

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de Recherche Scientifique  
Université Saad Dahlab Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique  
Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de master en physique  
Option : **physique des matériaux**  
Laboratoire : LPCMIA  
Thème :

# **Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Ni**

Présentée par :

**HADJ BEN FETIMA FATMA ZOHRA**

Soutenu le 23/07/2023 devant les jurys :

Mr B.BOUTAHRAOUI	MCA	U. Blida 1	Président
Mme K.M'HAMMEDI	MCB	U. Blida 1	Examinatrice
Mme H.OULDARAB	MAA	U. Khemis Miliana	Promotrice

2022/2023



### **Remerciement**

Je remercie tout d'abord dieu de m'avoir accordé la santé, le courage, la volonté et patience pour terminer ce travail.

Nous avons réalisé ce travail au niveau de laboratoire « **LPCMIA** » l'université Saad Dahlab Blida. Je tiens à remercier **Mme F.BOUAMRA** Directrice Du Laboratoire pour avoir accepté de réaliser ce travail au sein du Laboratoire.

Je remercie chaleureusement Mme **H.OULDARAB** qui m'a fait l'honneur d'accepter de m'encadrer. Et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr. B. BOUTAHRAOUI**, pour l'honneur qu'il m'a fait, en acceptant de présider le jury. Mes remerciements vont aussi à Mme **M'HAMMEDI**, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury et juger ce travail

Un grand merci pour tous les membres de laboratoire « **LPCMIA** » à Mon **Professeur M. DERBAL** et **Mr. B. REKIK**.

# Dédicace

**Je dédie ce travail a:**

*Ma mère*

*Mon père*

*Mes sœurs*

*Ma famille*

*Mes amis*

## Résumé :

Ce présent travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain par la technique de Déposition Chimique a Phase Vapeur (APCVD) sur des substrats en verre. En vue d'obtention des couches minces de bonne qualité destinée à l'utilisation dans la détection des gaz. Les échantillons de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Nickel ont été élaborés en variant le pourcentage du Nickel pour des valeurs de (1%, 3% et 5%) dans la solution précurseur. On s'est intéressé à l'étude de l'influence de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub>. Les spectres de DRX ont révélé que nos dépôts ont une structure tétragonale de type rutile. A partir de la spectroscopie FTIR nous avons montré que toutes les vibrations des liaisons chimiques correspondent aux groupes fonctionnels existant dans le réseau SnO<sub>2</sub>. Le calcul de l'énergie de gap par UV-Visible a montré que le gap diminue avec l'augmentation de la concentration.

Mots clé : SnO<sub>2</sub>, couches minces, DRX, FTIR, UV-Vis , taille des grains.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير الطبقات الرقيقة من ثنائي أكسيد القصدير غير مطعمة ومطعمة بالنيكل بنسب تطعيم (APCVD) مختلفة موضوعة على ركائز من الزجاج من خلال تقنية التفاعل الكيميائي في وسط غازي للحصول على أغشية رقيقة عالية الجودة. الدافع لاختيار هذه التقنية هو بساطتها وسهولة استخدامها. حيث تم تطوير مجموعة من غير المنشطة والمنشطة بالنيكل من خلال تغيير النسبة المئوية للنيكل لقيم (1، 3، 5) في المحلول السابق أغشية SnO<sub>2</sub> .

تم اجراء دراسة لتأثير تركيز التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الغير مطعمة والمطعمة بالنيكل SnO<sub>2</sub>. إن طبقاتنا لها بنية رباعية من FTIR أظهرنا أن جميع اهتزازات الروابط الكيميائية تتوافق مع المجموعات الوظيفية كشفت أطيف DRX التحليل الطيفي.

وهو يؤكد لنا النتائج المحصل عليها عن طريق التحليل اعطي حساب طاقة الفجوة بواسطة UV-Visible الموجودة في شبكة الطيفي SnO<sub>2</sub>.

## **Abstract**

This present work aims to develop and characterize thin layers of tin dioxide using the Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD) technique on glass substrates, intending to obtain high-quality thin films for use in gas sensing applications. The motivation behind choosing this technique is its simplicity and ease of fabrication. In the first part of this work, samples of un-doped and Nickel-doped SnO<sub>2</sub> films were fabricated by varying the Nickel percentage (1%, 3%, and 5%) in the precursor solution. We are interested to study the effect of the dopant concentration on the structural and optical properties of the thin SnO<sub>2</sub> films. X-ray Diffraction (XRD) spectra revealed that our deposited films have a tetragonal rutile-like structure. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to show that all the vibrations of the chemical bonds correspond to the functional groups existing in the SnO<sub>2</sub> network. Using UV-Visible spectroscopy, the calculation of gap energy, show that it decrease with increasing dopant concentration.

### **Keywords:**

SnO<sub>2</sub>, Thin Films, DRX, FTIR, Grain size.

## Liste des Figures :

<b>N=° Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	Figure I. 1: Le diagramme de phases d'oxyde d'étain [4]	<b>16</b>
<b>02</b>	Figure I..2: structure cristalline du SnO [6]	<b>16</b>
<b>03</b>	FigureI.3: Cellule primitive de SnO2	<b>17</b>
<b>04</b>	Figure I.4 : Cellule primitive de SnO2	<b>17</b>
<b>05</b>	Figure I. 5: à gauche la 1ère zone de Brillouin et à droite structure de bandes de SnO2 [14]	<b>18</b>
<b>06</b>	Figure I.6 : Transmission, réflexion et absorption de SnO2 [15]	<b>19</b>
<b>07</b>	Figure I.7:Schéma d'une cellule de Graetzl[8]	<b>21</b>
<b>08</b>	FigureI.8: Exemples de configurations d'électrodes	<b>21</b>
<b>09</b>	FigureI.9 : Schéma de capteur de gaz CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> [20]	<b>22</b>
<b>10</b>	FigureI.10 : schéma de présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [21].	<b>24</b>
<b>11</b>	FigureI.11 : Phénomènes présent dans la croissance cristalline à la surface du substrat [10]	<b>25</b>
<b>12</b>	Figure I.32: Les trois modes de croissance [24]	<b>27</b>
<b>13</b>	FigureII.1 : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique CVD [10]	<b>30</b>
<b>14</b>	Figure IVI.2 : Etapes de nettoyage des substrats (a) Acide chlorhydrique (b) Dichlorométhane (c) Ethanol (d) Eau distillé	<b>31</b>
<b>15</b>	Figure V.3: (a) Chlorure d'étain (b) Acide chlorhydrique	<b>32</b>
<b>16</b>	FigureII.4: Agitation thermique	<b>32</b>
<b>17</b>	FigureII.5 : Chlorure de Nickel(II) hexa hydraté	<b>33</b>
<b>18</b>	Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental de la technique CVD (LPCMIA)	<b>33</b>
<b>19</b>	FigureII.7 : Le dispositif expérimental utilisé	<b>34</b>
<b>20</b>	Figure II.7:Schéma de principe du diffractomètre à Rayons X	<b>34</b>
<b>21</b>	Figure II. : Principe de diffraction de rayons X [28]	<b>36</b>
<b>22</b>	FigureII.9 : Association des pics de diffraction aux plan (hkl)[30]	<b>36</b>
<b>23</b>	FigureII.10:Illustration de la largeur à mi-hauteur $\beta$ à partir du	<b>37</b>

	spectre de diffraction des rayons X	
<b>24</b>	FigureII.11 : Illustration du phénomène de décalage des pics	<b>38</b>
<b>25</b>	FigureII.12 :l'appareille de DRX utilisé	<b>39</b>
<b>26</b>	FigureII.13 : Schéma de principe de FTIR	<b>40</b>
<b>27</b>	FigureII.14 : Spectromètre de type Bruker Alpha FTIR-ATR(Philips)	<b>40</b>
<b>28</b>	FigureII.15 : Schéma représente le principe de Spectrophotomètre UV-Visible [36]	<b>41</b>
<b>29</b>	Figure II.16 : Détermination de l'énergie de gap $E_g$ [36]	<b>43</b>
<b>30</b>	Figure II.17 : Détermination de l'énergie d'Urbach $E_U$ [39]	<b>44</b>
<b>31</b>	Figure II.18: UV-Vis-NIR spectrophotometer (Agilent)	<b>44</b>
<b>32</b>	Figure III.1. Spectre XRD de l'oxyde d'étain (a) $SnO_2$ _JCPDS, Card no. 41-1445 (b)	<b>48</b>
<b>33</b>	Figure III.2 Diffractogramme de RX des couches minces de $SnO_2$ dopé (a) 1%Ni (b) 3%Ni (c) 5%Ni	<b>49</b>
<b>34</b>	Figure III.3 : Variation de la taille moyenne des grains et de la densité de dislocations en fonction de la concentration du Ni	<b>51</b>
<b>35</b>	Figure III. 4 Détermination de la déformation et de la taille moyenne des grains par les tracés de Williamson Hall des couches minces de $SnO_2$ dopées Ni	<b>52</b>
<b>36</b>	Figure III.4. Spectres expérimental FTIR-ATR des échantillons non dopé, dopé 1% et 3%	<b>54</b>
<b>37</b>	Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR des échantillons non dopé, dopés 1% et 3%	<b>54</b>
<b>38</b>	Figure III.6 : Détermination du gap optique des échantillons non dopé, dopés 1% , 3% et 5%Ni	<b>57</b>
<b>39</b>	Figure III.7 : Variation de l'énergie de gap et de l'Energie d'Urbach des couches minces de $SnO_2$ non dopé et dopé Nickel	<b>58</b>



## Liste des tableaux :

<b>N=° tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	Tableau I. 1: les données physico-chimiques de dioxyde d'étain.	<b>19</b>
<b>02</b>	Tableau II.1 : Conditions expérimentales de déposition des couches minces de	<b>34</b>
<b>03</b>	Tableau III.1 calcul des paramètres de maille et de taille moyenne des grains	<b>50</b>
<b>04</b>	Tableau III.2 Calcul des tailles moyenne des grains par la relation de Scherrer	<b>50</b>
<b>05</b>	Tableau III.3 Calcul des déformations et des tailles des grains par la méthode de Williamson- Hall	<b>53</b>
<b>06</b>	Tableau III.4. Fréquences de vibrations FTIR de nos échantillons et type de liaisons comparés à d'autres résultats de la bibliographie	<b>55</b>
<b>07</b>	Tableau III.5. Valeurs du gap optique et Energie d'Urbach des couches minces de SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé Nickel	<b>58</b>

## Table des matières :

<b>contenu</b>	<b>N=° page</b>
Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des Figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
<b>Introduction Générale</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre 1: Généralités sur l'oxyde d'étain</b>	
<b>I.1. Introduction</b>	<b>15</b>
<b>I.2. Les différentes phases d'oxyde d'étain</b>	<b>15</b>
I.2.1 Le SnO	<b>16</b>
I.2.2 Le SnO <sub>2</sub>	<b>16</b>
<b>I.3. Propriétés du SnO<sub>2</sub></b>	<b>17</b>
I.3.1. Propriétés Structurales	<b>17</b>
I.3.2. Les propriétés électriques	<b>18</b>
I.3.3. Les propriétés optiques	<b>19</b>
I.3.4. Propriétés physico-chimiques	<b>19</b>
<b>I.4. Domaines d'application de SnO<sub>2</sub></b>	<b>20</b>
I.4.1. Photovoltaïque	<b>20</b>
I.4.2. Electrodes	<b>21</b>
I.4.3. Capteur à gaz	<b>22</b>
I.4.4. Vitrage à isolation thermique	<b>22</b>
I.4.5. Catalyse	<b>22</b>

<b>I.5. Méthodes de préparation des couches minces</b>	<b>23</b>
I.5.1. Les méthodes physiques	23
I.5.2. Les méthodes chimiques	23
<b>I.6. Les mécanismes de la croissance à la surface du substrat</b>	<b>24</b>
I.6.1. Les étapes de croissance des couches minces	25
I.6.1.1. Nucléation	25
I.6.1.2. Coalescence	25
I.6.1.3. Croissance	26
<b>I.7. Le dopage</b>	<b>27</b>
I.7.1. Dopage type n	27
I.7.2. Dopage type p	27
I.7.3. Le dopage du SnO <sub>2</sub>	27
<b>Chapitre 2: Elaboration et Méthodes de Caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces</b>	
<b>II.1. Introduction</b>	<b>29</b>
I.1.1. La technique CVD	29
I.1.1.1. Principe de la croissance cristalline par CVD	29
<b>II.2. Elaboration des couches minces SnO<sub>2</sub> par APCVD</b>	<b>30</b>
II.2.1. Préparation des substrats	30
II.2.2. Préparation des solutions	31
II.2.2.1. Solution de SnO <sub>2</sub> non dopé	32
II.2.2.2. Solution de SnO <sub>2</sub> dopé	33
II.2.3. Dispositif expérimental	33
II.2.4. Conditions expérimentales de déposition	34
<b>II.3. Techniques de caractérisations utilisées</b>	<b>35</b>
II.3.1 Caractérisation structurale	35
II.3.1.1. La Diffraction des rayons X	35
II.3.1.2. Détermination de la taille des grains	37

II.3.1.3. Détermination de la densité de dislocation	<b>38</b>
II.3.1.4. Détermination des tailles cristallites par la méthode de Williamson-Hall	<b>38</b>
II.3.1.5. Appareillage	<b>39</b>
II.3.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	<b>39</b>
II.3.2.1 Principe	<b>39</b>
II.3.2.2. Spectromètre FTIR – ATR	<b>40</b>
II.3.3. Spectrométrie UV- Visible	<b>41</b>
II.3.3.1. Principe	<b>41</b>
II.3.3.2 Le coefficient d'absorption	<b>42</b>
II.3.3.3. La détermination du gap optique	<b>42</b>
II.3.3.4. Détermination l'Urbach énergie	<b>43</b>
II.3.3.5. Appareillage	<b>44</b>
Conclusion	<b>45</b>
<b>Chapitre 3: Résultats et Discussions</b>	
<b>III.1 Introduction</b>	<b>47</b>
<b>III.2 Caractérisation structurale des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Nickel</b>	<b>47</b>
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	<b>47</b>
III.2.1.1. Les couches minces de SnO <sub>2</sub> non-dopé	<b>47</b>
III.2. 1. 2. Les couches minces de SnO <sub>2</sub> dopé Nickel	<b>48</b>
III.2.2. Calcul des paramètres structuraux	<b>50</b>
III.2.2.1. Calcul des paramètres de maille	<b>50</b>
III.2.2.2. Calcul de la taille des grains Par la méthode de Scherrer	<b>50</b>
III.2.2.3. Calcul de la taille des grains Par la méthode de Williamson Hall	<b>52</b>
<b>III.3 Caractérisation FTIR ATR</b>	<b>53</b>
<b>III.4 Spectroscopie UV-Visible</b>	<b>56</b>
III.4.1 Le gap optique	<b>56</b>
III.4.2 Energie d'Urbach	<b>57</b>

Conclusion	<b>59</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>61</b>
Référence	<b>63</b>

# *Introduction Générale*

## Introduction générale

Au cours des dernières années, suite à la multiplication des problèmes liés à la pollution atmosphérique, les travaux de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine de la détection gazeuse et plus particulièrement la détection de gaz polluants ont pris de plus en plus d'ampleur [1]. Et en raison des préoccupations actuelles en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés, le marché des capteurs à gaz est voué à une progression croissante. En effet, les dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire [2].

L'intérêt croissant pour ces capteurs aussi bien dans le domaine de la recherche qu'en industrie trouve plusieurs raisons. Citons entre autre, la miniaturisation des composants permettant la réalisation d'un grand nombre de capteurs sur un même wafer de silicium réduisant ainsi la taille et le coût de fabrication grâce aux technologies de la microélectronique. [1]

Parmi les capteurs les plus développés à ce jour, les capteurs de gaz à base de matériaux semiconducteurs sont non seulement bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux. Les capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques sont les plus utilisés en raison de leur bonne sensibilité aux gaz; Ils ont été développés et commercialisés pour la première fois par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [3]. Ils utilisaient le ZnO puis le SnO<sub>2</sub> comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés. Dès lors, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer les performances de ces capteurs chimiques. Aujourd'hui, les capteurs développés présentent des sensibilités importantes à de nombreux composés chimiques, mais leurs principaux défauts sont leur consommation électrique importante, leur prix de revient, leur instabilité dans le temps, leur manque de sélectivité et leur température de fonctionnement élevée [2].

Il a été montré que l'incorporation des particules de métal accélère les réactions d'interaction gaz-solide et augmente la sensibilité à basse température vis-à-vis des gaz réducteurs. Depuis, les capteurs de type SnO<sub>2</sub> ont trouvé une large application en ce qui concerne la détection des gaz comme : CO, alcool, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S etc. Le principe de fonctionnement est toujours basé sur la variation réversible de la conductivité surfacique lors de l'adsorption de gaz à la surface du capteur [1]

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisés pour déposer des films minces de dioxyde d'étain mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes. La morphologie des couches dépend fortement des techniques de préparation [1]. C'est pour ces raisons que nous avons choisi une technique de Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD). Cette technique qui a l'avantage d'avoir une surface relativement homogène et adhérente pour l'élaboration des échantillons de SnO<sub>2</sub>, elle est aussi une méthode simple, économique et bien adaptée à l'élaboration de ce type de matériau et permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité pour l'application désirée.

L'objectif de notre travail consiste à l'élaboration de couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé au Nickel par la technique de Déposition chimique en phase vapeur à pression

atmosphérique (APCVD) et à l'étude de leurs propriétés structurales et optique en fonction de la concentration du dopant(Nickel).

Le choix du matériau d'étude s'est porté sur des couches polycristallines de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopées au Nickel dans le but de leur utilisation dans la détection gazeuse. Citons que le travail d'élaboration a été effectué au LPCMIA.

Ce manuscrit de mémoire est composé de trois chapitres :

Le chapitre 1 est un bref rappel sur le matériau SnO<sub>2</sub> ses propriétés structurales optiques et électriques, les techniques d'élaboration de ce matériau avec notamment les différents domaines d'application.

Le chapitre 2 est consacré à la description de la technique d'élaboration (CVD), détaille du procédé expérimental de synthèse des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Nickel avec un aperçu des méthodes de caractérisation utilisées.

Le chapitre 3 est dédié au traitement des résultats obtenus avec leur discussion et interprétation.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus avec les perspectives visées.



# *Généralités sur l'oxyde d'étain*

## I.1. Introduction

L'un des Oxydes Transparents conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde d'étain. Les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et les résultats indiquant la possibilité d'exploiter sa haute conductivité du type n et sa haute transmittance en tant que couches minces ont fait de ce matériau un candidat très convoité [1]. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour diverses applications [2]. Ceci est dû à ces multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre en commençant par un aperçu sur les phases d'oxydes d'étain, les propriétés (structurales, optiques, électriques et catalytiques) de SnO<sub>2</sub> en couche mince et ses principales applications dans les domaines technologiques tels que les cellules solaires la détection de gaz...etc [3] ; comme on présente La méthode, d'élaboration de dépôts et les méthodes de caractérisations, utilisées dans ce travail.

## I.2. Les différentes phases d'oxyde d'étain :

L'étain (Sn) est un élément chimique de numéro atomique 50. Il s'agit d'un métal du groupe 14 du tableau périodique. Il présente deux principaux états d'oxydation, +2 et +4, qui est légèrement plus stable. Il a deux formes allotropiques principales : à température ambiante, la forme stable est  $\beta$  Sn, un métal blanc malléable à structure tétragonale et, à des températures plus basses, la forme est  $\alpha$  Sn, qui est moins dense, gris, a une structure cubique de type diamant [4].

L'oxydation de l'étain peut conduire à la formation de différents composés : l'oxyde stanneux (SnO), l'oxyde stannique (SnO<sub>2</sub>) ainsi que Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'existence de ces différents composés est due à la valence multiple de l'étain qui peut valoir 2 ou 4. L'oxyde stannique est la forme la plus stable et la plus abondante des oxydes d'étain [5]

C'est également celui qui a un grand intérêt technologique non seulement dans les domaines de détection des gaz, entant que catalyseurs mais aussi utilisé pour la réalisation de TCO dans les cellules photovoltaïques....etc[6-7].

La figure (I.1) présente le diagramme des phases du système Sn — O en fonction de la température.

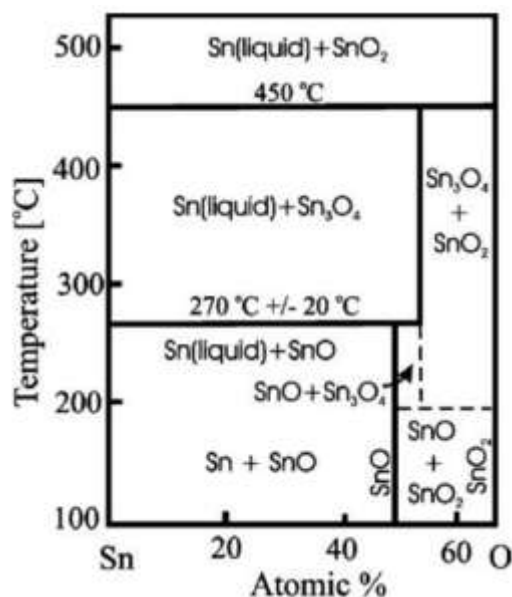


Figure I.1: Le diagramme de phases d'oxyde d'étain [4]

### I.2.1 Le SnO :

La structure cristalline de l'oxyde stanneux (SnO) est illustrée à la figure (I.2). Il possède une cellule-unité tétragonale avec la structure litharge, structure type PbO. Le groupe de symétrie d'espace est P4/nmm et les paramètres de réseau sont  $a = b = 3,8029 \text{ \AA}$  et  $c = 4,8382 \text{ \AA}$  [6]

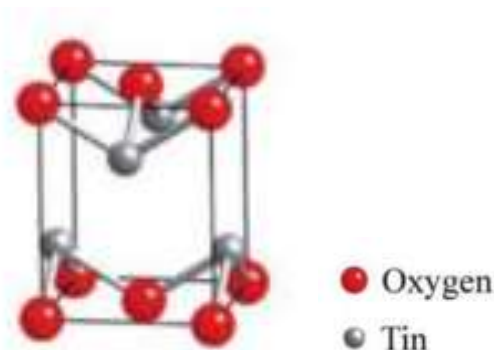


Figure I.2: structure cristalline du SnO [6]

### I.2.2 Le SnO<sub>2</sub> :

Le SnO<sub>2</sub> est un matériau de la famille des oxydes qui se caractérise par une faible résistance électrique et une grande transparence optique dans la gamme visible du spectre électromagnétique. Il possède également une propriété intéressante : bien qu'il soit transparent dans le visible, il réfléchit la lumière infrarouge. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation du SnO<sub>2</sub> comme matériau d'économie d'énergie en plus de ces propriétés il a une bonne stabilité chimique, mécanique et thermique [3-7], il ne se dégrade pas dans l'eau et ne réagit pas facilement avec l'acide ou les alcalin, peut réagissant avec l'hydroxyde alcalin [8].

A l'état naturel (massif) l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) est stœchiométrique se cristallise selon une structure tétragonale de type rutile comme le montre la figure(I.3)

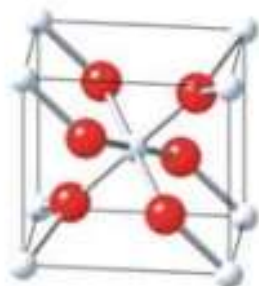


Figure I.3: Cellule primitive de SnO2

### I.3. Propriétés du SnO2 :

#### I.3.1. Propriétés Structurales :

A l'état naturel, l'oxyde d'étain (forme cassitérite) se cristallise selon une structure tétragonale de type rutile et de symétrie d'espace  $P4_2/mnm$  ou  $D_{4h}$  [9]. Les paramètres de maille sont donnés en fichier de référence (JCPDS, 41-1445) par  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$  [10]. La cellule élémentaire primitive contient six atomes dont deux atomes Sn situés en positions  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$  et quatre atomes O dans les positions  $(u,u,0)$ ,  $(1-u,-u,0)$ ,  $(1/2+u,1/2-u,1/2)$ ,  $(1/2-u,1/2+u,1/2)$  avec  $u=0.301$  [11] la figure (I.4) représente la cellule primitive.

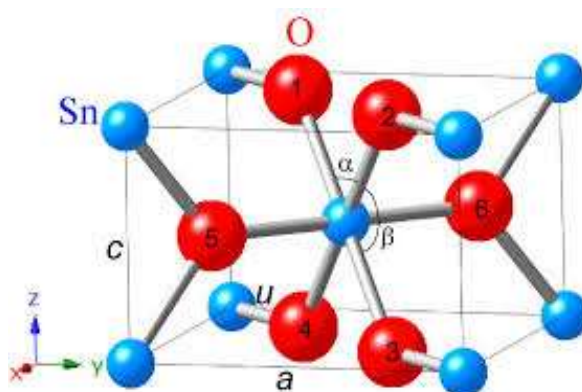


Figure I.4 : Cellule primitive de SnO2

- **Le SnO<sub>2</sub> en couches minces :**

L'oxyde d'étain en couches minces présente un état non stœchiométrique à cause de l'existence de déficit d'oxygène en surface [12]. La formule chimique de l'oxyde d'étain non dopé est obtenue sous la forme  $\text{SnO}_\gamma$  dont  $\gamma$  varie entre 1 et 2 tandis que l'oxyde d'étain dopé est donné par  $\text{Sn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$  selon la plupart des études expérimentales [11].

### I.3.2. Les propriétés électriques:

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur à gap direct de type n avec une bande interdite  $E_g=3,6$  eV à  $300\text{K}^\circ$ . La possibilité pour cet oxyde de posséder à la fois une conductivité élevée et une transparence optique provient de la combinaison de certaines caractéristiques de sa structure de bande, telles que :

- Un large gap optique qui empêche une transition inter bande dans le domaine du visible et
- La présence de porteurs de charges, induite par les défauts intrinsèques et/ou extrinsèques, notamment des électrons sur la bande de conduction.

Il peut aussi exister certains niveaux sous la bande de conduction provenant d'impuretés qui vont faciliter le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, mais ne vont cependant pas permettre aux des transitions optiques directes dans le domaine du visible [15]. La bande passant allant de 2,7 à 4,6 eV, une bande de valence complète dérivée du niveau O 2P ( $\text{O}^{2-} : 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^0$ ) et une bande de conduction vide provenant du niveau Sn 5S ( $\text{Sn} : 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 3\text{d}^{10} 4\text{S}^2 4\text{P}^6 4\text{d}^{10} 5\text{S}^2 5\text{P}^2$ )[13]. La figure (I.6) représente la structure de bande de  $\text{SnO}_2$

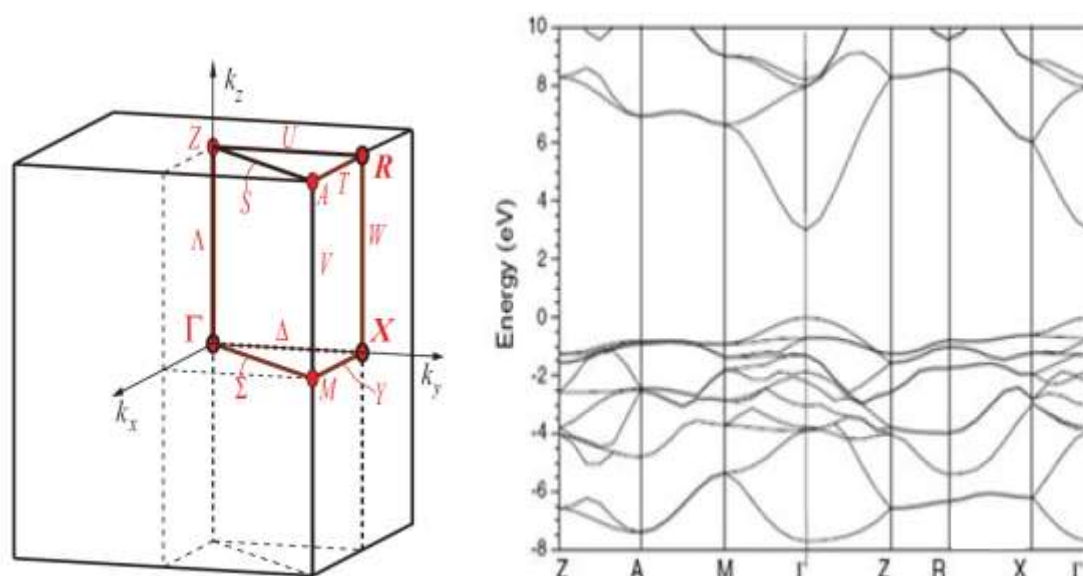
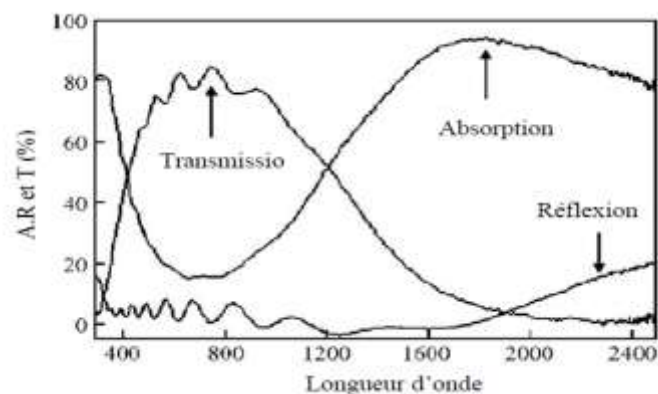


Figure I. 5: à gauche la 1ère zone de Brillouin et à droite structure de bandes de  $\text{SnO}_2$  [14]

### I.3.3. Les propriétés optiques :

Les mesures de la transmission dans le cas d'oxyde d'étain montrent qu'elle est élevée dans la région du visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et réflexion dans l'infrarouge (Figure I. 6).



**Figure I.6 : Transmission, réflexion et absorption de SnO<sub>2</sub> [15]**

L'augmentation d'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

### I.3.4. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I. 1, nous représentons les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [16].

**Tableau I. 1: les données physico-chimiques de dioxyde d'étain.**

Masse moléculaire	150,70 (g.mol <sup>-1</sup> )
Densité spécifique	6,915(g/cm)
Point de Fusion	1630 (°C)
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m <sub>0</sub>
Résistivité à l'état pur	3 108 Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 eV
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm <sup>-3</sup>

## I.4. Domaines d'application de SnO<sub>2</sub> :

Selon les propriétés de SnO<sub>2</sub> citées précédemment dans la partie (I.3) on peut distinguer deux catégories de champs d'applications. Des applications découlant des propriétés du volume, assimilées à celles du « bulk », et celles découlant des propriétés de surface de SnO<sub>2</sub>. Parmi les applications principales de ce matériau, nous présentons dans cette section, quelques domaines d'utilisation de cet oxyde [1].

### I.4.1. Photovoltaïque:

Dans le domaine des applications photovoltaïque on utilise l'oxyde d'étain grâce à ces propriétés uniques (électrique et optique) comme substrat dans les photopiles solaire en couche minces à base de CIS, CdTe, et silicium amorphe où il joue le rôle d'une couche transparente conductrice et barrière de protection chimique (résistance élevée à la corrosion) [17].

Dans le cas des Cellules photovoltaïques électrochimiques l'absorption de la lumière par des molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde métallique provoque un passage des électrons de l'état fondamental à l'état excité. Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction de l'oxyde ayant un niveau énergétique proche de celui de l'état excité. Un processus d'oxydoréduction commence dans la solution et permet d'intercepter le retour des électrons vers l'état excité en réduisant rapidement le colorant oxydé. La tension aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Cette cellule n'utilise pas toutes les longueurs d'onde du spectre solaire et lorsqu'elle est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité. Le rayonnement solaire est réparti sur une plage de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet ( $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ ) et s'étendant au delà de l'infrarouge ( $\lambda > 0,7 \mu\text{m}$ ). La cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire - visible partie comprise entre 0,35 et 1,1  $\mu\text{m}$ , une partie du rayonnement ultraviolet (de 0,35 à 0,4  $\mu\text{m}$ ) et du rayonnement infrarouge (de 0,7 à 1,1  $\mu\text{m}$ ). Cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron [8]

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule solaire en raison des trois propriétés suivantes [18]

- Couche conductrice : haute conductance avec un SnO<sub>2</sub> dopé au fluor ou à l'antimoine.
- Couche barrière de protection contre les produits chimiques : Le silicium déposé sur le verre rencontre des problèmes d'oxydation, tandis que l'oxyde d'étain a l'avantage d'avoir une stabilité plus longue que le dioxyde de silicium.
- Couche antireflet/anticouleur

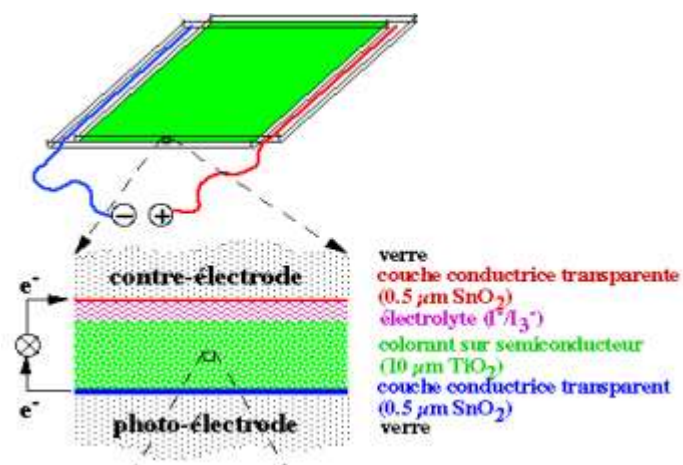


Figure I.7: Schéma d'une cellule de Graetzel [8]

#### I.4.2. Electrodes:

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits [8].

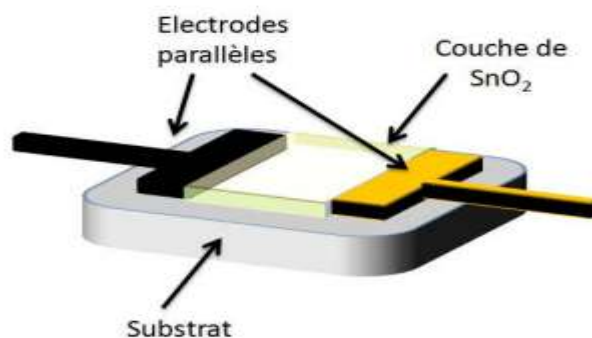


Figure I.8: Exemples de configurations d'électrodes



### I.4.3. Capteur à gaz:

Les capteurs basés sur la variation de conductivité d'un semi-conducteur, pour leur faible coût et leurs performances, sont généralement utilisés pour réaliser des détecteurs. Malgré leur faible sélectivité, les capteurs de gaz à semi-conducteur sont commercialisés depuis 1968 et très répandus car ils présentent beaucoup d'avantages (prix, portabilité, sensibilité, temps de réponse, ...). Ce sont surtout les applications nécessitant un système miniature, intégré et bas coût qui présentent un intérêt important pour leur développement. Bien que très dépendants de l'humidité ambiante, les capteurs à base de  $\text{SnO}_2$  sont reconnus comme ayant une bonne sensibilité aux gaz réducteurs ( $\text{CO}$ , hydrocarbures, hydrogène, ...) et une bonne stabilité pendant le fonctionnement en atmosphère réductrice. Ils représentent le meilleur compromis pour détecter les gaz réducteurs et oxydants ( $\text{NOX}$ , ...). Pour toutes ces raisons, le  $\text{SnO}_2$  est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés pour les capteurs de gaz à base de semiconducteur [19]. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C)[19]

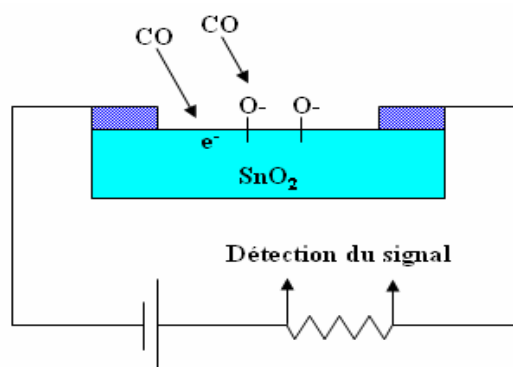


Figure I.9 : Schéma de capteur de gaz CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [20]

### I.4.4. Vitrage à isolation thermique :

L'oxyde d'étain peut être utilisé pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, sa 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, ou pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur [21].

### I.4.5. Catalyse

Dans le domaine de la catalyse, l'oxyde d'étain facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C et il est actif dans la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone à

des températures inférieures à 150°C. Il semble être également un composant actif intéressant pour la réduction des gaz NO<sub>x</sub>. Il est actif et stable dans la réduction catalytique sélective de NO par les hydrocarbures tels que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, en excès d'oxygène à 400°C [22].

### **I.5. Méthodes de préparation des couches minces :**

Le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Avec le développement de nouveaux procédés de dépôt de ces matériaux en couches minces a connu un très grand intérêt industriel. Selon la variété des méthodes de déposition on peut les classer en deux catégories.

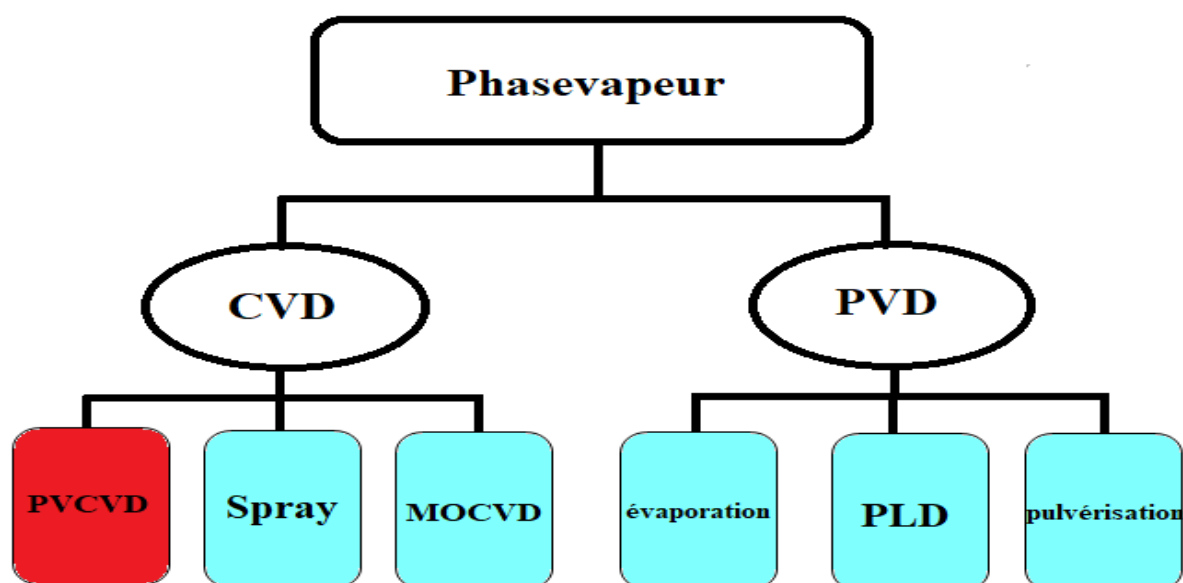
#### **I.5.1. Les méthodes physiques :**

Dans les méthodes physiques (dépôt physique en phase vapeur), le matériau source pur est gazéifié par évaporation qui repose sur des processus physiques tels que l'évaporation thermique ou par bombardement d'un faisceau énergétique d'électrons, de photons ou d'ions. Le matériau gazéifié se condense ensuite sur la surface du substrat pour former une couche solide [23]

#### **I.5.2. Les méthodes chimiques :**

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions [23]

La classification des méthodes de déposition est résumée sur le schéma de la figure (I.10)



**Figure I.10 : schéma de présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [21].**

Les couches minces doivent être déposées sur un substrat quel que soit le processus de dépôt, soit par évaporation thermique, décomposition chimique, et/ou l'évaporation des matériaux sources par l'irradiation d'espèces énergétiques ou de photons.

Tout procédé de dépôt en couches minces comporte trois étapes principales :

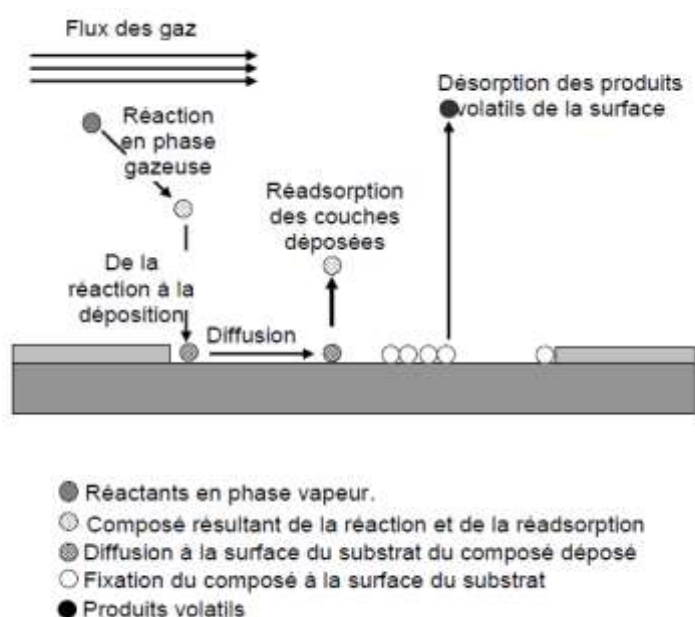
1. Production des espèces atomiques, moléculaires ou ioniques appropriées.
2. Transport de ces espèces vers le substrat.
3. Condensation sur le substrat, directement ou par réaction chimique ou électrochimique, pour former un dépôt solide.

### **I.6. Les mécanisme de la croissance à la surface du substrat :**

Les procédés de dépôt des couches minces se font en trois étapes :

- ✓ La production des espèces ionique, moléculaire, atomique appropriées
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat
- ✓ La condensation sur même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

La physisorption et la chimisorption des adréactifs se produit dans les sites de surface à énergie minimale tandis que les phénomènes temporaires tels que la diffusion, la réadsorption ou l'évaporation sont une conséquence d'une adsorption sur des sites à énergie quelconque[10].



**Figure I.11 : Phénomènes présent dans la croissance cristalline à la surface du substrat [10]**

Les échantillons préparés par la méthode CVD présentent les caractéristiques suivantes :

- Haute qualité cristalline
- Bon contrôle de l'épaisseur
- Bonne homogénéité de surface

### **I.6.1. Les étapes de croissance des couches minces :**

La formation de la couche passe par trois étapes successives : la nucléation, la coalescence et la croissance

#### **I.6.1.1. Nucléation:**

Les particules arrivent sur la surface de substrat et sont physio-sorbées par cette dernière. Elles sont instable thermodynamiquement et se déplacent sur toute la surface donc elles interagissent entre elles et forment des "amas", ils sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître et deviennent thermodynamiquement stables c'est la nucléation.

#### **I.6.1.2. Coalescence:**

Les Amas (îlots) continuent à croître en nombre et en dimension en collectant les atomes qui arrivent sur lui directement ou migrent sur la surface vers lui jusqu'à atteindre une taille critique et deviennent ther-

modynamiquement stables donc franchir la germination. Ensuite, ces clusters croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

### I.6.1.3. Croissance:

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte, cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îlots continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme. Il existe trois modes [24]

- **Le mode de croissance 2D** (mécanisme de Frank-Van der Merve)

ou le dépôt s'étale sur toute la surface du substrat; chaque couche est entièrement complétée avant qu'une autre couche commence à se former. Ce mode a lieu lorsque l'énergie d'adsorption sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se rencontre généralement lorsque le métal et le substrat sont de même nature chimique (Fig I.12.a.).

- **Le mode de croissance 3D** (mécanisme de Volmer-Weber) :

Le dépôt ne s'étale pas sur toute la surface du substrat; une croissance tridimensionnelle se développe. Le recouvrement total de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci se produit lorsque l'énergie d'adsorption est inférieure à l'énergie (de cohésion) en surface (Fig I.12.b.).

- **Mode de croissance 2D suivi d'une croissance 3D** (mécanisme de Stranski - Krastanov)

Le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon le mode de croissance 2D. La croissance des couches suivantes se poursuit sous forme d'îlots (Fig I.12.c).

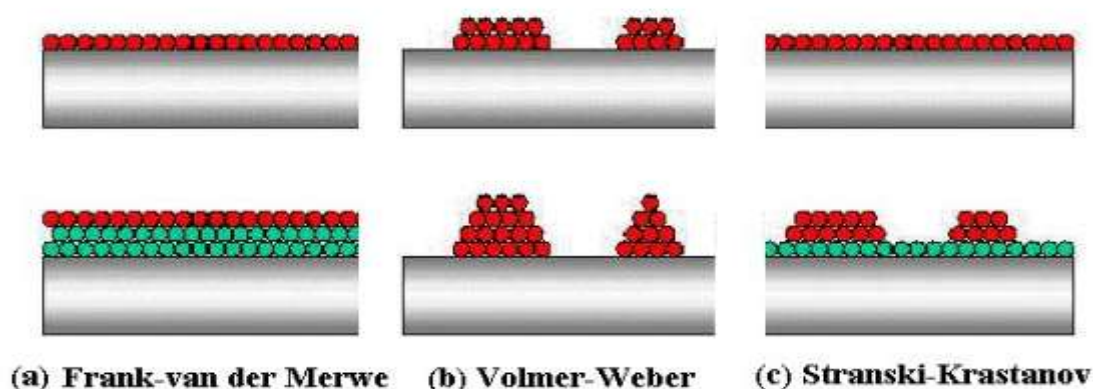


Figure I.12: Les trois modes de croissance [24]

## I.7. Le dopage

### I.7.1. Dopage *type n*

Définis par l'introduction d'atomes donneurs d'électrons dans la matrice du matériau semiconducteur ce qui entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons migrent dans la bande de conduction est plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction [25]

### I.7.2. Dopage *type p*

Lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [25]

### I.7.3. Le dopage du SnO<sub>2</sub> :

Selon la littérature, l'oxyde d'étain a été dopé avec plusieurs éléments tels que: l'antimoine (Sb), l'indium (In), le fluor (F), le cobalt (Co), le Molybdène, fer (Fe) et le Nickel.

L'introduction des dopants peut provoquer une modification du nombre de porteurs de charges au sein de la matrice et donc peut modifier de façon plus ou moins importante, selon le dopant et le taux de dopage, la conductivité du matériau [26]. Le dopage peut engendrer une augmentation ou une diminution de la taille des grains et cette variation structurale provoque des modifications de propriétés électriques. La diminution du nombre de joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Toutefois, si la teneur en élément dopant continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs de charge provoque une diminution de leur mobilité, donc une augmentation de la résistivité [27,28].

*Elaboration et Méthodes de Caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces*

## II.1. Introduction

L'élaboration des couches minces peut être réalisée à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères . La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan d'atome (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Actuellement, le dioxyde d'étain est facilement obtenu sous forme de couches minces par les différentes techniques de croissances cristallines telles que la pyrolyse par spray, la CVD, la pulvérisation cathodique, la RGTO, le Sol-Gel...etc [10]. Ces propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [29] tel que la température de dépôt, la concentration des précurseurs, le dopant, le temps de dépôt...etc. Tandis que le contrôle des propriétés électrique et optique de couches minces et l'amélioration de la conductivité en surface est liée aux déficits d'oxygène et aux concentrations de dopage par des éléments métalliques [10].

Nous présentons dans ce chapitre deux parties, dont la première est dédiée à la description de technique d'élaboration APCVD, les étapes de préparation des échantillons et au dispositif expérimental utilisé, tandis que dans la deuxième on décrit brièvement les techniques de caractérisation utilisé dans notre travail tel que : la diffraction des rayons X, La spectroscopie infrarouge et la spectrophotométrie UV-Visible.

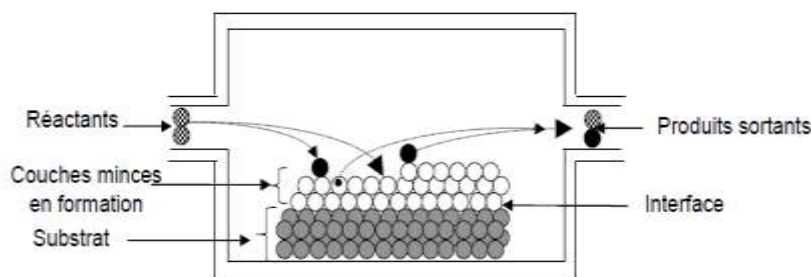
### I.1.1. La technique CVD:

La technique CVD et ses dérivées (APCVD, EPCVD, PECVD, MOCVD, ...) sont largement utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. La performance dans la production, La simplicité et le faible coût constituent ses avantages par rapport aux autres techniques de croissance cristalline

#### I.1.1.1. Principe de la croissance cristalline par CVD :

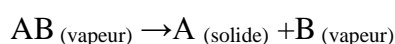
La croissance cristalline de couches minces de matériaux métalliques, semi-conducteurs ou isolants à l'aide de la technique CVD résulte de l'interaction entre flux réactif et la surface d'un substrat porté à une température  $T_d$  [10]. La figure (II.1) présente le principe de la croissance cristalline par CVD :





**Figure II.1 : Schéma de principe de la croissance cristalline par la technique CVD [10]**

Le composé souhaité pour le dépôt sur la surface du substrat se dépose selon le principe suivant [27] :



La température de dépôt avec la CVD permet de modifier la composition du réactif et peut également modifier les caractéristiques du film.

## II.2. Elaboration des couches minces SnO<sub>2</sub> par APCVD:

L'étude des propriétés structurales, vibrationnelle et électriques d'un matériau donné requière l'utilisation de techniques de caractérisation diverses. Nous présentons dans ce chapitre les étapes de dépôt de SnO<sub>2</sub> en couches minces et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail, avec une brève définition et principe de fonctionnement.

L'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> par la technique APCVD passe par les étapes suivantes :

### II.2.1. Préparation des substrats :

#### a. Le choix des substrats :

Les propriétés physiques de la couche mince déposée sont fortement influencées par la nature du substrat. Pour cette raison, nous choisissons soit un substrat isolant amorphe tel que le verre soit un substrat monocristal tel que le silicium monocristallin. Dans ce travail, nous avons choisi le verre comme substrat pour que nous puissions bien étudier les propriétés structurales et optiques.

### b. Découpage des substrats :

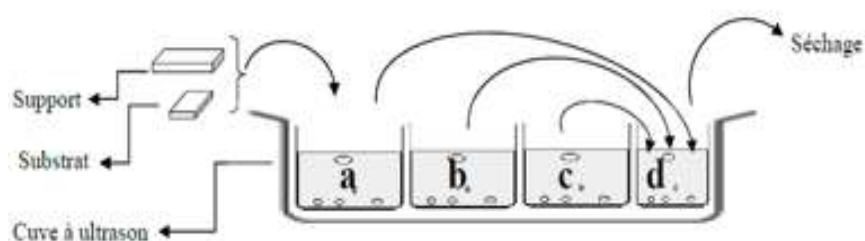
Les substrats en verre ont été découpés en utilisant un stylo diamanté avec des dimensions de  $(2 \times 1 \text{ cm}^2)$  adaptées aux techniques de caractérisation. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car l'état de surface du substrat conditionne fortement la qualité du dépôt.

### c. Nettoyages des substrats :

L'étape de nettoyage des substrats est une étape primordiale pour éliminer les impuretés à la surface des substrats en évitant la contamination des surfaces des couches déposées puisque l'état de surface du substrat conditionne fortement la qualité du dépôt.

Pour éliminer les traces organiques et autres impuretés, nous avons procédé à un nettoyage par des agents chimiques dans un bain ultrason où l'acide chlorhydrique, le dichlorométhane et l'éthanol sont les bases des solutions chimiques utilisées dans la procédure de 3 minutes. A la fin un séchage est effectué pour les substrats.

La figure (II.2) résume les différentes étapes de nettoyage.



**Figure VII.2 : Etapes de nettoyage des substrats (a) Acide chlorhydrique (b) Dichlorométhane (c) Ethanol (d) Eau distillé**

### II.2.2. Préparation des solutions :

Dans cette étude, on a choisis les chlorures comme précurseurs pour les dépôts d'oxyde d'étain non dopé ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et dopé Nickel ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Selon la littérature, ils sont les plus couramment utilisés pour la préparation de ces oxydes.

### II.2.2.1. Solution de $\text{SnO}_2$ non dopé:

C'est une solution commune pour les deux dépôts : non dopé et dopé Ni. Cette solution a été préparée par la dissolution d'une quantité de dichlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans un volume d'acide chlorhydrique.

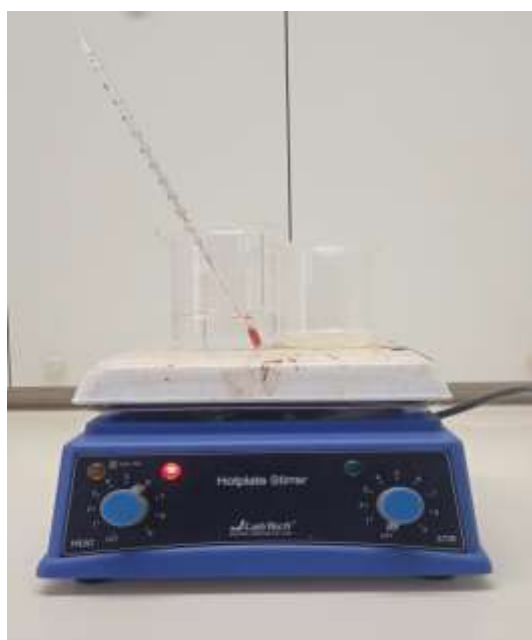


(a)

(b)

**Figure VII.3: (a) Chlorure d'étain (b) Acide chlorhydrique**

Cette étape de dissolution est suivie d'une agitation thermique du mélange à l'aide d'un agitateur pendant 20 min jusqu'à avoir une solution homogène de couleur jaune.



**Figure II.4: Agitation thermique**

### II.2.2.2. Solution de SnO<sub>2</sub> dopé :

Pour le dopage on a ajouté une quantité de Chlorure de Nickel hexa-hydraté dissoute dans un volume d'éthanol dans la solution du SnO<sub>2</sub> non dopé. Pour se faire nous avons varié la concentration du Ni dans la solution B de façon à avoir les concentrations de dopage de SnO<sub>2</sub> de 1%, 3% et 5%.



Figure II.5 : Chlorure de Nickel(II) hexa hydraté

### II.2.3. Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé est un four tubulaire à trois zones avec un cylindre creux de 2,4 cm de diamètre où la température peut être contrôlée dans les trois zones séparément. Nous utilisons un tube de quartz de 2cm placé à l'intérieur de la cavité du tube comme chambre d'interaction.

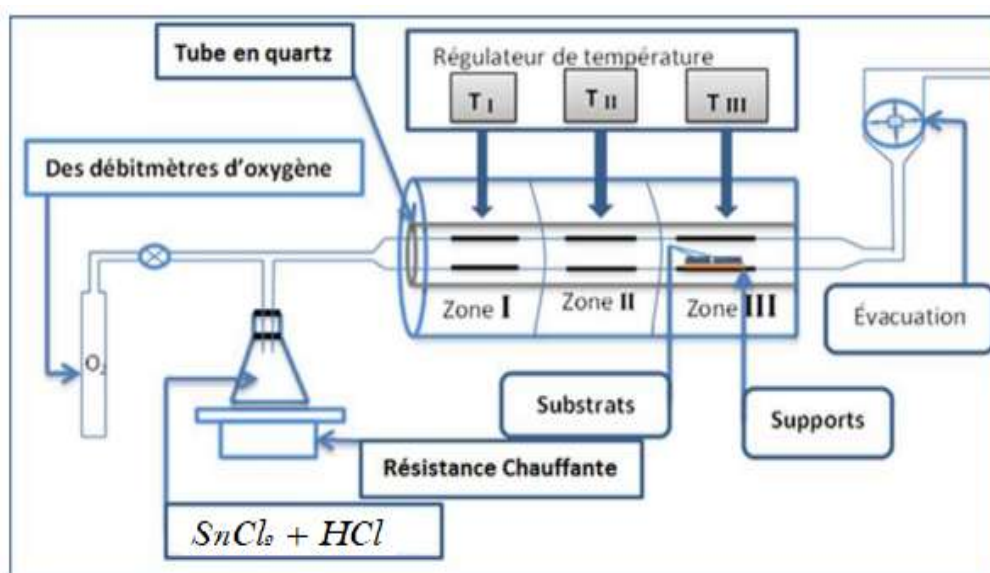


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental de la technique CVD (LPCMIA)

### II.2.4. Conditions expérimentales de déposition :

La fixation des molécules de l'oxyde d'étain non dopé et dopé au Nickel ne peut se produire à température ambiante, ce qui exige un chauffage des substrats à une température élevée qui a été optimisée précédemment. De même le débit d'oxygène est un paramètre clé pour synthétiser des couches minces de bonne qualité avec ou sans sites vacants d'oxygène. Il faut aussi suffisamment du temps pour produire une croissance cristalline dont l'épaisseur doit être convenable aux couches minces. Notons que ces trois paramètres sont des paramètres expérimentaux de base qu'il faut les optimiser pour l'obtention de l'oxyde d'étain avec une bonne cristallinité [10].

Il est à noter que les conditions expérimentales ont été optimisées dans des travaux antérieurs [7] menés au sein du laboratoire LASICOM, ils sont résumés dans le tableau (II.1)..

**Tableau II.1 : Conditions expérimentales de déposition des couches minces de dioxyde d'étain dopé et non dopé**

<b>Quantité de la poudre SnCl<sub>2</sub> hydratée</b>	<b>(10 ± 0.01)g</b>
<b>Temps de déposition</b>	<b>12 (min)</b>
<b>Température de déposition</b>	<b>400°C</b>
<b>Débit des gaz</b>	<b>Oxygène (5 ml/min)</b>
	<b>Argon (5 ml/min)</b>
<b>Nature du substrat</b>	<b>Verre</b>



**Figure II.7 : Le dispositif expérimental utilisé**

## II.3. Techniques de caractérisations utilisées :

### II.3.1 Caractérisation structurale :

#### II.3.1.1. La Diffraction des rayons X :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive, elle permet d'obtenir différentes caractéristiques d'un matériau cristallin à partir d'un ensemble de raies, dites raies de diffraction qui constituent un diffractogramme. Dont le principe est d'utiliser des rayons X monochromatiques pour bombarder l'échantillon à travers les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. En suite, on enregistre l'intensité de ces rayons détectés en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau [26]. La figure (II.8) représente le Schéma de principe du diffractogramme à Rayons X.

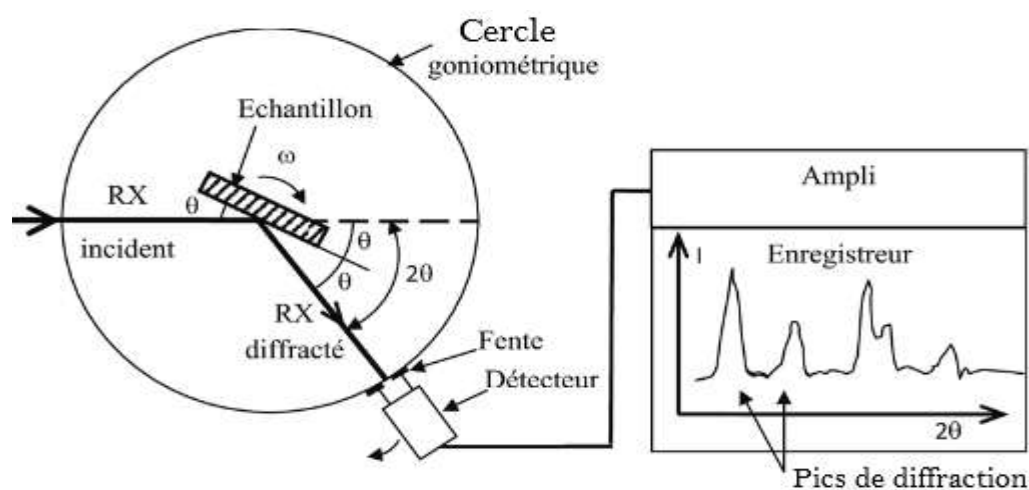


Figure II.7:Schéma de principe du diffractomètre à Rayons X

#### a. La loi de Bragg

La diffraction se produit exclusivement dans les matériaux cristallisés lorsque la condition de Bragg est satisfaite [28] :

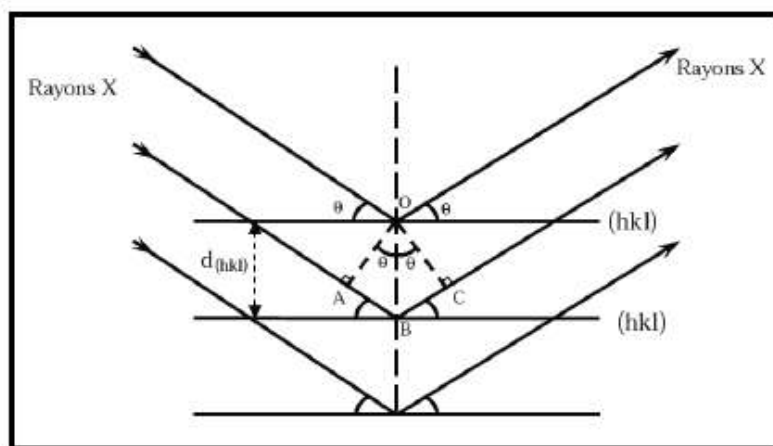
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où  $d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire du pic de diffraction X

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau (rad)

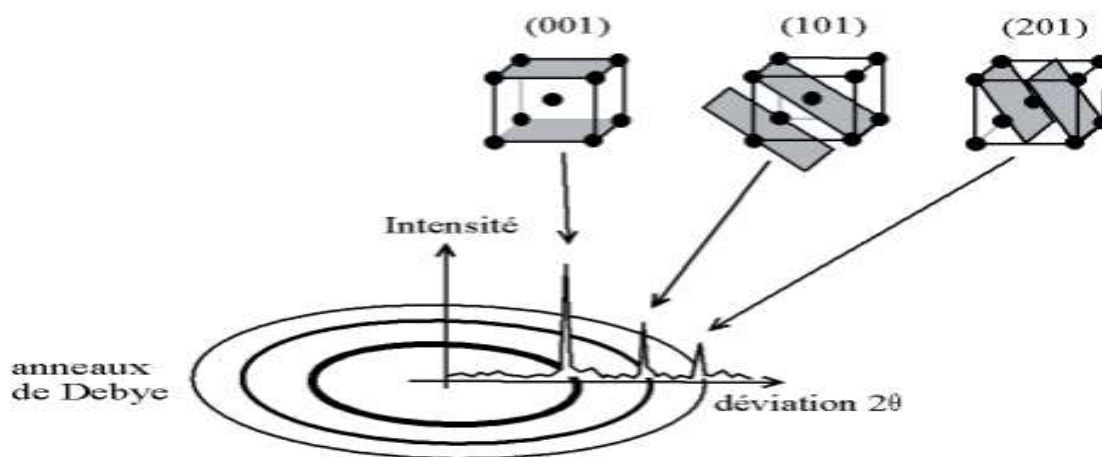
$n$  : Ordre de la réflexion

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident ( $\text{\AA}$ )



**Figure II.9 : Principe de diffraction de rayons X [28]**

Pour calculer les distances inter-réticulaires de diffraction, il est nécessaire de déterminer les valeurs de l'angle de diffraction, pour lesquelles le matériau subit une diffraction. Les expériences de diffraction des rayons X génèrent une série de pics de diffraction, et chaque pic correspond à une famille de plans cristallins identifiée par les indices (hkl)[28].



**FigureII.9 : Association des pics de diffraction aux plan (hkl)[30]**

Pour identifier la phase et les paramètres de maille du matériau, on effectue une comparaison avec les matériaux. Cette comparaison fournit des informations sur l'état de contrainte dans la couche considérée [28].

Un spectre de DRX permet de déterminer plusieurs caractéristiques du matériau:

- **La position** : la position des pics permet l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles : c'est l'étude structurale de la phase présente.
- **La forme et la largeur** : la forme des pics donne des informations sur la taille des cristallites et sur le taux de défauts de structure et de contraintes présents dans l'échantillon
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents plans atomiques de la maille cristalline

La détermination des paramètres de maille a, b et c se fait par comparaison du diffractogramme obtenu avec les fiches JCPDS. Dans le cas de SnO<sub>2</sub> de structure tétragonale la relation entre les distances inter-réticulaires d<sub>hkl</sub> et les paramètres de maille est donnée par l'équation suivante :

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

### II.3.1.2. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [31].

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (\text{II.3})$$

Où

D : la taille moyenne des cristallites

β:la largeur à mi-hauteur (FWHM)

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde de la raie Cu Kα. (λ= nm)

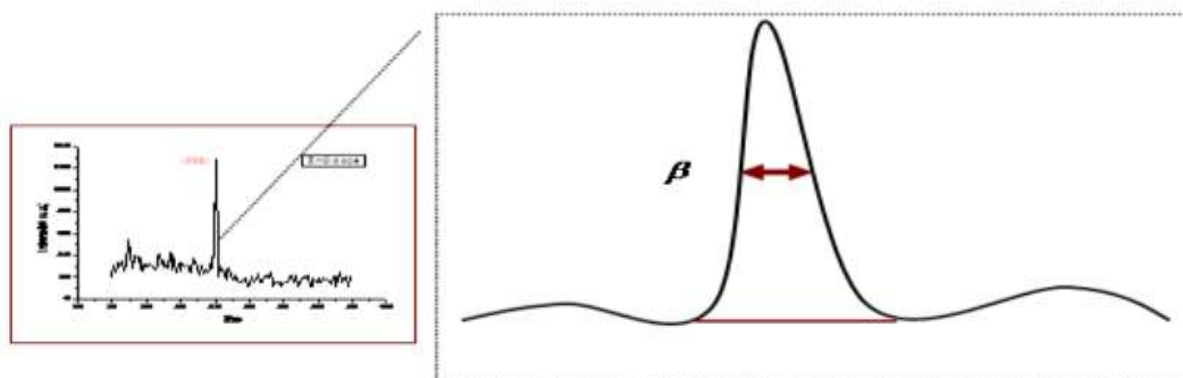


Figure II.10: Illustration de la largeur à mi-hauteur β à partir du spectre de diffraction des rayons X



### II.3.1.3. Détermination de la densité de dislocation :

La densité de dislocation  $\delta$ , qui est définie comme la ligne de dislocation par unité de volume, [32].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (II.4)$$

Où  $\delta$ : est la densité de dislocation, D : est la taille des cristallites.

### II.3.1.4. Détermination des tailles cristallites par la méthode de Williamson-Hall :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches (JCPDS) et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles.

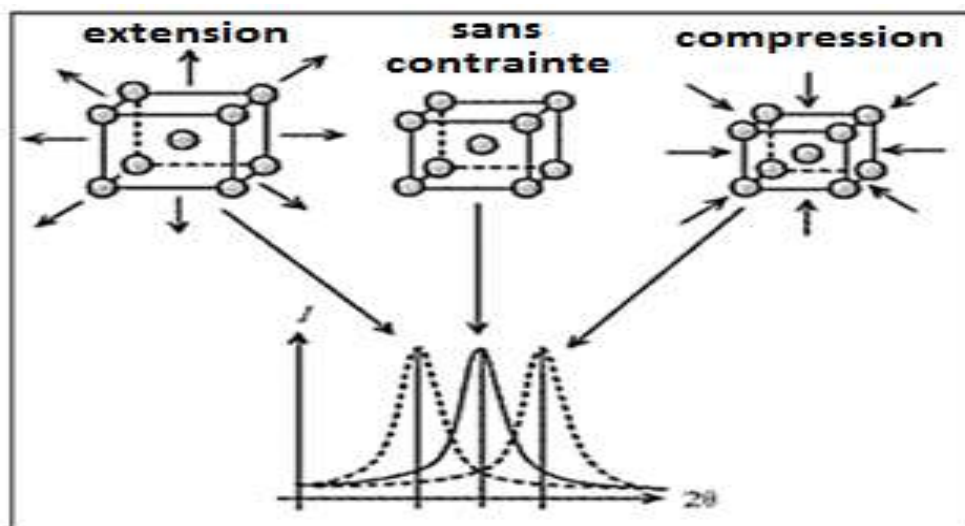


Figure II.11 : Illustration du phénomène de décalage des pics

Les déformations "ε" ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [31].

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{k\lambda}{D} \dots \dots \dots (II.5)$$

Où  $\varepsilon$  : est la déformation.

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

$\theta$  : l'angle de diffraction

### II.3.1.5. Appareillage :

Le diffractomètre utilisé est de type Rigaku Smart-lab, équipé du logiciel SmartLab Studio. Il est basé sur une nouvelle plateforme modulaire intégrée, le module d'optique à faisceau croisé permet de passer sans changer d'optique entre le mode Bragg-Brentano et le mode faisceau parallèle. Le détecteur 2D HyPix-400 permet de passer en toute transparence entre les modes. L'appareil utilisé existe au niveau du laboratoire de chimie Faculté des Sciences de l'université du Blida1



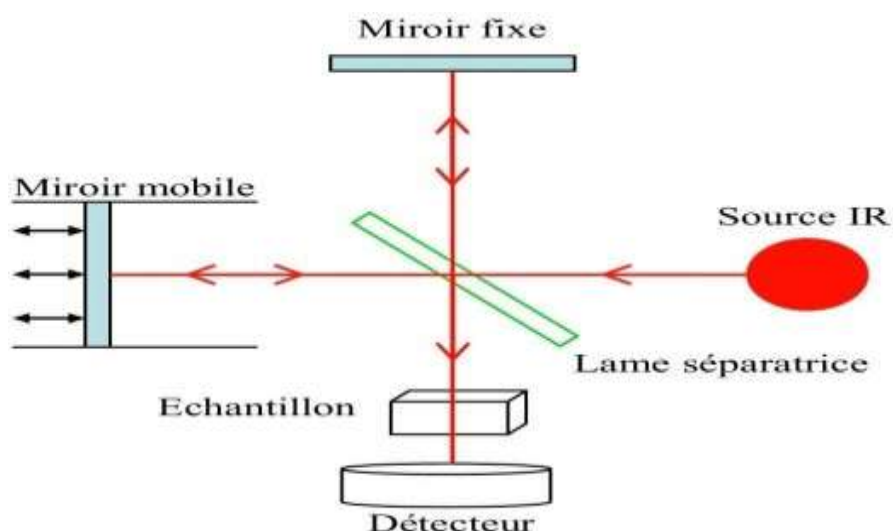
FigureII.12 :l'appareille de DRX utilisé

### II.3.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier utilise l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser, que celui-ci soit sous forme gazeuse, solide ou liquide. Cette technique permet de détecter la présence de fonction chimique spécifique dans la matière en mesurant l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [33].

#### II.3.2.1 Principe :

Le principe de la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) est fondé sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque l'énergie de vibration de la molécule est dans le domaine infrarouge, qui s'étend de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25 \mu\text{m}$ ), englobe la plage d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant certaines molécules, telles que les molécules diatomiques homonucléaires, ne présentent pas d'absorption infrarouge en raison de leur moment dipolaire nul [33].



FigureII.13 : Schéma de principe de FTIR

### II.3.2.2. Spectromètre FTIR – ATR :

Le spectromètre FTIR en mode réflexion totale atténuée utilise un cristal en contact avec l'échantillon à analyser. Le faisceau infrarouge propage à travers le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est plus élevé que celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En utilisant l'ATR (Attenuated Total Reflection), nous travaillons donc au-delà de l'angle critique. En réalité, une également appelée onde de pénétration, émerge du cristal et pénètre dans l'échantillon sur une profondeur de l'ordre 1 à 2 $\mu$ m [34].

L'appareil utilisé est un spectromètre de type Bruker Alpha FTIR-ATR(Philips) au niveau de CRAPC Bousmail.figure (II.14)



FigureII.14 : Spectromètre de type Bruker Alpha FTIR-ATR(Philips)

### II.3.3. Spectrométrie UV- Visible :

La Spectrométrie UV-Visible est une méthode non destructive de caractérisation optique qui permet d'analyser de petites quantités de substances. Elle peut être utilisée dans de nombreux dosages et fournit des informations sur les propriétés optiques d'échantillon étudiés, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation de la bande interdite et des cristallites. Dans certains cas, elle peut également fournir des indications sur l'épaisseur de l'échantillon et même permettre de déterminer ses constantes optiques [35].

#### II.3.3.1. Principe :

Le principe du spectromètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible[29]:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui émet des longueurs ondes de 400 à 800 nm (visible).
  - Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la Longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par apport à celle de l'émission.

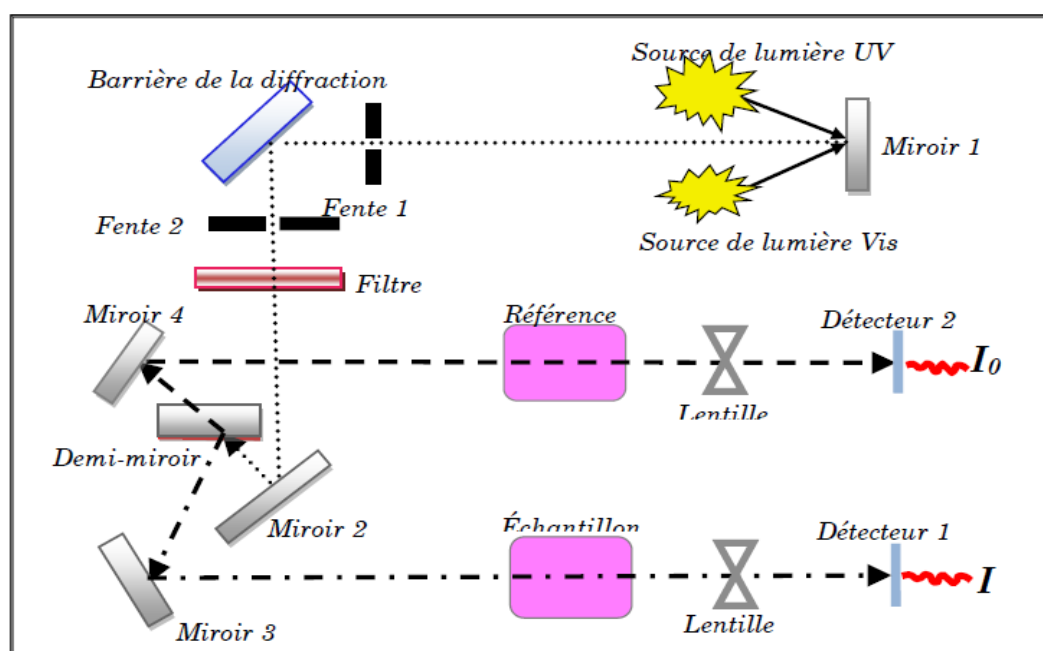


Figure II.15 : Schéma représente le principe de Spectrophotomètre UV-Visible [36]

Les spectres obtenus donnent la variation de transmittance exprimée en pourcentage  $T(\%)$  en fonction de la longueur d'onde (nm) dans la plage UV-Visible. Grâce aux interférences, on peut déterminer les paramètres suivants : La transmittance optique, le coefficient d'absorption et l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) [35].

### II.3.3.2 Le coefficient d'absorption:

Dans le champ spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance  $T(\%)$  comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.6})$$

Avec:

$d$ : Epaisseur de la couche (cm)

$T$ : Transmittance (%)

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions avec toutes les interfaces ; air/film, air/substrat [37]

### II.3.3.3. La détermination du gap optique :

L'absorption résulte des transitions électroniques entre les états larges de bande à bande. Elle est habituellement décrite par la loi de Tauc [15]

où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par [21] :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.7})$$

Où  $\nu$  est l'énergie du photon,  $E_g$  est le gap optique  $m$  et  $A$  sont des constantes,  $m$  caractérise le type optique de transition et prend les valeurs 2 ou 1/2 (2 pour les transitions directes autorisées et 1/2 pour les transitions indirectes autorisées).

Dans le cas du  $\text{SnO}_2$  le type de transition est une transition Directe donc la formule précédente devient de la forme :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.8})$$

$\alpha$ : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$h$ : Constante de Planck (J.s)

$h\nu$ : Energie du photon (eV)

$A$ : Constante

$E_g$ : Energie gap (eV)

On peut obtenir la valeur  $E_g$  telle qu'elle apparaît dans la figure (II.15) :

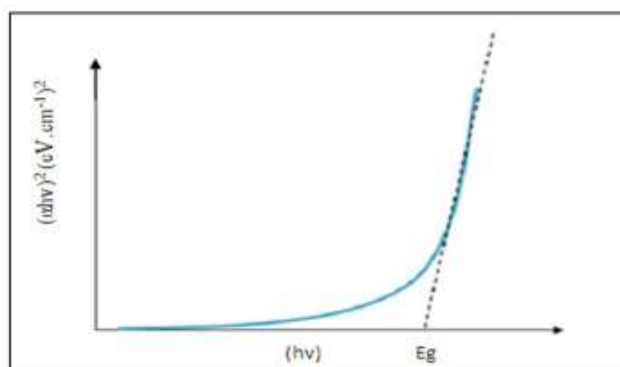


Figure II.16 : Détermination de l'énergie de gap  $E_g$  [36]

#### II.3.3.4. Détermination l'Urbach énergie:

La séparation de la bande de valence et de la bande de conduction dans les matériaux cristallins est le résultat de la bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. Il est possible d'observer des états localisés formés par des queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus. Quand le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou de substances étrangères dans le matériau), les queues peuvent se coincer. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_U$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction [37]. Ainsi, l'énergie d'Urbach peut être considérée comme un paramètre qui inclut tous les défauts possibles. La relation entre l'énergie d'Urbach et le coefficient d'absorption est décrite par La relation suivante [38]

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme[39] :

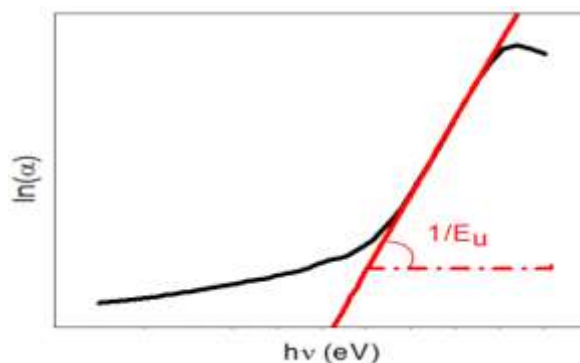
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{II.9})$$

ou  $\alpha_0$  constante et  $E_U$  l'énergie d'Urbach

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ . On peut accéder a la détermination de la variation de la valeur de  $E_u$  [35] :

$$Ln\alpha = Ln\alpha_0 + \frac{hv}{E_U} \quad (II.10)$$

En traçant  $(\alpha)$  par rapport à  $hv$  nous pouvons déterminer la valeur  $E_U$  comme l'inverse de la pente de la partie linéaire (figure II.17) [39] :



**Figure II.17 : Détermination de l'énergie d'Urbach  $E_U$  [39]**

### II.3.3.5. Appareillage :

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisés un spectrophotomètre UV-Vis de marque Aligent de type "Cary 5000 UV VIS NIR" du Laboratoire LPCMIA de la faculté des Sciences à l'université de Blida 1



**Figure II.18: UV-Vis-NIR spectrophotometer (Agilent)**

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, on a présenté une description de la technique d'élaboration des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec les différentes étapes (découpage, nettoyage et préparation des solutions) qui précède le dépôt avec une description des étapes de dépôt par APCVD. Comme première partie suivi des techniques de caractérisation utilisées pour observer et décrire l'effet de la concentration du dopant sur les paramètres structuraux des couches non dopées et dopées



## *Résultats et Discussions*

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus des analyses structurales et optiques des échantillons de couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé au Nickel déposées sur des substrats en verre par la technique de dépôt APCVD, en utilisant la Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge (FTIR) et spectrophotométrie UV-Visible. On a focalisé notre étude sur l'effet du dopage par le Nickel dont les concentrations sont les suivantes (0,1, 3 et 5 at. %) sur ces couches minces.

### III.2 Caractérisation structurale des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Nickel

#### III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X a pour but de déterminer la structure des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé à différentes concentrations de Nickel (0, 1, 3 et 5 at %).

##### III.2.1.1. Les couches minces de SnO<sub>2</sub> non-dopé :

Le spectre de diffraction des RX obtenu de l'oxyde d'étain non dopé déposé aux conditions optimales à un temps et une température de déposition cités au tableau (II.1) est représenté par la figure III.1.a comparé avec Spectre DRX de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>\_ JCPDS, Card no. 41-1445) représenté par la figure III.1.b

L'identification des pics dans le spectre du SnO<sub>2</sub> non dopé a été faite par la comparaison avec la fiche de données standard (SnO<sub>2</sub>\_ JCPDS, Card no. 41-1445) [10] qui a montré que les pics obtenus de l'échantillon non dopé correspondent bien à ceux de la fiche JCPDS et que les couches non dopées sont polycristallines. L'échantillon se cristallise dans le système tétragonal de type rutile avec le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnm ou  $D_{4h}^{14}$ . Les pics sont situés à  $2\theta = 26.81; 34.14; 37.80; 38.25; 52.10, 55; 61.56$  et  $66.8$  et correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200), (111), (211), (220), (221), (301). Le pic le plus intense correspond au plan (110) qui confirme que l'orientation cristalline préférentielle de croissance est celle du plan (110). Ces résultats sont conformes avec ceux de la littérature [40-7].

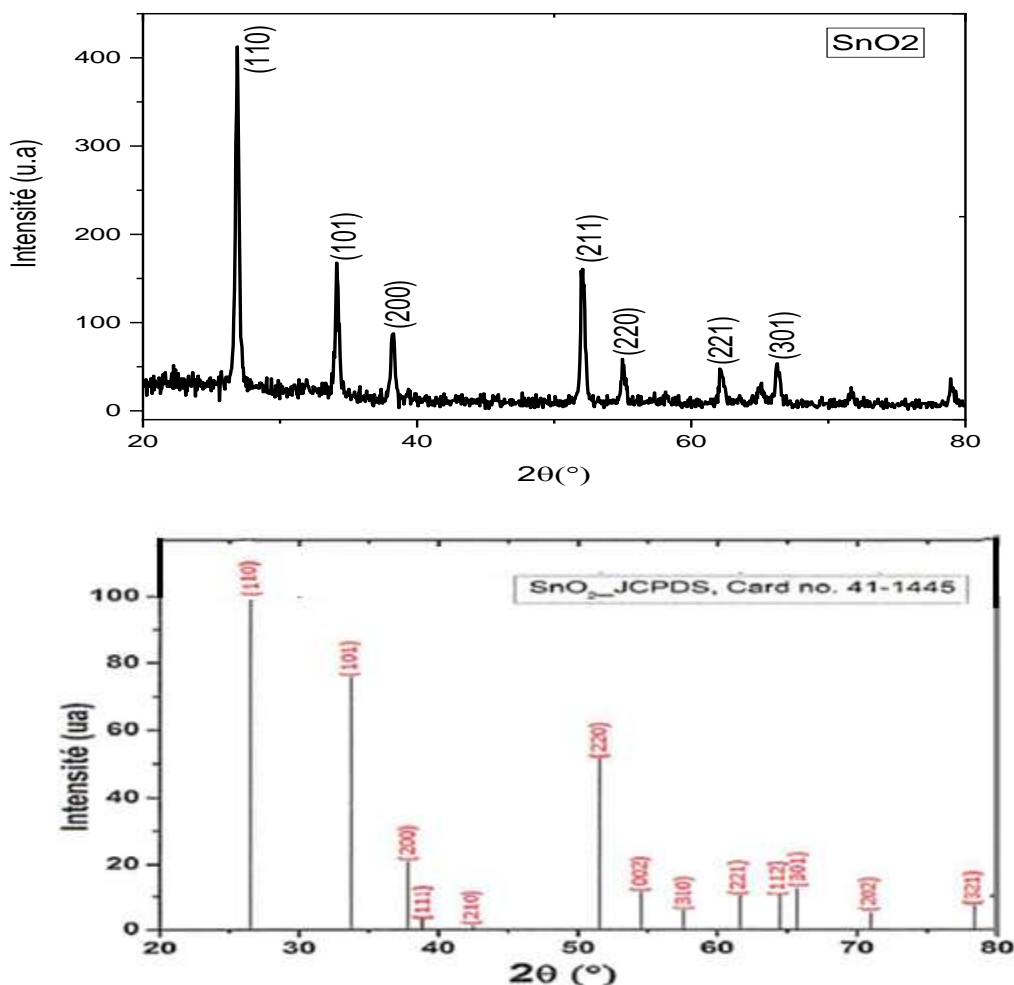
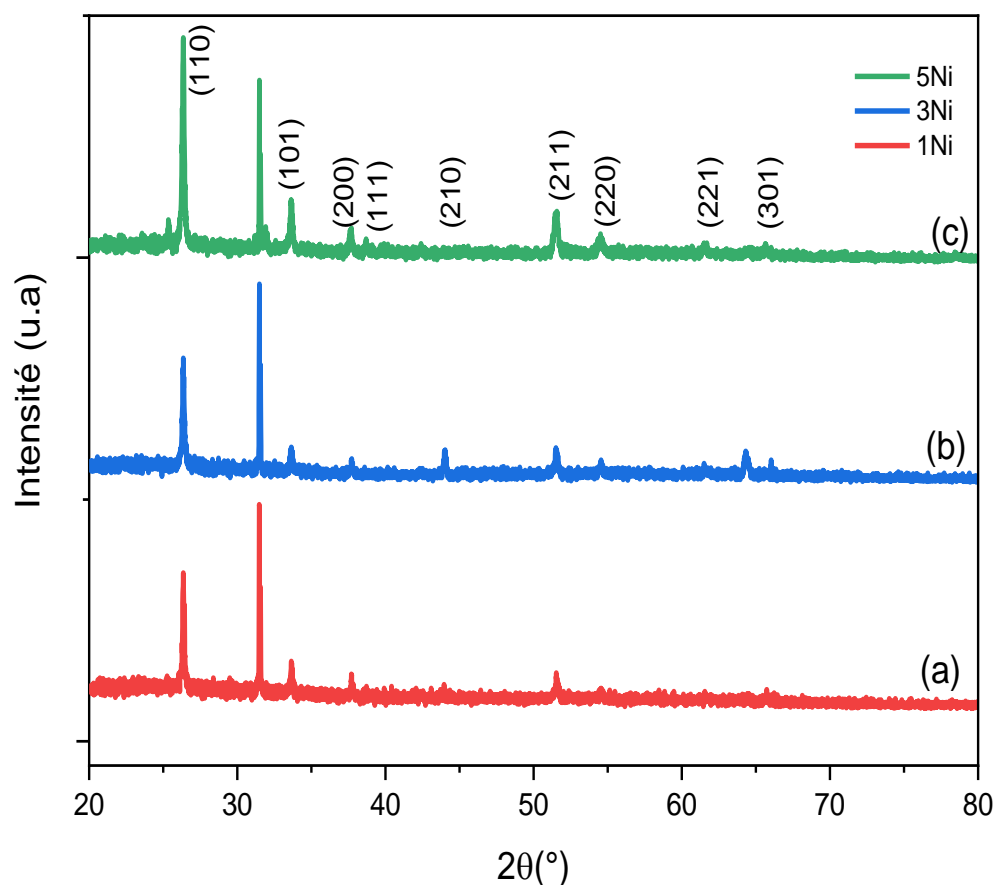


Figure III.1. Spectre XRD de l'oxyde d'étain (a) SnO<sub>2</sub>\_JCPDS, Card no. 41-1445 (b)

### III.2. 1. 2. Les couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé Nickel:

L'effet du dopage par le Nickel sur la structure cristalline des couches minces de SnO<sub>2</sub> est représenté par les spectres de la figure III.1.a L'identification des pics dans les échantillons dopés sont toujours comparées à ceux du spectre DRX de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>\_ JCPDS, Card no. 41-1445) représenté par la figure III.1.b montre que les couches minces sont de même nature (polycristalline) que celle de l'échantillon non dopé, et que les pics sont reproductibles aux mêmes valeurs de 2θ avec une croissance des intensités en fonction de l'augmentation du taux du dopage ce qui certifie qu'il se cristallisent dans le système tétragonal de type rutile avec le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mm ou  $D_{4h}^{14}$ . Notant l'existence d'un pic intense qui apparait aux environ de 2θ=31° qui peut être à l'origine de l'existence de la phase SnO

(monoxyde d'étain), son intensité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant. Aussi à mentionner que les spectres de SnO<sub>2</sub> dopés ne présentent aucun pic supplémentaire correspondant aux phases du NiO.



**Figure III.2** Diffractogramme de RX des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé (a) 1%Ni (b) 3%Ni (c) 5%Ni

On observe aussi une augmentation de l'intensité des pics avec l'augmentation du taux de dopage du Nickel. Le rapport des intensités  $I_{(101)}/I_{(110)}$  pour chaque dopage a été calculé ces valeurs diminuent

avec le taux de dopage 2.28, 0.16, 0.15, 0.08 pour les valeurs 0%, 1%, 3% et 5% respectivement ce qui indique que le dopage affecte la cristallinité des films selon Abdi et al. [40]

### III.2.2. Calcul des paramètres structuraux :

#### III.2.2.1. Calcul des paramètres de maille

Le calcul des paramètres de maille (a et c) des films non dopé et dopé (0-5)%Ni est déterminé à partir de la loi de Bragg. Les résultats de calcul sont classés dans le tableau III.1

**Tableau III.1 calcul des paramètres de maille et de taille moyenne des grains**

Pourcentage Ni (at. %)	Paramètres de réseau		Volume de maille (Å <sup>3</sup> )
	a (Å°)	c (Å°)	
0	4,722215	3,156532	70,3885
1	4,758951	3,203881	72,560262
3	4,745557	3,205247	72,233673
5	4,742163	3,20749	72,130387

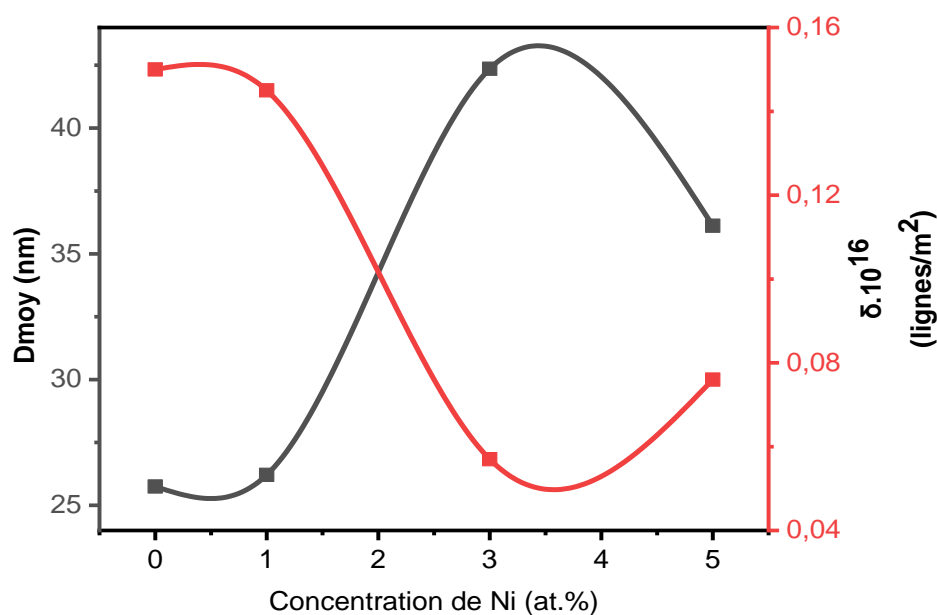
#### III.2.2.2. Calcul de la taille des grains Par la méthode de Scherrer:

A partir des spectres DRX (figure III.1 et III.2), on a estimé la taille des cristallites (D) des dépôts élaborés à différentes concentration de Ni. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer (équation II.3). Les valeurs des tailles des cristallites dans le cas non dopé et dopés sont classées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 Calcul des tailles moyenne des grains par la relation de Scherrer**

Pourcentage Ni(at. %)	(hkl)	2θ (°)	FWHM β(°)	Taille des cristallites (nm)	Taille moyenne (nm)
0	(110)	26,96	0,344	23,70	25,75
	(101)	34,16	0,295	28,18	
	(200)	38,24	0,393	21,36	
	(211)	51,54	0,344	25,62	
	(220)	52,09	0,295	29,94	
1	(110)	26,31	0,137	25,96	26,21
	(101)	33,62	0,24	34,57	
	(200)	37,69	0,384	22,95	
	(211)	51,54	0,288	30,60	
	(220)	54,49	0,576	32,93	
3	(110)	26,33	0,088	36,39	42,36
	(101)	33,62	0,192	45,76	
	(200)	37,70	0,288	46,68	
	(211)	51,55	0,24	40,30	
	(220)	54,51	0,288	42,66	
5	(110)	26,35	0,137	34,40	36,12
	(101)	33,64	0,157	36,87	
	(200)	37,65	0,196	37,57	
	(211)	51,48	0,275	35,46	
	(220)	54,53	0,393	36,29	

Les résultats de calcul de la taille moyenne des grains pour chaque concentration de Ni en utilisant la relation de Scherrer (II.3). De même la densité de dislocation calculée en utilisant la relation (II.4) Les courbes de variation de la taille moyenne des grains et de la densité des dislocations en fonction de la concentration de Ni sont reportées par la figure (III.3)

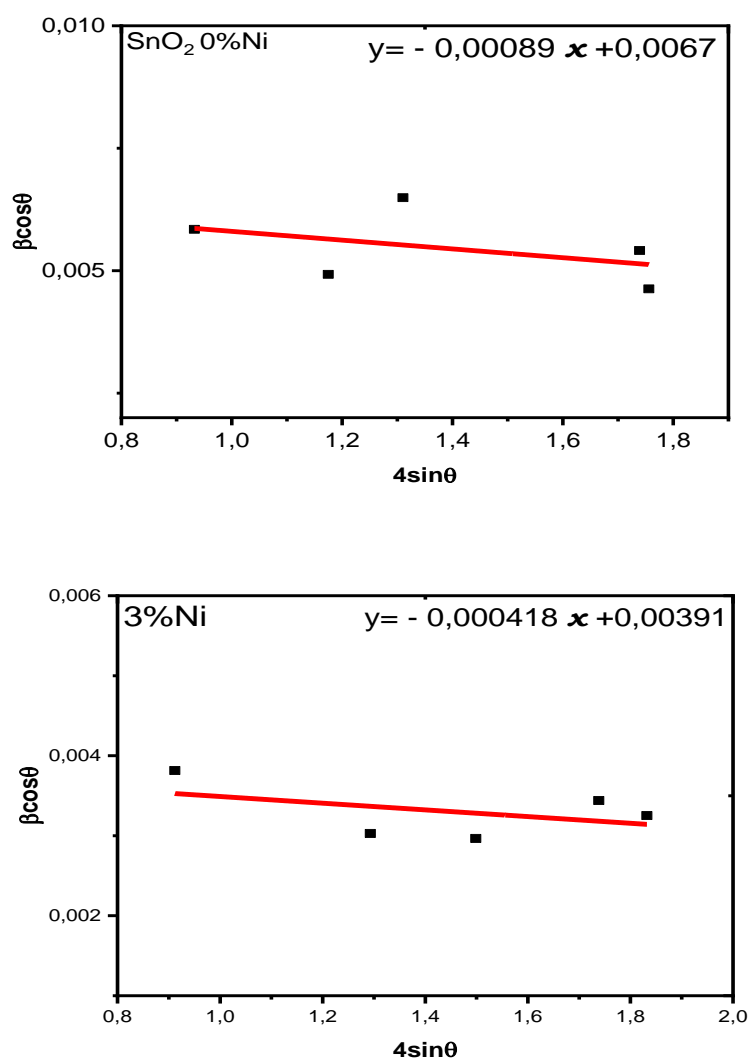


**Figure III.3 : Variation de la taille moyenne des grains et de la densité de dislocations en fonction de la concentration du Ni**

La courbe de variation de la taille moyenne des grains montre une augmentation entre 25,75 à 42,36 nm pour les valeurs du dopage (0 à 3) %Ni suivi d'une légère diminution à 36,12 pour 5%. De même la variation de la densité de dislocation calculée varie inversement à celle de la taille moyenne des grains. Ce comportement est du probablement à l'augmentation des joints de grain.

### III.2.2.3. Calcul de la taille des grains Par la méthode de Williamson Hall:

La taille des grains et la déformation ont été calculées par la méthode de Williamson-Hall. Les valeurs ont été déterminées par le tracé des courbes variations de  $\beta \cos\theta$  en fonction de  $4\sin\theta$  pour chaque concentration de Ni. Les courbes des échantillons non dopés et dopés 3% Ni sont représentées par la figure III.4.



**Figure III. 4 Détermination de la déformation et de la taille moyenne des grains par les tracés de Williamson Hall des couches minces de SnO2 dopées Ni**

Nous avons obtenus la déformation et de la taille des grains des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Ni se fais respectivement à partir de la pente des données ajustées linéairement A et des ordonnées de la courbe B de la droite  $y = Ax + B$  ou  $A = \varepsilon$  et  $B = \frac{K\lambda}{D_{WH}}$ .

Les résultats de calcul de ces deux paramètres sont rapportés sur le tableau III.3.

**Tableau III.3 Calcul des déformations et des tailles des grains par la méthode de Williamson- Hall**

Pourcentage Ni (at. %)	Déformation $\epsilon$ (%)	Taille des grains $D_{W-H}$ (nm)
0	-0,089	20,69463
1	-0,075	26,21059
3	-0,041	35,46138
5	-0,006	36,19137

Les résultats montrent que la déformation estimée augmente avec l'augmentation de la concentration de dopant (tableau III.3). Le signe (-) indique qu'il y a une faible compression dans le réseau du SnO<sub>2</sub> qui peut être dû aux rayons de Sn et de Ni qui sont de valeurs très proches.

La taille des grains augmente avec l'augmentation de la concentration de Nickel avec une différence des valeurs comparée à celle trouvées par la formule de Scherrer qui peut être attribuée à l'existence d'autres types de contraintes.

### III.3 Caractérisation FTIR ATR

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées à différentes concentrations ont été analysées par la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les différentes molécules existant dans les couches que nous avons préparées.

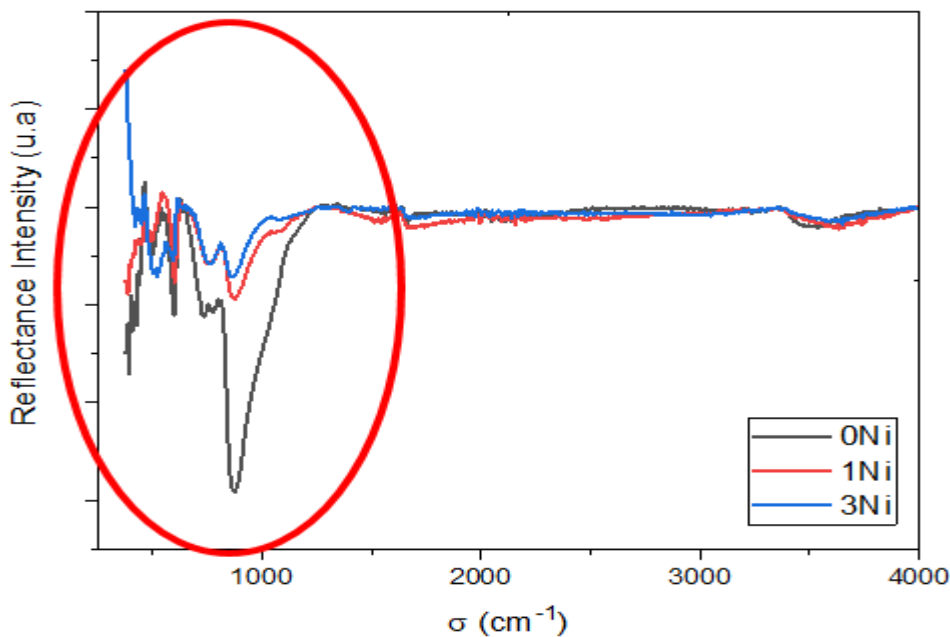
Le SnO<sub>2</sub> étant de structure cristalline de type rutile, appartient au système tetragonal, la classe de symétrie est celle du groupe D<sub>4h</sub>. La théorie des groupes donne les modes de vibrations suivants au centre de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

Où les modes actifs en Infrarouge sont les quatre suivants le A<sub>2u</sub> et les trois modes dégénérés E<sub>u</sub> les autres sont ou bien des modes actifs en Raman ou bien des modes silencieux.

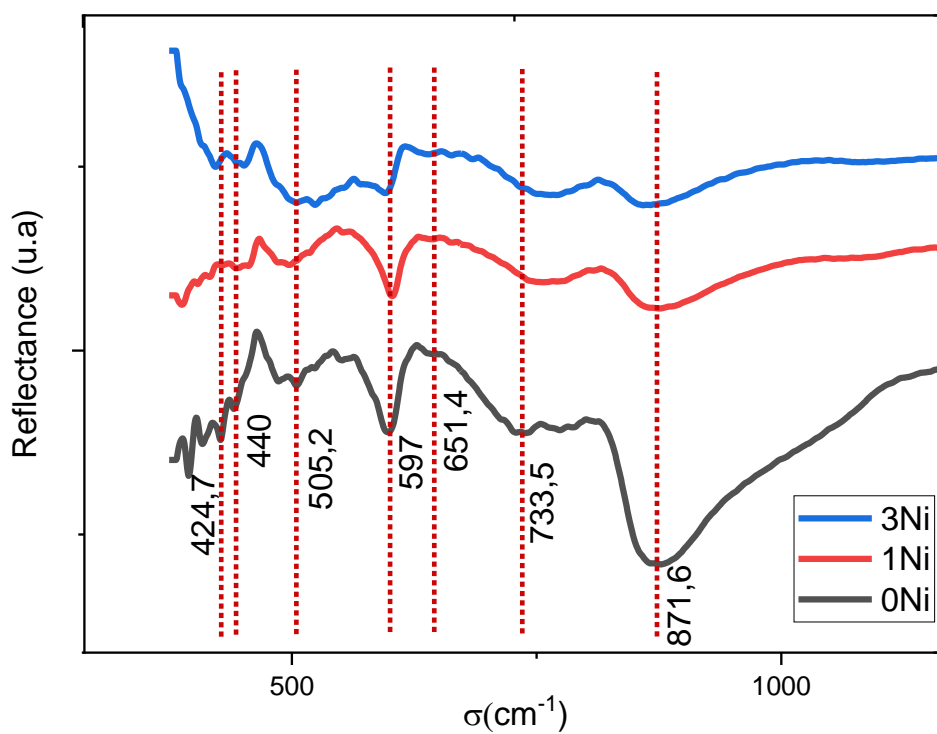
Les spectres FTIR en mode ATR expérimentaux des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé 1 et 3% Nickel sont représentés sur la figure III.4. Un zoom sur la partie entourée en rouge pour mieux voir les pics est représenté dans la figure III.5.





**Figure III.4. Spectres expérimental FTIR-ATR des échantillons non dopé, dopé 1% et 3%**

La figure III.5. on a plus de pics pour voir les fréquences de vibration plus claire et voir aussi leur décalage pour les spectres des échantillons dopé.



**Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR des échantillons non dopé, dopés 1% et 3%**

Les spectres de réflectance obtenus par un balayage systématique entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et représentés sur la figure III.4 montrent globalement que les spectres présentent la même allure avec une légère différence des intensités décalage dans certaines bandes caractéristiques.

Pour mieux analyser les spectres on peut les diviser en deux zones. La première entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  la ou existent la plupart des pics et la deuxième entre 1000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  la ou existent des larges pics à très faibles intensités.

**Tableau III.4. Fréquences de vibrations FTIR de nos échantillons et type de liaisons comparés à d'autres résultats de la bibliographie**

Type de liaison	Fréquences de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )				References
	Ni/Sn nos échantillons			Résultats de la bibliographie	
	0%	1%	3%		
Elongation symétrique (Sn-O-Sn)	426,2	416	422,5	428	[40] [41],[42]
Mode de vibration A <sub>2u</sub> (TO)	487,45	487?	444,20	474,8	[45], [46]
Surface phonon mode	505,2	502,1	505,21	516,9	[47]
Mode A <sub>2u</sub> (SnO <sub>2</sub> )	597	600	595	579,4	[47]
Elongation symétrique (Sn-O-Sn) A <sub>1g</sub>	651,4	663,1	633,7	656,7	[42],[43]
Liaison anti-symétrique (Sn-O-Sn) B <sub>2g</sub>	733,5	737,2	761	770	[44],[48]
Liaison cation -- Oxygène de surface (O-Sn-O) et (Sn-O)	871,6	873,8	864,3	864,9	[49]
Liaison d'élongation O-H à la surface SnO <sub>2</sub>	1657,4	1668,2	1670	1650	[45]
Sn-OH terminal Bond	3534	3634,7	3648	3437	[ 47]

Les pics obtenus correspondent à des fréquences de vibrations des liaisons de SnO<sub>2</sub> rutile confirmant les résultats obtenus par diffraction des rayons X et sont comparables à d'autres recherches de la littérature.

Notant qu'il y a presque aucun décalage pour certains pics et un faible décalage des autres, ceci pourrait être dû principalement aux rayons ioniques très proches des deux cations  $\text{Ni}^{2+}$ (0,69 nm) et  $\text{Sn}^{4+}$ (0,71 nm). [48]

### III.4 Spectroscopie UV-Visible

#### III.4.1 Le gap optique :

L'énergie de gap ( $E_g$ ) est déduite à partir de la formule de Tauc (Voir Eq II.7 chapitre II). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est déterminé à partir des valeurs de la transmission en utilisant l'équation II.6.

La figure III.6 représente la variation de la grandeur  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) pour les films minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé: a) 0%wt. Ni et dopé b) 1%wt. Ni ; c) 3%wt. Ni; d) 5%wt. Ni. L'énergie de gap est estimée par l'extrapolation au coefficient d'absorption zéro de la relation de Tauc (II.7).

Comme le montre la figure III.6 les spectres d'absorption des échantillons se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées quand la concentration de Nickel augmente. De plus, ils montrent que la bande interdite se décale vers la gauche à mesure que la concentration en Nickel augmente, indiquant ainsi une diminution du gap énergétique de 3,87 eV pour le  $\text{SnO}_2$  pur à 3,75 eV pour  $\text{SnO}_2$  dopé 5% Ni. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction des atomes impureté (Nickel) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres.[50]

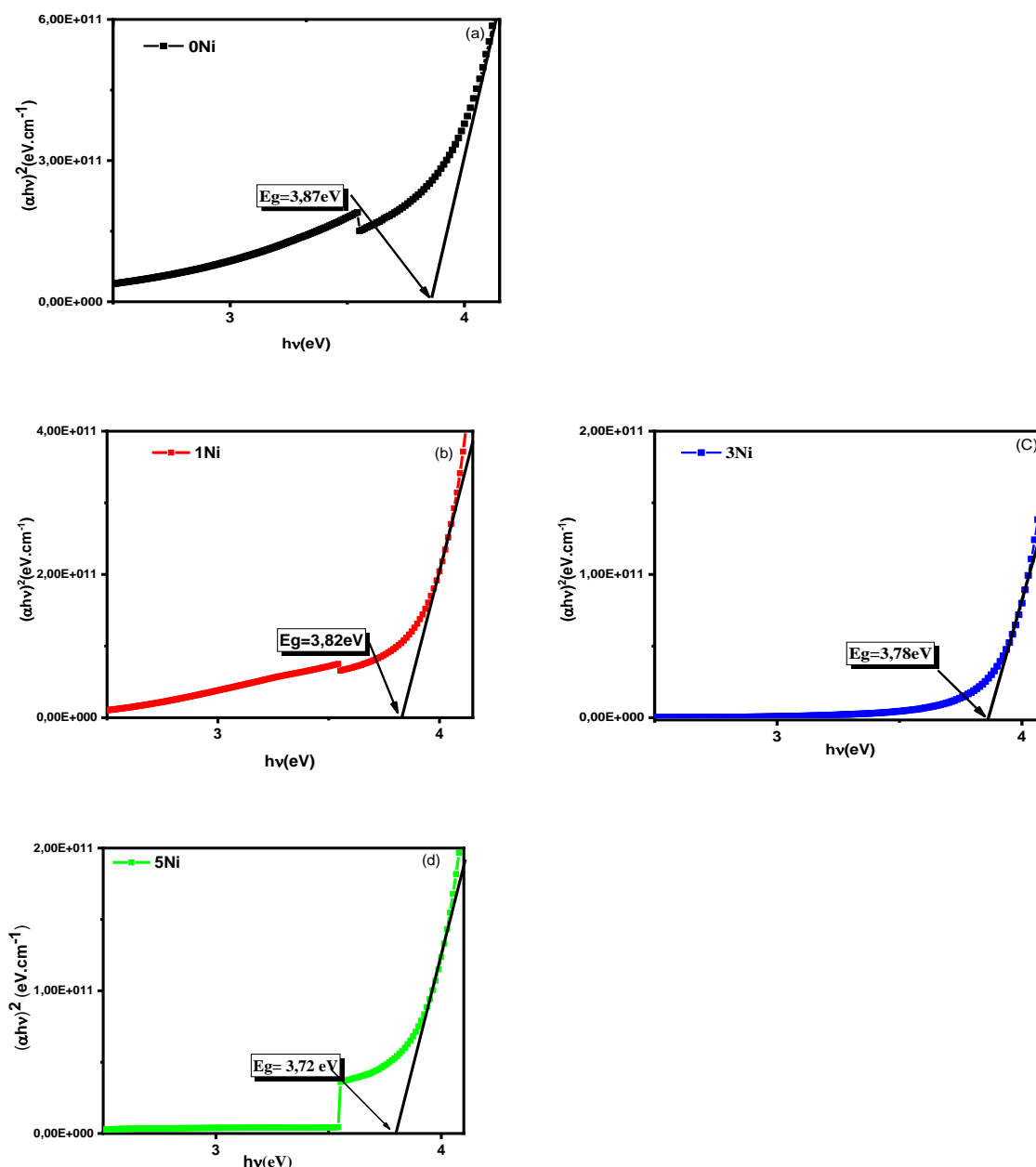


Figure III.6 : Détermination du gap optique des échantillons non dopé, dopés 1% , 3% et 5%Ni

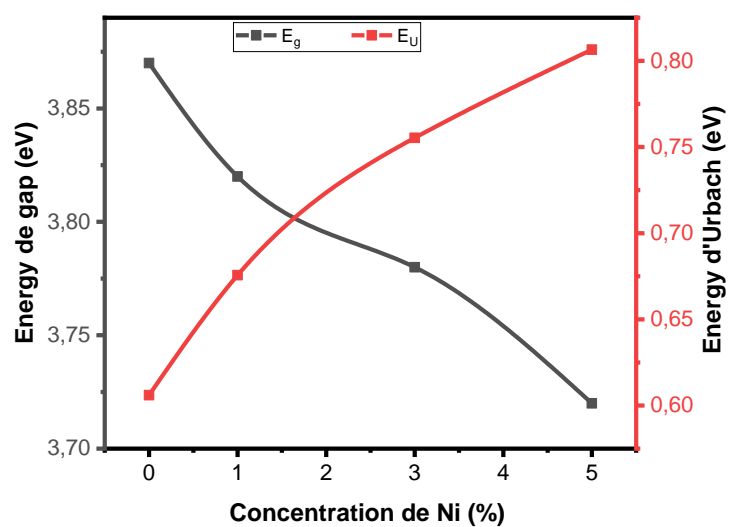
### III.4.2 Energie d'Urbach :

Cette énergie d'Urbach ' $E_U$ ' est calculée pour déterminer le désordre dans les couches minces SnO<sub>2</sub> dopé Ni. Elle est déduite du tracé du logarithme népérien de  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (Voir Eqs. II.9 et II.10), afin d'accéder à la valeur de  $E_U$ . Le tableau III.5 présente la détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $(h\nu)$ , pour les couches minces de SnO<sub>2</sub>:Ni en fonction de la concentration de Nickel.

**Tableau III.5. Valeurs du gap optique et Energie d'Urbach des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Nickel**

Pourcentage Ni (at. %)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>U</sub> (eV)
0	3,87	0,60606
1	3,82	0,67568
3	3,78	0,75529
5	3,72	0,80645

La figure III.7 montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopés et dopés Nickel, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ce qui nous permet de constater que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre. Comme le montre la figure III.7, une augmentation dans la largeur des queues de bandes cause une réduction dans le gap optique.



**Figure III.7 Variation de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Nickel**

**Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence du dopage par le Nickel sur les différentes propriétés structurales, vibrationnelles et optiques obtenues sur les couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées sur des substrats de verre. Les résultats ont montré que les couches minces obtenues sont de même nature cristalline et que le dopage par le Ni n'affecte pas la structure cristalline, mais il a un faible effet sur les paramètres de réseau et sur la taille des grains. La caractérisation optique par FTIR a confirmé les résultats de la diffraction des rayons X. La caractérisation spectrophotométrie UV-Visible a montré que l'énergie de gap est influencée par le dopage.

## *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons élaborées des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  par la technique AP-CVD (déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique) sur des substrats en verre. Nous avons focalisé notre étude sur l'effet du dopage par le Nickel sur la qualité du matériau dans le but de son utilisation dans le domaine de détection Gazeuse.

Pour ce faire nous avons choisis des pourcentages de 1%, 3% et 5% de Nickel. Ces dépôts ont été réalisés à partir de chlorure d'étain déshydraté et le chlorure de Nickel hexa-hydraté.

En effet, en utilisant les différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR-ATR et UV-Vis), nous avons aboutis aux conclusions suivantes :

L'étude structurale par la diffraction des rayons X des couches minces de  $\text{SnO}_2$  non dopés et dopé Nickel a montré que tous les dépôts obtenus ont une structure tétragonale de type ( Rutil) Il sont de nature Polly-cristallines. L'augmentation de la concentration du dopant entraîne une amélioration de l'état cristallin des échantillons. La croissance préférentielle est selon le plan (110) et les valeurs des paramètres de maille et la taille des grains (qui a été déterminée avec deux méthodes) montrent une augmentation avec l'augmentation du dopage.

Les mesures spectroscopiques par FTIR ont montré l'existence de toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existant dans le réseau  $\text{SnO}_2$  tel que Sn-O, Sn-O- Sn et O-Sn-O qui correspondent à des fréquences de vibrations des liaisons de  $\text{SnO}_2$  rutil confirmant les résultats obtenus par diffraction des rayons X. De plus, ils ont mis en évidences la présence de certaines bandes liées à la composition chimique des précurseurs utilisés dans le processus d'élaboration.

Les mesures de transmission par spectrophotométrie UV-Vis ont montrés que les échantillons sont semiconducteur à gap direct avec une énergie de gap de 3,87eV pour l'échantillon non dopé. Cette valeur diminue au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente.



## *Référence*

## Référence :

- [1] : E. BRESSAND, J.G., B. ROYER, DISPOSITIF ÉLECTROCHROME À RÉFLEXION INFRAROUGE CONTRÔLÉE, S.-G.G. France, Editor. 2009
- [2] : M.Kandasamy “Ni-Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Sensing and Photocatalysis” ACS Appl. Nano Mater. 2018
- [3] : Chayoukhi, S., et al., *Structural, optical and mechanical investigations on pure and Co-doped SnO<sub>2</sub> thin films samples*. Inorganic Chemistry Communications, 2023. **149**: p. 110391
- [4] : Mateo Gingolini Thèse de doctorat «production and characterization of tin oxide films desposited via solution combustion synthesis »Italy 2018
- [5] : Germain Rey. «Etude d’oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant » Université de Grenoble 2012
- [6]: Lu, Y.M., et al., *Polycrystalline SnO<sub>2</sub> films grown by chemical vapor deposition on quartz glass*. Vacuum, 2015. **122**: p. 347-352.
- [7]: Haireche, S., et al., *Structural, morphological and electronic study of CVD SnO<sub>2</sub>:Sb films*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **139**(2): p. 871-876
- [8]: Souad Lagrib, thèse de doctorat « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation » UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-
- [9]: JCPDS- International Center for Diffraction Data. Card no. 41-1445. 1997(SnO<sub>2</sub>), Card no. 43-1071. 1991(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Card no. 33-0111. 1979(Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>).
- [10]: HAIRECHE Sofiane thèse de Doctorat « ELABORATION ET CARACTERISATION DE L’OXYDE D’ETAIN EN COUCHES MINCES CONTENANT DES IMPURETES DE Sb<sup>Y</sup>, Sb<sup>+3</sup> ET Sb<sup>+5</sup> ». UNIVERSITE SAAD DAHLAD DE BLIDA, 2014
- [11]: J.C Manificia, Thin Solid Films 90 (1982) 287-308.
- [12]: H. Mizoguchi and P.M. Woodward, Electronic Structure Studies of Main Group Oxides Possessing Edge-Sharing Octahedra: Implications for the Design of Transparent Conducting Oxides, Chem. Mater., 16, 5233 (2004).

- [13]: Mounir Gaidi, thèse de Doctorat «Film minces de SnO<sub>2</sub> dopé au platine ou palladium et utiliser pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et de comportement des agrégats métalliques ». 1999
- [14]: Abdelhadi Gaddari, thèse de Doctorat « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : application à la détection à température ambiante d'ozone d'ammoniac » université de Franche-Comté, 2013
- [15]: Atmane Ben Haoua, thèse de Doctorat « Caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub> élaborées par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires université » .d'ourglia ,2016
- [16] : MELOUKI Mohamed « *Réalisation et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub> pour cellules solaires de type Gratzel* » Thèse de doctorat de l'Université Mohamed BOUDHIAF Oran 2012]
- [17] : HAYA SOUMIA thèse de Doctorat « Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO<sub>2</sub> dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques ». UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2018
- [18] : Sfar Djela Hocine « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain » thèse de Doctorat Université de Skikda 2012 ] :
- [19]: Cyril TROPIS « *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>* » Thèse de doctorat de Université de TOULOUSE 2009
- [20] : Kahina Lagha MENOUEUR « Etude et réalisation d'une cellule Solaire Multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD » *Thèse de doctorat* 2011 Université Mouloud MAAMERI Tizi-Ouzou
- [21] : KHECHBA Mourad « Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain ». UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, 2018
- [22]: M.J.FULLER and M.E.WARWIK, the catalytic oxidation of carbon Monoxide on tin (IV) oxide, journal of CATALYSIS , 441-450-1973
- [23] : A. Mennad « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications » *Revue des Energies Renouvelables* Vol 18 N°4 713 – 719 (2015)].

- [24] : A. kirdous et A. Bouchekhoukh « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre application electrocatalytique sur l'acide ascorbique » thèse de magister, Université A. Mira Bejaia (2012)
- [25] : Chadou Ilhem, Mémoire de Magister « Etude des propriétés électroniques des couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenues par sol-gel ». Université Ferhat Abbas-Setif, 2007
- [26] : S. Amara « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques » Thèse de doctorat, Université Sétif 1, 2015.]
- [27] : Vaija, P., et al., *Application of methods of fuzzy mathematics to the determination of the micromorphology of TiO<sub>2</sub> CVD thin films.* Journal of the European Ceramic Society, 1993. **11**(6): p. 551-557.
- [28] : Mlle Rafiaa KIHAL « Préparation par électrodéposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques ». Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018
- [29] : Bouachria Karima Mémoire de Master « Elaboration et caractérisation de SnO<sub>2</sub> en couches minces par la technique spectroscopie Infrarouge » Univresité de Blida 1 2014
- [30] : Lagneau J, Serna F, Carpentier J-M. « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ». CHIMIE NOUVELLE N° 116 -2014.
- [31] : Mohamed Fares Thèse de doctorat« caractérisation microstructurale et physico-chimie de fibres de carbone revêtues de Nickel» Université BAJI MOKHTAR-ANNABA 2017
- [32] : R.Mariappan, M.Ragavendar ,V.Ponnuswamy, optica Applic,41(2011)991-997
- [33] : Magamou GUEYE thèse de Doctorat « CHARACTERISATION PAR INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER DES REACTIONS CHIMIQUES ENTRE POST-DECHARGES ET PRECURSEURS ORGANOSILICIES : CAS DU 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE (APTES) ».UNIVERSITE DE LORRAINE, 2016
- [34] : Louison Mechler thèse de Doctorat « Films organosiliciés réalisés par décharge a barrière diélectrique homogène a la pression atmosphérique ». université de Toulouse,2010
- [35] : Allag Abdlekrim thèse de Doctorat « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray ». Université Mohamed Khider – Biskra

- [36]: Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Nadir Bouarissa, Mehdi Khalfallah, Abderrahmane Herbadji, “Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films”, The European Physical Journal Applied Physics (EPJ AP), Vol. 97, N°. 02, (2022), pp. 14.
- [37]: Dahnoun Mohamed «Preparation and characterization of titanium dioxide and Zinc oxide thin films via sol-gel (spin coating) technique for optoelectronic application» Thèse de Doctorat université Biskra 2020
- [38]: R MESSECHE «Elaboration and characterization of undoped and doped titanium dioxidethin layer by solgel(spincoating) for photocatalytic application » Thèse de Doctorat université de Biskra 2021
- [39]: M Batzil The surface and materials science of thin oxide volume 79, Issues 2\_4,2005 Pages 47\_154
- [40]: M.H Abdi “ Structural, electrical and magnetic characterization of nickel-doped tin oxide film by a sol-gel method” **Scientia Iranica F** (2014) 21(6), 2459-2467].
- [41]: Fan Gao et al. “Facile synthesis of flower-like hierarchical architecture of SnO<sub>2</sub> Nanoarrays » Journal of Alloys and Compounds 703 (2017) 354-360
- [42]: A. Ayeshamariam et al. “Preparation and characterizations of SnO<sub>2</sub> nano-powder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV–Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations”. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118 (2014) 1135–1143
- [43]: T. A. Dontsova, S.V. Nagirnyak, V.V. Zhorov and Y.V. Yasiievych “SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Effect of Processing Parameters on Their Structural and Functional Properties” Nanoscale Research Letters (2017)
- [44]: R. Summitt, N.F. Borrelli “Infrared absorption in single crystal stannic oxide” Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 26, Issue 5, May 1965, Pages 921-925.
- [45]: B.Cheng et al. “Growth and lattice dynamics of single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanowires prepared by annealing a gel precursor” Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 713–717

- [46]: G.Singh et al. “Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles” *Ceramics International* 2016, 4323-4332
- [47]: J.X. Zhou et al. «Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanowires” *Solid State Communications* 138 (2006) 242–246
- [48]: L.P. Chikhale et al. « Synthesis, characterization and LPG response of Pd loaded Fe doped tin oxide thick films” *Journal of Alloys and Compounds* 608 (2014) 133–140
- [49]: N. Houaidji “First investigation of structural and optoelectronic properties of F and Ni co-doped SnO<sub>2</sub> sprayed thin films” *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 208 (2020) 164026 ]
- [50]: L.K. Bagal et al. “Studies on the resistive response of nickel and cerium-doped SnO<sub>2</sub> thick films to acetone vapor” *Ceramics International* 38 (2012) 6171–6179]