A. Soualhia, Mémoire de master, université Larbi Tébessi - Tébessa, 2015

[19] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, *Jour. Of Europ. Ceram. Societ.* 9 (1992) 447- 452

[20] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, *Journal of Material Research*, 15 (3), 733-743 (2000).

[21] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 37 (1998) pp. L 288–L 290.

[22] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).

[23] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, *Thin solid films* 293 (1997) 320-326.

[24] I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noboru Tohge, *J. Aerosol Sci.* Vol. 31, No. 1, pp. 121 }136, 2000

[25] V.K. Vidhu, D. Philip, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2015), 134, 372–379.

[26] A. Alhuthali, M. M.El-Nahass, A. A. Atta, M. M. Abd El-Raheem, Khaled M. Elsabay, A. M.Hassanie, *Journal of Luminescence*, (2015), 158, 165–171.

[27] S. Yu, L. Li, D. Xu, H. Dong, Y. Jin, *Thin Solid Films*, (2014), 562, 501–505.

Référence bibliographique

- [28] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces dioxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray ultrasonique. Mémoire de magister, université Mohamed Khider- Biskra (2014).
- [29] K. Tawous, Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2007).
- [30] M. Melouki, Réalisation et caractérisation des couches minces SnO_2 , TiO_2 pour cellules solaires de type, Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2012).
- [31] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO). Mémoire de magister, université Constantine 1 (2005).
- [32] S. Belgacem et R. Bennaceur, Propriétés optiques des couches minces de SnO_2 et CuInS_2 airless spray, *Revue Phys. Appl.* 25(1990)1245-1258.
- [33] Yongsheng Zhang, Ke Yu, Guodong Li, Deyan Peng, Qiuxiang Zhang, Hongmei Hu, Feng Xu, Wei Bai, Shixi Ouyang and Ziqiang Zhu, *Applied Surface Science*, volume 253, issue 2, (2006), 792-796.
- [34] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, *Vacuum* 66 (2002) 365–371
- [35] J.P. Chatelon, C. Terrier And J.A. Roger, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10, (1997)55–66.
- [36] Mounir Gaidi, these de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble(1999).
- [37] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manadu, R. Decourt, C. Labrugere, T. Buffeteau, G. Campet. *Applied Surface Science* 253 (2007) 5240– (5249).
- [38] K.S. Shamala, L.C. Murthy and K. Narasimha Rao, *Bull Matter*, vol27 N°3 (2004) 295-301.
- [39] P.M.Gorley, V.V.K.Khomyak, S.V.Bilichuk, I.G.Orletsy, P.P.Horley, V.O. Grechko, *Materials Science and Engineering B* 118(2005) 160-163
- [40] Xiatao. Hao, Jin. Ma, Deheng. Zhang, Yingge. Yang, Xiangang. Xu, Feng. Chen, Honglei. Ma, *Applied Surface Science* 189(2002)157-161

- [41] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, Applied Surface Science 256 (2010) 2252–2258.
- [42] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 209–215.
- [43] Zhao Songqing, Zhou Yueliang, Wang Shufang, Zhao Kun, and Han Peng, rare metals Vol. 25, No. 6, (2006), p. 1.
- [44] K. Takahata, in chemical sensors technology, edited by T. Sci .Kodansha, Tokyo. 1, 39, 1988.
- [45] Tagushi .N, Gas-detecting device, US .Patent . 363, 1436, 1970.
- [46] Jaffrezic-Renault .N, Pijolat. C, Pauly .A, Brunet .J, Varenne .C, Bouvet .M, and Fabry .P, Materials for chemical sensors, Actualite Chimique, 172, 2002.
- [47] Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, Chemistry of the Elements, and Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. 1997.
- [48] G. Goward, L. Nazar, W. Power "Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of thin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries" Journal of Material Chemistry. 10, 1241, 2000.
- [49] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" Journal of the Electrochemical Society. 145, 1, 1998.
- [50] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000 .
- [51] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes.
Part1: physical and Electrochemical properties of SnO₂ anodes «Journal of Electrochemistry. 21, 14, 1991.

Références Chapitre II

- [1] A. Mosbah, Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2009.
- [2] K. Kamli. Elaboration et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effets des sources d'étain. Mémoire de magister, Université Mohamed-Kheder -Biskra.
- [3] S. Yhiaoui, L'effet de la molarité de différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂ élaborés par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mohamed khider-Biskra.

Références Chapitre III

- [1] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B3 (1971) 1338–1351.
- [2] S. Roguai , A. Djelloul , Corinne Nouveau , T. Souier , A.A. Dakhel , M. Bououdina , Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of co-doped Zn_{0.90}Co_{0.05}M_{0.05}O (M = Al, Cu, Cd, Na) films, Journal of Alloys and Compounds 599 (2014) 150–158.
- [3] J. Tauc, in: F. Abelès (Ed.), Optical Properties of Solids, North-Holland, Amsterdam, London, 1972, pp. 277–313.
- [4] E.A. Davis, N.F. Mott, Phil. Mag. 22 (1970) 903–922.
- [5] R. Swanepoel, J. Phys. E. Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222.
- [36][6]
- [7] J. Szczyrbowski, A. Czapla, Thin Solid Films 46 (1977) 127–137.
- [8] <http://refractiveindex.info/?group=GLASSES&material=BK7>.
- [9] M. S. Pereira F. A. S. Lima¹, C. B. Silva, P. T. C. Freire, I. F. Vasconcelos, Structural, Morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles obtained by a protein sol–Gel method and their application in dye-sensitized solar cells, J Sol-Gel Sci Techno 84 (2017)206.
- [10] H. Bastami, E. Taheri-Nassaj, J. Alloys Compd. 495 (2010) 121–125.
- [11] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger, J. Solid State Chem. 181 (2008)
- [12] R. Ariya Nachiar, S. Muthukumar, Structural, photoluminescence and magnetic properties of Cu-doped SnO₂ Nanoparticles co-doped with Co, Optics and Laser Technology 112 (2019) 458–466

- [13] V. SIVA JAHNAVI, S. KUMAR TRIPATHY, A.V.N. RAMALINGESWARA RAO, Structural, optical, magnetic and dielectric studies of SnO₂ nanoparticles in real time applications, *Physica B: Physics of Condensed Matter* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.04.020>
- [14] C. Velásquez, F. Rojas, M.L. Ojeda, A. Ortiz, A. Campero, *Nanotechnology* 16 (2005) 1278.
- [15] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* 70 (2001) 139–151.
- [16] C.K. Ghosh, S. Malkhandi, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Effect of Ni doping on the dielectric constant of ZnO and its frequency dependent exchange interaction, *J. Phys. D: App. Phys. Lett.* 41 245113.
- [17] T.Entradas, J.F.Cabrita, S.Dalui, M.R. Nunes, O.C. Monteiro, A.J. Silvestre, *Mater.Chem.Phys.* 147(2014) 563-571 .
- [18] J.Melsheimer, D.Ziegler, *Thin Solid Films* 129 (1985) 35.
- [19] Wenlei Yu, Kai Jiang, Jiada Wu, Jie Gan, Min Zhu, Zhigao Hu, Junhao Chu, *Phys..Chem .Chem.Phys.* 13 (2011) 6211-6222.
- [20] L.M .Fang, X.T .Zu, Z.J.Li, S.Zhu, C.M.Liu, W.L.Zhou, L.M.Wang. *J.Alloy.Comp.* 454 (2008) 261.
- [21] S.J.Rani, S.C. Roy, N .Karar, M.C.Bhatnagar, *Solid State Commun.* 141 (2007) 214-218.
- F. Urbach, *Phy.Rev.* 92 (1953) 1324 [1001].
- [52] T.Taouririt, L'effet de la débit de l solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposés par spray pyrolyse, Mémoire de master. Université Med Khider-Biskra.
- [53] S. Ilican. M. Caglar. Sn doping effects on the electro-optical properties of Sol gel derived transparent ZnO films. *Applied surface Science* 256(2010)7204-7210.
- [54] S.Laghrib. Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimiques et étude de leur caractérisation. Université Ferhat-Abbes –Setif

ملخص

تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد القصدير SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] بواسطة تقنية رشاد الانحلال الحراري على حامل من الزجاج بهدف تحسين نوعية هذه الشرائح عن طريق دراسة تأثير المطعومات علا

بواسطة تقنية رشاد الانحلال الحراري على حامل من الزجاج بهدف تحسين نوعية هذه الشرائح عن طريق دراسة تأثير المطعومات علا الخصائص البصرية. تم اجراء الوصف البصري للأفلام باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية ومطياف الاشعة تحت الحمراء الى تحويل فورييه.

مكننا تحليل أطيف النفاذية من تحديد سمك و ثغرات الأفلام و استخلصنا الفجوة البصرية للأفلام .

SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn

يتم تقليل قيم فجوة النطاق البصري مباشرة من 3.338 الى 3.797 الكترون فولت

Abstract

Thin layers of tin oxide were prepared SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn] By means of a thermoplastic spray technique on a glass holder to improve the quality of these slides by studying the effect of the dishes on the visual properties.

The visual description of the films was done using the visible UV spectrometer and the infrared spectrometer Fourier transform.

We analyzed the permeability spectra by determining the thickness and gaps of the films and we extracted the optical gap of the films SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn].

The optical range gap values are reduced directly from 3.388 to 3.797 electron volts

Résumé

Les couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Cu, Fe, Mg et Mn], ont été déposées par la technique de Spray pyrolyse sur des substrats en verre, à 450C° . Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés optiques .La caractérisation optiques des films a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV-Visible et la spectrométrie infra rouge à transformation de Fourier (FTIR).

L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films. A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g des films de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Cu, Fe, Mg et Mn]. Les valeurs de la bande interdite optique est directement réduit de 3,838 à 3,797 eV.