

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb 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**

Thème :

**OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ÉLABORATION DES  
COUCHES MINCES D'OXYDE D'ÉTAIN PAR LA MÉTHODE  
SOL-GEL (DIP-COATING)**

Réalisé par :

**AMMARI FARIDA EI-GHALIA**

Soutenu le 10 / 07 / 2023 devant le jury composé de :

|                    |                    |             |
|--------------------|--------------------|-------------|
| Mr. M. DERBAL      | Pr/ Univ. Blida 1  | Président   |
| Mr. B. BOUTAHRAOUI | MCB/ Univ. Blida 1 | Examinateur |
| Mme. K. M'HAMMEDI  | MCB/ Univ. Blida 1 | Promotrice  |

2022/2023

## Résumé

✓ الملخص:

في هذا العمل قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد القصدير بالإعتماد على طريقة جل التربة من خلال الغمس في محلول هلامي على ركائز زجاجية وقمنا بدراسة الخصائص التركيبية و البصرية من أجل تحسين معاملات الترسيب المذكورة من سرعة الترسيب أو عدد الطبقات ومن إضافة بعض المحسنات.

تم إجراء بعض التحاليل الهيكلية و البصرية بواسطة تحليل حيود الأشعة السينية DRX و تحليل الأشعة البنفسجية و المرئية uv-visible.

تم حسب الدراسة التغيير في عدد الغمس من 7 إلى 35 حيث تم تلدين العينات لمدة ساعة تحت درجة 500 درجة مئوية، مع التغيير في المحسنات باختلاف و سرعة الغمس مع الاحتفاظ بباقي الشروط، حيث أظهرت النتائج أن العينات ذات بنية رباعية الزوايا مع وجود اتجاهات مختلفة للبلورة، أما الأشعة البنفسجية فسمحت بمعرفة نسبة انتقال الضوء من خلال العينات .

**الكلمات المفتاحية:** طبقات رقيقة، أكسيد القصدير، تحليل حيود الأشعة السينية DRX، تحليل الأشعة البنفسجية و المرئية uv-visible، طريقة جل التربة ، طلاء تراجع.

### ➤ **Résumé :**

Dans cette étude, nous avons préparé des couches minces d'oxyde d'étain en utilisant la méthode de dépôt sol-gel avec une immersion dans une solution gélatineuse sur des substrats en verre. Nous avons étudié les propriétés structurales et optiques afin d'améliorer les paramètres de dépôt tels que la vitesse de dépôt ou le nombre de couches, en ajoutant des stabilisantes. Des analyses structurales et optiques ont été réalisées à l'aide de diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse UV-visible.

Nous avons étudié l'effets de nombre de couche entre 7 et 35 dip ,la vitesse de dip,et l'effet du stabilisant avec un recuite de une heur sous une température de 500°C,. Les résultats ont montré que les échantillons avaient une structure tétragonale avec différentes orientations cristallines. L'analyse UV-visible a permis de déterminer le taux de transmission de la lumière à travers les échantillons.

**Mots clé :** Couches minces, Sol-Gel, oxyde d'étain, dip-coting, DRX, uv-visible .

✓ Abstract:

In this study, we prepared thin layers of tin oxide using the sol-gel deposition method with immersion in a gelatinous solution on glass substrates. We investigated the structural and optical properties in order to improve deposition parameters such as deposition rate or number of layers by adding stabilizers. Structural and optical analyses were performed using X-ray diffraction (XRD) and UV-visible analysis.

We studied the effects of the number of layers, ranging from 7 to 35 dips, the dipping speed, and the effect of the stabilizer, for one hour annealing at a temperature of 500°C. The results showed that the samples had a tetragonal structure with different crystal orientations. The UV-visible analysis allowed us to determine the light transmission rate through the samples.

**Keywords:** thin layer, Sol-Gel, tin oxide, DRX, uv-visible.

## **Remerciements**

*Premièrement, je remercie- Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Cette mémoire a été réalisée au laboratoire « LPCMIA » de l'université de Saad Dahlab Blida 1. Tout d'abord, je suis très reconnaissante à ma directrice de thèse Madame **M'HAMMEDI Kawther**, Maître de conférences à l'Université Saad Dahlab Blida 1, d'avoir proposé le problème et accepté de diriger ce travail. J'ai beaucoup apprécié son soutien et je tiens à signaler que ses conseils se sont toujours révélés judicieux. Ses remarques constructives m'ont été très précieuses pour la rédaction de ce mémoire et je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude. J'ai aussi un grand plaisir à remercier Monsieur **M.DERBAL** PROFESSEUR/Univ. Blida1 pour avoir bien voulu juger ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury. J'adresse également mes très vifs remerciements à Monsieur, **B.BOUTAHRAOUI**, MCB/Univ. Blida1, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie Ma dette de reconnaissance va aussi à notre directrice de laboratoire madame **F.BOUAMRA** et mes professeurs de l'Université Saad Dahlab Blida 1 pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon égard et leurs encouragements. Atout de Madame **S.OUIR** Monsieur **B.REKIK**, Monsieur **A.BOUMEDIENNE**, aussi à Monsieur **BELAL** pour son orientation pour ces brefs conseils. Ce mémoire n'aurait pas pu s'écrire sans l'appui moral de ma famille, de mes amis et de mes collègues, notamment Madame **I.BOUDJEMLINE** la doctorante du laboratoire pour son aide et sa présence. Je remercie spécialement les doctorante **N.BOUCHLAREM** et **I.LANEZ***

*Un remerciement à l'ingénieur du laboratoire CPIMAE monsieur **T.SASSI** pour sa patience*

*A tous un grand merci.*

## Dédicace

### Je dédie ce travail

À mes parents qui *m'ont enseigné la patience, la politesse, le sacrifice* ; Grace à vous que je suis ce que je suis aujourd'hui, Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue l'amour que j'ai pour vous, pour tous vos sacrifiés pour moi

#### Ma Mère

À ... mon soutien ... ma force ma vie et mon soleil confiance en sois

#### Mon père

À ... ma force mon héros, et ma source d'inspiration.

À **ma chère sœur IMEN** pour toujours et à jamais, pour un sentiment d'appartenance et d'unité que je ne pourrais jamais obtenir ailleurs. Je t'aime si profondément, a mon petit **frère BILLEL** la lumière dans l'obscurité.

Il est difficile d'exprimer autant d'amour, mais laissez-moi dire que j'ai vraiment été béni d'avoir des cousines comme vous vous étés mes petites sœurs :ISMA, AMEL,

#### IBTISEM

À **mon cher mari AKIL** pour son soutien et sa patience

A mon grand frère toujours la pour moi Amine, Faycel ,Dadi ,et Zizou,Hichem

À **ma famille** a l'honneur de la continuité de la vie, souvenirs du passé, joies du présent, et espoir d'avenir.

A **ma belle-famille** Hamadache ,a l'honneur de **mes grands parents**

À tous mes collègues et mes amies Pour leur encouragement, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

A mes meilleurs copine Sara, Madina ,Aya ,Saliha ,Nihad, ....

À tous les étudiants des sciences de la matière, physique des matériaux.

Enfin, à tous ceux que j'aime

A ceux qui ont éclairé mon chemin ...

A tous qui ont Laissé une empreinte dans ma vie ...

Farida el-Ghalia

## Table des matières

|   |    |
|---|----|
| Remerciements .....   | 4  |
| Dédicace .....  | 5  |
| Table des matières .....  | 6  |
| INTRODUCTION GENERALE .....   | 12 |
| Chapitre I.....   | 13 |
| I.1. Introduction .....   | 14 |
| I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) .....                          | 14 |
| I.2.1. Définition .....   | 14 |
| I.2.2. Propriétés des TCO .....   | 15 |
| I.2.3. Domaine d'application des TCO .....                                    | 15 |
| I.3. L'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....                                   | 16 |
| I.3.1. Propriétés physiques de l'oxyde d'étain.....                           | 16 |
| II.3.1.1 Propriétés cristallographiques.....                                  | 16 |
| I.3.1.2. Propriétés électriques .....   | 17 |
| I.3.1.3. Propriétés optiques.....   | 18 |
| I.3.2. Domaine d'application d'oxyde d'étain.....                             | 19 |
| I.3.3.Techniques de dépôt des couches minces SnO <sub>2</sub> .....           | 20 |
| I.4. Capteur de gaz.....  | 21 |
| I.4.1. Définition .....   | 21 |
| I.4.2. Caractéristiques des capteurs de gaz .....                             | 21 |
| a.Réponse du capteur.....   | 22 |
| b.Rapidité - temps de réponse .....   | 22 |
| c.Sélectivité .....   | 22 |
| d.Répétabilité.....   | 22 |
| I.5.Conclusion.....   | 23 |
| Chapitre II.....  | 24 |
| II.1. Introduction.....   | 25 |
| II.2. Le procédé Sol-gel .....  | 25 |
| II.2.1. Principe de la technique .....  | 25 |
| II.2.2. Les différents types de déposition par sol-gel.....                   | 26 |
| II.2.3. Les paramètres influençant la cinétique des réactions .....           | 27 |
| II.3. Dépôt de SnO <sub>2</sub> par Dip-Coating .....                         | 28 |
| II.3.4. Produits chimiques et matériels utilisés .....                        | 28 |
| II.3.1. Préparation des solutions .....                                       | 30 |
| II.3.2. Montage utilisé.....  | 32 |
| II.3.3 Choix et étape de nettoyage des substrats .....                        | 33 |
| II.3.4. Le recuit .....   | 34 |
| II.4. Techniques de caractérisation .....                                     | 35 |
| II.4.1. Technique de caractérisation structurale par Diffraction des RX ..... | 35 |
| a. Définition et principe.....  | 35 |
| b. Diffractomètres RX utilisés.....   | 36 |

|  |    |
|--|----|
| II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible .....  | 39 |
| a.Principe de fonctionnement.....  | 39 |
| b. Mesure des propriétés optiques .....  | 39 |
| II.5. Conclusion .....   | 42 |
| Chapitre III. ....   | 43 |
| III.1. Introduction .....  | 44 |
| III.2. Effet du stabilisant sur le dépôt des couches minces SnO <sub>2</sub> .....           | 44 |
| III.2.1 Caractérisation structurale par diffraction de RX.....                               | 44 |
| a.Calcul des paramètres structuraux.....   | 46 |
| III.2.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis.....                                   | 48 |
| III.3. Effet du nombre de couche sur les propriétés physiques de SnO <sub>2</sub> .....      | 51 |
| III.3.1 Caractérisation par diffraction de rayon X .....                                     | 51 |
| III.3.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis.....                                   | 52 |
| III. 4. Effet de la vitesse de dépôt sur les propriétés physiques de SnO <sub>2</sub> .....  | 54 |
| III. 4. 1 Caractérisation par diffraction des rayons X .....                                 | 54 |
| III.4.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis.....                                   | 55 |
| III.5. Application à la détection de vapeur d’Ethanol par les couches SnO <sub>2</sub> ..... | 57 |
| III.5.1. Sensibilité .....   | 57 |
| III.5.2. Mécanisme de détection de vapeur d’éthanol.....                                     | 58 |
| III.6. Conclusion.....   | 58 |
| Conclusion générale .....  | 59 |

## Liste des figures

### Chapitre 1

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1:</b> domaine d'application des TCO.....  | 15 |
| <b>Figure I.2:</b> Cellule élémentaire d'oxyde d'étain.....  | 16 |
| <b>Figure I.3:</b> Diagramme énergétique du SnO <sub>2</sub> .....   | 17 |
| <b>Figure I.4:</b> Représentation schématique du réseau cristallin de SnO <sub>2</sub> avec création d'une lacune d'oxygène..... | 18 |
| <b>Figure I.5:</b> Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> .....                                  | 18 |
| <b>Figure I.6:</b> Classification des procédés de dépôt de couches minces.....   | 20 |
| <b>Figure I.7:</b> Principe du capteur chimique .....  | 21 |

### Chapitre 2

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II.1.</b> Etapes principales de la méthode Sol-Gel .....   | 27 |
| <b>Figure II.2:</b> Balance électronique de type Sartorius Basic.....  | 29 |
| <b>Figure II.3:</b> Agitateur magnétique.....  | 29 |
| <b>Figure II.4:</b> Système à reflux.....  | 30 |
| <b>Figure II.5:</b> les étapes d'élaboration de la poudre d'acétate d'étain.....                                     | 31 |
| <b>Figure II.6 :</b> Les solutions préparées à partir de l'acétate d'étain dans l'éthanol.....                       | 32 |
| <b>Figure II.7 :</b> Dispositif expérimental du Dip-Coating.....   | 33 |
| <b>Figure II.8 :</b> Four tubulaire de type Electro Therm.....   | 34 |
| <b>Figure II.9:</b> Faisceau de rayons X diffracté par un réseau.....  | 35 |
| <b>Figure II.10 :</b> Schéma de la configuration rasante dans un diffractomètre modèle « RIGAKU SmartLab ».....      | 36 |
| <b>Figure II.11:</b> Illustration montrant de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X ...          | 38 |
| <b>Figure II.12 :</b> Illustration du phénomène de décalage .....  | 38 |
| <b>Figure II.13 :</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....                               | 39 |
| <b>Figure II.14 :</b> Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais..... | 40 |
| <b>Figure II.15 :</b> Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur .....                  | 41 |
| <b>Figure II.16:</b> Détermination du gap d'énergie .....  | 42 |

### Chapitre 3

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III.1.</b> Diffractogramme de RX des couches SnO <sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre pour les différentes stabilisantes.....   | 45 |
| <b>Figure III.2.</b> Détermination de la taille moyenne des cristallites (D) et de la déformation (ε) par la methode de Williamson-Hall des couches minces SnO <sub>2</sub> pour différents stabilisants..... | 47 |
| <b>Figure III. 3:</b> Transmittance optique des couches SnO <sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre pour différent stabilisantes .....   | 49 |
| <b>Figure III.4:</b> Détermination du gap optique des couches minces SnO <sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 7 mm/min».....  | 50 |
| <b>Figure III. 5:</b> Diffractogramme de RX des films SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 7 couches, vitesse 7 mm.s <sup>-1</sup> ».....  | 51 |
| <b>Figure III.6 :</b> Transmittance optique des couches minces SnO <sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».....  | 53 |
| <b>Figure III.7:</b> Détermination du gap optique des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».....   | 53 |
| <b>Figure III.8.</b> Diffractogramme de RX des films SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre« 35couches,vitesse2mm/min ».....   | 54 |
| <b>Figure III. 9.</b> Spectre de transmittance de la couche d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> déposée sur du substrat en verre« 35 couches, vitesse 2 mm/min ».....  | 55 |
| <b>Figure III.10:</b> Détermination du gap optique des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm/min ».....   | 56 |
| <b>Figure III.11 :</b> Sensibilité des couches de SnO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de vapeur C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....  | 57 |

## Liste des tableaux

### Chapitre 1

|  |    |
|--|----|
| Tableau I.1: Les oxydes métalliques les plus importants..... | 14 |
| Tableau I.2: Quelques propriétés du SnO <sub>2</sub> .....   | 16 |

### Chapitre 2

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques des produits utilisées..... | 28 |
|--|----|

### Chapitre 3

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau III. 1</b> : Taille moyenne des cristallites déterminées par la méthode de Scherrer des couches minces SnO <sub>2</sub> pour différents stabilisants.....                | 46 |
| <b>Tableau III. 2</b> : Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO <sub>2</sub> pour différents stabilisants « 35 couches, vitesse 7 mm.s <sup>-1</sup> »..... | 48 |
| <b>Tableau III.3</b> : Paramètres optiques des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 7 mm/min ».....                               | 50 |
| <b>Tableau III. 4</b> : Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO <sub>2</sub> pour différents stabilisant « 7 couches, vitesse 7 mm/min ». ....              | 52 |
| <b>Tableau III.5</b> : Paramètres optiques des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre pour différents stabilisant « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».....    | 54 |
| <b>Tableau III.6</b> : Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO <sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm/min ».....         | 55 |
| <b>Tableau III.7</b> : Paramètres optiques des couches minces SnO <sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm.s <sup>-1</sup> ». ....                  | 56 |

---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

## INTRODUCTION GENERALE

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

L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un semi-conducteur de type n à large bande avec des propriétés chimiques et physiques stables. La faible résistivité électrique ainsi que la grande transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n et la forte réflectivité dans la région infrarouge, permettent un grand nombre d'applications sous forme des poudres ou couches mince, du domaine des capteurs de gaz ; piles au lithium, ou encore dans les cellules photovoltaïques.

Le  $\text{SnO}_2$  est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique il présente une sensibilité élevée à la détection des gaz inflammables ou toxiques comme ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,...). Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de couches minces du  $\text{SnO}_2$ . Nous citons la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la pyrolyse par pulvérisation et la méthode Sol gel. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces d'étain.

Le présent travail est consacré à l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  par voie Sol-gel sur des substrats de verre. Pour ce faire, nous allons subdiviser ce mémoire en trois chapitres bien distincts.

Le premier englobe quelques généralités et définitions sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), l'oxyde d'étain et les capteurs de gaz. Cette triple vision est nécessaire pour bien progresser dans la compréhension de base de ces dispositifs et de leurs applications dans le monde réel. Le deuxième chapitre est consacré à une présentation des techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées. Le troisième chapitre comporte les différents résultats obtenus par des caractérisations structurales et optiques.

# Chapitre I.

Etat de l'art

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter un état de l'art sur l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), ses différentes propriétés et ses applications. Tout d'abord, nous nous intéresserons à la présentation des oxydes transparents conducteurs (TCO) et leur fonctionnement. Ensuite nous exposons les propriétés de  $\text{SnO}_2$  et les principaux domaines d'application de cet oxyde. A la fin, nous abordant le sujet de cette mémoire. Enfin nous avons mis en évidence le capteur de gaz en tenant compte sa structure, son principe de fonctionnement et ses performances.

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

### I.2.1. Définition

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour certaines applications. Les couches minces à base de TCO connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques [1], ce qui les rend essentiels aux applications technologiques telles que le photovoltaïque et les écrans tactiles [2]. La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [3] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ) déposées à l'intérieur d'une Chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus, ensuite citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ . L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

Tableau I.2: Les oxydes métalliques les plus importants

|                     |                |                         |                       |              |                  |
|---------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|--------------|------------------|
| <b>TCO – type n</b> | $\text{SnO}_2$ | $\text{In}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$        | $\text{ZnO}$ | $\text{WO}_3$    |
| <b>TCO – type p</b> | $\text{NiO}$   | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{Ag}_2\text{O}$ | $\text{PdO}$ | $\text{BaTiO}_3$ |

### I.2.2. Propriétés des TCO

Les oxydes transparents conducteurs, sont des semi-conducteurs à large gap. Ils présentent la double propriété d'être, à la fois transparents, et de bons conducteurs électriques. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et à la synthèse de ces matériaux.

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO[4]. Cependant, les avancés dans le domaine des oxydes transparents conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al [5] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis les propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

### I.2.3. Domaine d'application des TCO

Les caractéristiques du TCO présenté permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette section, nous présenterons les principales utilisations de ces matériaux.

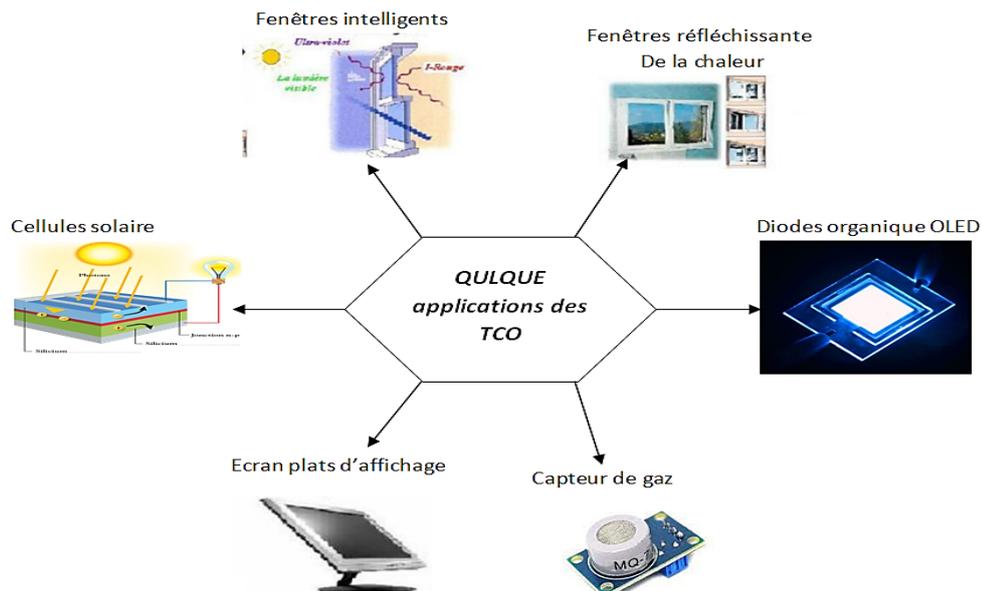


Figure I.1: domaine d'application des TCO.

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

Les oxydes métalliques sont très répandus dans de nombreux domaines. Parmi ces oxydes métalliques le dioxyde d'étain « SnO<sub>2</sub> », il fait partie des oxydes les plus étudiés pour ces différentes propriétés et ces applications, pour cela nous détaillerons ci-dessous les propriétés et techniques de synthèse pour cet oxyde métallique.

#### I.3.1. Propriétés physiques de l'oxyde d'étain

##### II.3.1.1 Propriétés cristallographiques

La structure du dioxyde d'étain appelée cassitérite cristallise dans le système tétragonal type rutile (Figure I.2) représenté avec les paramètres :  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$  et  $c = 3.186 \text{ \AA}$  [6]. La maille élémentaire contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Son groupe d'espace est  $P_{4_2/mmm}$  [6]. Chaque ion d'étain Sn<sup>4+</sup>, est au centre d'un octaèdre formé par six ions d'oxygène O<sup>2-</sup>, tant dis que chaque ion oxygène O<sup>2-</sup> est au centre d'un triangle isocèle formé par trois ions d'étain Sn<sup>4+</sup>.

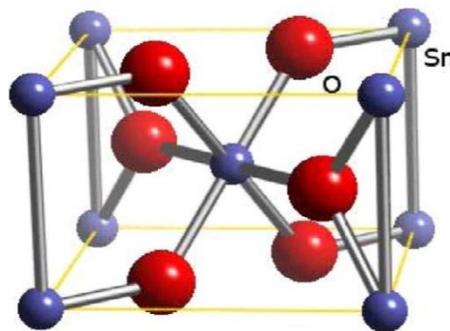


Figure I.2: Cellule élémentaire d'oxyde d'étain.

Le tableau I.2 regroupe les propriétés physiques de l'oxyde de SnO<sub>2</sub>.

Tableau I.2: Quelques propriétés du SnO<sub>2</sub>

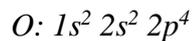
| Propriété                | Valeur                   |
|--------------------------|--------------------------|
| Masse molaire            | 150.70 g/mol             |
| Densité spécifique       | 6.915 g/cm <sup>3</sup>  |
| Point de fusion          | 1630 °C                  |
| Point d'ébullition       | 2330 °C                  |
| Energie de gap           | 3.6 eV (gap direct)      |
| Résistivité à l'état pur | 3.10 <sup>8</sup> Ω.cm   |
| Indice de réfraction     | 2,093                    |
| La masse volumique       | 6,915 g.cm <sup>-3</sup> |

### I.3.1.2. Propriétés électriques

Sous sa forme stœchiométrique,  $\text{SnO}_2$  est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap qui varie entre 3,6 eV et 4.2 eV[7], ses variations sont liées aux techniques d'élaborations utilisées[8].

La structure de électronique de bande de l'étain et de l'oxygène sont caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques  $2p$  des atomes d'oxygène ( $\text{O } 2p$ ).



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

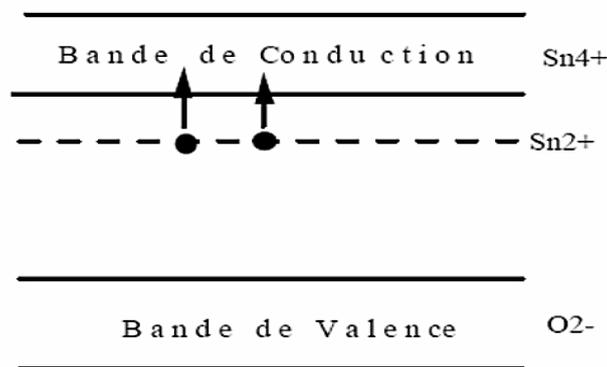
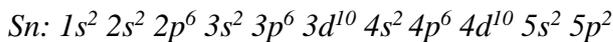
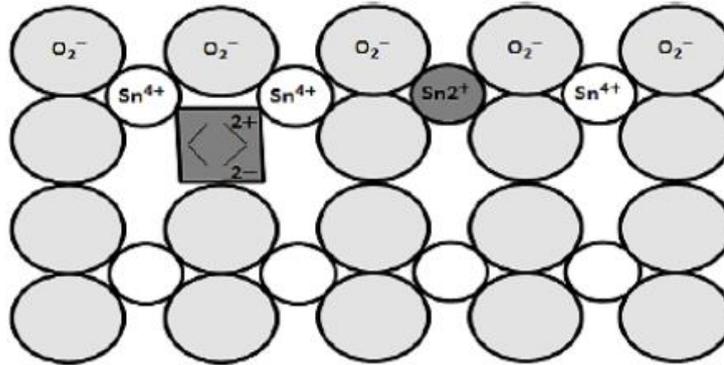


Figure I.3: Diagramme énergétique du  $\text{SnO}_2$ .

Le diagramme de bandes présentant les niveaux énergétiques du  $\text{SnO}_2$  est représenté sur la Figure I.3. D'après le diagramme de bandes, on constate que le modèle complètement ionique décrit de façon satisfaisante la position des niveaux d'énergie dans le cristal. Le plus haut niveau de la bande de valence (BV) est un état ( $2p$ ) de l'oxygène O et le plus bas niveau de la bande de conduction (BC) est un état ( $5s$ ) de l'étain Sn [9].

La lacune d'oxygène formée par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de ce type. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créé possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés

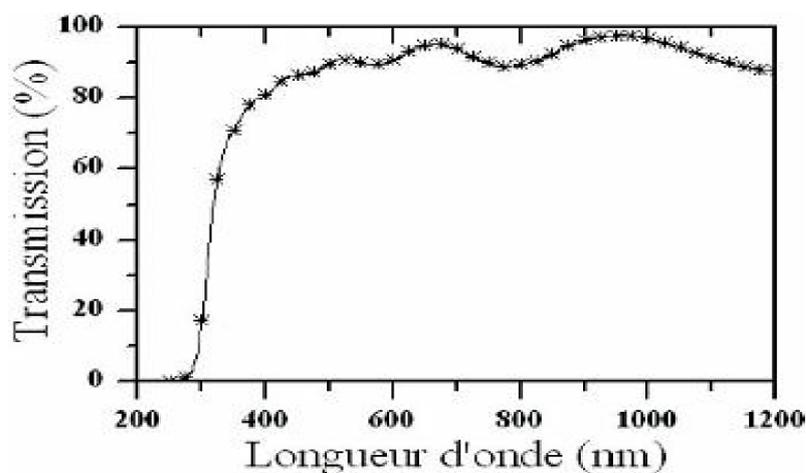
peuvent se fixer sur des atomes d'étain  $\text{Sn}^{4+}$ . Ils deviennent alors  $\text{Sn}^{2+}$  et se comportent comme des donneurs d'électrons (Figure I.4).



**Figure I.4:** Représentation schématique du réseau cristallin de  $\text{SnO}_2$  avec création d'une lacune d'oxygène [9].

### I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont liées aux effets internes et externes. Des transitions optiques intrinsèques se produisent entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, y compris les effets d'excitation dus aux interactions de Coulomb. L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission[10].



**Figure I.5:** Spectre typique de transmission d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$ [11].

### **I.3.2. Domaine d'application d'oxyde d'étain**

L'oxyde d'étain est l'un des semi-conducteurs les plus intéressants, combinant une faible résistivité et une transmission lumineuse élevée dans le visible. Ces excellentes propriétés le rendent utile dans diverses applications telles que les cellules solaires, la catalyse et les capteurs de gaz. Nous allons présenter quelques applications de SnO<sub>2</sub>.

- **Capteur à gaz**

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi Yaamzoe et al. Résumé. Les différentes propriétés du SnO<sub>2</sub> et l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz sont résumées dans un ouvrage de référence sur les capteurs. Il est sans aucun doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et de la détection de gaz toxiques. Pour de bonnes performances dans les applications de capteurs de gaz, le dioxyde d'étain doit avoir des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres. Elle doit donc être inférieure à la quantité stœchiométrique d'oxygène. La conduction résulte de la présence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteur (lacune d'oxygène, impuretés, etc.). Il ne pourra être conducteur que si ce n'est pas un cristal parfait[12].

- **Cellules solaires photovoltaïques**

L'oxyde d'étain dans le domaine de photovoltaïque a connu une large utilisation comme électrode transparente dans les différents types de cellules solaires. Les oxydes conducteurs transparents (TCO) utilisés dans les cellules solaires comme électrodes transparentes doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées.

- **Vitrage à isolation thermique**

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, le besoin d'utiliser des vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR) a exigé aux chercheurs de trouver une méthode de réchauffement du verre par absorption et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre ce problème on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures. Le dioxyde

d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs TCO, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible cout de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques et ses propriétés physiques intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge[13].

- **Autres applications**

Plusieurs autres applications de couches minces, de nanostructures ou de nano Composites à base de  $\text{SnO}_2$  ont été réalisées dans plusieurs travaux de recherche comme supercondensateur et matériau d'anode dans le domaine de stockage d'énergie[14]. L'activité antibactérienne des couches minces d'oxyde d'étain vis-à-vis des bactéries[15].

### I.3.3. Techniques de dépôt des couches minces $\text{SnO}_2$

Des films minces d'oxyde d'étain peuvent être produits en utilisant une variété de technique. Ils peuvent être obtenus par des procédés physiques ou chimiques et en utilisant des procédés en phase liquide ou vapeur. Parmi ces méthodes on peut citer :

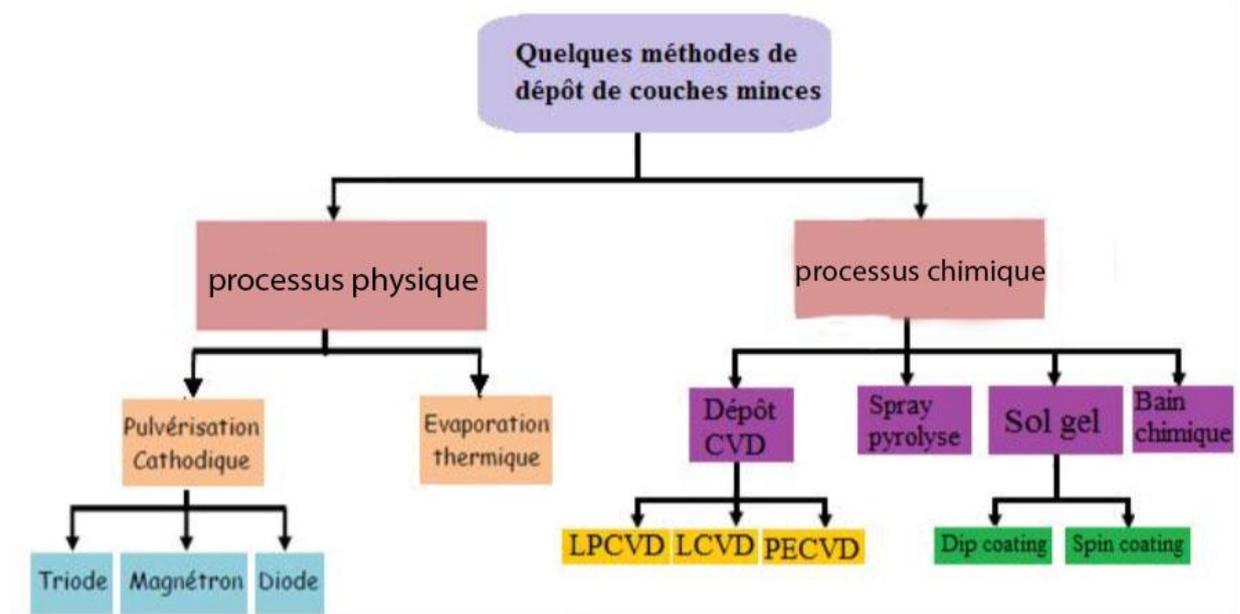


Figure I.6: Classification des procédés de dépôt de couches minces.

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode chimique en solution sol-gel pour préparer des couches minces de  $\text{SnO}_2$ . C'est un procédé utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses années.

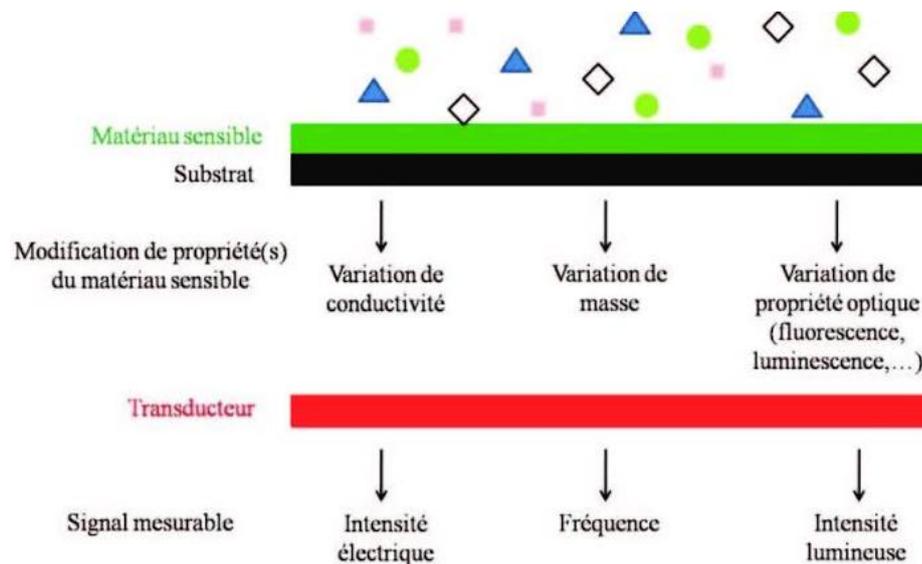
## I.4. Capteur de gaz

Au titre de cette partie du chapitre (I), nous ferons d'abord un bref rappel des capteurs de gaz avec leurs définitions et performances, pour présenter par la suite leur principe de détection.

### I.4.1. Définition

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale, un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur :

- L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse.
- Le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique).



**Figure I.7:** Principe du capteur chimique [16].

### I.4.2. Caractéristiques des capteurs de gaz

De manière à classer les capteurs en fonction de leurs performances, on est amené à définir des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application désirée [17].

**a. Réponse du capteur**

La sensibilité est définie comme étant le rapport entre la résistance dans l'air et la résistance en présence d'une certaine concentration de gaz dans l'air. Elle dépend généralement de la concentration de gaz ainsi qu'on peut le deviner au vu du principe de fonctionnement du capteur. De plus, la résistance augmente ou diminue selon le milieu du gaz oxydant ou en milieu réducteur. On exprime également la sensibilité comme la variation relative du courant:

$$S = \frac{(R_{air} - R_{gaz})}{R_{air}} \times 100$$

Avec  $R_{air}$  et  $R_{gaz}$ , les résistances avant et après contact avec le gaz respectivement.

**b. Rapidité - temps de réponse**

Le temps de réponse est le temps nécessaire à l'appareil de mesure pour qu'il se mette en équilibre avec le phénomène étudié. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de son fonctionnement. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée) on a un changement de mesurande.

**c. Sélectivité**

La sélectivité est la capacité d'un capteur à répondre aux différents gaz. On cherche généralement à optimiser la sélectivité, en dopant le matériau à l'aide d'un catalyseur spécifique, par exemple le Pt augmentera la sensibilité (et donc la sélectivité) pour CO, le Pd sera utilisé pour H<sub>2</sub>, etc.

**d. Répétabilité**

Dans une application industrielle, la reproductibilité du capteur est importante. Cette propriété est essentielle pour les produits commercialisés, qui ont besoin de travailler pour plusieurs milliers de cycles dans des conditions ambiantes [18]. Le capteur doit présenter des données reproductibles pendant une certaine période de temps. La dégradation des performances du capteur peut être due à un environnement ou des changements de détections polluées dans la microstructure à la température de fonctionnement élevée.

## **I.5.Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons, décrit les principales caractéristiques des oxyde métallique transparents sur lequel est basé notre travail. Nous avons présenté l'oxyde d'étain comme couche de base de notre étude, et nous avons analysé en détail ses propriétés structurales, optiques et électroniques. Nous avons aussi présenté une définition sur les capteurs de gaz et leurs performances.

# **Chapitre II.**

Méthodes d'élaboration et de caractérisation

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> déposées sur des substrats en verre, par voie sol-gel. La connaissance des propriétés structurales, microstructurales et électriques d'un matériau donné synthétisé en laboratoire requière l'utilisation des techniques de caractérisation diverses. Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail, avec une brève définition et principe de fonctionnement.

## II.2. Le procédé Sol-gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux.

### II.2.1. Principe de la technique

Il présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

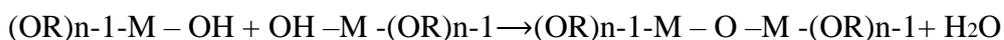
- **Formation du sol**

Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable " SOL " à partir de précurseurs chimiques en solution. C'est la réaction d'hydrolyse [19].



- **Formation du gel**

Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interaction entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel [20]. Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants [20]. C'est la réaction de Condensation-polymérisation.



Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

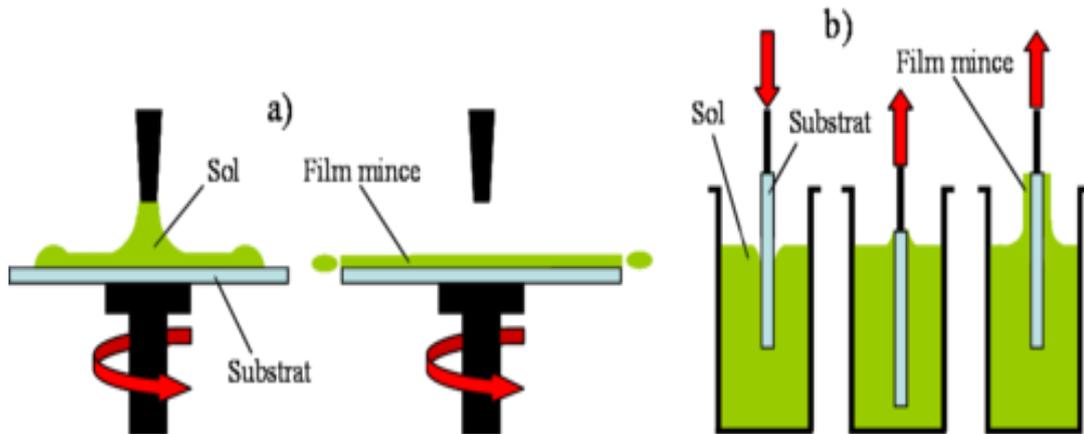
- ❖ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

### II.2.2. Les différents types de déposition par sol-gel

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- le " spin-coating " ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (Figure II.1.a).
- le " dip-coating " ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt (Figure II.1.b).
- Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



**Figure II.1.** Etapes principales de la méthode Sol-Gel : (a) spin-coating, (b) dip coating [21].

### II.2.3. Les paramètres influençant la cinétique des réactions

- **Influence de PH**

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique [20]. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique », on obtient après gélification une structure ouverte.

- **Vieillessement du gel**

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel, elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire:

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à des nouvelles liaisons) ;
- Le mûrissement (processus de dissolution et de réprécipitation) ;
- La transformation de phase ou synérèse.

- **Séchage**

La phase de séchage est une étape délicate et très importante dans la réalisation des couches, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure [20], provenant des forces capillaires induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [21].

- **Traitement thermique ou recuit des couches minces**

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau [20].

Le recuit a trois fonctions principales [21] : L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau.

En effet, après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création des contraintes. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 C° et 1400 C°.

### II.3. Dépôt de SnO<sub>2</sub> par Dip-Coating

#### II.3.4. Produits chimiques et matériels utilisés

##### a. Produits chimiques

Les produits utilisés pour la synthèse sont d'origine commerciale, leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Caractéristiques des produits utilisés.

| Produit                    | Formule   | Pureté (%) |
|----------------------------|---|------------|
| Déchlorure d'étain hydraté | SnCl <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O              | 90%        |
| Ethanol                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                  | 96%        |
| acide acétique             | CH <sub>3</sub> -CO-OH                            | 90%        |
| chlorure d'hydrogène       | HCl   | 90%        |
| Diethanolamine(DEA)        | (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> | 96%        |

**b. La balance**

Elle est utilisée pour mesurer avec précision différentes quantités de produits chimiques.



**Figure II.2:** Balance électronique de type Sartorius Basic.

**c. L'agitateur magnétique chauffant**

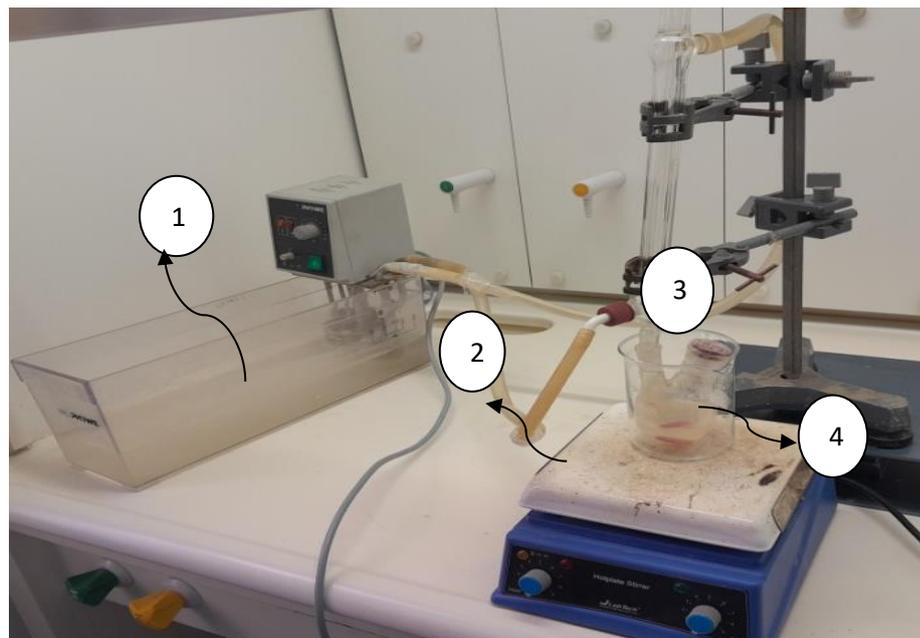
Un agitateur magnétique est un appareil de laboratoire utilisé pour mélanger des liquides en appliquant un champ magnétique. Il est composé d'une plaque chauffante avec un aimant intégré pour mélanger de manière homogène des liquides dans des conteneurs appropriés.



**Figure II.3:** Agitateur magnétique.

**d. système à reflux**

Le montage à chauffage à reflux est un montage expérimental qui permet de chauffer un mélange réactionnel et d'accélérer la réaction chimique, la température étant un facteur cinétique. Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par vaporisation.

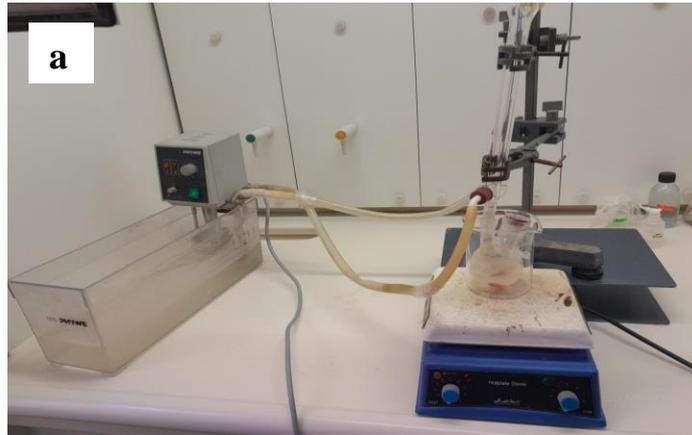


1. Système de refroidissement
2. Plaques chauffantes
3. Ballon contenant la solution
4. Bêcher contenant de l'eau

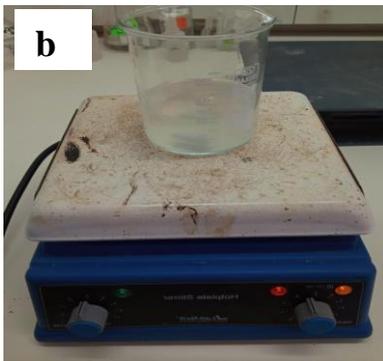
**Figure II.4:** Système à reflux.

### II.3.1. Préparation des solutions

Tout d'abord, nous avons préparé la poudre d'acétate d'étain en diluant une quantité du chlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans un volume d'éthanol. La solution est mise dans un reflux pendant une quinzaine de minutes sous agitateur et chauffé à une température fixe. Après une durée de temps, on met la solution dans un bêcher sous la plaque chauffante à une température fixe afin d'évaporer le solvant en excès et d'obtenir la poudre d'acétate d'étain ( $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure II.5).



(a) le système de reflux utilisé



(b) Evaporation du solvant



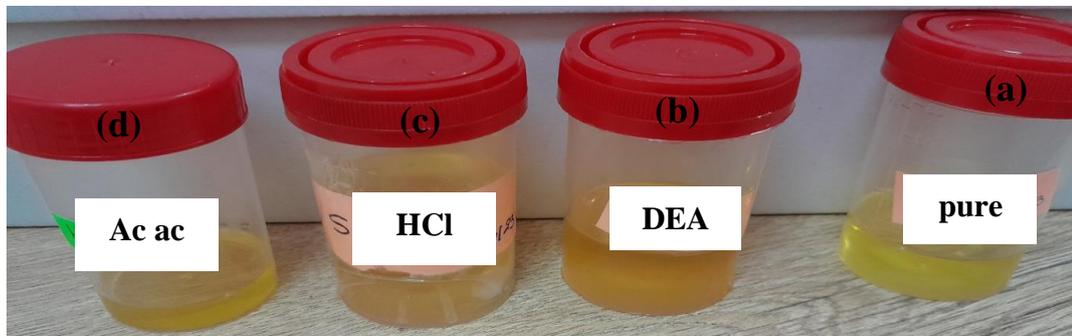
(c) poudre d'acétate d'étain

**Figure II.5:** les étapes d'élaboration de la poudre d'acétate d'étain.

Les dépôts de  $\text{SnO}_2$  ont été préparé en diluant une quantité d'acétate d'étain hydraté ( $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le solvant éthanol. Après homogénéisation, le mélange est ensuite chauffé pendant une quinzaine de minutes. Afin de réduire l'agglomération des particules de la solution, nous avons préparé trois solutions contenant l'acétate d'étain et l'éthanol :

- i)* Pour la 1<sup>ère</sup> solution, sans additif ;
- ii)* Dans la 2<sup>ème</sup> solution, nous avons ajouté quelques gouttes de diéthanolamine (DEA);
- iii)* Dans la 3<sup>ème</sup> solution, nous avons ajouté quelques gouttes d'acide chloridrique (HCl) ;
- iv)* Dans la 4<sup>ème</sup> solution, nous avons ajouté quelques gouttes d'acide acétique (Ac ac).

On met les solutions sous chauffage et agitation. La solution a été déposée par Dip-Coating sur des substrats en verre, avec une vitesse de tirage de 70 mm/min et de 20 mm/min. Les couches déposées sont ensuite séchées par infrarouge à 100°C pour quelques minutes afin d'éliminer le solvant en excès. L'opération est répétée 7 et 35 fois afin d'obtenir l'épaisseur voulu. Un traitement thermique est par la suite appliqué aux dépôts obtenus à 500°C à l'air pendant 1 h.



**Figure II.6 :** Les solutions préparées à partir de l'acétate d'étain dans l'éthanol en utilisant : (a) sol 1: sans additif, (b) sol 2: DEA, (c) sol 3: HCl et (d) sol 4: Ac ac comme stabilisant.

### II.3.2. Montage utilisé

La préparation d'oxyde d'étain par la méthode sol-gel est assurée par Dip-coating. Le schéma suivant (Figure II.7) présente l'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating, le dispositif (Model N° : HO-TH-02B), ce montage se trouve au Laboratoire LPCMIA - Université de Blida.

Le substrat est disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient en verre. On descend alors l'échantillon fixé à une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du programme pilotant le moteur ; une fois le substrat immergé, on le laisse se stabiliser une minute à la surface du liquide et on remonte à vitesse constante, la vitesse utilisée est de 70 mm/min et 20 mm/min. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, stries qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert ; immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température par infrarouge [22].

La dernière étape du procédé est le recuit ou le traitement thermique. Cette étape a deux fonctions principales :

- L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ
- Densification du matériau [20].

C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré (Figure II.7).



- 1.Écran LCD
2. clavier
3. b cher en verre
4. Chauffage IR
5. capteur de température
6. couvercle chauffant

**Figure II.7 :** Dispositif expérimental du Dip-Coating.

### II.3.3 Choix et étape de nettoyage des substrats

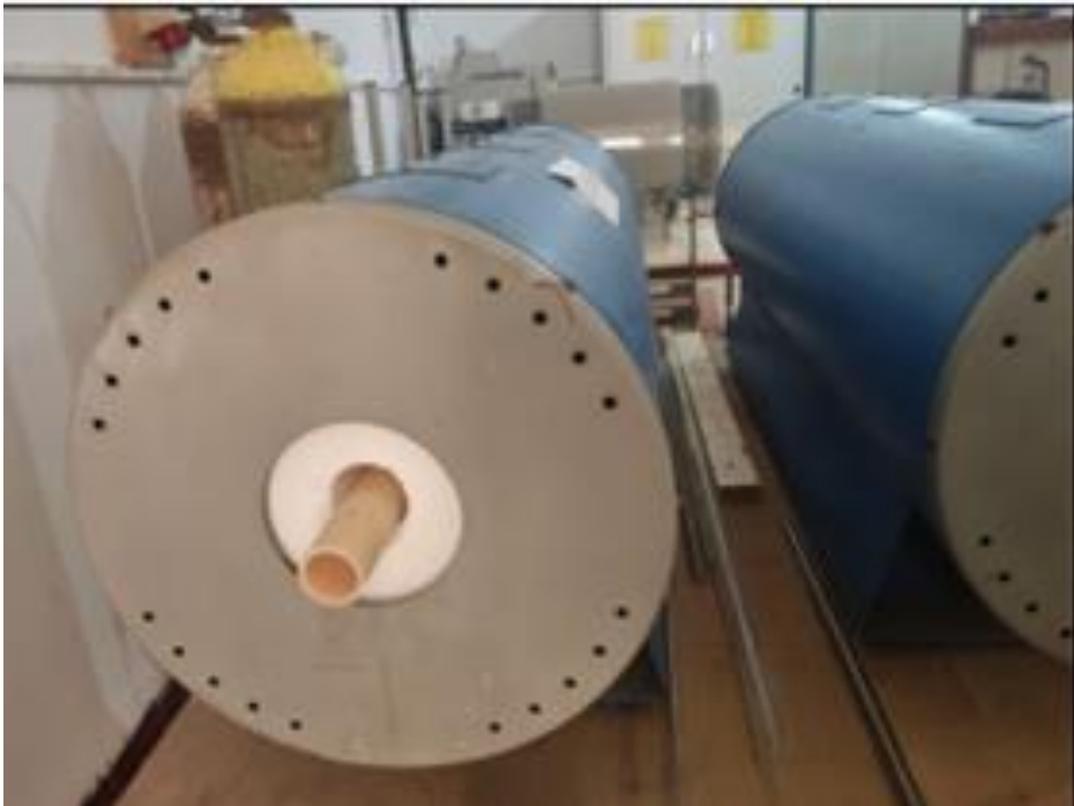
Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats se fait dans un bain à ultrason, Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- Pendant 5min dans l'acide chlorhydrique suivis de rinçage à l'eau distillé.
- Pendant 5min dans le dichlorométhane suivis de rinçage à l'eau distillé.
- Pendant 5min dans l'éthanol suivis de rinçage à l'eau distillé.
- Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

#### II.3.4. Le recuit

Après le dépôt des couches minces sur les substrats, ces derniers ont été soumis à un traitement thermique appelé recuit. Le recuit permet de favoriser la diffusion des éléments constitutifs des couches minces et de favoriser la formation d'une structure cristalline bien définie. De plus, le recuit améliore la stabilité et les propriétés électriques et optiques des films minces.



**Figure II.8 :** Four tubulaire de type Electro Therm.

## II.4. Techniques de caractérisation

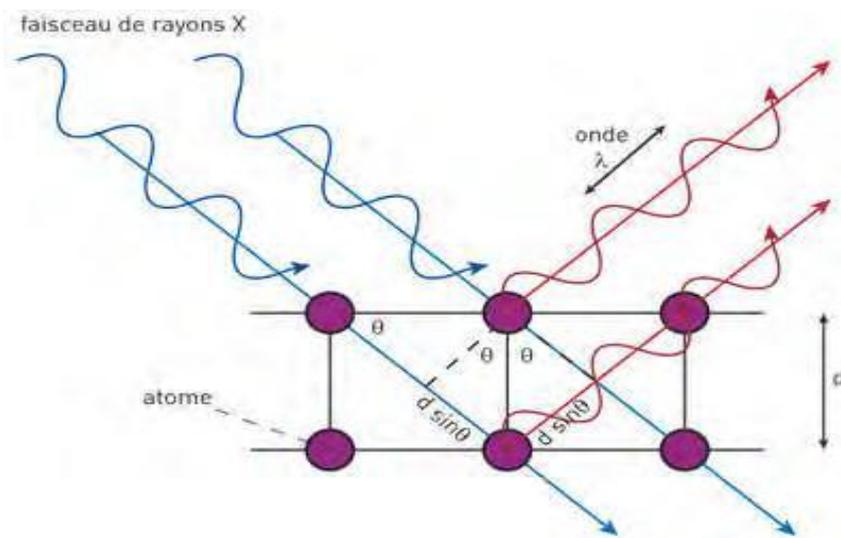
Dans cette section, nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X, pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. la spectrophotométrie UV-VIS, pour la détermination de l'énergie de gap, et pour des mesures de l'épaisseurs des films.

### II.4.1. Technique de caractérisation structurale par Diffraction des RX

#### a. Définition et principe

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. Si un rayon X incident de longueur d'onde  $\lambda$ , ayant un angle d'incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (Figur.II.9), il n'y'a alors diffraction que si la loi de Bragg est vérifiée [23].

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



**Figure II.9:** Faisceau de rayons X diffracté par un réseau.

Un diffractogramme permet de remonter à 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 domaines cohérents (cristallites) et sur le taux de défauts de structure et de contraintes présents dans l'échantillon et ceci est connu comme l'étude microstructurale ;
- L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents plans atomiques de la maille cristalline.

### b. Diffractomètres RX utilisés

Nous avons utilisé le diffractomètre Bragg-Brentano de type «Bruker-AXS-D8», Université de Blida 1, laboratoire de CPIMAE de département chimie des procédés, Faculté de Technologie, en configuration rasante fonctionnant avec une anticathode au Cu ( $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ). L'angle d'incidence  $\varpi$  est défini comme l'angle entre l'échantillon et le rayon X incident. L'angle de diffraction,  $2\theta$ , est défini comme l'angle entre le faisceau incident et le détecteur (Figure.II.10). En configuration Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), le tube est fixé et l'échantillon tourne à  $\theta$  °/min, et le détecteur quant à lui tourne à  $2\theta$  °/min, d'où son nom.



**Figure II.10** : Schéma de la configuration rasante dans un diffractomètre modèle « RIGAKU SmartLab ».

**c. Détermination de la distance inter-réticulaire et des paramètres de maille**

Les distances interréticulaires des différentes familles des plans  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda, \text{ avec } n = 1$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille a, b et c. Dans le cas de SnO<sub>2</sub> (maille tétragonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a, b et c avec les valeurs mentionnées dans la fiche (JCPDS), donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

**d. Détermination de la taille moyenne des cristallites**

- **La méthode de Scherrer**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans: ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction (Figure. II.11) [24,25].

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer: [25,26]

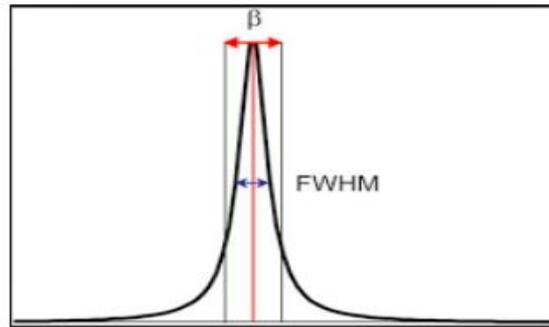
$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \dots \dots \dots (II.3)$$

Où : k: Facteur de forme ( $k \cong 0.9$ )

D : la taille moyenne des cristallites en (Å),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

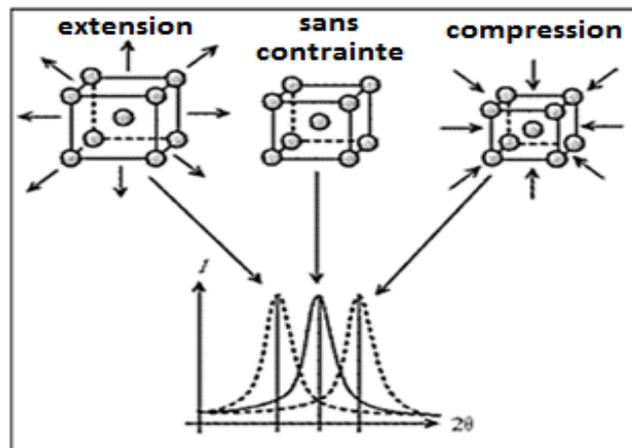
$\beta$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM) en (rad).



**Figure II.11:** Illustration montrant de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [24].

- **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.12).



**Figure II.12 :** Illustration du phénomène de décalage [27].

Les déformations " $\epsilon$ " ont été calculés par les formules suivantes, respectivement [27].

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

Où  $\epsilon$  : est la déformation.

### II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible

#### a. Principe de fonctionnement

Le spectrophotomètre UV-visible utilise l'absorption de la lumière par une espèce chimique dans un milieu homogène d'épaisseur  $d$ . Son fonctionnement repose sur une source lumineuse à double lampe qui émet un continuum de longueurs d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner différentes longueurs d'onde pour réaliser un balayage spectral. Le faisceau lumineux est réfléchi par un miroir synchronisé avec le mouvement du monochromateur, traverse l'échantillon et la référence, puis est détecté par un amplificateur qui compare les intensités transmises et émises. Les spectres obtenus représentent la variation de la transmission  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) (Figure II.13).

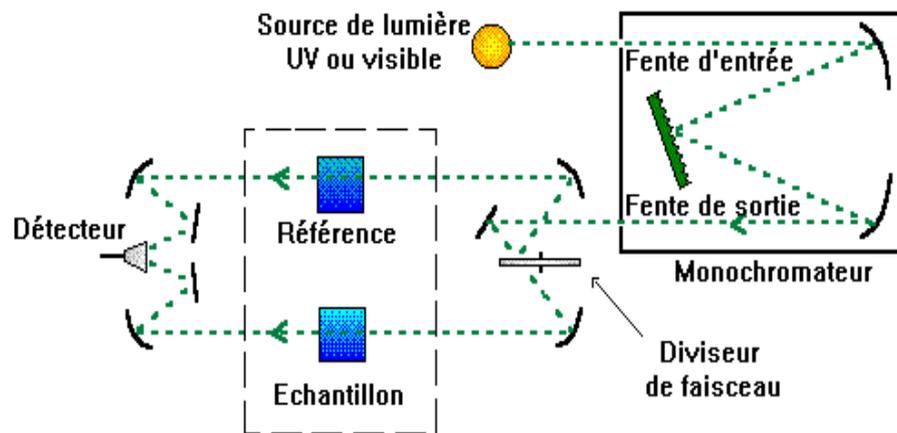


Figure II.13 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

#### b. Mesure des propriétés optiques

##### • Coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau, en utilisant la relation de Lambert-Beer [28]. Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha e} \dots \dots \dots (II.5)$$

La quantité de lumière transmise, ou transmittance  $T\%$  est définie par :

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \cdot (100)$$

La relation de Beer peut s'écrire

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{100}{T\%} \dots \dots \dots (II.6)$$

$I_0$  : L'intensité de la lumière incidente ;

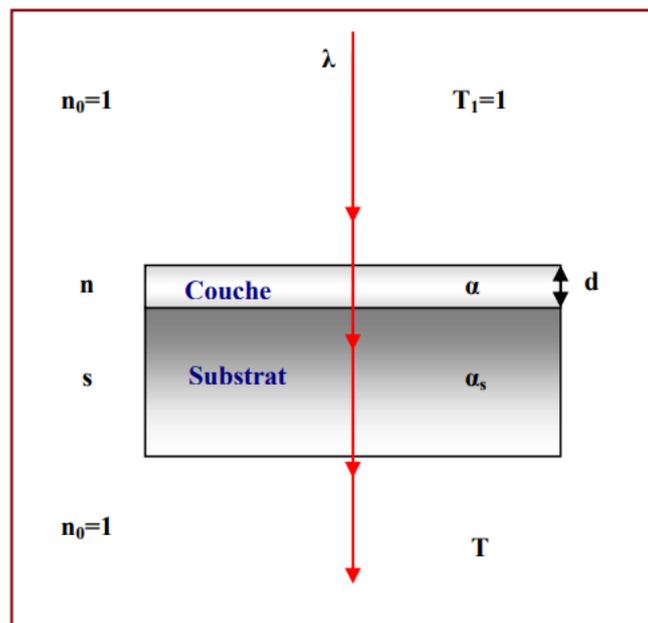
$I$  : L'intensité lumineuse transmise ;

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ;

$e$  : L'épaisseur de la couche.

• **Détermination de l'épaisseur par les franges d'interférence:**

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine UV-visible-NIR ou les franges d'interférences dues aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée, on peut déterminer l'épaisseur de la couche déposée. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure (II .14).



**Figure II.14 :** Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

$T$ : est le coefficient de transmission

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption du film

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la lumière incidente.

$n$  et  $s$ : sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

$d$ : représente l'épaisseur du film.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante:

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1) \dots \dots \dots (II.7)$$

Les indices de réfractons n1 et n2 de la couche pour deux maximums adjacents, TM1 et TM2, correspondant aux longueurs d'onde λ1 et λ2 sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = \left( N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (II.8)$$

Ou

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \dots \dots \dots (II.9)$$

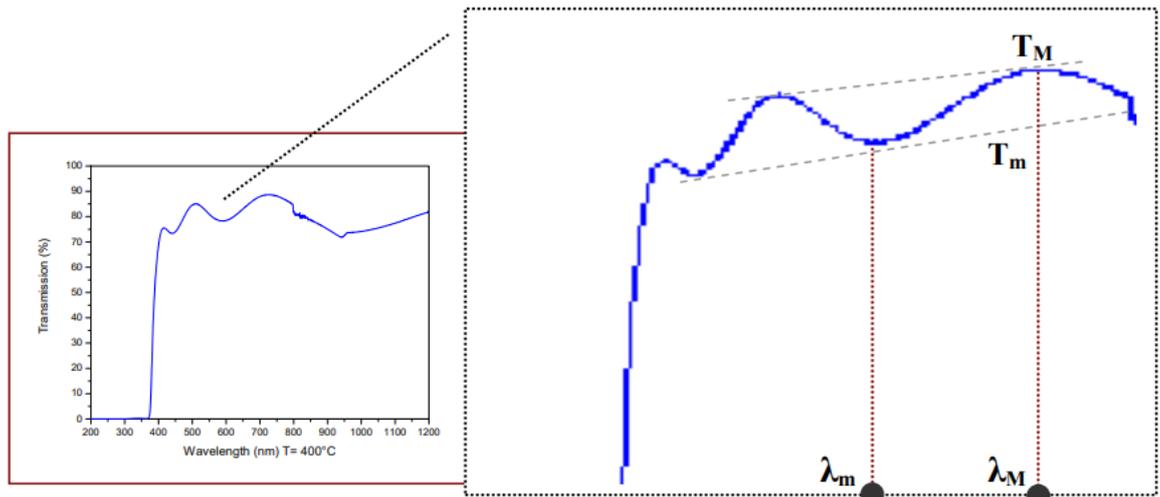
n : l'indice de réfraction de la couche.

TM : la transmittance maximale.

Tm : la transmittance minimale.

S: l'indice de réfraction du substrat.

Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction S=1.54



**Figure II.15 :** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

• **Détermination de la valeur de bande interdite**

Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du SnO<sub>2</sub>, α s'exprime en fonction du gap (Eg) selon l'équation suivante [26] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (II.10)$$

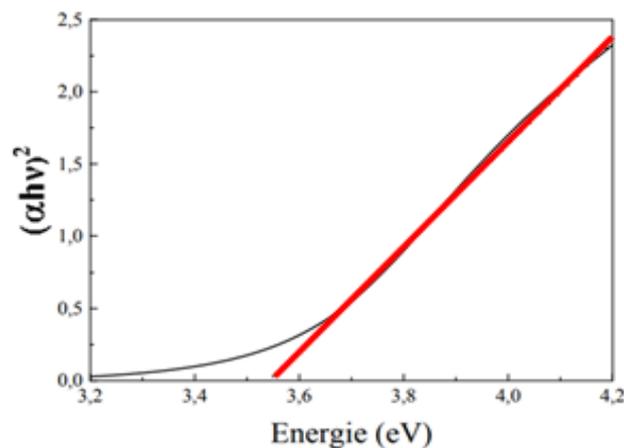
$A$  : Constant,

$E_g$  [eV]: Gap optique,

$h\nu$  [eV]: L'énergie d'un photon,

$n$  : indique le mécanisme d'absorption optique et il est équivalent à 3, 2, 3/2 et 1/2 lorsque la transition est indirecte interdit, indirect autorisé, direct interdit et direct autorisé, respectivement.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$ . On extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de la bande interdite directe  $E_g$  (figure II.16) :



**Figure II.16** : Détermination du gap d'énergie [26].

## II.5. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique dip-coating de la méthode sol-gel utilisé pour élaborer des couches minces à base de  $\text{SnO}_2$ , l'élaboration des solvants avec différents stabilisants, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus seront discuté dans le prochain chapitre.

# Chapitre III.

Résultats et discussion

### III.1. Introduction

Pour obtenir les propriétés désirées des films produits, il est essentiel de maîtriser et d'optimiser les paramètres de dépôts. Cette étude se concentre sur l'effet des différents paramètres tels que le stabilisant, le nombre de couches et la vitesse de tirage sur les caractéristiques structurales et optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique dip-coating.

### III.2. Effet du stabilisant sur le dépôt des couches minces SnO<sub>2</sub>

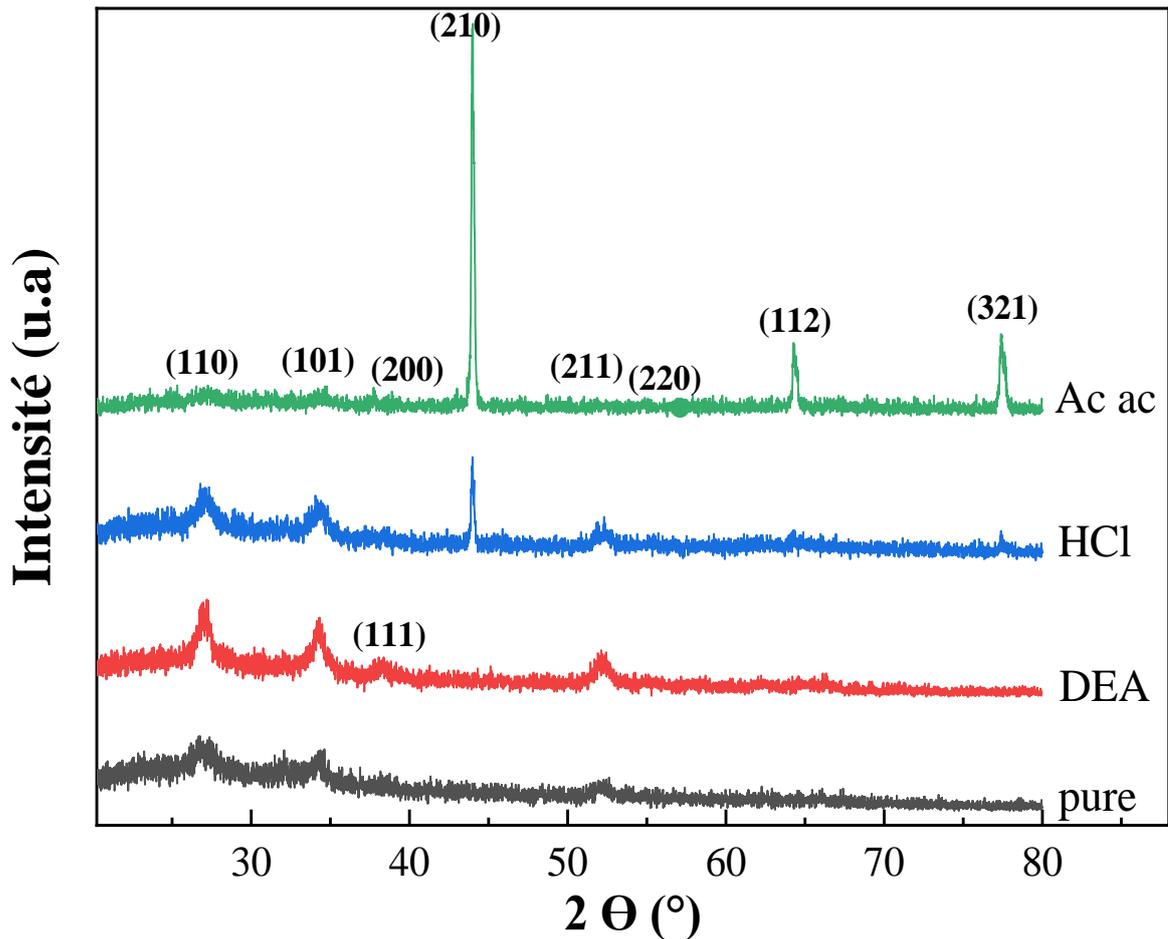
Cette partie se concentre sur l'effet des différents stabilisants sur les caractéristiques structurales et optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique dip-coating, avec une vitesse de tirage de 7 mm/min. On a fixé le nombre de couche à 35 couches.

#### III.2.1 Caractérisation structurale par diffraction de RX

La Figure III.1 montre les diffractogrammes des rayons X de couches minces de SnO<sub>2</sub> pour différents stabilisants, déposées sur des substrats en verre. Les diffractogrammes révèlent que toutes les couches minces déposées sont polycristallines avec une structure tétragonale de type rutile de SnO<sub>2</sub>, identifiées par la fiche standard (JCPDS n° 01-041-1445), avec le groupe spatial P42/mmm. Les autres phases d'oxyde d'étain (SnO, SnO<sub>3</sub>) ne sont pas détectées, ce qui prouve la stœchiométrie du matériau et confirme que l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> s'est formé avec succès.

L'intensité des pics est augmentée avec l'augmentation du nombre de couche, ceci est probablement dû à l'amélioration de l'adhérence de la solution sur le substrat et à l'amélioration de la qualité des films SnO<sub>2</sub> avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche [29]. Les pics correspondant aux plans (110), (101), (111), (211), (220) et (112) sont localisés à  $2\theta \approx 26,9^\circ$ ;  $34^\circ$ ;  $38^\circ$ ;  $52^\circ$ ,  $55^\circ$  et  $64^\circ$  respectivement, conformes à ceux rapportés dans la littérature [30].

D'après la figure III.1, on remarque que les films formés par les solutions « pure » et « DEA » présentent une orientation préférentielle suivant le plan (110). Par contre, les films formés dans un milieu acide tel que « HCl » et « Acide acétique » suivent une orientation préférentielle (210) et présentent d'autres pics (200) et (112) qui sont localisés à  $2\theta \approx 37^\circ$  et  $55^\circ$  respectivement. De plus, les pics de diffraction de SnO<sub>2</sub> sont plus intenses pour la solution contenant l'acide acétique, les cristallites s'orientent plus facilement selon le plan (210) et l'amplitude du pic (210) augmente.



**Figure III.1.** Diffractogramme de RX des couches SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre pour différents stabilisant (a) sol1: sans stabilisant, (b) sol 2: DEA, (c) sol 3: HCl et (d) sol 4: Acide acétique.

Ces résultats peuvent être dû au pH de la solution. Le pH joue un rôle important dans la voie de la réaction, car le pH acide accélère le processus d'hydrolyse et ralentit la condensation des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> désoxygénés. Il facilite le remplacement des complexes OR par l'OH<sup>-</sup> et la liaison Sn-OH se forme, ce qui favorise la croissance du réseau et conduit à un gel polymérique [31]. Quant au pH basique, il améliore la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale, car l'oxygène réactive les ions OH<sup>-</sup> grâce à l'électrolyte et la liaison Sn-O-Sn se forme, ce qui accélère la condensation et augmente la capacité à contrôler la taille des pores [31].

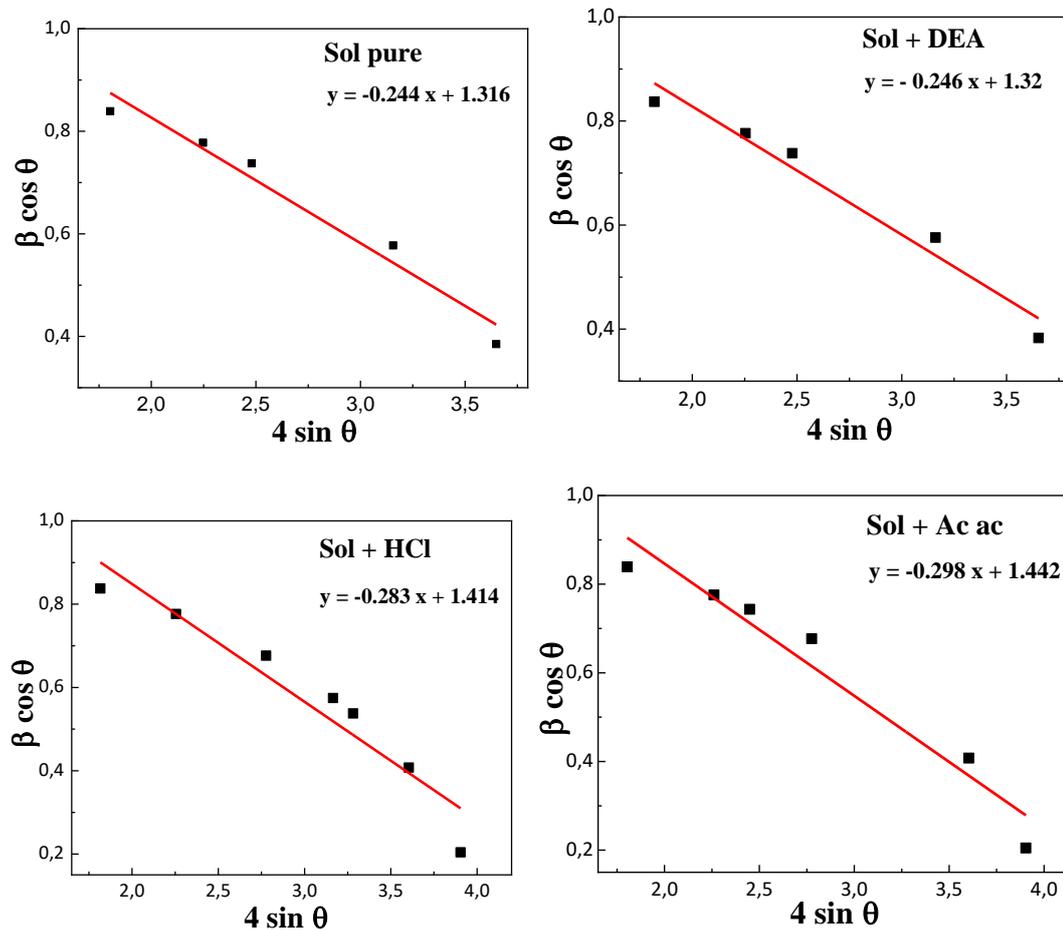
### a. Calcul des paramètres structuraux

Les diffractogrammes de RX nous permettent de déterminer la structure ainsi que la taille des cristallites de l'oxyde d'étain. La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer donné par l'équation (II.3). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III. 1 :** Taille moyenne des cristallites déterminées par la méthode de Scherrer des couches minces SnO<sub>2</sub> pour différents stabilisants.

| Solution       | Plan (hkl) | Angle 2θ (deg) | FWHM β (deg) | Taille de cristallite D (nm) | Taille moyenne des cristallites D <sub>moy</sub> (nm) |
|----------------|------------|----------------|--------------|------------------------------|---|
| PURE           | (110)      | 26,92          | 0,39         | 28,84                        | 26,65   |
|                | (101)      | 34,35          | 0,5          | 28,34                        |   |
|                | (111)      | 38,38          | 0,62         | 27,92                        |   |
|                | (211)      | 52,17          | 0,78         | 26,67                        |   |
|                | (220)      | 55,03          | 0,47         | 21,52                        |   |
| DEA            | (110)      | 27,08          | 0,39         | 29,01                        | 22,51   |
|                | (101)      | 34,43          | 0,55         | 28,50                        |   |
|                | (111)      | 38,49          | 0,94         | 28,24                        |   |
|                | (211)      | 52,21          | 0,31         | 26,80                        |   |
| HCl            | (110)      | 27,16          | 0,47         | 118,57                       | 98,76   |
|                | (101)      | 34,31          | 0,94         | 104,88                       |   |
|                | (200)      | 36,95          | 0,118        | 70,53                        |   |
|                | (210)      | 42,9           | 0,059        | 144,66                       |   |
|                | (211)      | 50,73          | 0,078        | 111,66                       |   |
|                | (220)      | 54,82          | 0,196        | 45,45                        |   |
|                | (310)      | 64,3           | 0,470        | 95,64                        |   |
| Acide acétique | (110)      | 27,92          | 0,236        | 32,56                        | 82,78   |
|                | (101)      | 34,58          | 0,059        | 129,29                       |   |
|                | (210)      | 49,70          | 0,036        | 200,16                       |   |
|                | (220)      | 52,23          | 0,787        | 9,058                        |   |
|                | (112)      | 63,83          | 0,157        | 42,82                        |   |

La taille moyenne des cristallites des films minces de SnO<sub>2</sub> pour différents stabilisants a été déterminée par la méthode Williamson – Hall (W-H).



**Figure III.2.** Détermination de la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) et de la déformation ( $\varepsilon$ ) par la méthode de Williamson-Hall des couches minces  $\text{SnO}_2$  pour différents stabilisants.

Les paramètres structuraux tels que la taille des cristallites, les paramètres de réseau «  $a$  et  $c$  », la déformation des couches minces de  $\text{SnO}_2$  ont été calculés à l'aide des équations (II.2), (II.3), (II.4) et (II.5) respectivement.

Les résultats sont résumés dans le tableau III.2 sur lequel nous remarquons que ces paramètres sont inférieurs aux valeurs standards  $a_0 = 4.7382\text{\AA}$  et  $c_0 = 3.1871\text{\AA}$  (carte JCPDS N° 041-1445). Ceci est probablement dû à des contraintes lors de la formation de la couche. La déformation est induite lors de la croissance des couches minces en faisant varier les déplacements des atomes par rapport à leur position de référence sur le réseau [32]. On remarque que les valeurs de déformation sont négatives pour tous les échantillons, ce qui indique l'apparition d'une compression dans le réseau, comme indiqué dans le tableau III.2.

On observe une augmentation de la taille des cristallites, ce comportement est probablement dû à la réduction du défaut dans la couche SnO<sub>2</sub>, c'est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches SnO<sub>2</sub> [33].

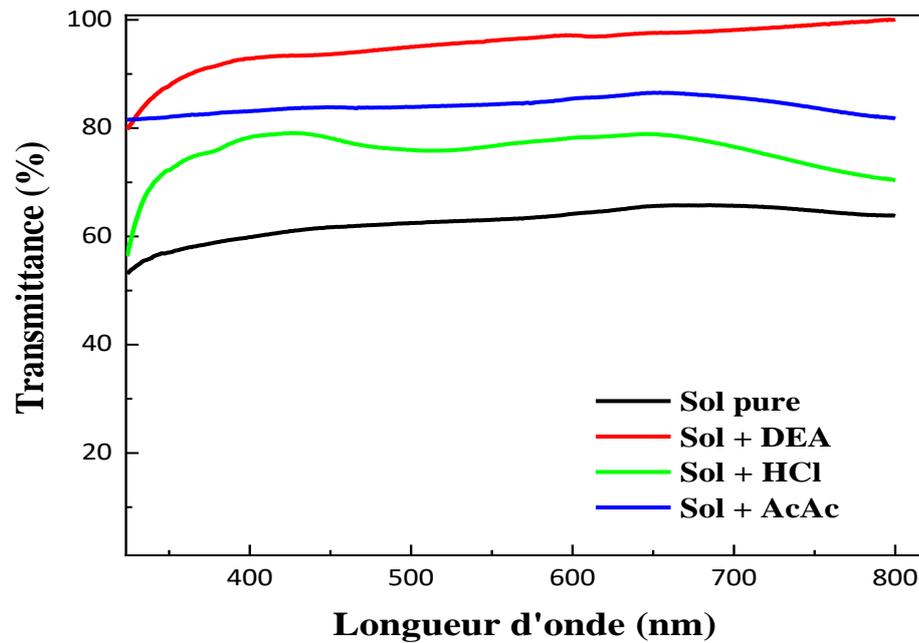
**Tableau III. 2 :** Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO<sub>2</sub> pour différent stabilisants « 35 couches, vitesse 7 mm.s<sup>-1</sup> ».

| Solution       | Taille de cristallite |       | Déformation | Angle $2\theta_{(hkl)}$<br>(deg) | Paramètre de réseau<br>(Å°) |
|----------------|-----------------------|-------|-------------|----------------------------------|-----------------------------|
|                | D (nm)                |       | $\epsilon$  |                                  |                             |
|                | Scherrer              | W-H   | W-H         |                                  |                             |
| pure           | 26,65                 | 11,05 | - 0,244     | $2\theta_{(110)} = 26,92$        | a = 4,66                    |
|                |                       |       |             | $2\theta_{(101)} = 34,35$        | c = 3,13                    |
| DEA            | 22,51                 | 10,96 | - 0,246     | $2\theta_{(110)} = 27,08$        | a = 4,66                    |
|                |                       |       |             | $2\theta_{(101)} = 34,43$        | c = 3,14                    |
| HCl            | 98,76                 | 10,23 | - 0,283     | $2\theta_{(110)} = 27,16$        | a = 4,63                    |
|                |                       |       |             | $2\theta_{(101)} = 34,31$        | c = 3,16                    |
| Acide acétique | 82,781                | 10,03 | - 0,298     | $2\theta_{(110)} = 26,92$        | a = 4,36                    |
|                |                       |       |             | $2\theta_{(101)} = 34,58$        | c = 3,17                    |

### III.2.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis

L'utilisation de la transmittance optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés optiques des couches minces déposées sur un substrat de verre. La figure III. 3 représente les courbes de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde. Les mesures ont été obtenues dans la gamme des longueurs d'onde 300 - 800 nm.

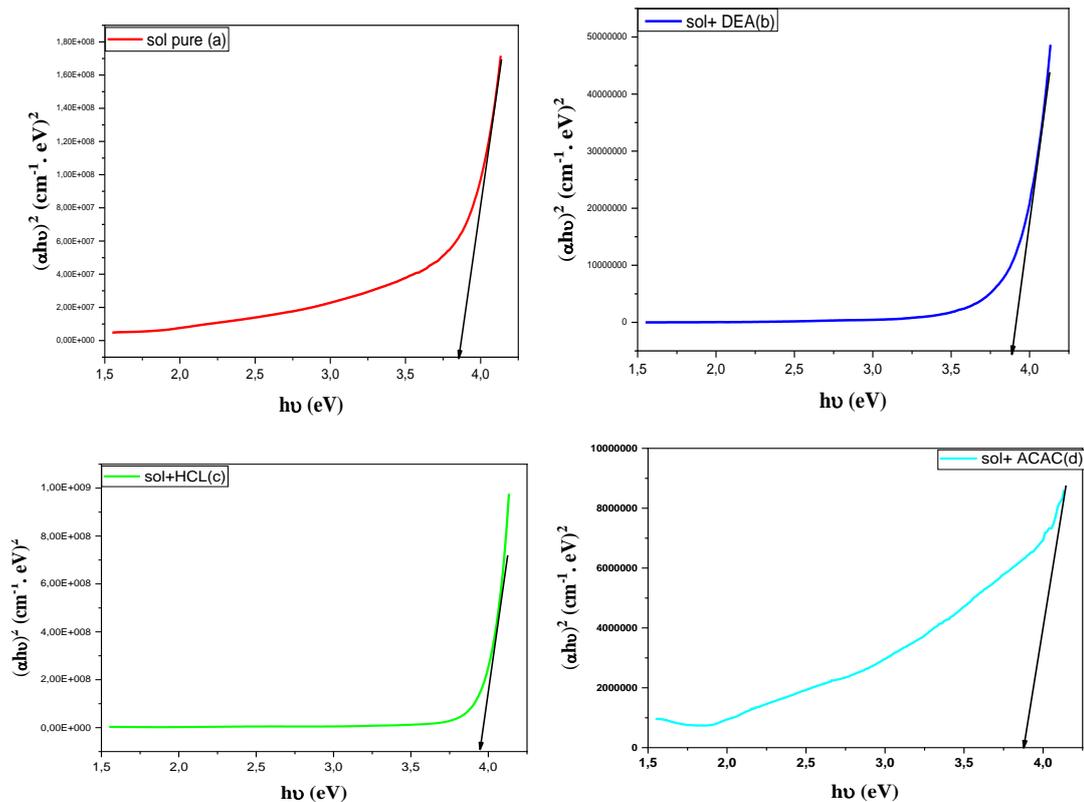
Les spectres présentent une transmittance qui varie entre (60% et 80%) dans le visible, c'est peut-être dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches de SnO<sub>2</sub>. Cependant, la transmission est d'environ 95% pour la couche de SnO<sub>2</sub> élaborée par la solution contenant « DEA ».



**Figure III. 3:** Transmittance optique des couches SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre pour différent stabilisants (a) sol 1: sans stabilisant, (b) sol 2: DEA, (c) sol 3: HCl et (d) sol 4: Acide acétique.

#### a. Détermination du gap optique des couches SnO<sub>2</sub>

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [34]. Le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour les couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre pour différent stabilisant est représentée sur la Figure III.4. L'extrapolation de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) permet d'obtenir la valeur de  $E_g$ . Les valeurs de l'énergie de gap sont récapitulées dans le tableau III.3.



**Figure III.4:** Détermination du gap optique des couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 7 mm/min ».

Le tableau III.3 représente les valeurs de l'énergie de gap des couches SnO<sub>2</sub> après 35 couches, nous observons une diminution du gap optique de 3.9 à 3.81 eV. Cette valeur est très proche de celle donnée pour la phase rutile [35]. Cette diminution du gap peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur des couches SnO<sub>2</sub>. Lorsque l'épaisseur des couches minces augmente, les niveaux locaux (états localisés) dans la bande interdite augmentent. Ceci, à son tour, conduit à réduire la bande interdite.

**Tableau III.3:** Paramètres optiques des couches minces SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 7 mm/min ».

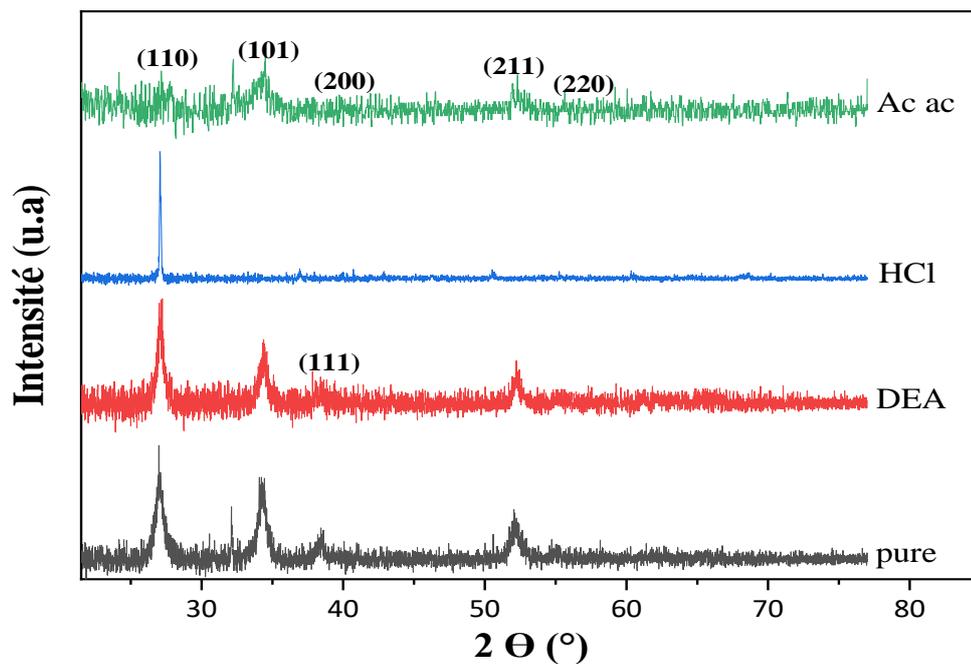
| Solution | Eg (eV) |
|----------|---------|
| Pure     | 3.81    |
| DEA      | 3.88    |
| HCl      | 3.89    |
| Ac Ac    | 3.84    |

### III.3. Effet du nombre de couche sur les propriétés physiques de SnO<sub>2</sub>

On maintient les mêmes solutions susmentionnées pour le dépôt de SnO<sub>2</sub>, et on fixe le nombre de couche de dépôt à 7 couches et la vitesse de tirage à 7 mm/min.

#### III.3.1 Caractérisation par diffraction de rayon X

Le diffractogramme de la figure III.5, correspondant à nos couches, montre que tous les couches sont polycristallines avec une structure tétragonale (rutile). Les pics correspondant aux plans de diffraction (110), (101), (200), (211) et (301) sont en accord avec la fiche standard de SnO<sub>2</sub> (JCPDS n°: 041-1445). Tous les films élaborés présentent une phase pure de SnO<sub>2</sub>, et présentent tous une orientation préférentielle selon le plan (110). Les autres pics comme (210), (112) et (321) ne figurent pas dans les solutions contenant le stabilisant acide, ce qui est dû à la diminution du nombre de couche.



**Figure III. 5:** Diffractogramme de RX des films SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre

« 7 couches, vitesse 7 mm.s<sup>-1</sup> »

Le tableau III.4 résume les valeurs de la taille des cristallites, de la déformation et des paramètres de réseau « a » et « c » où on observe une diminution de la taille des cristallites avec la diminution du nombre de couche.

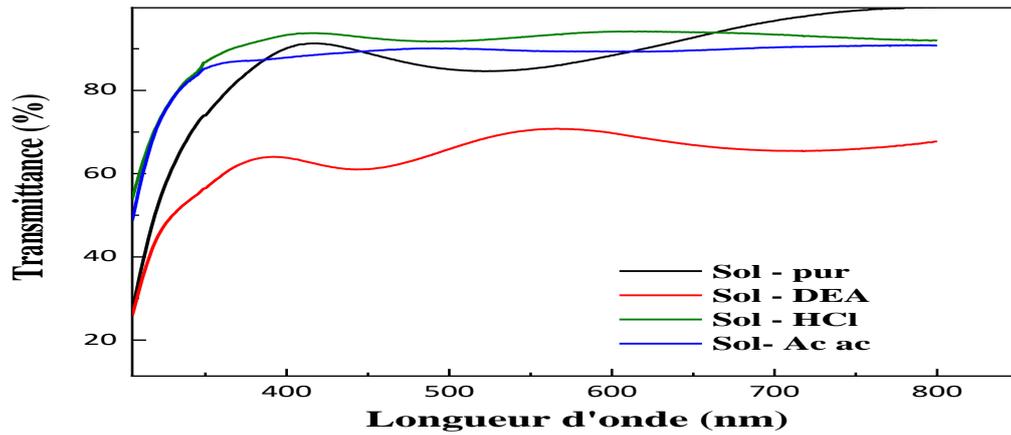
**Tableau III. 4 :** Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO<sub>2</sub> pour différents stabilisant « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».

| Solution       | Taille de cristallite |       | Déformation    | Angle $2\theta_{(hkl)}$<br>(deg)                       | Paramètre<br>de réseau<br>(Å°) |
|----------------|-----------------------|-------|----------------|--|--------------------------------|
|                | D (nm)                |       | $\epsilon$ (%) |  |                                |
|                | Scherrer              | W-H   | W-H            |  |                                |
| pure           | 20,60                 | 11,11 | 0,24           | $2\theta_{(110)} = 26,69$<br>$2\theta_{(101)} = 34,51$ | a = 4,69<br>c = 3,47           |
| DEA            | 11,15                 | 11,26 | 0,3            | $2\theta_{(110)} = 27,12$<br>$2\theta_{(101)} = 34,25$ | a = 4,63<br>c = 3,27           |
| HCl            | 28,89                 | 10,27 | -0,28          | $2\theta_{(110)} = 26,95$<br>$2\theta_{(101)} = 34,33$ | a = 4,68<br>c = 3,14           |
| Acide acétique | 46,98                 | 10,04 | -0,29          | $2\theta_{(110)} = 27,23$<br>$2\theta_{(101)} = 34,58$ | a = 4,63<br>c = 3,13           |

### III.3.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis

La figure III.6 montre les spectres de transmittance des couches minces SnO<sub>2</sub> obtenus dans la gamme des longueurs d'onde 300 - 800 nm pour différents stabilisants.

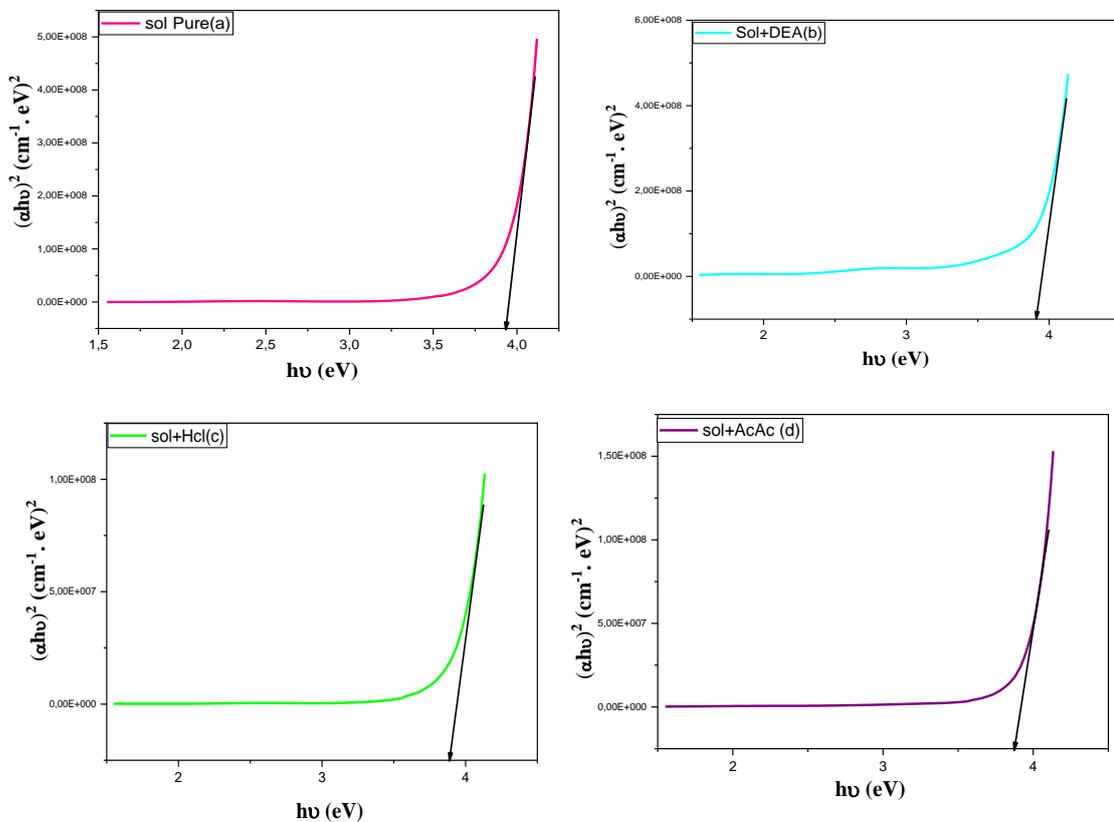
Les spectres présentent une transmittance élevée qui peut atteindre 94% dans le visible. Par contre, la transmission est d'environ 65% pour la couche de SnO<sub>2</sub> élaborée par la solution contenant « DEA ». On remarque aussi que les échantillons formés dans un milieu acide présentent une transparence élevée. Le phénomène des franges d'interférences est observé pour les longueurs d'onde au-delà du bord d'absorption, dues à la réflexion multiple du rayonnement entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Un tel comportement des spectres de transmittance est une preuve de l'uniformité de l'épaisseur et de l'homogénéité des films de SnO<sub>2</sub> élaborés, et que les surfaces sont lisses [36].



**Figure III.6 :** Transmittance optique des couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 7 couches, vitesse 7 mm/min »

**a. Détermination du gap optique des couches SnO<sub>2</sub>**

La figure III.4 montre la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour l'estimation du gap optique. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau (III.5).



**Figure III.7:** Détermination du gap optique des couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».

Nous observons dans le tableau III.5 que toutes les valeurs calculées du gap optique sont presque les mêmes. Ces valeurs sont comparables à celle donnée par d'autres auteurs [37].

**Tableau III.5:** Paramètres optiques des couches minces SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre pour différent stabilisant « 7 couches, vitesse 7 mm/min ».

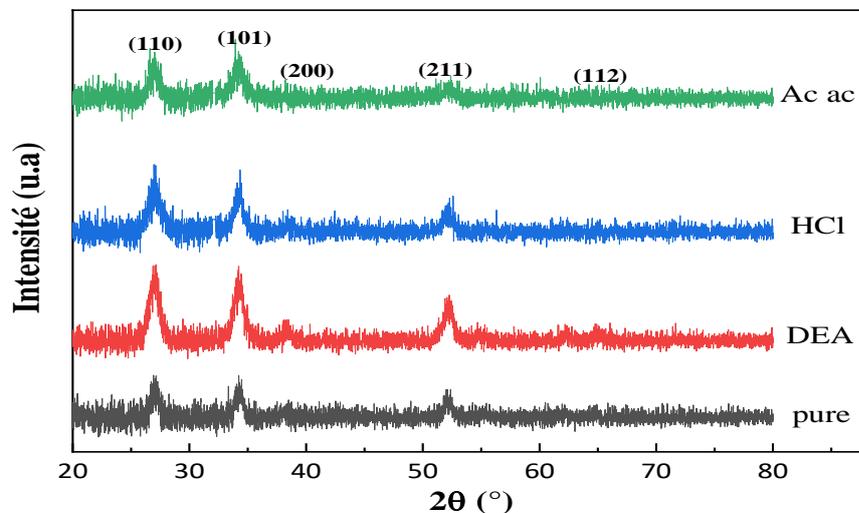
| Solution | E <sub>g</sub> (eV) |
|----------|---------------------|
| pure     | 3.92                |
| DEA      | 3.89                |
| HCl      | 3.9                 |
| Ac ac    | 3.925               |

### III. 4. Effet de la vitesse de dépôt sur les propriétés physiques de SnO<sub>2</sub>

Dans la dernière partie, on fixe le nombre de couche de dépôts à 35 couches et on varie la vitesse de dépôt à 2 mm/min.

#### III. 4. 1 Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.7 présente les diffractogrammes des rayons X des couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre. Les diffractogrammes présentent les mêmes pics qui sont parfaitement compatible avec le SnO<sub>2</sub> de structure tétragonale (rutile) selon la fiche (JCPDS, n°.041-1445), avec une orientation préférentielle suivant le plan (110). L'intensité des pics est diminuée avec la diminution de la vitesse de dépôt, car ce dernier conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche de SnO<sub>2</sub>.



**Figure III.8.** Diffractogramme de RX des films SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre  
« 35 couches, vitesse 2 mm/min »

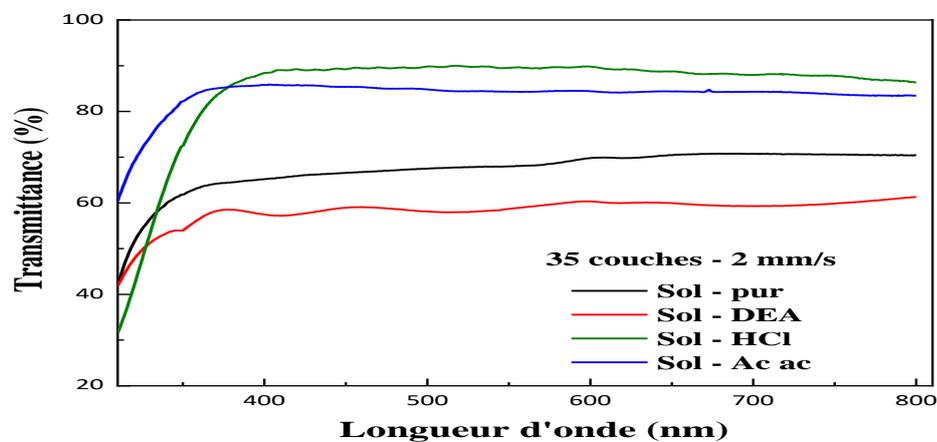
La taille moyenne des cristallites des couches minces SnO<sub>2</sub> pour différents stabilisants a été déterminée par les méthodes de Scherrer et Williamson – Hall (W-H).

**Tableau III. 6 :** Détermination des paramètres structuraux des couches minces SnO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm/min ».

| Solution       | Taille de cristallite |        | Déformation       | Angle $2\theta_{(hkl)}$<br>(deg)                       | Paramètre de réseau<br>(Å°) |
|----------------|-----------------------|--------|-------------------|--|-----------------------------|
|                | D (nm)                |        | $\varepsilon$ (%) |  |                             |
|                | Scherrer              | W-H    | W-H               |  |                             |
| Pure           | 54,39                 | 252,73 | 0,98              | $2\theta_{(110)} = 27,88$<br>$2\theta_{(101)} = 34,32$ | a = 4,51<br>c = 3,69        |
| DEA            | 65,45                 | 144,96 | 0,246             | $2\theta_{(110)} = 27,13$<br>$2\theta_{(101)} = 38,07$ | a = 4,64<br>c = 3,33        |
| HCl            | 66,09                 | 0,1936 | -0,754            | $2\theta_{(110)} = 27,07$<br>$2\theta_{(101)} = 32,27$ | a = 4,65<br>c = 3,91        |
| Acide acétique | 0,9998                | 1,8185 | -0,479            | $2\theta_{(110)} = 26,63$<br>$2\theta_{(101)} = 34,53$ | a = 4,73<br>c = 3,66        |

### III.4.2 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-Vis

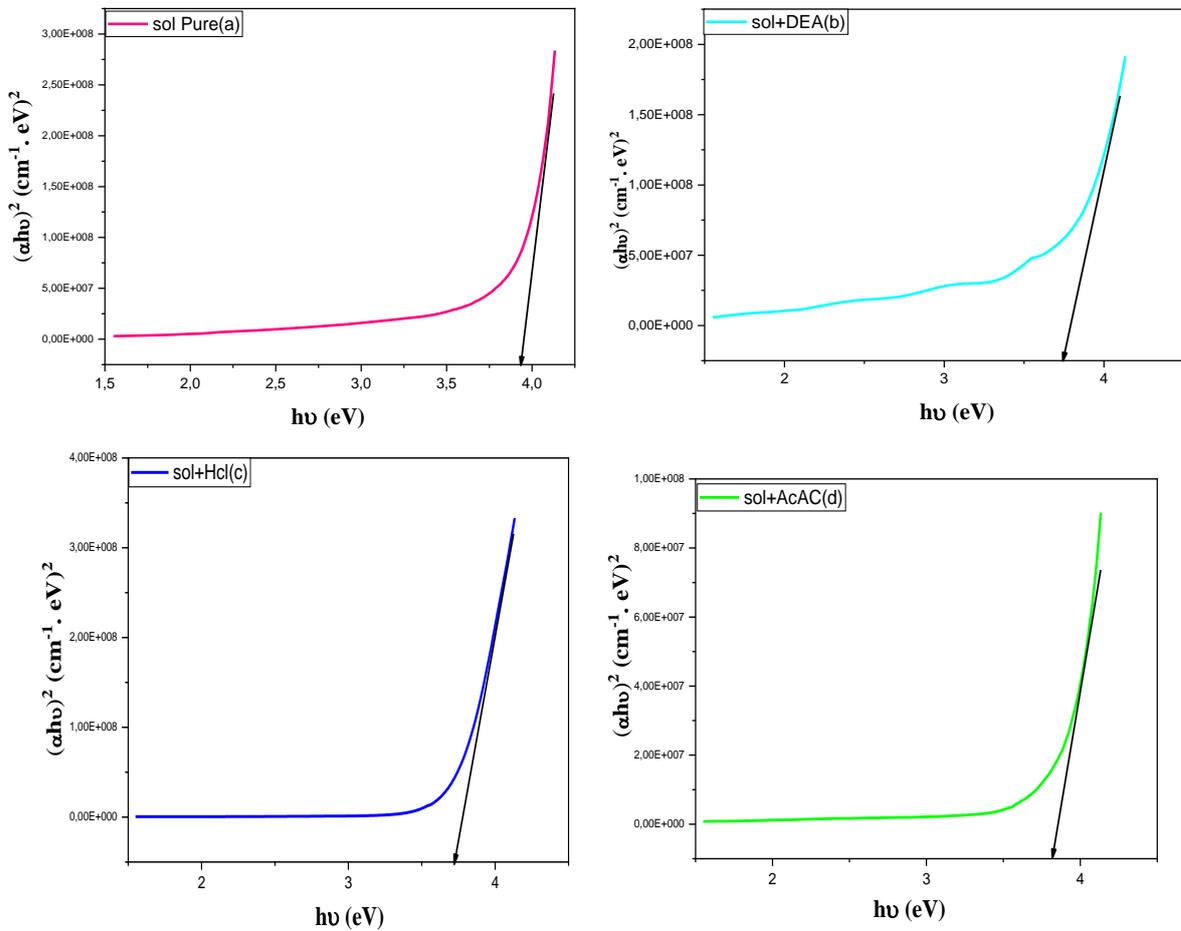
La figure III.8 illustre la transmittance en fonction de la longueur d'onde, on peut constater que la transmittance diminue avec la diminution de la vitesse de dépôt. La transmittance moyenne est égale à peu près 60% pour le milieu basique et 80% pour le milieu acide. Ceci est dû à la diminution de l'épaisseur de la couche.



**Figure III. 9.** Spectre de transmittance de la couche d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> déposée sur du substrat en verre « 35 couches, vitesse 2 mm/min »

### a. Détermination du gap optique des couches SnO<sub>2</sub>

La valeur  $E_g$  est déterminée en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et extrapolant la région linéaire à l'absorption zéro ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ).



**Figure III.10:** Détermination du gap optique des couches minces SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm/min ».

Le gap optique  $E_g$  des films SnO<sub>2</sub>, déduit des courbes  $(\alpha h\nu)^2$  de la figure III.9, se situent entre 3.8 et 3.7 eV. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [35].

**Tableau III.7:** Paramètres optiques des couches minces SnO<sub>2</sub> déposés sur un substrat de verre « 35 couches, vitesse 2 mm.s<sup>-1</sup> ».

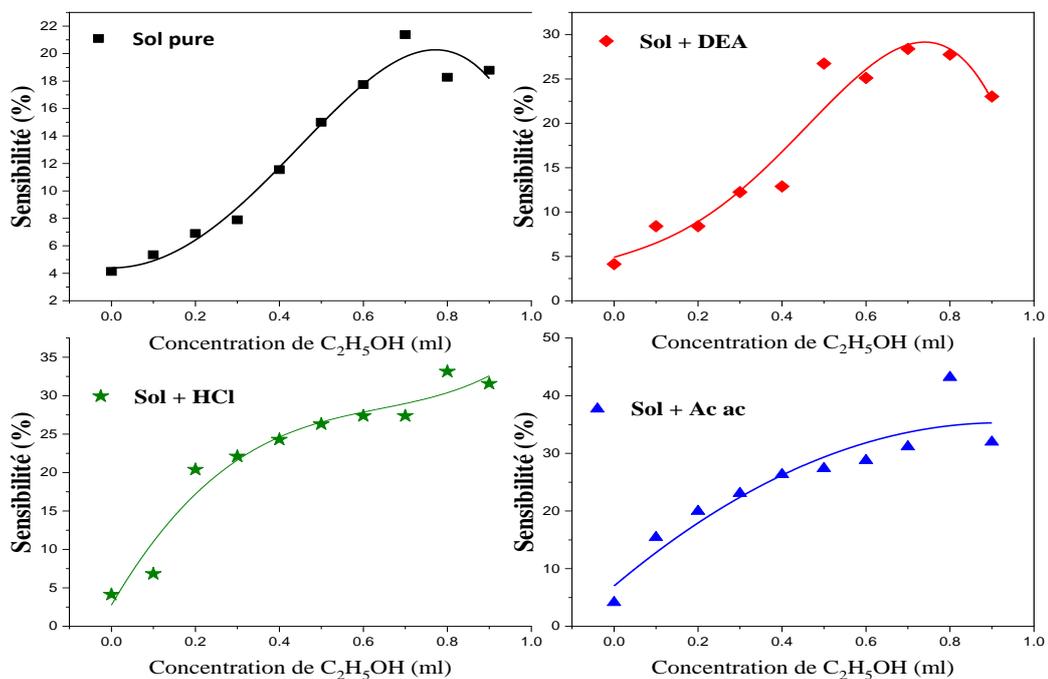
| Solution | $E_g$ (eV) |
|----------|------------|
| pure     | 3.904      |
| DEA      | 3.725      |
| HCl      | 3.72       |
| Ac ac    | 3.86       |

### III.5. Application à la détection de vapeur d’Ethanol par les couches SnO<sub>2</sub>

#### III.5.1. Sensibilité

Afin de tester la sensibilité des couches minces à base de SnO<sub>2</sub> vis-à-vis du vapeur d’éthanol, des mesures de la résistance ont été réalisées. On a choisi dans ce travail les couches de SnO<sub>2</sub> déposées sur substrat en verre avec les conditions de dépôt « 35 couches, vitesse 7 mm/min ». La figure III.10 montre la variation de la sensibilité S des couches de SnO<sub>2</sub> en fonction de différentes concentrations d’éthanol « C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH » à température ambiante. La sensibilité a été calculée en utilisant la relation suivante:

$$S = \frac{(R_{air} - R_{gaz})}{R_{air}} \times 100$$



**Figure III.11 :** Sensibilité des couches de SnO<sub>2</sub> en fonction de la concentration de vapeur C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

On remarque une augmentation de la sensibilité à basse concentration de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH suivie d'une saturation à 0,7 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. On peut voir que les couches contenant le stabilisant présentent une réponse élevée à l'éthanol, les couches contenant « Ac ac » présentent la réponse la plus élevée.

### III.5.2. Mécanisme de détection de vapeur d'éthanol

Il est connu dans la littérature que  $\text{SnO}_2$  agit comme un semi-conducteur de type n. Le mécanisme de détection de gaz de  $\text{SnO}_2$  peut être attribué à la non-stœchiométrie du pourcentage de  $\text{Sn}^{+4}$  et  $\text{O}^{-2}$  dans les échantillons préparés. À température ambiante, les molécules d'oxygène atmosphérique s'adsorbent à la surface des grains et produisent des ions oxygène  $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$  [38, 39]. Lorsque les ions oxygène s'adsorbent à la surface des grains de  $\text{SnO}_2$ , ils agissent comme un accepteur et forcent les électrons à être retirés des grains et à produire des trous dans le réseau de  $\text{SnO}_2$ . À la suite de cette réaction, la résistance de la couche a été augmenté par une diminution de la concentration des électrons [40, 41].

En exposant la structure à un gaz réducteur tel que l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), les molécules de gaz ont réagi avec l'oxygène adsorbé et libèrent les électrons dans le réseau. Les électrons libérés entraînent une augmentation de la concentration des électrons dans le réseau [42]. Par conséquent, une diminution de la résistance de la couche en raison d'une augmentation du nombre d'électrons générés dans le réseau [42].

### III.6. Conclusion

Dans cette étude, les couches minces de  $\text{SnO}_2$  élaborées avec différents stabilisant ont été préparées avec succès par la méthode de sol-gel dip-coating. Les propriétés structurales, et optiques des couches minces ont été discutées en détail. De plus, afin de tester la sensibilité des couches de  $\text{SnO}_2$  vis-à-vis au vapeur Ethanol, les caractéristiques de sensibilité – concentration de vapeur éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ont été effectuées.

## Conclusion générale

Dans ce travail on s'est intéressé à l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> sur un substrat en verre élaborées par la méthode sol-gel dip-coating et l'étude des propriétés physiques qui en résultent : structurales et optique.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que les couches de SnO<sub>2</sub> qui ont subi un recuit à 500°C sont tous cristallisées. Nous avons observé que tous les échantillons cristallisent sous la structure tétragonal avec une orientation préférentielle suivant le plan (110) dans un milieu basique et (210) pour un milieu acide, et l'intensité des pics augmente en fonction du nombre des couches et de la concentration de la solution. On remarque quand on augmente le nombre de couche la taille des cristallites augmente.

La caractérisation optique a été effectuée par les techniques : La spectroscopie UV-Visible, mettre en évidence la transparence des couches dans le domaine ultraviolet et du visible. Le calcul du gap optique montre que ce dernier est dans l'ordre de valeurs rapportées dans la littérature.

Les données de sensibilité ont également montré que la couche obtenues par le stabilisant acide acétique présente une sensibilité élevée envers C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Au terme de cette étude, On a pu élaborer des couches minces de SnO<sub>2</sub> avec la méthode sol gel (dip-coating) qui est une technique bien adaptée et facile à mis en œuvre. Les résultats obtenus, il faut les consolidés par d'autres techniques de caractérisation, qui est notre perspective.

Finalement, le choix de dépôt d'une couche SnO<sub>2</sub> à la surface du silicium poreux s'est avéré un paramètre déterminant dans la sensibilité et la stabilité du capteur.

En perspective, une étude des propriétés de détection du capteur, en utilisant un système de chauffage de la couche SnO<sub>2</sub> et un dopage de la couche pour améliorer la sensibilité, sont envisagés.

## Bibliography

- [1]. A.Allag, thèse de doctorat,theme optimisation des conditions d'elaboration des couches mince d'oxyde d'etain par spray,université mohamed khider biskra.
- [2]. Commission européenne 1aout 2012
- [3]. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol- Gel science, Academic Press, San Diego
- [4]. S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2104.
- [5]. H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, and M. Ishii, Thin Solid Films, 246 (1994) 65
- [6]. A. Boumediene Thèse de doctorat « Etude théorique des propriétés structurales et électronique de la surface de couches minces d'oxyde d'étain SnOX contenant des impuretés antimoine ( $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{55+}$  cluster Sby», université de blida1. 2014
- [7]. Wael Hamd , THESE de doctorat, theme Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces,UNIVERSITE DE LIMOGES
- [8]. BOUCHOUACHI Badr eddine ET LARBI Abdelhalim ,Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master thème Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO2 dopées Nickel déposées par la technique spray pyrolyseAnnée universitaire : 2018
- [9]. K. Tawous, thèse de magister sous le thème Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas– Sétif, (2007)
- [10]. K. Daoudi,thèse de doctorat ,thème Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel, université Claude Bernard-Lyon 1, France, (2002).
- [11]. Souad LAGHRIB, thèse de doctorat ,theme Synthèse des films minces de : SnO2, SnO2: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.
- [12]. MESROUK Mehdi, mémoire de Magister, “Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique”, Université MOULOUD MAMMERI TiziOuzou, 2013.

- [13]. Cyril TROPIS, , Thèse de Doctorat ,“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>”, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [14]. Benelmadjat Hanane, thèse magister, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", Constantine (2007).
- [15]. S. Ebrahimi-Koodehi, F. E. Ghodsi and J. Mazloom, “Optical, electrical, and electrochemical behavior of p-type anostructured SnO<sub>2</sub>:Ni (NTO) thin films,”, 2018.
- [16]. J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar and S. Umamaheswari, Spectrochim. Acta. A: Mol.Biomol. Spectrosc., 143 (2015)172.
- [17]. YOBOUE N'Goran, Thèse de doctorat, thème Etude technologique pour l’amélioration des performances d’un capteur de gaz à oxyde métallique, UNIVERSITÉ DE Toulouse, Mai 2010
- [18]. Nabila ZOUADI, Thèse de magister USTHB/Alger, 2006
- [19]. S. CHEN, H. MA., X. YI, T. XIONG, H. WANG, C. KE, “Smart VO<sub>2</sub> thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation”, Sensors and Actuators A, 115, (2004).
- [20]. L. C. Klein, «Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shape», Noyes Publications (1988).
- [21]. C. J. Brinker, G. W. SCHERER, “Sol - Gel Science“, Academic Press, New York (1990).
- [22]. Jacques LIVAGE, Source : Revue VERRE – Vol 6, n°5, Université de pierre et marie curie – Parie, Octobre 2000
- [23]. Suryanarayana C., Norton M-G.: X-Ray diffraction a pratical approach, *Springer Science Business Media*, New York, (1998)
- [24]. K.Ouzaouit, A.Benlhachemi, H.Benyaich, L.Aneflous, A.Marrouche, J.R.Gavarri, J.Musso, J.Phys.IV, 123 (2005) 125 – 130.
- [25]. X.C.Zheng, S.H.Wu, S.P.Wng, S.R.Wang, S.M.Zhang, W.P.Huang, Applied Catalysis A: General 283 (2005) 217 – 223.

- [26]. S.Saitzek, S.Villain, J.R.Gavarri, *Materials Science Forum* V.513 (2006) 1-14.
- [27]. R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Nanomaterials*, 2017 (2017), doi.org/10.1155/2017/5204639
- [28]. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [29]. Ahmed Ziti et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019) 30:13134–13143
- [30]. Y. Mouchaal et al, Synthesis of SnO<sub>2</sub> thin layers by sol-gel programmed dip coating method: Effect of deposition precursor on structural and optical properties; *J. New Technol. Mater.* Vol. 11, N°02 (2021) 42-47
- [31]. L. C. Klein, “Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes“, Noyes Publications (1988).
- [32]. J. Kaur, et al, Effect of indium doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles gas sensing properties, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) 478–484.
- [33]. Ahmed Ziti et al, Advancement of stannite Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub>, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019) 30:13134–13143
- [34]. G.K.L. Goh, S.K. Donthu, P.K. Pallathadka, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2857-61.
- [35]. El Mahdi Bouabdalli et al, Preparation and Characterization of Nickel and Aluminium-Codoped SnO<sub>2</sub> Thin Films for optoelectronic Applications. Volume 2021 | Article ID 5556441 | <https://doi.org/10.1155/2021/5556441>
- [36]. I.Y. bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche and A. Azizi, Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration, *Journal of Electronic,Materials*, vol. 47, No. 3, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-6001-z>.
- [37]. El Mahdi Bouabdalli et al, Preparation and Characterization of Nickel and Aluminium-Codoped SnO<sub>2</sub> Thin Films for optoelectronic Applications. Volume 2021 | Article ID 5556441 | <https://doi.org/10.1155/2021/5556441>

- [38]. Chang, S.J., et al., High sensitivity of a ZnO nanowire-based ammonia gas sensor with Pt nano-particles. *Nano Communication Networks*, 2010. 1(4): p. 283-288.
- [39]. N.H. Toudjen et al, SnO<sub>2</sub> thin film synthesis for organic vapors sensing at ambient temperature, *Sensing and Bio-Sensing Research* Volume 11, Part 1, December 2016, Pages 52-57
- [40]. Cappus, D., et al., Polar surfaces of oxides: reactivity and reconstruction *Surface Science*, 1995. 337: p. 268-277.
- [41]. SZE, S.M., *Semiconductor devices*. 1985: john wiley & sons. 523. 136. Wu, J.B., et al., Analysis of AC electrical properties of (Li and Ti)-doped NiO. *Materials Science and Engineering: B*, 2003. 99(1-3): p. 294-297.
- [42]. Moseley, P.T., *Thick film semiconductor gas sensors*. *Handbook of Sensors and Actuators* 1.1994, Amsterdam: Elsevier.