

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun - Tiaret  
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

## Mémoire

Présenté par

**Ammari Abdelkader**

Pour obtenir le diplôme de

**Magister**

Ecole Doctorale: Physique et Chimie des Matériaux

Sujet :

***Synthèse et caractérisation physique des sol-gels  
d'oxyde d'étain dopé Aluminium***

Soutenue le, 23/12/2012. Devant le jury:

<b>Mr. A.Bouaza</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tiaret</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. R.Baghdad</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Tiaret</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. M.Ghaffour</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Mostaganem</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. B.Benrabah</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Tiaret</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr. A.Dehti</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Tiaret</b>	<b>Co-Rapporteur</b>

Année Universitaire : 2011/2012

Dédicace :

*Je dédie ce modeste travail :*

*À ma famille.*

*À mes amis : Abbes Larbi, N. Mokrani, A. Bougalout.*

*À tous ceux que j'aime.*

*Avec mes meilleurs vœux de bonheur de*

*santé et de prospérité.*

# **REMERCIEMENTS**

## *Remerciements*

Avant tout, je remercie **Dieu tout puissant** qui m'a donné la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade là.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **B.Benrabah** de m'avoir porté intérêt permanent à mon travail, tout au long de sa réalisation.

Je tiens à remercier Monsieur **A.Dehbi**, pour ses interventions précieuses et ses conseils.

J'exprime ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

Je porte toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **A.Bouaza**, directeur du laboratoire de recherche de Génie Physique, université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **R.Baghdad** et à Monsieur **M.Ghaffour** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **N.Gabouz**, professeur et chef de Division des Couches Minces et Applications (CMA). L'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS), Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Pour m'avoir accueilli parmi les membres de son équipe.

Je tiens à remercier personnellement Madame **K.Ayouz**, attachée de recherche à UDTS pour son précieux aide et coopération.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **A.Kechoine** directeur de Laboratoire de Physique des Matériaux (USTHB) et tous les membres de son équipe des Couches Minces, spécialement Monsieur **A.Briguet**.

**Je** tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur **H.Belarbi** du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

**Je** tiens à exprimer mes remerciements à Madame **Boukalfa** du Laboratoire de Chimie des Polymères, Université d'Oran.

**Je** tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Boufares** du Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret.

**J'**exprime ma reconnaissance à **B.Karroubi**, **M.Bousmaha** et **A.Bezerouk**, membres de l'équipe C2MO, Université Ibn Khaldoun Tiaret. Pour leurs coopération et aide.

Très nombreux sont les gens qui m'ont aidé, soutenue et encouragé de près ou de loin. Je leurs exprime ma profonde reconnaissance.

# **RESUME**

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بإعداد شرائح رقيقة من أكسيد القصدير من الأملاح المعدنية، كلوريد القصدير وكلوريد الألمنيوم على صفائح زجاجية بتقنية (صول – جال). قمنا بتحليل العينات باستخدام عدة طرق: بنيوية، بصرية وكهربائية. أظهرت القياسات أن الشرائح الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير بلورية و أن ناقليتها من رتبة ثلاثة إلى أربعة من الألف. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت قياسات الممانعة أن للبنية الحبيبية الدور الأساسي في هذه الناقلية.

## **Résumé :**

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopées et dopées à l'Aluminium par la voie sol-gel sur des substrats en verre «pyrex» à partir des sels métalliques, le chlorure d'étain (II) hydraté et le chlorure d'Aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissous dans une solution de l'éthanol. Nous avons ensuite effectué des analyses structurales, optiques et électriques par différentes techniques de caractérisation : La microscopie optique, la DSC, la spectroscopie RAMAN, la méthode des quatre pointes, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie d'impédance complexe.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches minces de  $\text{SnO}_2$  sont relativement uniformes sur les substrats. Les mesures optiques ont montré que les couches déposées de  $\text{SnO}_2$  présentent une bande interdite 'Gap' de 3.71eV proche de celle de  $\text{SnO}_2$  cristallin. Les mesures électriques ont révélées que la conductivité électrique est de l'ordre de ( $10^{-4}$  à  $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Par ailleurs, l'effet des joints de grains devient plus dominant face à la contribution des grains à la conduction électrique dans les couches minces dopées en Aluminium.

## **Summary:**

In this work we have prepared thin films of pure and Aluminum-doped tin oxide  $\text{SnO}_2$  by the Sol-gel process on glass substrates "Pyrex" from metal salts, hydrated tin chloride (II) and hydrated Aluminum chloride  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissolved in a solution of ethanol. Consequently we performed structural, optical and electrical analyzes of samples prepared by several techniques of characterization: Optical microscopy, DSC, Raman spectroscopy, the four-points method, UV-visible spectrophotometry, FTIR infrared spectroscopy and Complex impedance spectroscopy.

The experimental results have verified that the thin films of  $\text{SnO}_2$  are relatively uniform on the substrates. The optical measurements showed that the layers deposited  $\text{SnO}_2$  have a band gap of 3.71eV close to that of the crystalline Tin dioxide. Electrical measurements have revealed that the electrical conductivity is of the order of ( $10^{-4}$  to  $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). In addition, the effect of grain boundaries becomes more dominant against the grain contribution to the electrical conduction in thin films doped with Aluminum.

## **Liste des figures**

---

**Liste des figures :**


---

<b>I-1</b>	Représentation schématique des différentes nanostructures.....	2
<b>I-2</b>	Nano-cristaux de ZnSe (structure wurtzite) .....	4
<b>I-3</b>	Largeurs homogènes et inhomogènes constituant une bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde.....	5
<b>I-4</b>	Représentation schématique du gap des nano-cristaux en fonction de la taille.....	6
<b>I-5</b>	Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ .....	10
<b>I-6</b>	Evolution de la viscosité et de la constante élastique du gel.....	12
<b>I-7</b>	Evolution des clusters selon le modèle d'agrégation par diffusion contrôlée.....	13
<b>I-8</b>	Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement .....	14
<b>I-9</b>	L'influence de catalyseur sur la forme des amas .....	15
<b>I-10</b>	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.....	17
<b>II-1</b>	Etain pur.....	21
<b>II-2</b>	Influence de la taille des cristallites sur la résistance électrique .....	27
<b>II-3</b>	Structure Rutile de l'oxyde d'étain .....	27
<b>II-4</b>	La structure électronique des bandes de $SnO_2$ .....	28
<b>II-5</b>	Formation d'une zone de déplétion à la surface de $SnO_2$ .....	30
<b>II-6</b>	Diagramme de phase Sn-O .....	31
<b>II-7</b>	Structure cristallographique de l'oxyde d'étain SnO.....	32
<b>II-8</b>	Modes de vibration actifs en IR pour l'oxyde d'étain SnO and $SnO_2$ .....	33
<b>II-9</b>	Diffraction RX de films de $SnO_2$ : F .....	34
<b>II-10</b>	Spectres de transmission de films de $SnO_2$ : Sb.....	35
<b>II-11</b>	Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gazes.....	37
<b>II-12</b>	Evolution de la charge électrique de différentes couches: Sn/ $LiO_2$ , Sn ou $SnO_2$ ...	38
<b>II-13</b>	Schéma de principe d'une électrode Si-TCO .....	39

<b>III-1</b>	Techniques de dépôt des couches minces.....	41
<b>III-2</b>	La machine PECVD.....	42
<b>III-3</b>	Dépôt de couches minces par centrifugation .....	43
<b>III-4</b>	Spin-Coating réalisé en salle propre.....	43
<b>III-5</b>	Enduction laminaire réalisée en salle propre.....	44
<b>III-6</b>	Dépôt de couches minces par Aérosol-gel.....	44
<b>III-7</b>	Montage "Dip-Coating".....	45
<b>III-8</b>	Dépôt de couches minces par Dip-Coating .....	45
<b>III-9</b>	Schéma de la formation de la couche par la méthode Dip-Coating.....	46
<b>III-10</b>	Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.....	48
<b>III-11</b>	Schéma du transport de l'aérosol.....	49
<b>III-12</b>	Schéma des différents processus de décomposition du précurseur. ....	51
<b>III-13</b>	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité.....	54
<b>III-14</b>	Schéma du principe de l'analyseur calorimétrique différentiel.....	54
<b>III-15</b>	Diagrammes des énergies de vibration de la molécule.....	56
<b>III-16</b>	Schématique de l'installation micro-Raman.....	57
<b>III-17</b>	Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.....	59
<b>III-18</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible .....	60
<b>III-19</b>	Schéma de principe de la mesure à quatre pointes.....	60
<b>III-20</b>	Représentation schématique des pointes équidistantes.....	61
<b>III-21</b>	Schémas de circuits électriques équivalents. ....	62
<b>IV-1</b>	Solution d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> obtenus à partir de SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O.....	64
<b>IV-2</b>	Protocole d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : Al. ....	65
<b>IV-3</b>	Représentation du dispositif de trempage-tirage. ....	68
<b>IV-4</b>	L'analyseur enthalpique différentiel NETZSCH DSC 204F1.....	69
<b>IV-5</b>	Thermogramme DSC d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé.....	70

<b>IV-6</b>	Représentation schématique des déplacements atomiques pour les modes d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> actifs en Raman et Infrarouge. ....	71
<b>IV-7</b>	Spectre Raman d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> pour différents dopages en Aluminium.....	72
<b>IV-08</b>	Spectromètre FTIR ALPHA Bruker. ....	73
<b>IV-09</b>	Spectres de transmission infrarouges des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> déposés par Dip-coating : non dopé, 1 %, 10 % et 12.5 % en Al.....	74
<b>IV-10</b>	Spectromètre SHIMADZU 1650 PC.....	75
<b>IV-11</b>	Système (couche + substrat).....	76
<b>IV-12</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé, dopés (2.5%, 6%, 7.5%, 10% et 13%) en Aluminium et recuits à 500°C.....	76
<b>IV-13</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé pour différentes températures de recuit.....	77
<b>IV-14</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : Al (2.5 %) pour différentes températures de recuit. ...	78
<b>IV-15</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> Al (5 %) pour différentes températures de recuit.....	78
<b>IV-16</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : Al (7.5 %) pour différentes températures de recuit. ...	79
<b>IV-17</b>	Spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé....	80
<b>IV-18</b>	Spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : Al (1%)..	81
<b>IV-19</b>	Evolution typique de (OD) <sup>2</sup> en fonction de $h\nu$ du film d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> d'une couche non dopé.....	82
<b>IV-20</b>	Evolution de (OD) <sup>2</sup> en fonction de $h\nu$ des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> pour différents dopages.....	83

<b>IV-21</b>	Evolution de $(OD)^2$ en fonction de $h\nu$ des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé Pour différents nombre de couches.....	84
<b>IV-22</b>	La variation de l'indice de réfraction en fonction du taux dopage.....	85
<b>IV-23</b>	Dispositif à quatre pointes.....	86
<b>IV-24</b>	Conductivité électrique des films SnO <sub>2</sub> dopé en Aluminium.....	87
<b>IV-25</b>	Evaporateur ALCATEL.....	89
<b>IV-26</b>	Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire en fonction de la fréquence pour le film d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé recuit à 500°C.....	90
<b>IV-27</b>	Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé.....	91
<b>IV-28</b>	Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé pour différents nombre de couches.....	92
<b>IV-29</b>	Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> pour différents dopages....	94
<b>IV-30</b>	Variation de la résistance et de la capacité en fonction du dopage.....	95
<b>IV.31</b>	Représentation du dispositif de Spray-pyrolyse ultrasonique.....	97
<b>IV.32</b>	Schéma d'une mesure d'épaisseur.....	98
<b>IV.33</b>	Le profilomètre Dektak III.....	98
<b>IV.34</b>	Spectres de transmission infrarouges des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé (10 % et 12.5 %) en Al, déposés par Spray-pyrolyse ultrasonique.....	99
<b>IV.35</b>	Les spectres de transmission infrarouge de SnO <sub>2</sub> non dopé, déposé par Dip-coating et Spray-pyrolyse ultrasonique.....	100
<b>IV.36</b>	Système : couche + substrat.....	101
<b>IV.37</b>	Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé et dopés (2.5%, 6%, 7.5%, 10% et 12.5%) en Aluminium et recuits à 500 °C....	102

---

## **Liste des tableaux**

**Liste des tableaux :**

---

<b>II.1</b>	Surface spécifique et taille des particules des poudres de SnO <sub>2</sub> obtenues par voie hydrothermale.....	25
<b>II.2</b>	Surface spécifique de dioxyde d'étain obtenu par voie "Template" .....	25
<b>II.3</b>	Propriétés physiques de SnO <sub>2</sub> .....	26
<b>IV.1</b>	Quantités de chlorure d'étain et d'aluminium pour différents dopages.....	66
<b>IV.2</b>	Fréquences de vibration d'oxyde d'étain.....	74
<b>IV.3</b>	Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> Pour différents dopages.....	83
<b>IV.4</b>	Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé pour différents nombre de couches.....	84
<b>IV.5</b>	Indice de réfraction des films d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> non dopé pour différents nombre de couches .....	85
<b>IV.6</b>	Valeurs de f <sub>c</sub> , R et C en fonction du nombre de couches.....	93
<b>IV.7</b>	Valeurs de f <sub>c</sub> , R et C en fonction du dopage.....	94
<b>IV.8</b>	Epaisseurs des couches minces d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> dopé en Aluminium.....	94

---

## **Liste des symboles**

---



---

**Liste des symboles :**


---

$\sigma$	Conductivité électrique
$q$	Charge de l'électron.
$\varepsilon$	Constante diélectrique du matériau.
$n$	Concentration des électrons dans SnO <sub>2</sub> .
$K_B$	Constante de Boltzmann.
$T$	Température.
$T_c$	Température critique.
$P_c$	Pression critique.
$M$	Atome métallique.
$n$	Nombre de coordination.
$R$	Radical alkyle.
$P$	Forces capillaires.
$\theta_m$	Angle de mouillage.
$\gamma$	Tension superficielle.
$r$	Rayon des pores.
$E_g$	Largeur de la bande interdite.
$h$	Constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ).
$c$	Vitesse de la lumière ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ).
$a, b, c$	Paramètres du réseau cristallin.
$n_s$	Indice de réfraction du substrat.
$n_c$	Indice de réfraction de la couche.
$T_{\max}$	Transmission maximale.
$T_{\min}$	Transmission minimale.
$e$	Epaisseur de la couche.
$a_{(h\nu)}$	Coefficient d'absorption.
$\nu$	Fréquence d'absorption.
$T$	Transmission.
$R$	Coefficient de réflexion.
$V$	Tension électrique.
$I$	Courant électrique.
$R_{\square}$	Résistance carrée.
$\rho$	Résistivité.
$h$	Epaisseur.
$\eta$	Viscosité de la solution.
$V_0$	Vitesse de tirage du substrat.
$\rho$	Densité de la solution.
$G$	Constante de gravité.
$\rho_m$	Résistivité moyenne.
$d$	Distance.

---

# **TABLE DES MATIERES**

# TABLE DES MATIERES

## Chapitre I :

### Préparation des xérogels dopés pour des nano-cristaux de semi-conducteurs

<b>I.1. Couches minces nanostructurées.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2. Nano-cristaux semi-conducteurs .....</b>	<b>2</b>
I.2.1. Les différentes synthèses.....	2
I.2.2. Morphologie des nano-cristaux.....	3
I.2.3. Confinement quantique .....	4
I.2.4. Structure de bande des semi-conducteurs nanocristallins.....	5
I.2.5. Application des nano-cristaux.....	6
<b>I.3. La synthèse Sol-gel.....</b>	<b>7</b>
I.3.1. Historique et généralités.....	7
I.3.2. Physico-chimie de la synthèse Sol-gel.....	7
<b>I.4. Préparation des xérogels .....</b>	<b>8</b>
I.4.1. La déstabilisation d'une solution colloïdale .....	8
I.4.2. La polymérisation d'espèces moléculaires.....	9
I.4.3. Avantages et inconvénients.....	9
I.4.4. Mécanismes réactionnels.....	9
I.4.4.1. L'hydrolyse .....	9
I.4.4.2. La condensation.....	10
I.4.4.3. Les réactions inverses .....	11
I.4.4.4. Stabilisation du sol.....	11
I.4.5. La transition Sol-gel.....	11
I.4.5.1. Phénoménologie de la gélification.....	12
I.4.5.2. Croissance des sols.....	12
I.4.5.3. Le vieillissement des gels .....	13
<b>I.5. Facteurs influençant la cinétique des réactions .....</b>	<b>14</b>
I.5 .1. La température .....	15
I.5 .2. Le solvant .....	15
I.5 .3. Le catalyseur .....	15
I.5 .4. Le choix de l'alcoxyde .....	16
I.5 .5. Le taux d'hydrolyse.....	16
I.5 .6. La nature du centre métallique.....	16
<b>I.6. Les systèmes multi-composants par synthèse Sol-gel.....</b>	<b>16</b>
I.6.1. Cas du dopage .....	17
I.6.2. Cas des oxydes mixtes .....	17
<b>I.7. Séchage.....</b>	<b>17</b>
I.7.1. Xérogels .....	18
I.7.2. Aérogels .....	18
I.7.3. Taille et distribution des pores .....	18
I.7.4. Facteurs influençant la microstructure des xérogels .....	19
<b>I.8. Avantages et inconvénients de la synthèse Sol-gel.....</b>	<b>20</b>

## Chapitre II :

### Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

<b>II.1. L'étain .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2. Préparation du dioxyde d'étain .....</b>	<b>22</b>
II.2. 1. Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base .....	22
II.2. 2. Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol.....	22
II.2. 3. Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique .....	23
II.2. 4. Synthèse à partir de $\text{SnC}_2\text{O}_4$ .....	23
II.2. 5. Synthèse à partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	23
II.2. 6. Méthode des sels fondus .....	24
<b>II.3. Préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain .....</b>	<b>24</b>
II.3. 1. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie hydrothermale .....	25
II.3. 2. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie "Template" .....	25
II.3. 3. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie sol-gel.....	26
<b>II.4. Caractéristiques de l'oxyde d'étain.....</b>	<b>26</b>
II.4.1. Propriétés générales du $\text{SnO}_2$ .....	26
II.4.2. Microstructure et propriétés électriques de $\text{SnO}_2$ .....	26
II.4.3. Structure cristallographique.....	27
II.4.4. Structure électronique de bande du $\text{SnO}_2$ monocristallin .....	28
II.4.5. Propriétés optiques.....	29
II.4.6. Propriétés électriques.....	29
II.4.7. Réponse électrique de $\text{SnO}_2$ en présence d'un gaz .....	29
II.4.7.1. Effet de l'adsorption gazeuse : $\text{SnO}_2$ monocristallin .....	30
II.4.7.2. Effet de l'adsorption gazeuse : $\text{SnO}_2$ polycristallin .....	30
<b>II.5. Comparaison entre l'oxyde (<math>\text{SnO}</math>) et le dioxyde (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>31</b>
II.5.1. Diagramme des phases.....	31
II.5.2. Structure cristalline .....	32
II.5.3. Modes de vibrations.....	32
<b>II.6. Les additives dans l'oxyde d'étain (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>33</b>
II.6.1. Modifications cristallographiques.....	34
II.6.2. Modifications optiques .....	34
II.6.3. Modifications électriques.....	35
<b>II.7. Les procédés de dopage .....</b>	<b>36</b>
II.7.1. Le dopage par voie directe.....	36
II.7.2. Autres voies de dopage .....	36
<b>II.8. Les applications de l'oxyde d'étain (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>36</b>
II.8.1. Vitrage à isolation thermique.....	37
II.8.2. Les capteurs chimiques .....	37
II.8.3. Piles au lithium .....	38
II.8.4. Les applications photovoltaïques.....	38
II.8.5. Conducteurs transparents.....	39

## Chapitre III :

### Elaboration et caractérisation des couches minces

<b>III.1. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.....</b>	<b>40</b>
III.1.1. Procédés physiques .....	41
III.1.2. Procédés chimiques .....	41
III.1.3. Dépôt par la synthèse Sol-gel .....	42
III.1.3.1. Centrifugation ou Spin-coating.....	43
III.1.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating.....	44
III.1.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating .....	44
III.1.3.4. Le trempage-tirage ou Dip-coating .....	45
III.1.3.5. Spray-pyrolyse ultrasonique .....	47
III.1.4. Croissance cristalline en couche mince .....	48
III.1.4. 1. Phénomène Nucléation - Croissance .....	48
III.1.4. 2. Nucléation et croissance isotrope .....	49
III.1.4. 3. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald.....	49
<b>III.2. Choix des substrats.....</b>	<b>50</b>
<b>III.3. Traitement thermique .....</b>	<b>50</b>
<b>III.4. Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation .....</b>	<b>51</b>
<b>III.5. Caractérisation des films de SnO<sub>2</sub> dopé et non dopé.....</b>	<b>51</b>
III.5.1. L'analyseur calorimétrique différentiel (DSC) .....	51
III.5.2. Spectroscopie Raman .....	52
III.5.2.1. Effet Raman .....	52
III.5.2.2. Principe de la spectroscopie micro-Raman.....	53
III.5.3. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) .....	54
III.5.3.1. Principe de fonctionnement .....	54
III.5.3.2. Applications .....	55
III.5.3.3. Appareillage.....	55
III.5.4. Spectroscopie UV-visible .....	55
III.5.4.1. Principe de fonctionnement .....	56
III.5.4.2. Applications.....	56
III.5.4.3. Appareillage.....	57
III.5.5. La méthode des quatre pointes .....	57
III.5.5.1. Principe .....	57
III.5.5.2. Appareillage.....	58
III.5.6. Spectroscopie d'impédance complexe .....	59
III.5.6.1. Spectres d'impédance complexe.....	60

## Chapitre IV :

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES RESULTATS ET DISCUSSION

<b>IV.1. Préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> dopées.....</b>	<b>64</b>
IV.1.1. Protocole.....	65
IV.1.2. Choix et préparation des substrats.....	66
IV.1.3. Procédure de nettoyage des substrats.....	67
<b><u>Partie I : Dépôt des couches minces par « Dip-coating »</u></b>	
<b>IV.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating » .....</b>	<b>67</b>
IV.2.1. Mise au point du protocole.....	67
IV.2.2. Paramètres de dépôt .....	68
IV.2.3. Dispositif d'élaboration Dip-coating .....	68
IV.2.4. Séchage et recuit .....	69
<b>IV.3. Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé.....</b>	<b>69</b>
IV.3.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC) .....	69
IV.3.3. Spectroscopie Raman .....	71
IV.3.3.1. Spectres de diffusion Raman .....	71
IV.3.3.2. Résultats de mesure .....	72
IV.3.4. Spectroscopie de transmission infrarouge.....	73
IV.3.5. Spectroscopie de Transmission UV-visible.....	75
IV.3.5.1. Spectres de transmission .....	75
IV.3.5.2. Détermination du gap optique des films de SnO <sub>2</sub> .....	81
IV.3.5.3. Détermination de l'indice de réfraction .....	84
IV.3.6. Méthode des quatre pointes.....	86
IV.3.7. Spectroscopie d'impédance complexe .....	88
IV.3.7.1. Métallisation par évaporation sous vide.....	88
IV.3.7.2. Résultats de mesures .....	90
<b><u>Partie II : Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrason »</u></b>	
<b>IV.4. Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrason » .....</b>	<b>96</b>
IV.4.1. Mise au point du protocole.....	96
IV.4.2. Paramètres de dépôt .....	96
IV.4.3. Dispositif d'élaboration Spray -pyrolyse ultrasonique.....	97
<b>IV.5. Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé.....</b>	<b>97</b>
IV.5.1. Profilométrie.....	97
IV.5.2. Spectroscopie de transmission infrarouge.....	99
IV.5.3. Spectroscopie de Transmission UV-visible.....	101

# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE:

Le domaine de l'optique intégré fait l'objet actuellement de recherches intenses et très prometteuses dans un sens de miniaturisation des systèmes en intégrant un grand nombre d'éléments et de fonctions différentes sur un espace restreint. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film.

La méthode Sol-gel est une voie de synthèse chimique de matériaux. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. L'idée de base consiste à créer progressivement un réseau d'oxyde par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment des "sols" ou des "gels" [1]. Un traitement thermique de séchage et de densification conduit ensuite au matériau ce qui permet de faire varier la porosité des matrices en films minces. Le choix d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est dû à ses propriétés remarquables : Bonne conductivité surtout s'il est dopé fluor, une forte transmission dans le visible, faible toxicité, bonne stabilité thermique, chimique et mécanique.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons les mécanismes mis en jeu dans le procédé Sol-gel et les différents paramètres influençant la microstructure des xérogels élaborés.
- Le deuxième chapitre, traite les propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.
- Nous décrirons dans le troisième chapitre les techniques d'élaboration par voie Sol-gel et la croissance cristalline en couches minces.
- Enfin le quatrième chapitre sera consacré à la procédure expérimentale d'élaboration et aux techniques de caractérisation. Ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

### Objectif :

Ce travail de recherche souligne la relation profonde existant entre l'élaboration, les caractéristiques structurales et les propriétés optiques et électrique des films. Des films d'oxyde d'étain dopé à l'Aluminium seront élaborés par voie Sol-gel à cet effet. L'objectif de ce travail est :

- Synthétiser la solution et réaliser des dépôts des couches minces par voie Sol-gel.
- Caractériser les échantillons par différentes techniques permettant d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées en Aluminium.
- Optimiser les conditions de synthèse et de travail. Pour cela, nous avons étudié l'influence du taux de dopage, le traitement thermique et le nombre de trempages.

---

[1] Benrabah Bedhiaf « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique Dip-coating ». Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, 2010.

## Chapitre I :

**Préparation des xérogels dopés pour des nanocristaux de semi-conducteurs**

# Chapitre I :

## Préparation des xérogels dopés pour des nano-cristaux de semi-conducteurs

### Sommaire

---

<b>I.1. Couches minces nanostructurées.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2. Nano-cristaux semi-conducteurs .....</b>	<b>2</b>
I.2.1. Les différentes synthèses.....	2
I.2.2. Morphologie des nano-cristaux .....	3
I.2.3. Confinement quantique .....	4
I.2.4. Structure de bande des semi-conducteurs nanocristallins .....	5
I.2.5. Application des nano-cristaux .....	6
<b>I.3. La synthèse Sol-gel.....</b>	<b>7</b>
I.3.1. Historique et généralités.....	7
I.3.2. Physico-chimie de la synthèse Sol-gel .....	7
<b>I.4. Préparation des xérogels.....</b>	<b>8</b>
I.4.1. La déstabilisation d'une solution colloïdale .....	8
I.4.2. La polymérisation d'espèces moléculaires .....	9
I.4.3. Avantages et inconvénients.....	9
I.4.4. Mécanismes réactionnels .....	9
I.4.4.1. L'hydrolyse .....	9
I.4.4.2. La condensation.....	10
I.4.4.3. Les réactions inverses .....	11
I.4.4.4. Stabilisation du sol .....	11
I.4.5. La transition Sol-gel .....	11
I.4.5.1. Phénoménologie de la gélification.....	12
I.4.5.2. Croissance des sols.....	12
I.4.5.3. Le vieillissement des gels .....	13
<b>I.5. Facteurs influençant la cinétique des réactions .....</b>	<b>14</b>
I.5 .1. La température .....	15
I.5 .2. Le solvant .....	15
I.5 .3. Le catalyseur .....	15
I.5 .4. Le choix de l'alcoxyde .....	16
I.5 .5. Le taux d'hydrolyse.....	16
I.5 .6. La nature du centre métallique .....	16
<b>I.6. Les systèmes multi-composants par synthèse Sol-gel .....</b>	<b>16</b>
I.6.1. Cas du dopage .....	17
I.6.2. Cas des oxydes mixtes .....	17
<b>I.7. Séchage.....</b>	<b>17</b>
I.7.1. Xérogels .....	18
I.7.2. Aérogels .....	18
I.7.3. Taille et distribution des pores .....	18
I.7.4. Facteurs influençant la microstructure des xérogels .....	19
<b>I.8. Avantages et inconvénients de la synthèse Sol-gel.....</b>	<b>20</b>

---

### **Introduction :**

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration.

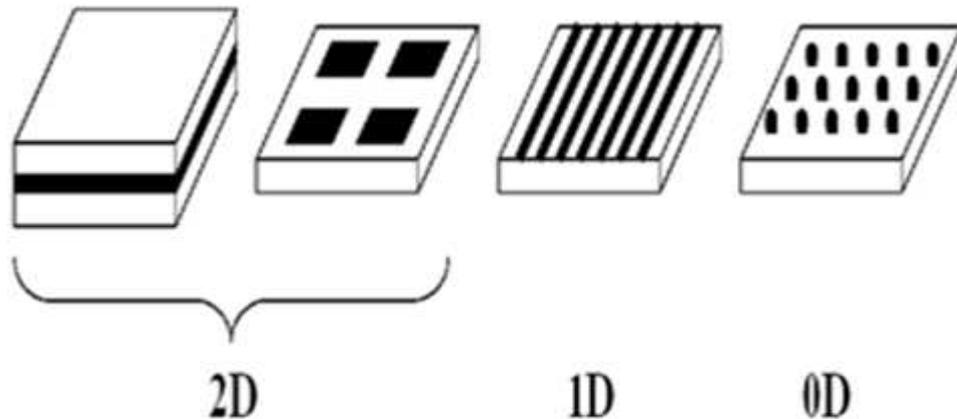
En effet, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

Nous pouvons envisager la souplesse de synthèse de couches minces en partant tout simplement de deux ou même plusieurs précurseurs. Alors que le mélange se fait en solution, donc au niveau moléculaire, nous aurons une grande homogénéité de la solution de dépôt. Bien entendu le choix de la voie Sol-gel est aussi guidé par les nombreux avantages qu'elle offre par rapport aux autres techniques d'élaborations.

### **I.1. Couches minces nanostructurées :**

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite (inférieure à la centaine de nanomètres) [2]. Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées à leur structure. Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés, ce qui explique le nombre croissant d'études relatives à ce domaine de recherche [3]. La taille nanométrique des cristaux fait apparaître un confinement électronique qui confère des propriétés quantiques aux nanomatériaux. Grâce au développement de nouvelles techniques de dépôts, de nombreuses nanostructures bidimensionnelles (2D) multicouches d'épaisseur nanométrique, sont réalisées dans ce but. Ainsi les propriétés de transport des porteurs de charges sont modifiées et le transport électronique ne se fait plus de façon tridimensionnelle (3D), mais plutôt bidimensionnelle (2D) ou unidimensionnelle (1D). Le transport des porteur de charges peut être aussi quasi-nul dans le cas d'un confinement selon un point (0D) [4, 5].

La volonté d'organiser la matière dans des dimensions réduites est très forte. On peut donner l'exemple des matériaux semi-conducteurs, diélectriques ou magnétiques. Il est évident que la découverte de nouvelles propriétés ouvre un large champ sur de nouvelles applications possibles. Les différentes nanostructures ordonnées recherchées peuvent être classées schématiquement en 3 catégories distinctes en fonction de la dimension du confinement : 2D, 1D et 0D [6], comme le montre la figure I.1 :



**Figure I.1 :** Représentation schématique des différentes nanostructures.

Diverses techniques permettent de réaliser des nanostructures avec différents degrés de qualité, d'ordre, de coût et de rapidité. Telle que : l'auto-organisation, l'utilisation de substrats gabarits, les surfaces vicinales...etc.

### I.2. Nano-cristaux semi-conducteurs :

Les nano-cristaux sont des matériaux qui se placent, par leur taille, entre les deux extrêmes que représentent les matériaux massifs et les amas moléculaires. L'intérêt des nanomatériaux en nanotechnologie peut s'expliquer par le fait que, d'une part, en électronique on cherche à miniaturiser le plus possible afin de rendre les appareils plus légers et plus performants et que, d'autre part, leurs propriétés physiques s'écartent notablement de celles qui caractérisent les mêmes matériaux mais à l'état massif et par conséquent leur ouvrent de nouveaux horizons pour des applications industrielles [7].

#### I.2.1. Les différentes synthèses :

Les premiers nano-cristaux, terme désignant un amas de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, ont certainement été élaborés il y a plusieurs centaines d'années, lors des premières expérimentations destinées à la coloration de matrices vitreuses où la synthèse de nanoparticules en matrice vitreuse résulte d'une transition de phase d'une solution visqueuse

sursaturée. Cette formation peut être divisée en trois phases : la nucléation, la croissance normale et la croissance en compétition. La première étape consiste en la formation des germes, soit au regroupement de quelques atomes, puis la croissance se poursuit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les germes et les atomes présents à l'interface germe/matrice, cette croissance s'accompagne ainsi d'un effondrement du degré de sursaturation. Quand celui-ci devient négligeable, la plupart des ions sont alors incorporés dans les nano-cristaux, les plus petits d'entre eux diffusent dans la matrice et sont absorbés par les plus gros. Ces différentes étapes nécessitent de travailler avec des températures assez élevées, généralement comprises entre 550°C et 700°C, suivant la taille moyenne désirée. Par cette technique, de nombreuses variétés de nano-cristaux semi-conducteurs ont été élaborées : des composés binaires et ternaires [8].

Différentes méthodes d'élaboration sont complétées par des procédés de chimie organique. Une de ces méthodes repose sur l'utilisation de solutions colloïdales. L'avantage principal de cette méthode réside dans la quantité considérable de nano-cristaux pouvant être élaborée. La difficulté majeure de cette technique repose sur la maîtrise du processus extrêmement rapide d'agglomération des colloïdes. Afin d'y parvenir, l'ajout d'agent stabilisant dans la solution est souvent utile.

Deux autres procédés chimiques sont également beaucoup employés : la précipitation par micelle inverse [9] et plus récemment, une nouvelle procédure a été mise au point : l'injection instantanée de réactifs organométalliques dans un solvant, aboutit à la formation de nucléides qui croissent uniformément. Une précipitation partielle de la solution, suivant la taille des nanoparticules, est obtenue. Le séchage de ce précipité donne une poudre constituée de nano-cristaux quasi mono-disperses, qui est ensuite dissoute dans un autre solvant. Le résultat final est ainsi une solution de nano-cristaux, dont la distribution de taille est très fine ( $\approx 5\%$ ) [10].

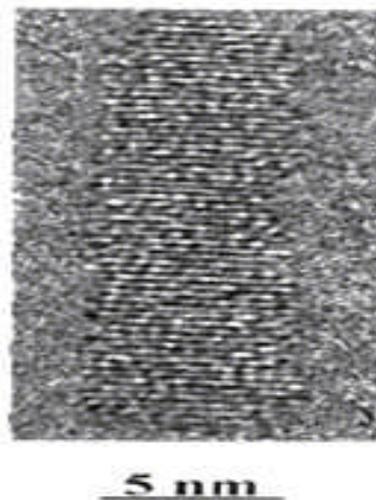
Ces divers procédés sont actuellement les plus utilisés pour la fabrication de nano-cristaux, cependant, d'autres synthèses sont possibles mais elles dépendent du type de matériau à mettre en forme [11, 12].

### **I.2.2. Morphologie des nano-cristaux [13] :**

Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. Comme dans les nano-cristaux, le nombre d'atomes en surface est largement supérieur à celui en volume, chaque forme géométrique est caractérisée par un nombre d'atomes propre. Ainsi, les effets de surface du nano-cristal et

l'interface nano-cristal / matrice hôte seront plus ou moins importants suivant les différentes formes.

Les formes des cristallites sont reliées à la cristallographie des surfaces qui entourent la nanoparticule. Les surfaces (111) et (100) des particules métalliques de structure CFC sont différentes non seulement en densité d'atomes en surface mais aussi en structure électronique, liaisons et réactivités chimiques. L'énergie d'activation de la sublimation des faces (110), par exemple, est nettement inférieure à celle des faces (100) et (111). La figure I.2 montre les nano-cristaux de (ZnSe) ayant la structure wurtzite :



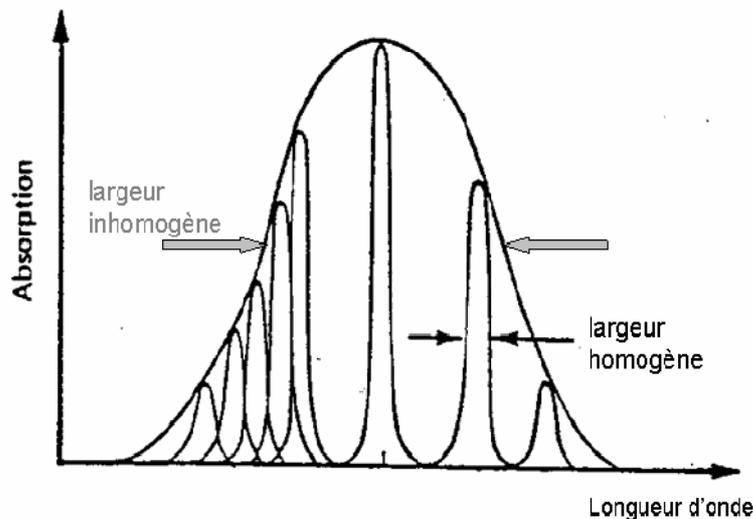
**Figure I.2 :** Nano-cristaux de ZnSe (structure wurtzite).

### **I.2.3. Confinement quantique :**

Lorsqu' un semi-conducteur est excité par un photon dont l'énergie est supérieure ou égale au gap, l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction laissant un trou dans la bande de valence. L'électron et le trou ne sont pas libres, ils interagissent par l'intermédiaire d'une interaction coulombienne et forment un état lié appelé « exciton ». Cet exciton est assimilé à une quasi-particule caractérisée par un rayon imaginaire qui représente la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou [11].

Limités par le confinement spatial. Comme dans un matériau massif, l'absorption d'un photon peut conduire à la création d'un exciton. Toutefois, le confinement de cette quasi-particule induit un décalage vers les hautes énergies du seuil d'absorption, traduisant un élargissement du gap [14].

Les bandes d'absorption et d'émission d'une collection de nano-cristaux sont caractérisées par un élargissement qui trouve son origine dans deux processus distincts : l'interaction d'un exciton avec le réseau ou les défauts présents dans le nano-cristal conduit à un élargissement homogène, par contre, le fait que les nano-cristaux ne sont pas tous de la même taille génère un élargissement inhomogène. En effet, tout procédé d'élaboration génère une distribution de taille. Pour la plupart des nano-cristaux, l'élargissement homogène est très inférieur à l'élargissement inhomogène [15, 16]. Cette configuration est schématisée sur le graphique de la figure I.3 :



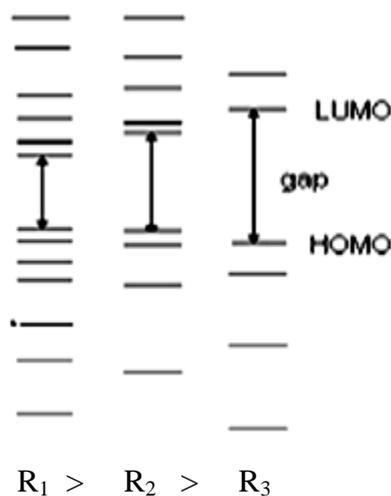
**Figure I.3 :** Largeurs homogènes et inhomogènes constituant une bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

### I.2.4. Structure de bande des semi-conducteurs nanocristallins :

Lorsque la taille du semi-conducteur devient de l'ordre du nanomètre, un effet de confinement apparaît et se traduit par la discrétisation des niveaux d'énergie autorisés pour un électron et par la disparition des bandes. L'augmentation du gap est parmi les caractéristiques importantes des nano-cristaux lorsque leur taille diminue (figure I.4). Il a été démontré expérimentalement que le gap dépend de la taille, par des caractérisations optiques et électriques. Le gap d'un nano-cristal est relié à celui du cristal massif par la relation [14]:

$$E_g(\text{nano}) = E_g(\text{massif}) + E_{\text{puit}} + E_{\text{coul}} \quad (\text{I.1})$$

Il faut noter que cette formule n'est qu'une approximation car plusieurs effets tel que le couplage spin-orbite et l'anisotropie du cristal doivent être pris en considération pour une meilleure estimation. L'approximation de base du gap des cristallites comporte deux termes : l'énergie de confinement qui varie comme l'inverse du carré du diamètre et l'interaction coulombienne, qui varie comme l'inverse du diamètre. L'énergie de confinement est toujours une quantité positive. L'interaction coulombienne est toujours attractive, ce qui fait diminuer l'énergie de formation de l'exciton. L'énergie de confinement domine dans le cas des cristallites de très faibles tailles. La variation du gap en fonction de la taille est très utile pour l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés optiques contrôlables.



**Figure I.4 :** Représentation schématique du gap des nano-cristaux en fonction de la taille.

### I.2.5. Application des nano-cristaux:

La propriété d'élargissement du gap lorsque la taille diminue fait l'objet de recherches intenses et approfondies en vue d'ajuster les longueurs d'onde de luminescence en fabriquant des nano-cristaux de faible dispersion en taille [17]. Quelques applications des nano-cristaux semi-conducteurs dans la recherche et la technologie sont exposées ci-après :

- Nano-cristaux pour les cellules solaires : les composites polymères/nano-cristaux semi-conducteurs à large bande interdite.
- Nano-cristaux pour la biologie : la possibilité d'utiliser les nano-cristaux semi-conducteurs comme marqueurs fluorescents dans les expériences d'imagerie en biologie.

- Nano-cristaux dans des systèmes émetteurs de lumière : LED à base des composites polymère/nano-cristaux notamment la structure constituée d'une séquence ITO/PPV/nano cristaux/Al.

### **I.3. La synthèse Sol-gel :**

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [18]. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.

#### **I.3.1. Historique et généralités :**

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles [19]. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue. Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol-Gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou Organominéraux et même depuis peu aux biomatériaux [20].

L'originalité du procédé Sol-Gel ; qui est l'abréviation de Solution-Gélification; réside dans l'obtention en solution et à basse température ; c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur.

#### **I.3.2. Physico-chimie de la synthèse Sol-gel :**

Les processus Sol-Gel utilisent comme précurseurs des composés aussi bien minéraux qu'organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés [21, 22]. Il consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [23]. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des alcoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs

conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel [23].

### **I.4. Préparation des xérogels :**

Les deux principales voies possibles pour la synthèse sol-gel sont la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires.

#### **I.4.1. La déstabilisation d'une solution colloïdale :**

Les particules colloïdales possèdent des propriétés appartenant aux domaines moléculaire et macroscopique. Prenons le cas où des particules sont dispersées dans un milieu liquide. Si on se situe à la limite inférieure, c'est-à-dire lorsque ces particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre, à première vue on pourrait dire que le système va se comporter comme une quelconque solution moléculaire. Pourtant cette solution colloïdale présente une diminution de ses propriétés colligatives (pression osmotique, point de congélation...) par rapport à une "vraie" solution moléculaire [23].

A la limite supérieure lorsque la dimension de la particule est de l'ordre du micron on a affaire à un autre type de comportement. En effet cette limite supérieure est marquée par l'équilibre entre le mouvement brownien qui a tendance à maintenir les particules dispersées et la force de gravité qui favorise la sédimentation (ou crémage). Donc l'équilibre entre les forces thermiques intrinsèques et les forces externes qui agissent sur et entre les particules résumé de façon générale le comportement de l'état colloïdal [24].

La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent [25, 26].

### I.4.2. La polymérisation d'espèces moléculaires :

Il existe deux familles de précurseurs peuvent en général être mises en jeu dans le procédé sol-gel : les sels métalliques (chlorures, nitrates) et les alcoxydes de métaux  $M(OR)_n$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé sont des réactions d'hydrolyse et de polymérisation. Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, il se forme des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités [23].

### I.4.3. Avantages et inconvénients :

- Les alcoxydes n'apportent aucun élément étranger inorganique lors de la préparation (Cl, N) qui pourraient modifier les propriétés électriques finales des oxydes métalliques.
- La grande réactivité pourra être utilisée pour améliorer l'accrochage entre le substrat et la couche épaisse même pour des recuits à température modérée.
- Le nombre limité de précurseurs organométalliques commercialement disponibles et d'autre part, leur coût parfois assez élevé.

### I.4.4. Mécanismes réactionnels :

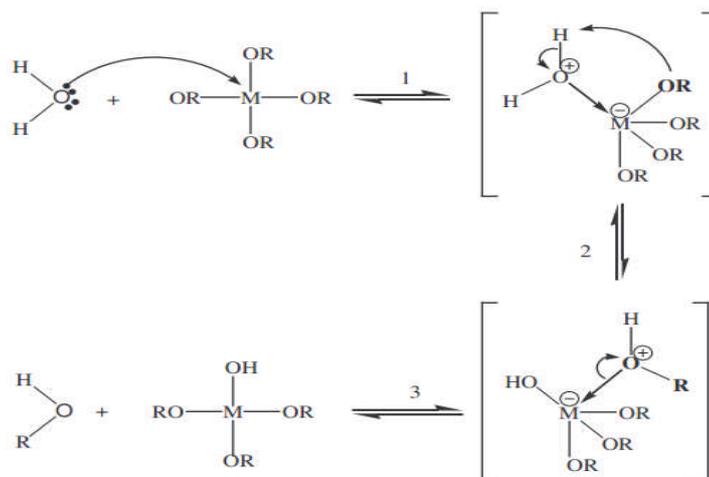
Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse puis vient la condensation des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

#### I.4.4.1.L'hydrolyse :

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions Sol-Gel. L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3) [23].



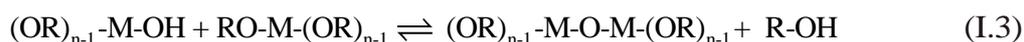
**Figure I.5 :** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

La vitesse de la substitution nucléophile dépend de deux paramètres [27]:

- La saturation de coordination du centre métallique  $M$ . Plus  $(N-z)$  est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.
- La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

#### I.4.4.2. La condensation :

La condensation ou la polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée : Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont  $M-O-M$  avec une augmentation provisoire de la coordinance du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [28, 29].



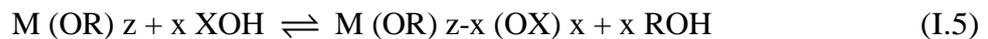
#### **I.4.4.3. Les réactions inverses :**

Toutes les réactions décrites précédemment sont réversibles. Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification qui est bien plus importantes en catalyses acides comparées aux catalyses basiques [30].

Pour la polymérisation, la réaction inverse est l'hydrolyse ou l'alcoolyse des ponts O-X-O. On sait seulement que la dissolution de gels en milieux aqueux est très fortement dépendante des ions hydroxydes [31].

#### **I.4.4.4. Stabilisation du sol :**

Dans le but d'obtenir des sols stables à l'humidité ou des gels. Le contrôle des vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation est réalisé par l'ajout de modificateurs qui permet une diminution de la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau dont l'ajout conduit à la formation de précipités :



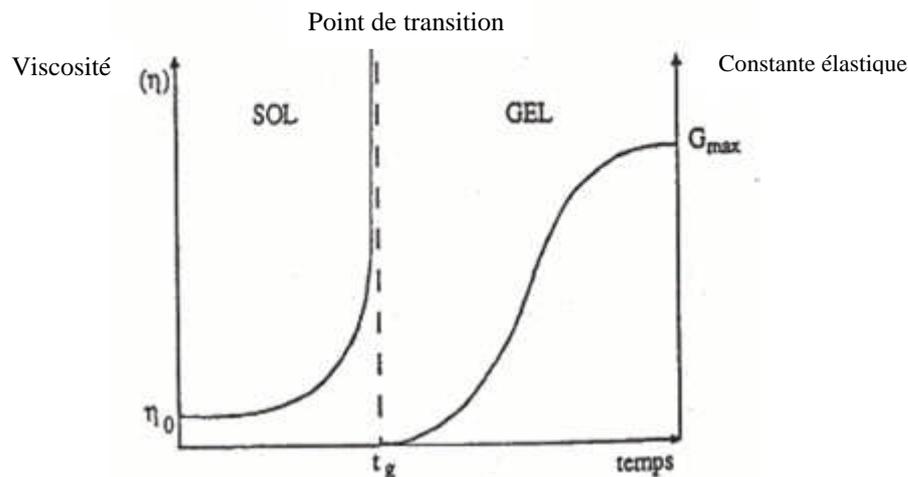
Selon leur nature, les modificateurs peuvent conduire à une catalyse acide et/ou une modification chimique [32]. Les acides augmentent globalement les vitesses d'hydrolyse et de condensation, Pour des concentrations en acide importantes, le phénomène inverse est observé

La formation d'un précipité, lors d'un ajout d'eau, est évitée en présence d'un taux important d'acide chlorhydrique [33].

#### **I.4. 5. La transition Sol-gel :**

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croit avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (pratiquement la taille du récipient) : c'est le point de transition sol gel [34].

La figure I.6 montre l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de la constante élastique, sont ainsi présentées schématiquement en fonction du temps.



**Figure I.6 :** Evolution de la viscosité et de la constante élastique du gel.

#### **I.4.5.1. Phénoménologie de la gélification :**

La différence entre un gel et une solution de polymères fortement visqueuse, c'est qu'un gel n'est pas visqueux mais viscoélastique. Le mécanisme prévu pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. L'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. L'amas solide ainsi formé est en réalité une imbrication de chaînes macromoléculaires, formant une structure solide amorphe. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées, leurs éliminations se fait par un léger traitement thermique [35].

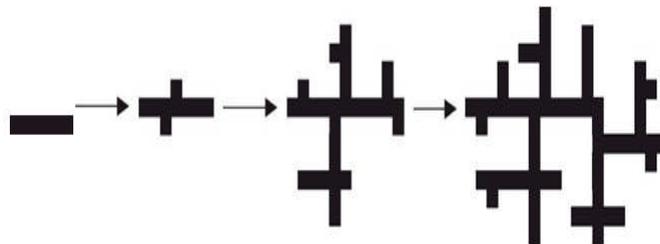
Cependant au niveau des processus de gélification, le temps ( $t_{gel}$ ) est très difficile à déterminer car il ne s'accompagne d'aucune variation thermique. Une valeur particulière de viscosité ou d'élasticité peut-être observée pour des écarts de quelques secondes à quelques heures après le  $t_{gel}$  selon les cas [34].

#### **I.4.5.2. Croissance des sols :**

Pour décrire les processus de croissance des dérivés d'alcoxydes et prédire l'évolution des propriétés, différents modèles de croissances ont été développés :

- **Modèle de Flory-Stockmayer** [27] : La croissance en taille des molécules se fait par rencontre au hasard des fonctions réactives entre espèces adjacentes au cours des chocs moléculaires. Ce qui permet de décrire la distribution des masses moléculaires.

- **Les modèles monomère-cluster (AMC)** [23, 36]: Le modèle d'agrégation monomère-cluster nécessite une source continue de monomères, ce qui est le cas des solutions basiques. La croissance des molécules se fait au niveau de germes (ou cluster), ces germes sont considérés en dilution infinie, les interactions entre germes sont considérées comme nulles (Agrégation limitée par diffusion), et la croissance du germe se fait particule par particule. Le processus conduit à la formation d'amas très branchés (figure I.7) :



**Figure I.7 :** Evolution des clusters selon le modèle d'agrégation par diffusion contrôlée.

Du fait de l'existence d'une barrière de potentiel, un certain nombre de collisions peuvent être nécessaires avant qu'une liaison ne se forme (Agrégation limitée par réaction). Plus le nombre de collisions nécessaires est grand, plus les monomères ont le temps de diffuser à l'intérieur de la structure du cluster et moins la structure finale sera fractale [37].

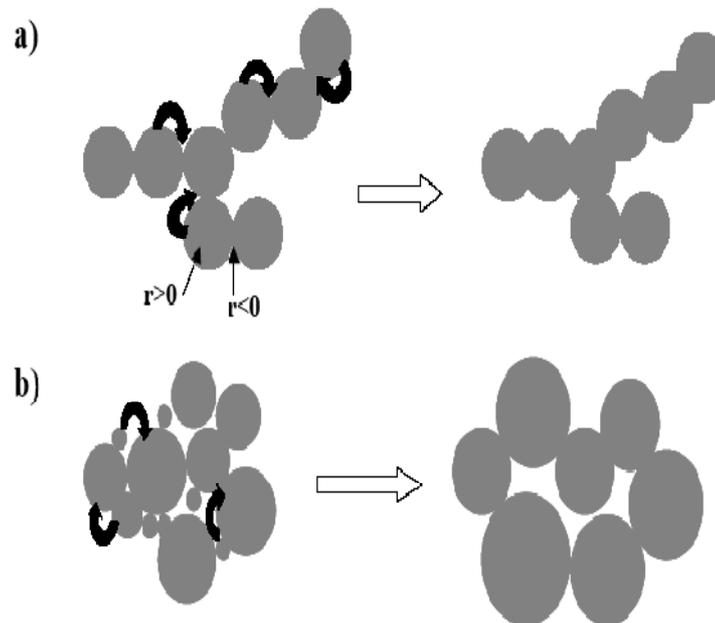
- **Le modèle cluster-cluster :** Le modèle prévoit la disparition par condensation des espèces les plus basiques. Dans la plupart des conditions acides expérimentées, le modèle de réaction limité cluster-cluster prédomine dès les premières étapes de la condensation [38].
- **Modèle de percolation :** Introduit par Hammersley en 1957, il prévoit une concentration critique des réactifs appelée seuil de percolation, au dessous de ce seuil il n'est pas possible d'obtenir un gel (valable pour des systèmes concentrés) [39].

### I.4.5.3. Le vieillissement des gels :

Le système continue à évoluer par fixation progressive des espèces libres. Les très petites particules sont « digérées » au profit des plus grosses du liquide apparaît et le gel occupe moins de volume. A température ambiante ce phénomène peut durer pendant des mois selon le pH, de la température et la composition des gels [40].

Plus les particules sont petites plus elles sont « instables » et solubles Deux mécanismes de dissolution-reprécipitation sont possibles et sont illustrés sur la figure I.8:

- La dissolution de la surface des particules et sa reprécipitation au niveau des jonctions inter-particulaires,
- La dissolution des particules de petites tailles et leur reprécipitation au sein des plus grosses.



**Figure I.8 :** Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement

La taille moyenne des particules élémentaires et des agrégats formant le réseau solide augmente par dissolution des petites particules dans les plus grosses. L'association de ces deux mécanismes de dissolution-reprécipitation engendre un décalage de la distribution de taille de pores vers les plus grands pores et induit ainsi une augmentation de la dimension caractéristique du réseau poreux et de sa perméabilité [23, 41].

### **I.5. Facteurs influençant la cinétique des réactions :**

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

### I.5. 1. La température :

La température est le premier paramètre à considérer lors de la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. En effet, plus la température est élevée, plus les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides.

### I.5. 2. Le solvant :

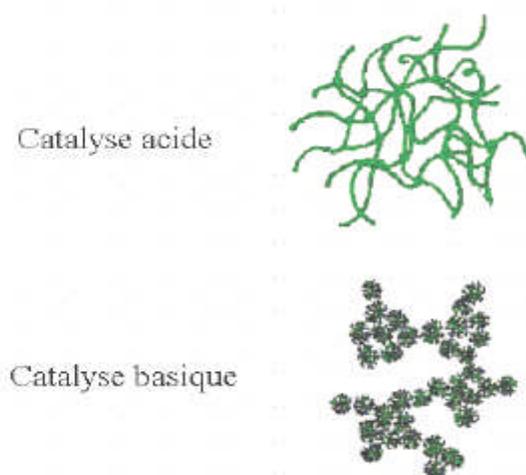
Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique car les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur permet de distinguer trois catégories [42]:

- Les solvants protiques et polaires (méthanol).
- Les solvants aprotiques et polaires (acétonitrile).
- Les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grande dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité [43].

### I.5. 3. Le catalyseur :

Vue les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux (OR par OH<sup>-</sup>), alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique (M-O-M) ce qui agit donc directement sur la porosité du matériau final [27].



**Figure I.9 :** L'influence de catalyseur sur la forme des amas.

### **I.5.4. Le choix de l'alcoxyde :**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [44].

### **I.5.5. Le taux d'hydrolyse :**

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [33]. Le taux d'hydrolyse ( $h$ ) est défini par :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (I.6)$$

On observe trois principaux domaines :

- $h < 1$  : Dans ce domaine la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation.
- $1 < h < z$  : Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Les chaînes de polymères s'accordent linéairement.
- $h > z$  : Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde. Des poudres mono-disperses sont obtenues par précipitations contrôlée [45].

### **I.5.6. La nature du centre métallique :**

Les métaux de transitions présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs du fait de l'insaturation de coordinance, En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau [27].

### **I.6. Les systèmes multi-composants par synthèse Sol-gel:**

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts. On peut en pratique distinguer plusieurs cas de figure, en fonction du type de précurseur (alcoxyde ou sel métallique) et en fonction de l'objectif (dopage, formation d'un composite) [46].

**I.6.1. Cas du dopage :**

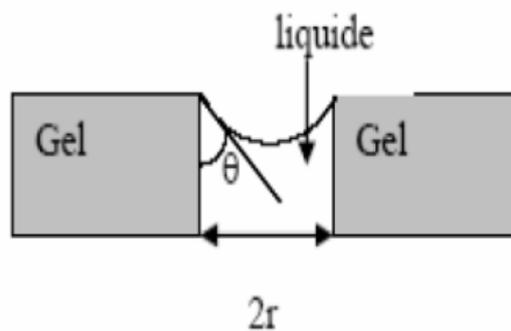
Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde soit par un sel métallique.

**I.6.2. Cas des oxydes mixtes :**

La formation de ce type de composés implique généralement d'apporter une quantité importante d'au moins un deuxième élément chimique. Dans ce cas l'utilisation d'un sel métallique comme précurseur est difficile car cela pose de nombreux problèmes tels que des difficultés de mise en solution, des risques de ségrégation et des problèmes de recristallisation lors du séchage. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des précurseurs alcoxydes. Cependant, les comportements en solution des différents précurseurs que l'on doit associer sont souvent peu compatibles. Avec en particulier des cinétiques d'hydrolyse-condensation différents.

**I.7. Séchage :**

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé d'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores, s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires  $C_p$  induites à l'interface liquide vapeur à l'intérieur des pores [49], comme l'illustre la figure I.10:



**Figure I.10 :** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{I.7})$$

Où :  $\theta$  : est l'angle de mouillage.  
 $\gamma$  : la tension superficielle du sol.  
 $r$  : le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront [48].

➤ Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

#### **I.7.1. Xérogels :**

Un séchage normal entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. Des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [49, 50].

#### **I.7.2. Aérogels :**

C'est un séchage dans un autoclave sous pression élevée n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles [49].

#### **I.7.3. Taille et distribution des pores :**

Il existe plusieurs paramètres qui affectent la mono-licité d'un gel. Ces paramètres regroupent les propriétés du gel, la température du séchage et l'atmosphère ambiante. Si un gel n'est pas correctement préparé, l'accumulation des forces capillaires peut engendrer la fissuration du matériau final [13].

Parmi les propriétés influençant le processus de densification, la distribution des pores dans le gel est la plus importante. Presque tous les problèmes qui surgissent pendant la densification d'un gel sont étroitement liés à la taille des pores. Par exemple, les gels dont les pores sont petits tendent à se fissurer pour une température de séchage élevée, tandis que ceux contenant de grands pores peuvent s'agglomérer sans fissuration. La distribution des pores et la densité du gel changent selon les conditions de la formation du gel. En général, les gels de basses densités contiennent de grands pores.

### **I.7.4. Facteurs influençant la microstructure des xérogels:**

La structure de la couche finale dépendra de la compétition entre les processus tendant à rendre compacte la structure (processus tels que : l'évaporation et la pression capillaire) et ceux tendant à la rendre rigide, tels que les réactions de condensation et le processus d'agrégation. Il est difficile de rendre compacte une structure déjà devenue rigide. L'hydrolyse requiert suffisamment d'eau pour qu'elle se produise avec les groupes de l'alcoxyde. La quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse a une influence non seulement sur la solution mais aussi sur la nature de l'oxyde obtenu. Parfois, aucune réaction de condensation n'a lieu en présence d'un excès d'eau [51].

En général, la conséquence de cet excès est un enrichissement de l'eau aux environs de la ligne de séchage dû à l'évaporation préférentielle et au flux causé par le gradient des tensions superficielles. Cet enrichissement cause une augmentation correspondante dans la pression capillaire durant la dernière période de séchage lorsque le ménisque liquide vapeur recule à l'intérieur de la couche [52].

- Une élévation de la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation a lieu à la surface extérieure de la couche ; plus une couche est épaisse, plus le temps de séchage, le temps de vieillissement ainsi que le temps pour ordonner les sols répulsifs est long.
- Un temps de séchage plus long favorise le processus de réarrangement des particules répulsives tandis que, pour des sols réactifs, il cause le raidissement de la structure, menant à une structure plus poreuse. Dans les deux cas, la vitesse de retrait peut être mise à profit pour ajuster la porosité de la couche déposée.

- On a également observé, pour toutes les particules répulsives, une augmentation monotone de l'indice de réfraction lorsque la vitesse de retrait augmente, tandis que, pour les sols réactifs on obtient le contraire.

### **I.8. Avantages et inconvénients de la synthèse Sol-gel :**

La méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons : Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme. Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie. En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques [53, 54].

Divers types des matériaux peuvent être élaborés : matériaux microporeux, les matériaux méso-poreux, matériaux organominéraux et matériaux hybrides [52, 53, 55].

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux [56, 57].

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I**

**Bibliographie du Chapitre I :**

- [2] P. Moriarty. Nanostructured materials. Rep. Prog. Phys. 64(2001) 297.
- [3] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J. Zhang. Surfaces: A playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality. Surf. Sci. 500 (2002) 1.
- [4] Hari Singh Nalwa (Eds). Nanomaterials and magnetic thin films, handbook of thin film materials. Vol. 5, 2002, Academic Press.
- [5] P.M. Petroff, A.Lorke, A.Imamoglu. Epitaxially self-assembled quantum dots. Phys. Today 54 (2001) 46.
- [6] B. Heidari, I.Maximov, E-L. Sarwe, L.Montelius. Large scale nanolithography using nano-imprint lithography. J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 2961.
- [7] Sébastien Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe », 2003.
- [8] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. L E Rch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emme Rling, J. Fricke, A.Foitzik, E.Lang, B.Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998).
- [9] M.A. Chamaro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Cacoïn, G. Gounio, J.P. Boilot, R. Cases, Journal of Crystal Growth 159, 853 (1996).
- [10] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1995)
- [11] S.V. Gaponenko, « Optical properties of semiconductor nano-crystals », Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [12] F. Paille, Thèse de doctorat, Lyon (1997).
- [13] Chelouche Azeddine, « Elaboration des nano-composites ZnSe/Silice, ZnO/Silice, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène, caractérisation structurale et optique », 2007.
- [14] L. Banya, S.W.Koch, « Semiconductors quantum dots », World Scientific Publishing, Singapore (1993).
- [15] P.A.M.Rodrigues, G.Tamulaitis, P.Y. Yu, S.Risbud, Solid State Com. 94, 583 (1995).
- [16] L.Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, Superlattices and Microstructures, 29, 67 (2001).
- [17] P. Yu, M. Cardona, « Fundamentals of semiconductors physics and material properties », 3rd Rev. and Enlarged Ed. Berlin, New, York, Springer (2001).
- [18] J.D. Mackenzie. Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future. J. Sol-Gel Sci.Technol. 26 (2003) 23.

- [19] Les procédés Sol-gel, *Revue Du Verre*, Vol 6, N° 5, Octobre 2000.
- [20] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng and S. Dong, *Analytica Chemica Acta*, 388, 71, (1999).
- [21] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal Alkoxyds*, Academic Press, London, (1978).
- [22] R.C. Mehrotra, *J. of Non-cristalline Solids*, 1, 100, (1988)
- [23] J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [24] M. Carpineti, M. Giglio. Transition from semi-order to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3828.
- [25] P. C Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*, Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York. 1986.
- [26] J.P.Dabliez, K.Tabti, P.J.Derian, M.Drifford. *Vélocimétrie doppler sous champ électrique: technique et application à l'étude de la mobilité électro-phorétique des colloïdes et des poly-électrolytes*. *Revue de physique appliquée*. 1987, 22, 1013 – 1024.
- [27] Sébastien Sallard, « Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation Sol-gel et de la fractalité des xérogels », 2004.
- [28] J.Livage, P.Barboux, M.Navabi, P.Judeinstein, *Solid State Ionics*, 1989, 135, 131.
- [29] H.Cathey, « Etude de la gélification d'alcoxydes de Zirconium et de Titane par voie électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques». Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [30] C.J.Brinker, K. D.Keefer, D.W.Schaefer, C. S.Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 48, 47.
- [31] R.K. Iler, *the Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [32] J. Livage, C. Sanchez and F. Babonneau. *Molecular precursor routes to inorganic solids. Chemistry of advanced materials: an overview*, Edited by Wiley, New York (1998).
- [33] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.
- [34] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997).
- [35] Attallah Mourad, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie Sol-gel », 2010.

- [36] M.Daoud, Van Damme, La Juste Argile, M.Daoud, C.Williams, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1995, 43.
- [37] M.Kolb, Polymer gels and networks, 1996, 4, 375.
- [38] P.Meakin, on growth and form, H. E.Stanley, Ostrowsky N., Martinus-Nijhoff, Boston, 1986, 111.
- [39] P. Chrysicopoulou, D. Davazoclo, Chr.Trapalis, G.Cordas, Thin solid films.323 (1998) P. 188.
- [40] Haereid. Preparation and characterizations of transparent monolithic silica xérogels with low density. University of Trondheim, 1993.
- [41] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-gel processing. Academic Press, 1990, 97-233.
- [42] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing ceramic films, Chemistry 43 (1989) P. 298.
- [43] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: J. Non-Crystalline Solids 87 (1986) P. 185.
- [44] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. Non-Crystalline Solids 100 (1988) P. 65.
- [45] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.
- [46] Alexandre Gaudon, « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système Silice – Zirconium », 2005.
- [47] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences. 29 (1974) 389.
- [48] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [49] Yacine Bouachiba, « Synthèse de films TiO<sub>2</sub>, étude Structurale et optique », 2010.
- [50] Wael Hamd, « Elaboration par voie Sol-gel et étude microstructurale de gels, de couches minces de SnO<sub>2</sub> », 2009.
- [51] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [52] Rudina Bleta, « Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. matrices pour la physisorption de biomolécules », 2007.
- [53] L.C. Klein. Sol-gel optics: Processing and applications, Kluwer Academic Publishers, London (1994).
- [54] J. Phalippou. Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde : Application aux verres. industrie céramique, N813 (02)., Page 131-138 (1987).

- [55] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L.Ventelon and M. Blanchard-Desce, *Optical Materials*, 9, 265, (1998).
  - [56] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy et J.P. Galaup. *Images de la physique*. Presse Universitaire de France, (1998).
  - [57] D. R. Ulrich., *Sol-gel processing*. Chemtec, Pages 242-249 (1988).
-

## Chapitre II :

### **Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain**

## Chapitre II :

### Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

#### Sommaire

---

<b>II.1. L'étain .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2. Préparation du dioxyde d'étain .....</b>	<b>22</b>
II.2. 1. Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base.....	22
II.2. 2. Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol.....	22
II.2. 3. Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique .....	23
II.2. 4. Synthèse à partir de $\text{SnC}_2\text{O}_4$ .....	23
II.2. 5. Synthèse à partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	23
II.2. 6. Méthode des sels fondus .....	24
<b>II.3. Préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain .....</b>	<b>24</b>
II.3. 1. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie hydrothermale .....	25
II.3. 2. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie "Template" .....	25
II.3. 3. Préparation de $\text{SnO}_2$ par voie sol-gel.....	26
<b>II.4. Caractéristiques de l'oxyde d'étain.....</b>	<b>26</b>
II.4.1. Propriétés générales du $\text{SnO}_2$ .....	26
II.4.2. Microstructure et propriétés électriques de $\text{SnO}_2$ .....	26
II.4.3. Structure cristallographique .....	27
II.4.4. Structure électronique de bande du $\text{SnO}_2$ monocristallin .....	28
II.4.5. Propriétés optiques.....	29
II.4.6. Propriétés électriques.....	29
II.4.7. Réponse électrique de $\text{SnO}_2$ en présence d'un gaz .....	29
II.4.7.1. Effet de l'adsorption gazeuse : $\text{SnO}_2$ monocristallin .....	30
II.4.7.2. Effet de l'adsorption gazeuse : $\text{SnO}_2$ polycristallin .....	30
<b>II.5. Comparaison entre l'oxyde (<math>\text{SnO}</math>) et le dioxyde (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>31</b>
II.5.1. Diagramme des phases.....	31
II.5.2. Structure cristalline .....	32
II.5.3. Modes de vibrations.....	32
<b>II.6. Les additives dans l'oxyde d'étain (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>33</b>
II.6.1. Modifications cristallographiques.....	34
II.6.2. Modifications optiques .....	34
II.6.3. Modifications électriques.....	35
<b>II.7. Les procédés de dopage .....</b>	<b>36</b>
II.7.1. Le dopage par voie directe.....	36
II.7.2. Autres voies de dopage .....	36
<b>II.8. Les applications de l'oxyde d'étain (<math>\text{SnO}_2</math>) .....</b>	<b>36</b>
II.8.1. Vitrage à isolation thermique.....	37
II.8.2. Les capteurs chimiques .....	37
II.8.3. Piles au lithium .....	38
II.8.4. Les applications photovoltaïques.....	38
II.8.5. Conducteurs transparents.....	39

---

### **Introduction :**

Le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est un oxyde métallique de plus en plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et pour la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C.

L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...).

### **II.1. L'étain :**

L'élément étain est assez rare : sa part dans la croûte terrestre est estimée à 0,0035%. Dans la nature, l'étain n'existe pas à l'état de métal libre, mais intervient seulement dans des composés comme l'oxyde d'étain.



**Figure II.1 :** Etain pur.

Il possède une température de fusion relativement basse (231,9 °C) et il est hautement résistant à la corrosion, ce qui en fait un élément idéal pour le revêtement de protection des métaux. L'étain naturel est formé des isotopes de masse atomiques de 112 à 124 [58].

L'étain trouve son utilisation dans de nombreux procédés industriels [59]:

- La soudure à l'aide d'étain fondu au contact d'un fer à souder.
- Le bronze, alliage d'étain et de cuivre, est utilisé pour couler des statues et des cloches.
- Production de fer.

- L'étain sert à protéger la base en acier contre la corrosion.
- L'étain, sous forme de SnF<sub>2</sub>, est utilisé dans les pâtes dentifrices afin de prévenir l'apparition de caries.

### II.2. Préparation du dioxyde d'étain :

Les premiers cristaux synthétiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus par Daubree et Deville en 1849. Le dioxyde d'étain peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, le SnO<sub>2</sub> est obtenu en insufflant de l'air chaud sur le métal fondu ou en oxydant la vapeur d'étain vers 1700°C. L'oxyde obtenu est alors une poudre blanche particulièrement fine. Par voie humide, on l'obtient par action de l'acide nitrique sur l'étain, par précipitation d'une solution de sel stannique par l'ammoniaque ou par hydrolyse à l'ébullition en présence de sulfate de sodium [60].

#### II.2.1. Neutralisation d'une solution de tétrachlorure d'étain par une base :

L'énorme intérêt de ce mode de synthèse résulte de la valeur élevée de l'aire spécifique (230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) du solide calciné à 500°C. Une solution aqueuse de SnCl<sub>4</sub> est mélangée avec une solution aqueuse d'hydrazine. L'équation globale de la réaction peut s'écrire [61] :



Un monolithe transparent de dioxyde d'étain, électriquement conducteur, peut être préparé suivant un procédé Sol-gel, à partir d'une solution aqueuse d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) et de tétrachlorure d'étain (SnCl<sub>4</sub>). L'équation globale de la réaction est [62] :



**Remarque :** Ces deux méthodes conduisent à l'existence d'ions chlorures dans le produit final.

#### II.2.2. Décomposition de tétrachlorure d'étain par l'éthylène glycol :

Le mode de synthèse semble simple : une solution à 0,1% molaire de SnCl<sub>4</sub> dans l'éthylène glycol est chauffée à 80°C pour dissoudre le sel d'étain. Elle est ensuite portée à la température de 120°C pour éliminer l'eau et l'acide chlorhydrique formés. Après l'évaporation du solvant, on obtient un gel marron foncé qui est vieilli pendant 20 minutes

puis séché à 150°C pendant 24 h. Il semble que, par cette méthode, on puisse à la fois éliminer totalement les ions chlorures et conserver une surface spécifique élevée [63].

### **II.2.3. Attaque d'étain métallique par l'acide nitrique :**

L'intérêt de cette méthode repose sur l'absence d'impuretés chlorées dans le produit final. L'étain sous forme de grenaille, est chauffé à reflux dans de l'acide nitrique. L'attaque nitrique donne naissance à une suspension de couleur jaune qui devient blanche au bout d'une dizaine d'heures. Le changement de couleur du jaune au blanc marque la formation d'un oxyde hydraté. Le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH = 5 - 6. Le produit est ensuite séché à l'air ambiant puis à 80°C pendant 24 h et enfin à 120°C pendant 6 h. L'obtention du dioxyde d'étain peut être représentée par l'équation globale suivante [64] :



### **II.2.4. Synthèse à partir de SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :**

La décomposition s'effectue à 450°C, sous flux d'oxygène, à partir d'oxalate d'étain (1,3 g) et d'un mélange équimolaire de nitrates de sodium et de potassium (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Sn = 8). Le mélange sel d'étain-nitrates est introduit dans un tube à essai et subit le traitement suivant : montée en température de 20 à 120°C en 1 h avec un palier de 1 h à 120°C, puis montée de 120 à 450°C en 3 h avec un palier de 2 h à 450°C. Après refroidissement, le solide est récupéré et lavé avec 100 ml d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,15 M) puis avec 100 ml d'eau distillée chaude pour éliminer les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. Il est enfin séché à l'étuve à 100°C. Le produit résultant est une poudre grisâtre du fait de la présence de composés carbonés provenant des oxalates. Après traitement à 600°C, le solide devient jaune [65].

### **II.2.5. Synthèse à partir de SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O :**

La décomposition s'effectue à 450°C à partir de di-chlorure d'étain di-hydraté (1,5 g) et de nitrate de potassium (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Sn = 16). Le traitement subi par le mélange est le même que dans le cas de l'oxalate d'étain avec un palier de 8 h à 450°C. Après refroidissement, le mélange solide obtenu est mis en solution dans de l'eau distillée puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le produit est ensuite séché à 100°C, la poudre obtenue est de couleur blanche. L'échantillon est calciné à 600°C, température à laquelle il est de couleur jaune [66].

### II.2.6. Méthode des sels fondus :

La méthode des sels fondus consiste en une décomposition à 450-500°C d'un mélange constitué d'un sel métallique et de un ou deux nitrates alcalins. L'intérêt d'utiliser les nitrates alcalins ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ...), réside dans le fait qu'ils possèdent une basse température de fusion [67, 68].

La première étape importante du processus est l'équilibre :



➤ Ensuite vient la réaction de précipitation :



Qui engendre le déplacement de l'équilibre précédent et, ainsi, la consommation de  $\text{NO}_3^-$ .

➤ La réaction :



Provoque le dégagement de fumées rousses. Enfin, dans le cas de cations quadrivalents en particulier, il est envisagé la réaction acide-base :



C'est le cas pour l'étain où l'on a une réaction acide-base suivie d'une oxydation de l'étain. L'anion provenant du sel métallique joue également un rôle. En effet, les chlorures ne sont pas réactifs tandis que les sulfates, les nitrates ou encore les oxalates peuvent engendrer la formation de produits secondaires [69].

### II.3. Préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain:

La préparation des poudres nanocristallines du dioxyde d'étain peut être effectuée par voie hydrothermale, "Template" ou sol-gel. C'est cette synthèse qui conduit à des poudres nanocristallines d'oxyde d'étain de surface spécifique élevée.

### II.3.1. Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie hydrothermale :

La voie hydrothermale est la méthode la plus communément employée. L'oxyde d'étain est obtenu sous forme de précipité méso-poreux par hydrolyse acide (HNO<sub>3</sub>) [70], ou basique (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NaOH) du tétrachlorure d'étain [71, 72]. Il est ensuite traité thermiquement à l'air à une température suffisamment importante pour permettre la cristallisation des particules. Cette voie de synthèse conduit à du dioxyde d'étain de surface spécifique (24-100 m<sup>2</sup>/g) et de taille de particules variables (3-60 nm) :

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des particules (nm)
400	83	8.5
600	101	2.7 – 4.1
600	24	2.7 – 9.7
600	24 - 44	40 - 60

**Tableau II.1 :** Surface spécifique et taille des particules des poudres de SnO<sub>2</sub> obtenues par voie hydrothermale.

### II.3.2. Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie "Template" :

Ces dix dernières années, une nouvelle voie de préparation de matériaux méso-poreux basée sur l'utilisation de "Template" surfactants organiques a été développée [73]. Cela permet d'établir une auto-organisation du milieu en phase colonnaire par interaction hydrophile-hydrophobe. Le diamètre des colonnes dépend de la longueur du surfactant, le choix de ce dernier permet de moduler les caractéristiques morphologiques du matériau [74, 75]. Cette voie de synthèse permis d'obtenir du SnO<sub>2</sub> de surface élevée mais pas toujours cristallisé.

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
450	43
450	157
500	143

**Tableau II.2 :** Surface spécifique de dioxyde d'étain obtenu par voie "Template".

### **II.3.3. Préparation de SnO<sub>2</sub> par voie sol-gel :**

La voie impliquant les alcoxydes de métaux est la plus fréquemment mise en œuvre pour élaborer des oxydes de haute pureté et des matériaux à haute performance [23]. Le contrôle de l'étape d'hydrolyse est primordial. En effet, si cette étape est trop rapide, elle ne conduit pas à un sol ou à un gel mais à des précipités denses de faible surface. Il est possible de ralentir leur hydrolyse en utilisant des ligands conduisant, ainsi, à des poudres amorphes d'oxyde d'étain lorsque l'hydrolyse est réalisée dans des solvants polaires [76].

### **II.4. Caractéristiques de l'oxyde d'étain :**

#### **II.4.1. Propriétés générales du SnO<sub>2</sub> :**

L'oxyde stannique sous forme de cassitérite (du grec kassiteros, "étain" 1832) est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire [50] :

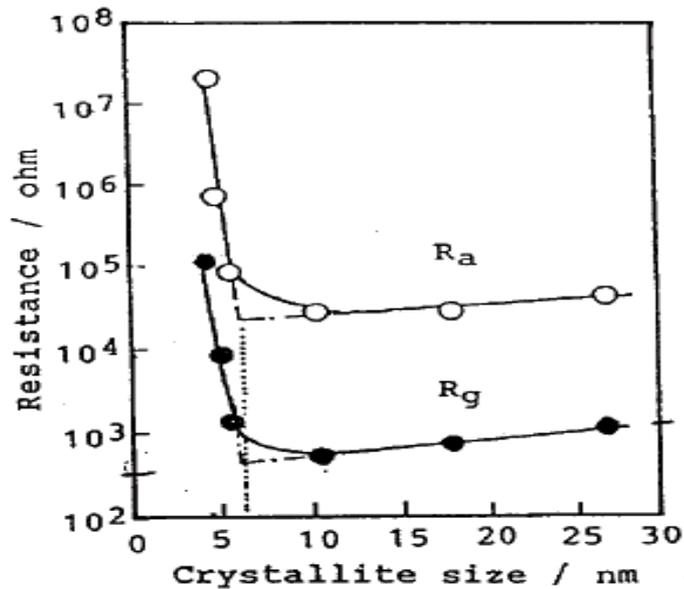
Propriété	Valeur
Masse molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g /cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

**Tableau II.3 :** Propriétés physiques de SnO<sub>2</sub>

#### **II.4.2. Microstructure et propriétés électriques de l'oxyde d'étain:**

La microstructure des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité,...) joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse [77].

Les études sur des couches minces, ainsi que sur du dioxyde d'étain fritté ont met en évidence une augmentation de la résistance des films lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm [78].

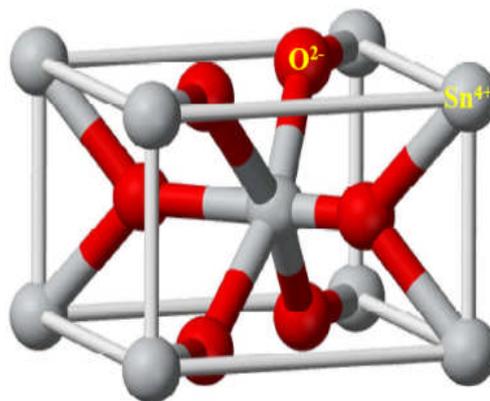


**Figure II.2 :** Influence de la taille des cristallites sur la résistance électrique mesurée sous air sec ( $R_a$ ) et sous 800 ppm  $H_2$  ( $R_g$ ).

En fin, les propriétés électriques des couches de  $SnO_2$  semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres [79, 80].

### II.4.3. Structure cristallographique :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (selon le mode d'élaboration) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme  $SnO_x$  avec  $0.8 < x < 2.0$ . Il se cristallise sous une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$  [81]:



**Figure II.3 :** Structure Rutile de l'oxyde d'étain.

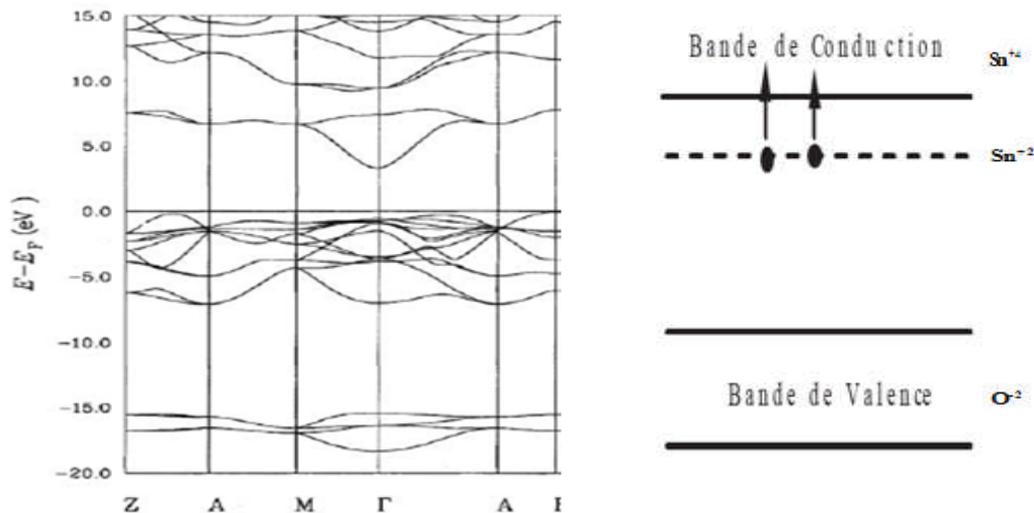
La maille élémentaire est quadratique dont les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : ( $a = b = 0,475 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$ ) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

- L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace  $P42/mnm$ ) donné  $(u, u, 0)$ ,  $(1-u, 1-u, 0)$ ,  $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$  et  $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$  avec  $u = 0,31$ .
- L'étain occupe la position 2a :  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Les rayons ioniques du cation ( $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$ ) et de l'anion ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ ). L'orientation préférentielle est souvent  $[101]$  ou  $[110]$  qui dépend de la température d'élaboration [82].

**II.4.4. Structure électronique de bande du  $\text{SnO}_2$  monocristallin :**

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [83]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. 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 [84].



**Figure II.4 :** La structure électronique des bandes de  $\text{SnO}_2$ .

Le minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin se trouve au point  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) et le haut de la bande de valence est au niveau  $P$  de l'ion  $O^{2-}$  puisque la couche  $2P^o$  est pleine. Ainsi, c'est un semi-conducteur de gap direct [85]. La densité de lacunes ( $SnO_{2-x}$ ), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans l'oxyde d'étain  $SnO_2$  pur est directement proportionnelle à celle des lacunes [86].

### **II.4.5. Propriétés optiques :**

Les propriétés optiques d'oxyde d'étain  $SnO_2$  dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Donc sous la forme de couche mince, l'oxyde d'étain  $SnO_2$ , d'un gap théorique de 3.6 eV, est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible (400 nm à 800nm) [87].

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.  $R = 20\%$ , valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain [1].

### **II.4.6. Propriétés électriques :**

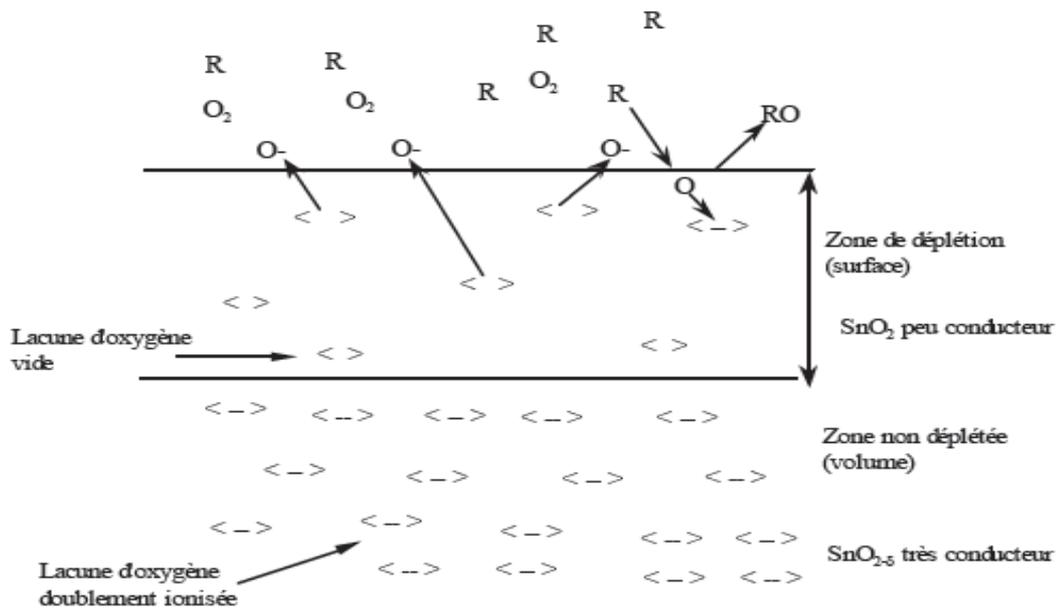
L'oxyde d'étain  $SnO_2$  pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.6 eV. À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant ( $SnO_2$  stœchiométrique) mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur. Il faut distinguer les propriétés électriques de l'oxyde d'étain à l'état monocristallin et polycristallin, les mécanismes de conductivité sont différents. Les couches de  $SnO_2$  déposées ont, généralement, une structure polycristalline ayant un mécanisme de conduction plus complexe [88].

### **II.4.7. Réponse électrique de $SnO_2$ en présence d'un gaz :**

L'une des propriétés essentielles de  $SnO_2$  pour la détection des gaz, une augmentation systématique de sa conductivité électrique en présence d'un grand nombre de gazes réducteurs :  $H_2S$ ,  $HS$ ,  $CO$ , les alcanes (méthane,...), les alcools (éthanol,...), les acides carboxyliques...etc [84].

**II.4.7.1. Effet de l'adsorption gazeuse : SnO<sub>2</sub> monocristallin :**

La formation d'un niveau accepteur peut s'expliquer par l'adsorption de l'oxygène de l'atmosphère. Les lacunes d'oxygène (défaut majoritaire dans la structure de SnO<sub>2</sub>) qui se trouvent près de la surface peuvent capter l'oxygène de la phase gazeuse et la concentration des lacunes dans la couche superficielle diminue par rapport à celle de volume. Cette diminution entraîne la formation d'une couche de déplétion pauvre en porteurs libres, dont l'épaisseur dépend d'une longueur caractéristique des propriétés du matériau appelée longueur de Debye (L<sub>D</sub>) [89, 90]. La figure II.5 montre la zone de déplétion à la surface de SnO<sub>2</sub> :



**Figure II.5 :** Formation d'une zone de déplétion à la surface de SnO<sub>2</sub>.

Toute variation de la concentration électronique dans la zone de déplétion (et donc de sa largeur) provoque une évolution de la conduction électrique. Les espèces chimiques de la phase gazeuse (oxygène de l'air, gaz réducteur, vapeur d'eau, etc.) au voisinage de la surface de SnO<sub>2</sub> vont modifier la concentration en lacunes d'oxygène et donc, la conductivité du matériau.

**II.4.7.2. Effet de l'adsorption gazeuse : SnO<sub>2</sub> polycristallin :**

Pour l'oxyde d'étain polycristallin, il faut considérer chaque grain comme un petit monocristal, c'est à dire un volume fini qui présente une couche de déplétion à sa surface. La jonction entre deux grains crée une barrière de potentiel qui se manifeste par l'apparition

d'effets capacitifs et une variation ohmique de la conductivité électrique. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'états électroniques localisés aux joints de grains et principalement liés à des défauts de structure (discontinuité de surface) ou à la ségrégation d'impuretés dans la zone de joints. Leur remplissage donne lieu à la formation des barrières de potentiel qui modulent le passage des électrons d'un grain à un autre [82].

## II.5. Comparaison entre l'oxyde (SnO) et le dioxyde (SnO<sub>2</sub>) :

### II.5.1. Diagramme des phases :

L'oxyde d'étain SnO est moins bien caractérisé que l'oxyde stannique SnO<sub>2</sub>. Par exemple, sa bande électronique n'est pas connue avec précision, mais se situe dans la gamme de (2,5 - 3 eV). Ainsi l'oxyde SnO présente un gap plus petit que le dioxyde SnO<sub>2</sub>, ce qui est communément citée à 3,6 eV. En outre, il n'ya pas de monocristaux disponibles susceptibles de faciliter des études plus détaillées de l'oxyde d'étain SnO. L'oxyde stannique est la forme la plus abondante d'oxyde d'étain et il est d'une grande importance dans les applications technologiques de détection de gaz et de catalyseurs d'oxydation [91]. En plus de la structure rutile (Tétraгонаle) de SnO<sub>2</sub>, il existe également une phase plus dense (orthorhombique) à haute pression. La figure II.6 montre le diagramme de phase Sn-O sous la pression atmosphérique.

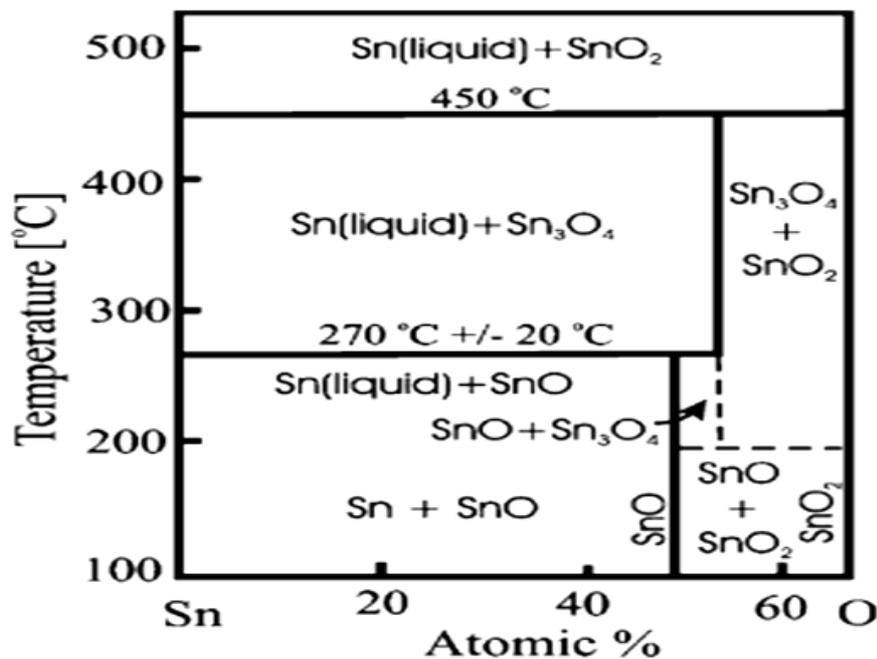
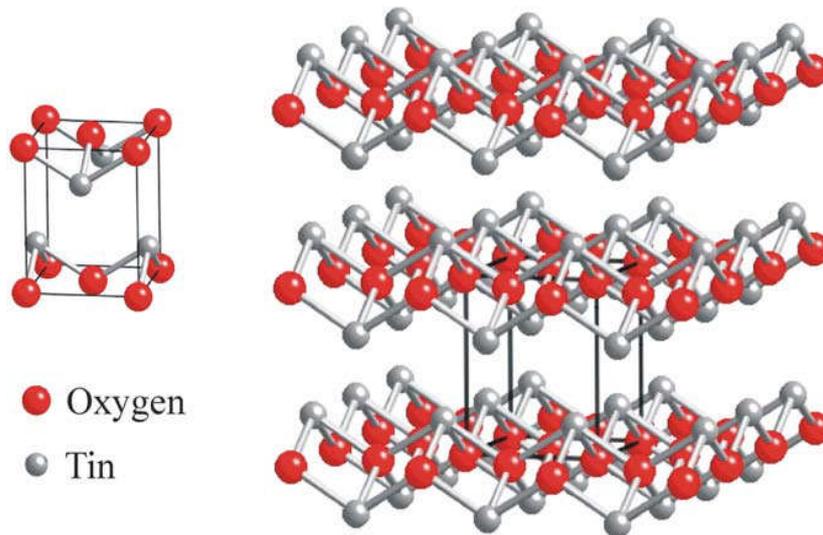


Figure II.6: Diagramme des phases Sn-O.

Ce schéma indique la présence d'une phase intermédiaire d'oxyde d'étain entre la phase SnO et la phase SnO<sub>2</sub> à des températures élevées. L'oxyde d'étain Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est souvent donné pour sa composition, mais l'oxyde Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être également considéré comme phase. Dans ces oxydes intermédiaires, Sn se présente comme un mélange de Sn (II) et Sn (IV). En outre, la phase de SnO<sub>2</sub> peut accueillir un nombre important de lacunes d'oxygène [92].

### II.5.2. Structure cristalline :

La structure cristalline de l'oxyde d'étain (SnO) est montrée sur la figure II.7. Il a une maille tétragonale avec la structure de la litharge, le groupe d'espace est P4/nmm et les constantes de réseau sont :  $a = b = 3,8029 \text{ \AA}$  et  $C = 4.8382 \text{ \AA}$  [94]. Chaque atome de (Sn) et de (O) est coordonné avec une longueur de liaison de  $2.23 \text{ \AA}$ . La structure est en couches dans la direction cristallographiques [001] avec une séquence Sn<sub>1/2</sub>-O-Sn<sub>1/2</sub> et un écart vander-Waals entre deux plans adjacents de  $2,52 \text{ \AA}$ . La charge positive de la Sn<sup>2+</sup> ions est projetée par les nuages d'électrons de charge entre les plans de Sn, réduisant ainsi la répulsion coulombienne entre les couches adjacentes Sn [94].

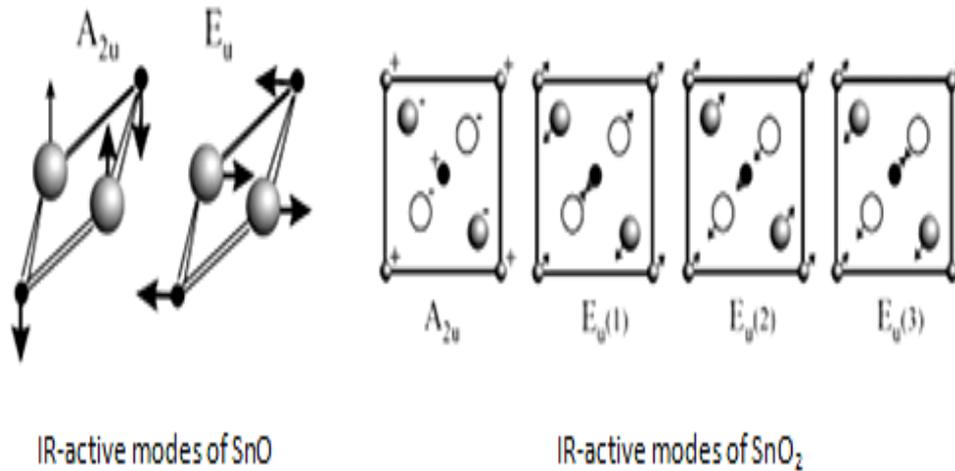


**Figure II.7 :** Structure cristallographique de l'oxyde d'étain SnO.

### II.5.3. Modes de vibrations :

Spectroscopie Raman ou infrarouge peut être utilisée pour différencier entre l'oxyde SnO et l'oxyde SnO<sub>2</sub>. Cela a été utilisé, par exemple, pour étudier les processus d'oxydation de Sn. Des modes de phonons qui ne peuvent être attribués ni SnO, ni SnO<sub>2</sub> sont parfois observés dans les études d'oxydation de Sn ou SnO et cela a été pris comme une preuve de la phase

intermédiaire ( $\text{Sn}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ) [95]. Les déplacements atomiques pour des modes IR-actifs sont représentés sur la figure II.8:



**Figure II.8 :** Modes de vibration actifs en IR pour l'oxyde d'étain SnO and SnO<sub>2</sub>.

### II.6. Les additives dans l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) :

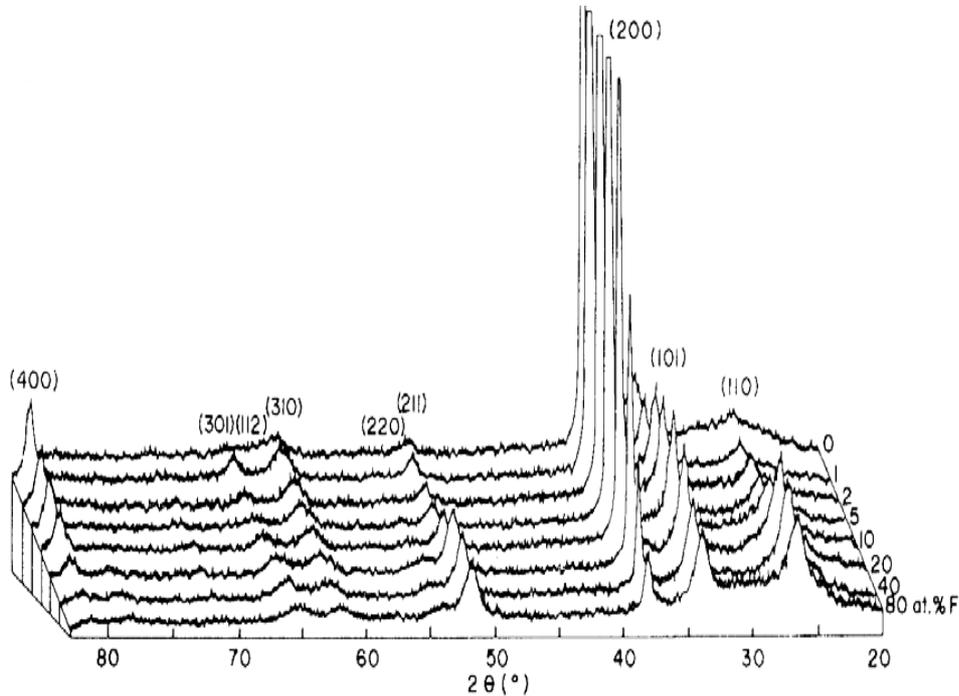
Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> sont modifiées par des additifs métalliques ou d'oxydes métalliques. Une distinction entre les additifs, qui sont présents à la surface de SnO<sub>2</sub> sous forme de grappes et d'additifs qui sont dispersés dans une matrice hôte SnO<sub>2</sub>, peut être faite. Néanmoins une séparation dans les additifs de surface et des dopants en vrac est sensible dans la plupart des cas [91].

Une grande variété de dopants a été étudiée afin d'améliorer les propriétés de SnO<sub>2</sub> pour certaines applications. La plupart de ces études ont été effectuées sur des échantillons complexes et polycristallins au mieux. Ces études comprennent Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Ru, Cr, Bi, Ga, Li, F et SnO<sub>2</sub> dopé par des éléments des terres rares Ce, La, et Y .

Le système le plus soigneusement étudiée est SnO<sub>2</sub> dopé Sb, Fe et SnO<sub>2</sub> dopé Co qui a suscité un certain intérêt en raison de sa récente des propriétés ferromagnétiques qui pourraient en faire un matériau utile pour les applications de spintronique.

**II.6.1. Modifications cristallographiques :**

Si la quantité introduite reste faible, les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille restera inchangée. Autrement l'augmentation de la teneur en dopant des films de SnO<sub>2</sub> déposés engendre un changement d'orientation préférentielle de la maille [96]. La figure II.9 montre le cas pour le Fluor :

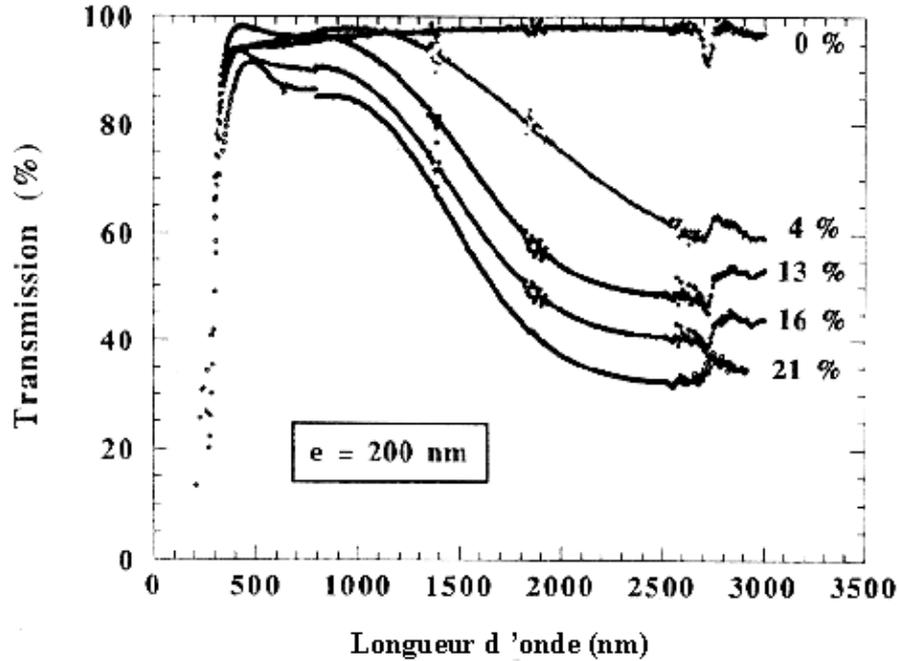


**Figure II.9 :** Diffraction RX de films de SnO<sub>2</sub> : F.

La substitution de l'étain s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Cette substitution se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction RX de SnO<sub>2</sub> ce qui souligne que la maille n'est que peu affectée. En effet, dans le cas d'une modification plus importante de la maille, les spectres RX auraient montré un déplacement des valeurs de 2θ des pics caractéristiques de SnO<sub>2</sub> [97].

**II.6.2. Modifications optiques :**

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. La figure II.10 représente les spectres de transmission de films d'oxyde de 200 nm d'étain dopés à l'antimoine. Le taux de dopage, défini par le rapport Sb/Sb+Sn obtenu par XPS, est exprimé en pourcentage et varie entre 0 et 21%.



**Figure II.10 :** Spectres de transmission de films de SnO<sub>2</sub> : Sb.

Les valeurs de transmission diminuent avec l'augmentation du taux de dopage des films : pour des valeurs supérieures à 15%, le maximum de transmission diminue de 95% à 85%. Les auteurs signalent que la modification des courbes de transmission engendrées par l'augmentation du taux de dopage ne modifie pas de manière notable les valeurs de gap électronique. Cependant, la diminution de la transmission dans la région de l'infrarouge sera utilisée pour la production de vitrages à barrière thermique IR [98].

### **II.6.3. Modifications électriques :**

L'introduction des dopants peut provoquer une augmentation du nombre de porteurs de charges au sein de la matrice et donc, peut modifier les propriétés électriques du matériau [99]. La substitution de l'étain peut engendrer une augmentation de la taille de grains avec des valeurs variant de 460 Å à 600 Å. La diminution du nombre des joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs. Toutefois, si la teneur en dopant continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs provoque une diminution de leur mobilité [97].

### **II.7. Les procédés de dopage :**

Les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain sont modifiées en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage. Le dopage non-intentionnel lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures. Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire, au sein de la matrice, un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain soit par substitution de l'oxygène. Dans les deux cas, les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain vont subir quelques modifications [98, 100].

#### **II.7.1. Le dopage par voie directe :**

Cette méthode est généralement la plus utilisée. Elle consiste à mettre en présence deux précurseurs contenant respectivement l'étain et l'élément dopant. En effet, dans tous les procédés de synthèse de couches d'oxyde d'étain faisant appel à différentes solutions : Dip-coating, Spray-pyrolyse ... etc [1].

#### **II.7.2. Autres voies de dopage :**

Le dopage de la couche se fera après le dépôt de l'oxyde. Certains procédés effectuent des dépôts de monocouche de l'élément dopant en surface du SnO<sub>2</sub> par pulvérisation par exemple et l'échantillon est ensuite soumis à un recuit pour favoriser la diffusion de l'élément dopant dans le matériau [101].

Une autre voie consiste à effectuer des immersions dans des solutions aqueuses, telles que des sels de l'élément désiré, suivies par une étape de séchage ou de recuit afin de faire migrer les espèces au sein de la matrice. Ce procédé, utilisant des solutions très peu concentrées en élément dopant (argent, ruthénium ou palladium), permet la création de couches d'oxyde d'étain dont la teneur en dopant est de 0.2 à 0.5 % (pourcentage massique de métal) [102].

### **II.8. Les applications de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) :**

Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmission optique et la grande réflectivité dans la région infrarouge, le dioxyde d'étain peut être utilisé

comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [103]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [104].

### II.8.1. Vitrage à isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge soit pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [105].

### II.8.2. Les capteurs chimiques :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité. La sensibilité vis à vis de différentes gazes peut être modifiée par l'utilisation de dopants afin de créer des sites préférentiels de la chimisorption des molécules, ou bien, jouer le rôle de catalyseurs des réactions d'oxydation [106].

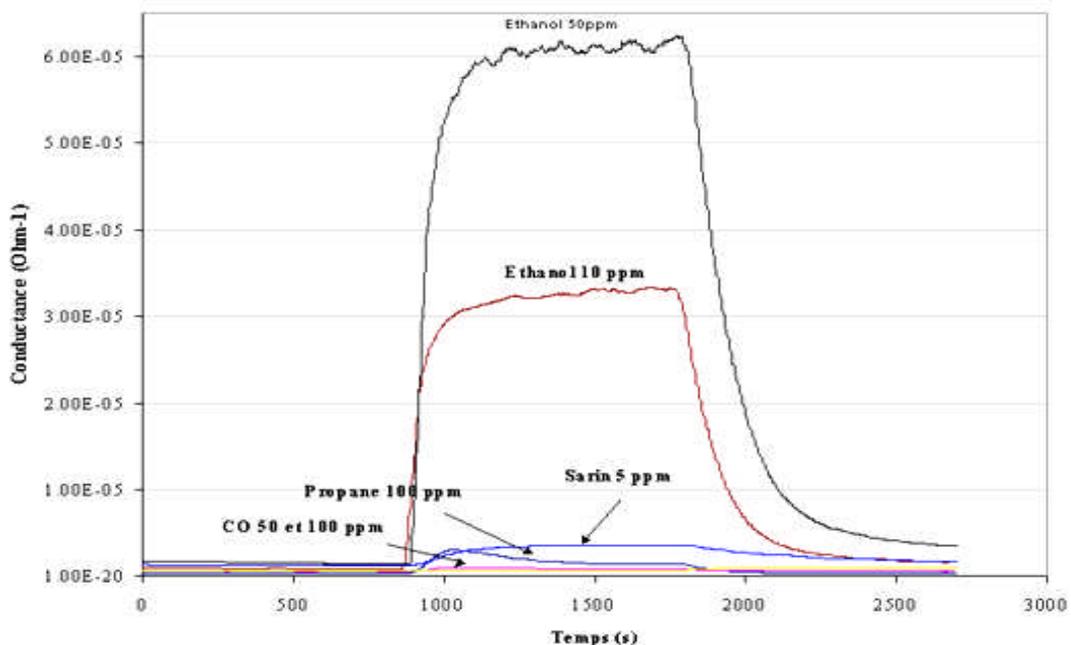
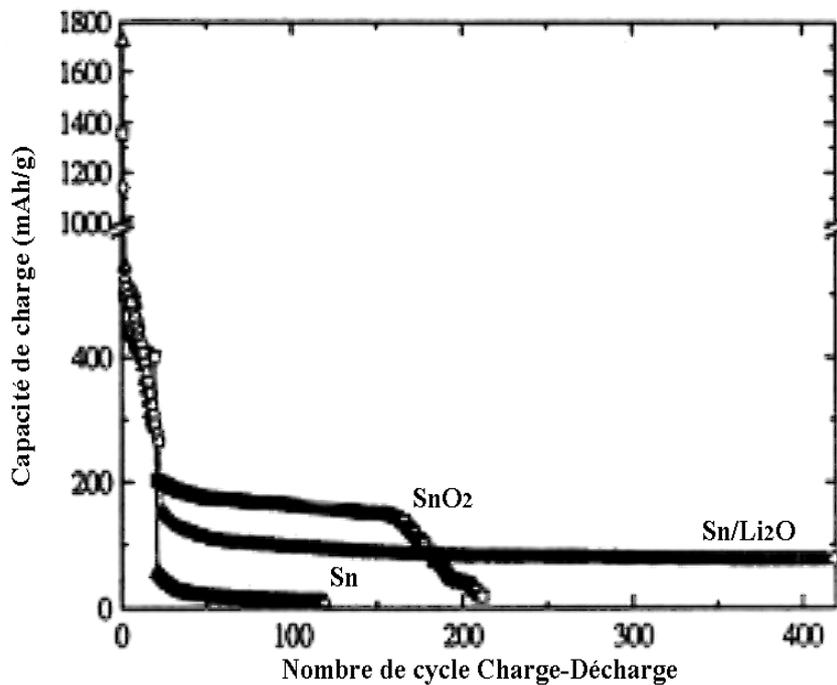


Figure II.11 : Réponse des capteurs à 450 °C pour différents gazes.

**II.8.3. Piles au lithium :**

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est, depuis longtemps, utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé constituant la cathode et l'anode est un composé de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants [107, 108].

Les associations avec l'étain peuvent se faire sous forme d'un composé mixte ( $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) ou bien sous forme de multicouches ( $\text{Sn}/\text{LiO}_2$ ) [109]. Dans ce dernier cas, la figure II.12 nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.



**Figure II.12 :** Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO<sub>2</sub>, Sn ou SnO<sub>2</sub>.

**II.8.4. Les applications photovoltaïques :**

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la

collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO [110, 111].

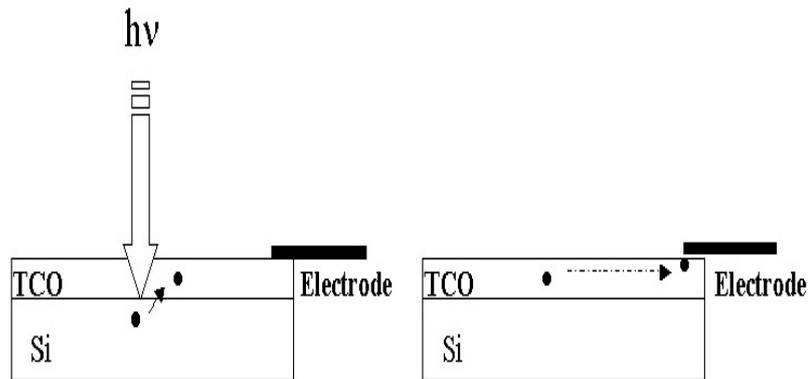


Figure II.13 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

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

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

### II.8.5. Conducteurs transparents :

L'oxyde d'étain appartient à la famille de matériaux d'oxyde qui combinent une faible résistance électrique avec une transparence optique élevée dans la plage visible du spectre électromagnétique. Ces propriétés sont recherchées dans un certain nombre d'applications : matériaux d'électrode, notamment dans les cellules solaires, diodes électroluminescentes, écrans plats et transistors à effet de champ transparente [112].

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

**Bibliographie du Chapitre II :**

- [58] International union of pure and applied chemistry (1955).
- [59] Jeff Speltz et Nicole Fantini, « Annexe - Lexique des métaux », 2010.
- [60] Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII. Germanium, Etain et Plomb. Pt. 3. 816 PP, 1963.
- [61] Y.Kobayashi, M.Okamoto, and A.Tomita. Preparation of tin oxide monolith by the Sol-gel method from inorganic salt. *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 6125-6127.
- [62] D.Popescu-Amalric. Oxyde d'étain et catalyseurs Pd/SnO<sub>2</sub>: Préparation, caractérisation et activité catalytique de NO<sub>x</sub>. Thèse, Université Paris VI, 1999.
- [63] G.Zhang and M.Liu. Preparation of nanostructured tin oxide using a Sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 3213-3219.
- [64] J.D. Donaldson and M.J.Fuller. Ion exchange properties of Tin (IV) materials. I. Hydrous Tin (IV) oxide and its cation exchange properties. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 1083-1092.
- [65] Nicolas Sergent, « Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application à la catalyse de NO<sub>x</sub> », 2003
- [66] Sk.F.Ahmed, S.Khan, P.K.Ghosh, M.K.Mitra, K.K.Chattopadhyay. « Effect of Al doping on the conductivity type inversion and électro-optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films synthesized by Sol-gel technique ». *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 2006.
- [67] M.Jebrouni, B.Durand and M.Roubin. Preparation of pure Zirconia by reaction in molten nitrates and characterization. *Ann. Chim. (Paris)*, 16 (1991) 569-579.
- [68] H. Alraihani, B.Durand, F.Chassagneux, D.H.Kerridge and D.Inman. Zirconia Formation by reaction of Zirconium Sulfate in molten alkali-metal nitrates or nitrites. *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1331-1336.
- [69] E. Kulikova, J.P. Deloume, L. Mosoni, B. Durand and M. Vrinat. Preparation of Cerium (IV) oxide by the method of molten salts. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 487-500.
- [70] N. Sergent, P. Gélín, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, *Sens. Actuors B*, 84, 176 (2002).
- [71] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, *Solid. State Sci.*, 2, 767 (2000).
- [72] K. C. Song, Y. Kang, *Mater. Lett.*, 42, 283 (2000).
- [73] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Langmuir*, 14, 2579 (1998).

- [74] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H.
- [75] D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, Langmuir, 18, 4160 (2002).
- [76] B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, M. Lahcini. In hybrid organic/inorganic materials , R. Laine, C. Sanchez, E. Giannelis Eds.,Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , (2002) Sous Presse.
- [77] H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, Jap. Journal Of App. Phys, 19(3) (1980), 513.
- [78] N. Yamazoe, Sensors and Actuators, B5 (1991), 7.
- [79] L. Bruno, Thèse, Grenoble 1994.
- [80] B. Gautheron, Thèse, Grenoble 1992.
- [81] [www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals](http://www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals)
- [82] Mounir Gaidi, « Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au Platine ou au Palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », 1999.
- [83] O.G. Fonstad and R.H. Rediker, J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911.
- [84] C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [85] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. Electronic-structure of Antimony doped Tin oxide. Phys. Rev. B51 (1995) 13972.
- [86] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of poly-crystalline Tin (IV) oxide. J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- [87] Fayssal Ynineb. « Contribution a l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Université Mentouri Constantine, 2010.
- [88] E. Dupuy. Energétique physique : Rapport de stage. Inp Grenoble et Enspg, (2003).
- [89] J. Mizusaki, Sensors and Actuators B23, (1995) 173.
- [90] D.E. Williams, Solid State Gas Sensors, Ed. By, P.T. Mosely and B.C. Tofield, Adam Hilger Bristol, (1985), 71.
- [91] Matthias Batzill, Ulrike Diebold. The Surface and materials science of Tin oxide. 2005.
- [92] L. Luxmann, R. Dobner, Metall (Berlin) 34 (1980) 821.

- [93] J. Pannetier, G. Denes. Tin (II) oxide: Structure refinement and thermal expansion. *Acta Crystallography., Sect. B: Struct. Crystallography. Cryst. Chem.* 36 (1980) 2763.
- [94] G.W. Watson. The origin of the electron distribution in SnO. *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 758.
- [95] L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, E. Comini, G. Sberveglieri, and M. Zocchi. Oxidation of Sn thin films to SnO<sub>2</sub>: Micro-Raman mapping and X-Ray diffraction studies. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2457.
- [96] F. Arefi-Khonsari and al. Role of the bias voltage during the deposition of thin Tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition. *J. Of Vacuum Science and Technology, A* 16(4), Page 2240, (1998).
- [97] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide « Effect of doping incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films » *Journal of Applied Physics*, 73 (11), P. 7520, 1993.
- [98] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger. Electrical and optical properties of Sb: SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the Sol-gel method. *Thin Solid Films*, 295, Page 95 (1997).
- [99] A. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan « Electronic and optical properties of Fluorine-doped Tin oxide films » *Journal of Applied Physics*, 83(2), P.1049, 1998.
- [100] M. Fantini and I. Torriani. The Compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: F thin films. *Thin Solid Films*, 138(2), Page 255 (1986).
- [101] C. F. Wan, R. D. Mograth and al, LPCVD of Tin oxide from Tetra-methyl-tin and oxygen. *J. Electrochemical Society*, Vol 136, N°5, (1989).
- [102] V. Chaudhary, I. Mulla and K. Vijayamohanan, Selective hydrogen sensing properties of surface fonctionnalized Tin oxide. *Sensors and Actuators, B* 55, Page 154 (1999).
- [103] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut. Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline Tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum* 83, 292 (2009).
- [104] K. Takahata, In *Chemical Sensors Technology*, Edited By T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1, 39 (1988).
- [105] [www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/](http://www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/)

- [106] F. Hellegouarc'h. Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (1998).
- [107] G. Goward, L. Nazar and W. Power. Electrochemical and multinuclear solid-state nmr studies of Tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries. J. Mat. Chem, 10, Page 1241 (2000).
- [108] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D. Schleich. Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes. J. Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, Page 1 (1998).
- [109] S. Nam, Y. Yoon and al. Charge/Discharge performances of Sn/LiO<sub>2</sub> layered structured Tin oxides thin film for negative electrode. proceeding of the 197th meeting of the electrochemical society, Toronto (2000).
- [110] [www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique](http://www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique)
- [111] [www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv](http://www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv)
- [112] A. Sha. Matériaux Electroniques Amorphes, Epfl, Université de Neuchâtel. Ed. 1992.
-

## **Chapitre III :**

### **Elaboration et caractérisation des couches minces**

## Chapitre III :

### Elaboration et caractérisation des couches minces

#### Sommaire

---

<b>III.1. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain .....</b>	<b>40</b>
III.1.1. Procédés physiques .....	41
III.1.2. Procédés chimiques .....	41
III.1.3. Dépôt par la synthèse Sol-gel .....	42
III.1.3.1. Centrifugation ou Spin-coating.....	43
III.1.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating.....	44
III.1.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating .....	44
III.1.3.4. Le trempage-tirage ou Dip-coating .....	45
III.1.3.5. Spray-pyrolyse ultrasonique .....	47
III.1.4. Croissance cristalline en couche mince .....	48
III.1.4. 1. Phénomène Nucléation - Croissance .....	48
III.1.4. 2. Nucléation et croissance isotrope .....	49
III.1.4. 3. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald.....	49
<b>III.2. Choix des substrats .....</b>	<b>50</b>
<b>III.3. Traitement thermique .....</b>	<b>50</b>
<b>III.4. Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation .....</b>	<b>51</b>
<b>III.5. Caractérisation des films de SnO<sub>2</sub> dopé et non dopé.....</b>	<b>51</b>
III.5.1. L'analyseur calorimétrique différentiel (DSC) .....	51
III.5.2. Spectroscopie Raman .....	52
III.5.2.1. Effet Raman .....	52
III.5.2.2. Principe de la spectroscopie micro-Raman.....	53
III.5.3. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) .....	54
III.5.3.1. Principe de fonctionnement .....	54
III.5.3.2. Applications .....	55
III.5.3.3. Appareillage.....	55
III.5.4. Spectroscopie UV-visible .....	55
III.5.4.1. Principe de fonctionnement .....	56
III.5.4.2. Applications .....	56
III.5.4.3. Appareillage.....	57
III.5.5. La méthode des quatre pointes .....	57
III.5.5.1. Principe .....	57
III.5.5.2. Appareillage.....	58
III.5.6. Spectroscopie d'impédance complexe .....	59
III.5.6.1. Spectres d'impédance complexe.....	60

---

### **Introduction :**

Les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines et divers applications tels que : L'électronique (TCO), l'optique (cellules photovoltaïques, photopiles...etc) et le magnétisme (les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique).

Ce chapitre est un aperçu général sur les différentes techniques d'élaboration des films de  $\text{SnO}_2$  avec les aspects théorique et expérimentales. Les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé à fin d'étudier les propriétés des films de l'oxyde d'étain non dopés et dopés seront, aussi, discutées en principe et en appareillage.

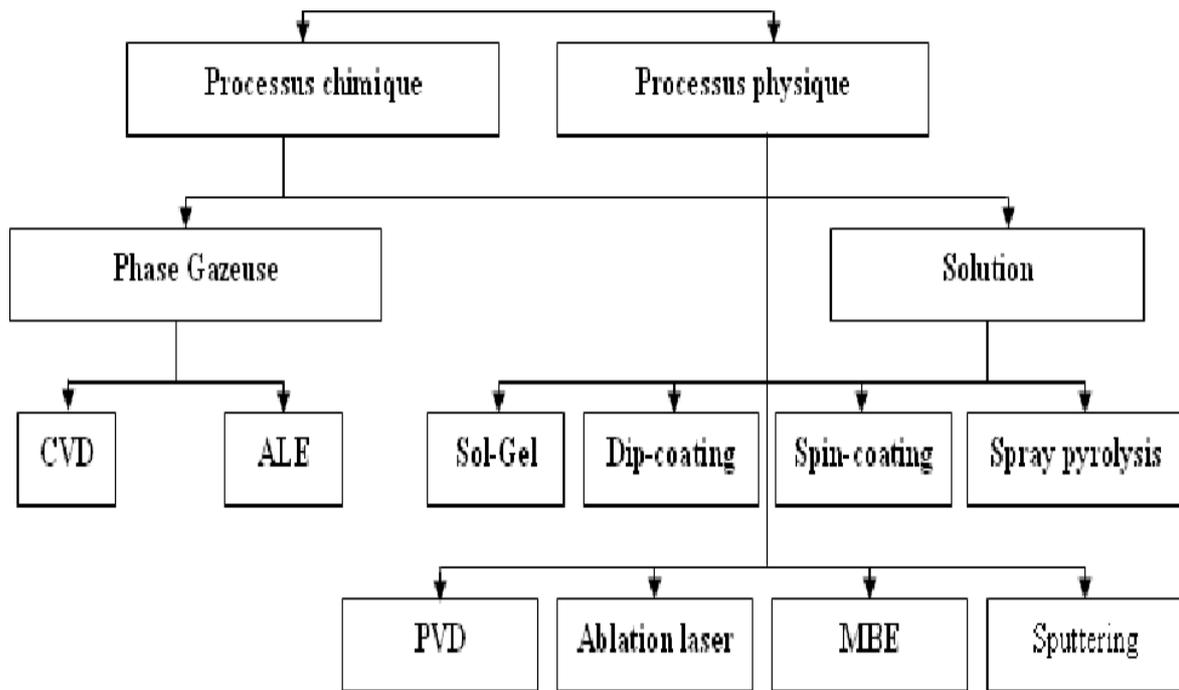
### **III.1. Procédés d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain :**

Les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés d'élaboration qui affectent leurs propriétés structurales. Les problèmes relatifs à ces dépôts peuvent provenir, soit de la technique proprement dite, soit des composés servant de précurseurs ou bien encore des conditions de synthèse. L'ensemble de ces paramètres influe de façon importante sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde formé [113].

Quels que soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés des films sont influencées par les paramètres suivants :

- Le milieu environnant (gaz, liquide...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- Le substrat (nature, température).
- Les recuits éventuels des couches (temps et température).

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces sont nombreuses et peuvent être divisées en deux grandes catégories basés sur la nature du processus physique ou chimique [114].



**Figure III.1 :** Techniques de dépôt des couches minces.

**III.1.1. Procédés physiques :**

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Les méthodes physiques incluent le dépôt par l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE" et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [115, 116].

**III.1.2. Procédés chimiques :**

Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en solution. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée [117, 118, 119]. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique.



**Figure III.2 :** La machine PECVD à Toulouse, France [wiki].

Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique CVD et l'épitaxie à couche atomique ALE, Les dépôts préparés en phase liquide sont : les synthèses hydrothermales, les précipitations et les spray-pyrolyses. Le dépôt par la voie sol-gel fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

### **III.1.3. Dépôt par la synthèse Sol-gel :**

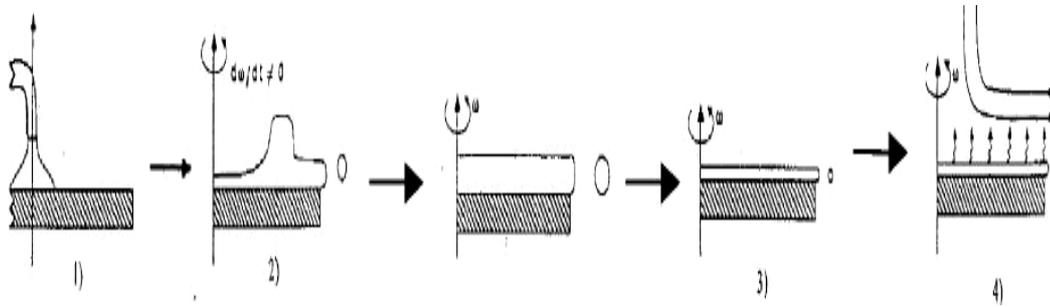
Le principe de base de ce procédé (solution-gélification) consiste en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide [120]. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogels) [121].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur des substrats donnés. Ayant chacune leur caractéristique propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille [1]. Dans cette partie nous décrivons les méthodes les plus utilisées :

#### **III.1.3.1. Centrifugation ou Spin-coating :**

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de

petites surfaces (quelques  $\text{cm}^2$ ) [122]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure III.3 [123].



**Figure III.3 :** Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat).

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.



**Figure III.4 :** Spin-coating réalisé en salle propre [wiki].

**III.1.3.2. L'enduction laminaire ou Roll-coating :**

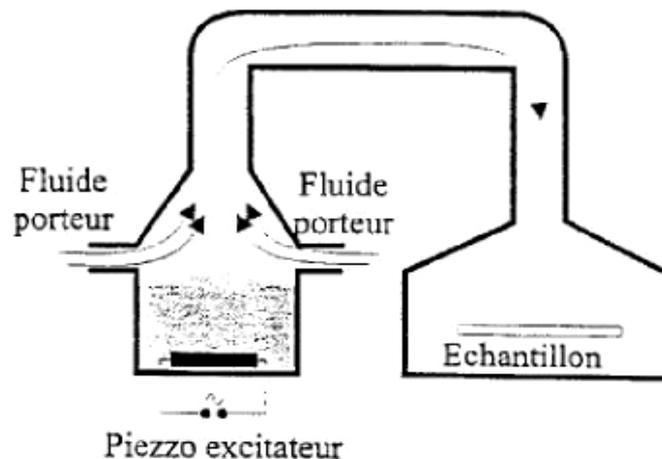
Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution [124].



**Figure III.5 :** Enduction laminaire réalisée en salle propre [wiki].

**III.1.3.3. L'aérosol-gel ou le Spray-coating :**

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose sur un substrat.

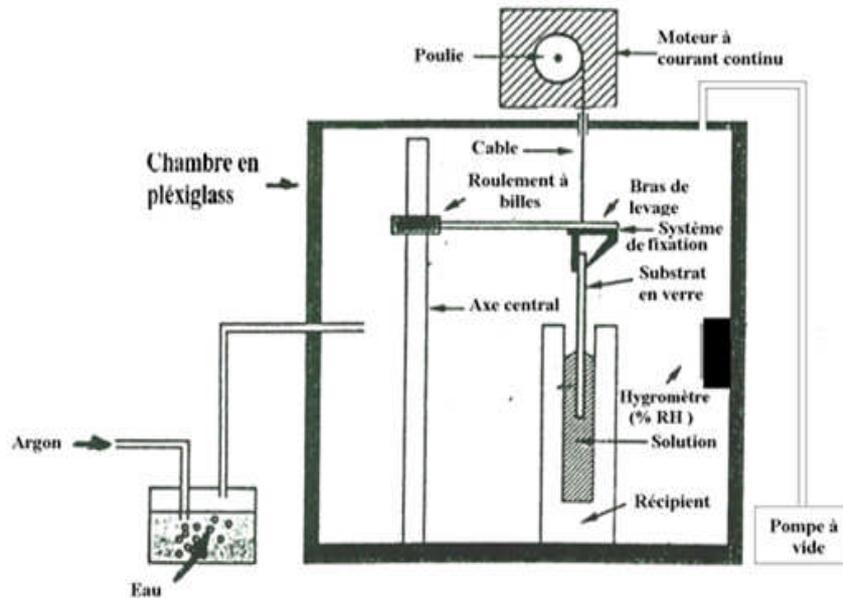


**Figure III.6 :** Dépôt de couches minces par Aérosol-gel

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces [125].

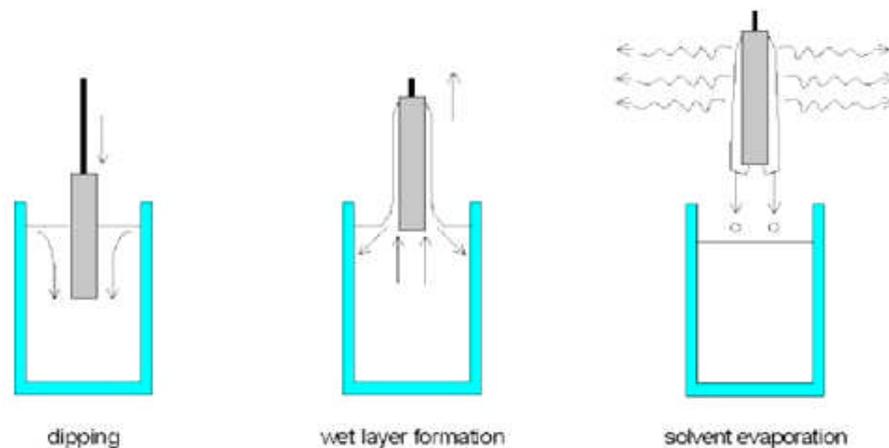
**III.1.3.4. Le trempage-tirage ou Dip-coating :**

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière [1]. L'ensemble de ses éléments est représenté sur la figure II.7:



**Figure III.7 :** Montage "Dip-coating"

La technique de trempage ou "Dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [126]. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux :



**Figure III.8 :** Dépôt de couches minces par Dip-coating.

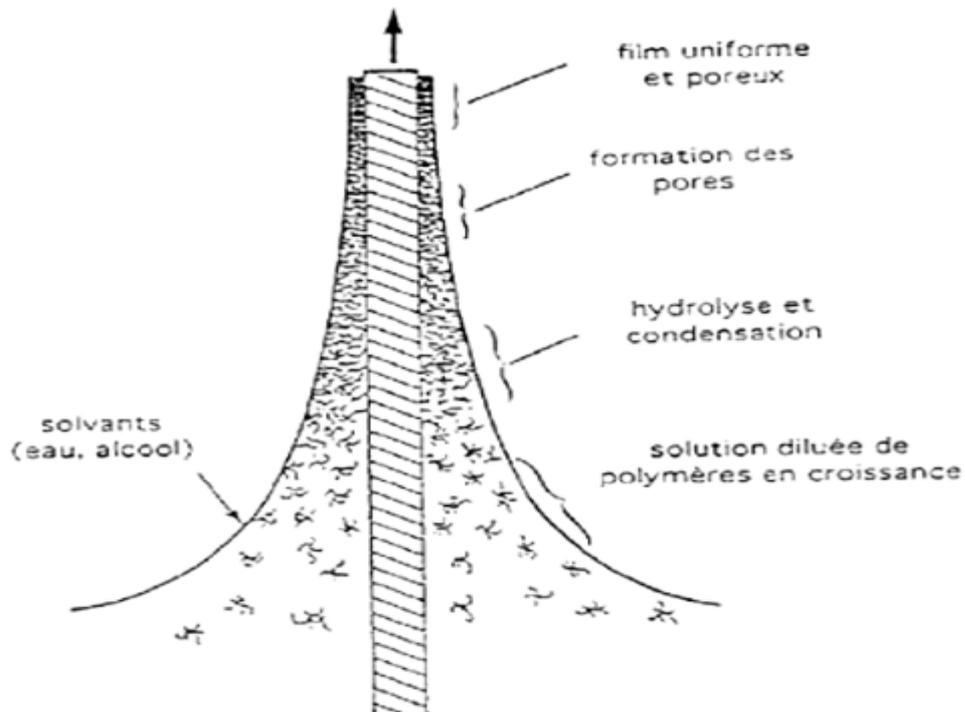
**Formation du film :**

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. L'humidité relative est un des paramètres clés, elle joue un rôle très important dans la réaction d'hydrolyse :



Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synérèse : solvant, eau... etc., cette étape constitue la transition sol-gel [127].

La figure III.9 montre les changements structuraux du film déposé par Dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [128]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.



**Figure III.9 :** Schéma de la formation de la couche par la méthode Dip-coating.

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

- la viscosité du sol.
- la pression.
- la force de traction.
- la force de gravitation.
- la résultante des forces de tension superficielle.
- le gradient de tension de surface.

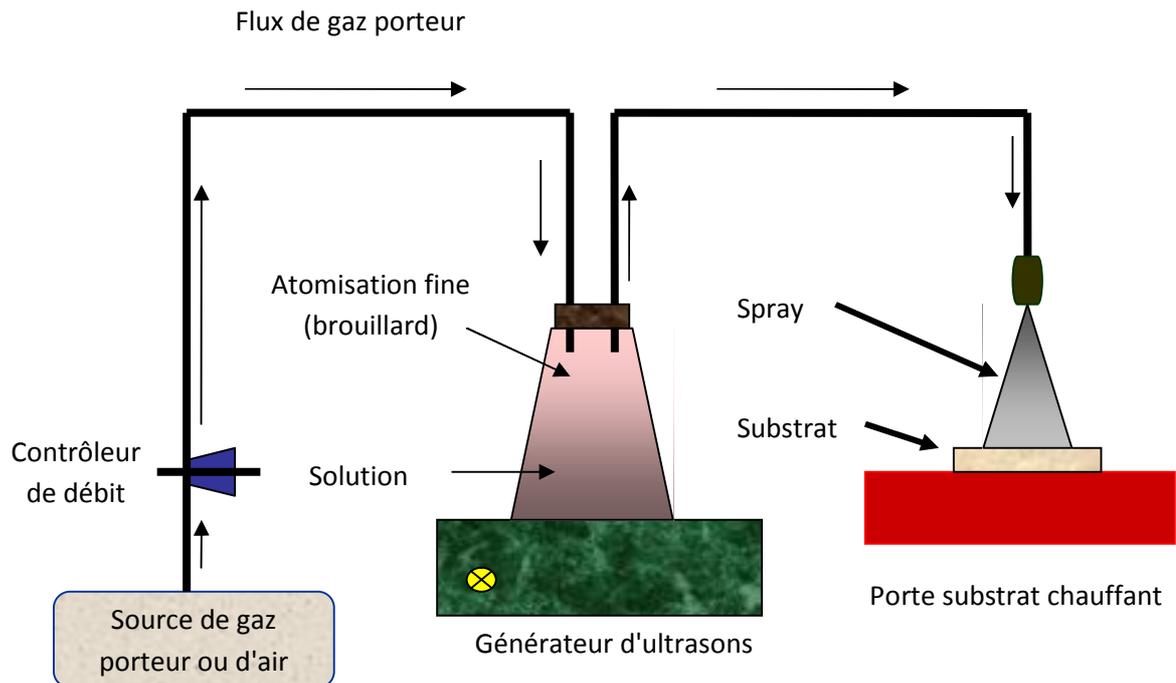
En première approximation, si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [129].

$$\text{Epaisseur} \approx \left( \frac{\text{viscosité} * \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

L'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé.

### **II.3 Spray-pyrolyse ultrasonique:**

La technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable. Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La méthode est utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre [130]. Des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [131] et dans la production des piles solaires [132]. Le montage expérimental est représenté sur la figure III.10.

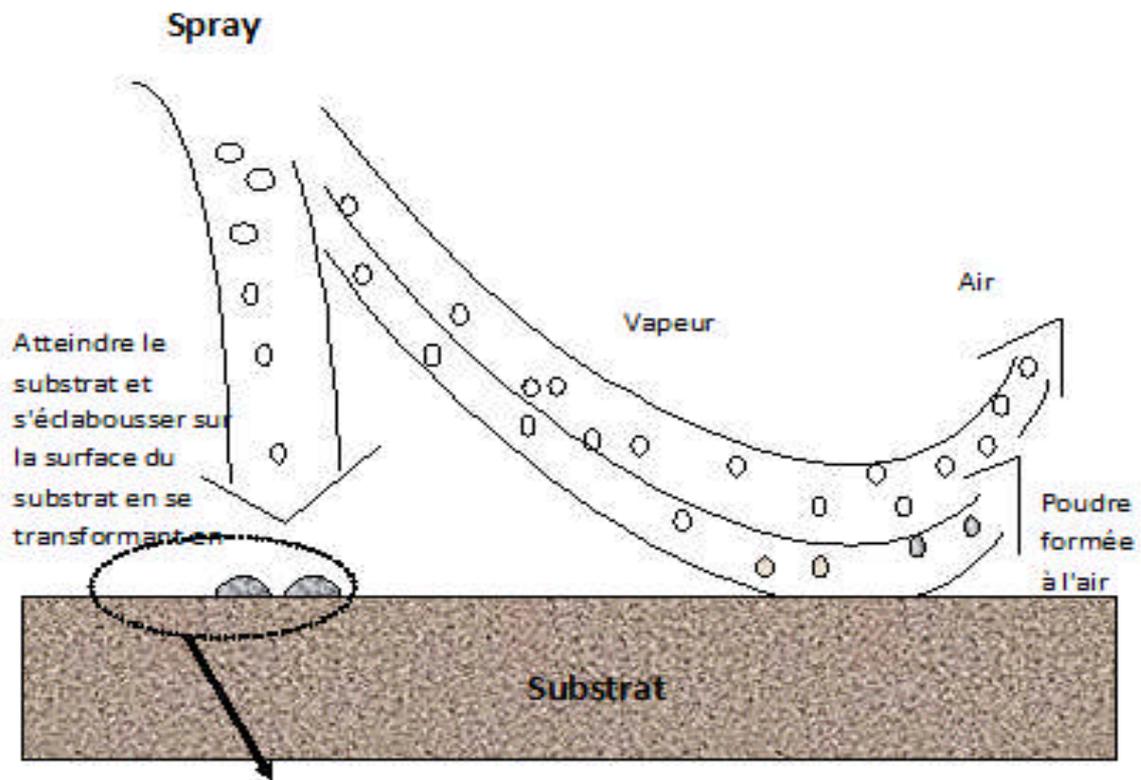


**Figure III.10 :** Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray-pyrolyse ultrasonique.

Le montage est composé de quatre parties principales [133]:

- Un système de chauffage.
- Un système de pulvérisation.
- Une seringue ou une alimentation en solution.
- Un générateur de gaz vecteur.

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée.



**Figure II.11 :** Schéma du transport de l'aérosol.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant et la décomposition du précurseur sur le substrat.

#### **Atomisation de la solution du précurseur:**

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

#### **Transport d'aérosol:**

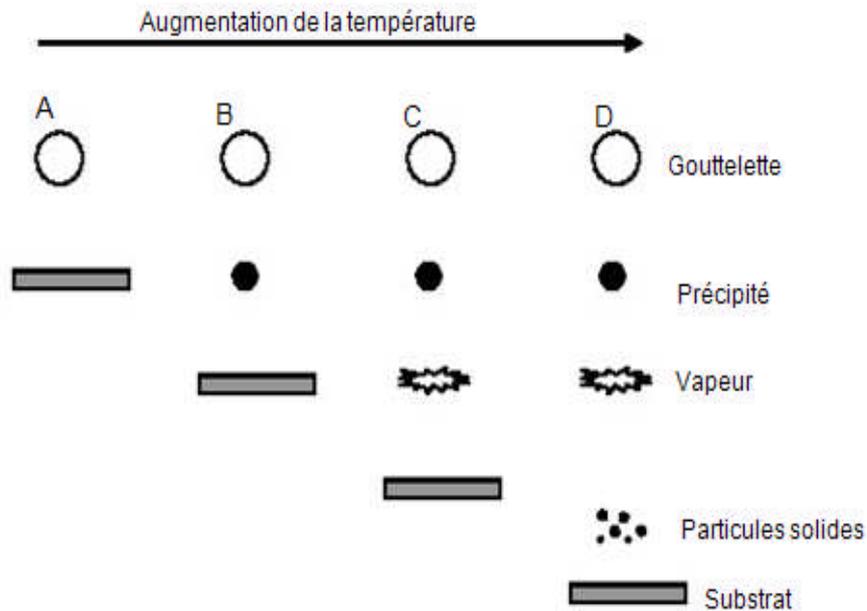
Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporés. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille

de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuse, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

#### **Décomposition du précurseur:**

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette et décomposition du sel. Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [134]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II.11). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.



**Figure II.12 :** Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

### III.4. Croissance cristalline en couche mince :

Il existe différents modes de croissance inhérents aux méthodes de dépôts. La cristallisation des couches minces élaborées par voie sol-gel est tout autre, puisque la couche déposée initialement est amorphe. Par conséquent, la nucléation ainsi que les mécanismes de croissance sont a priori différents [135].

#### III.4. 1. Phénomène Nucléation - Croissance :

Les phénomènes de nucléation croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petites cristallites (les nucléis) avec une distribution en taille resserrée [87].

Dans la seconde étape, les nucléis créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase.

Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits (mûrissement d'Ostwald). Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape [136].

### **III.4. 2. Nucléation et croissance isotrope:**

Dans le cas de couches élaborées par voie sol-gel, la cristallisation a lieu non pas par abaissement de la température, mais par augmentation de celle-ci (*i.e.* par traitement thermique). La diffusion atomique activée thermiquement au sein d'une matrice amorphe facilitera l'arrangement atomique dans un réseau périodique tridimensionnel [137].

La nucléation est engendrée par des variations locales de concentration faisant apparaître des entités au sein desquelles les atomes s'arrangent périodiquement dans l'espace de manière stable, formant ainsi une nouvelle phase [138].

La fraction  $f$  de la phase transformée aux dépens de la phase amorphe en fonction du temps, peut se mettre sous la forme de la loi d'Avrami [139], pour un système homogène, comme suit :

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.3})$$

Où  $k$  est une constante à une température donnée et  $n$  l'exposant de croissance qui est égal à 3 ou 2 pour des croissances bidimensionnelles (cas des couches très minces), avec un taux de nucléation constant ou nul, respectivement.

Le système pour les couches minces élaborées par voie sol-gel est à masse, volume et composition chimique variables (*i.e.* les radicaux organiques). Lors du traitement thermique de cristallisation, c'est la fluctuation locale de composition chimique qui fait naître un germe dans un gel dans une plage de température donnée [140].

### **III.4. 3. La coalescence ou mûrissement d'Ostwald :**

La coalescence a lieu lorsque la phase préexistante métastable a complètement disparu. Le système est alors constitué exclusivement de la nouvelle phase sous forme de cristaux d'orientation aléatoire qu'on appelle **grains**. L'interface entre deux grains dans cette environnement polycristallin est appelé un **joint de grains**. Cette zone est en partie définie par une absence d'ordre cristallin et donc par son énergie élevée. Le système tendra à abaisser son

énergie globale en éliminant les joints de grains, d'où une influence majeure sur les mécanismes de croissance granulaire [141].

Le mécanisme de croissance normale est gouverné essentiellement par l'énergie des joints de grains et la diffusion qu'elle entraîne. Cette énergie dépend à la fois de l'orientation relative des domaines cristallographiques et de la courbure du joint. Elle influence ainsi sa stabilité et sa mobilité, par conséquent, elle influence la croissance des grains voisins. La courbure d'un joint de grain déterminera sa vitesse de déplacement, ainsi que la vitesse de croissance granulaire qui en résulte.

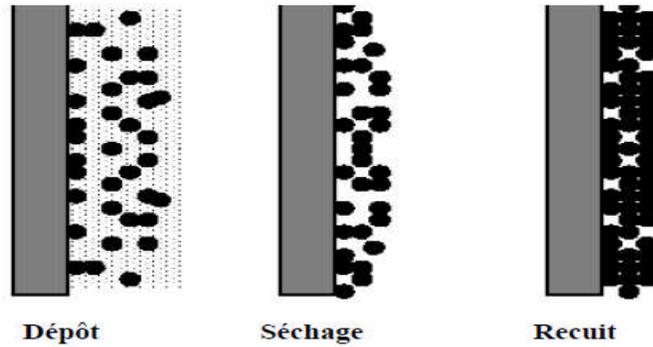
La stabilité d'un grain dépendra directement de sa taille. Un petit grain sera instable du fait de sa grande surface spécifique. Autrement dit, un grain tendra à grossir au détriment des plus petits, de manière à augmenter sa stabilité. Par ailleurs, il a été montré que la stabilité d'un grain dépendait directement de ses critères géométriques (le nombre de côtés par exemple) [142, 143].

#### **III.2. Choix des substrats:**

Les couches minces se caractérisent entre autres par leur épaisseur négligeable par rapport aux autres dimensions. Ainsi, le choix des substrats est dicté par la technique de caractérisation et les propriétés physico-chimiques des films à déposer. Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple) et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Son coefficient de dilatation thermique peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [144]. Les substrats utilisés, généralement, sont : Les lames de verre, les lames de pyrex, lames de silice pure ou de silicium monocristallin (100).

#### **III.3. Traitement thermique :**

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le recuit permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [145]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type alcyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 900 °C [113].



**Figure III.13 :** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité.

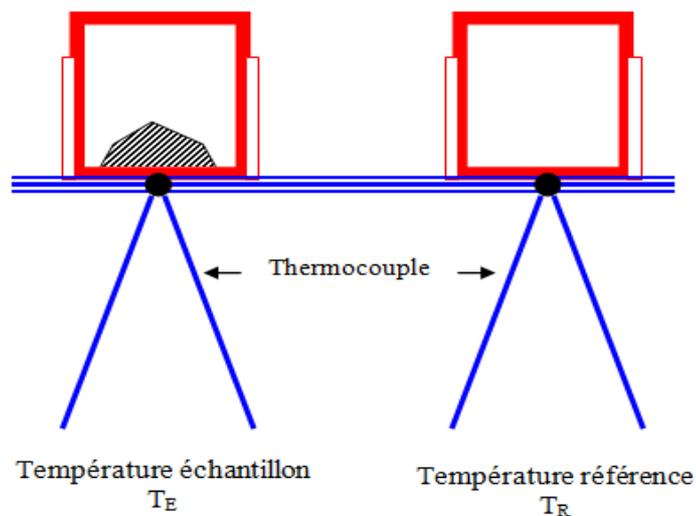
#### **III.4. Couches recuites avec des promoteurs de cristallisation :**

Afin d'obtenir des cristallites de taille latérale et d'épaisseur appréciables, il est nécessaire soit de procéder à des recuits à plus haute température, soit d'introduire des éléments qui favorisent la cristallisation. Les promoteurs de cristallisation sont ajoutés avant le recuit et qui permettent d'abaisser la température nécessaire pour obtenir une bonne cristallisation et favorisent la préparation de couches texturées à gros grains (typiquement  $0.1 \mu\text{m}^3$ ).

#### **III.5. Caractérisation des films de $\text{SnO}_2$ dopé et non dopé :**

##### **III.5.1. L'analyseur calorimétrique différentiel (DSC) :**

Pour la détermination des propriétés thermo-physiques de mélanges inconnus ou de phases mal déterminées, on mesure les enthalpies de fusion (ou de cristallisation) des solides ainsi que la température de transition vitreuse de solides possédants des phases cristallines et non cristallines en leur sein.



**Figure III.14 :** Schéma du principe de l'analyseur calorimétrique différentiel.

Le principe consiste à mesurer simultanément, à l'aide d'un thermocouple, la température en dessous de deux creusets, l'un vide ou contenant une quantité connue d'un produit de référence et l'autre contenant une quantité connue de l'échantillon. Ces deux creusets sont soumis, dans un four, à une variation de température soigneusement contrôlée [35].

#### **III.5.2. Spectroscopie Raman :**

La diffusion inélastique de la lumière, prédite par A. Smekal en 1923, fut observée pour la première fois, dans des liquides, par Sir C.V. Raman et porte depuis son nom [146]. La différence d'énergie entre les photons laser et ceux de diffusion Raman correspond, quant à elle, à l'écart entre deux niveaux vibrationnels réels. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire, il se présente comme un ensemble des raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

##### **III.5.2.1. Effet Raman :**

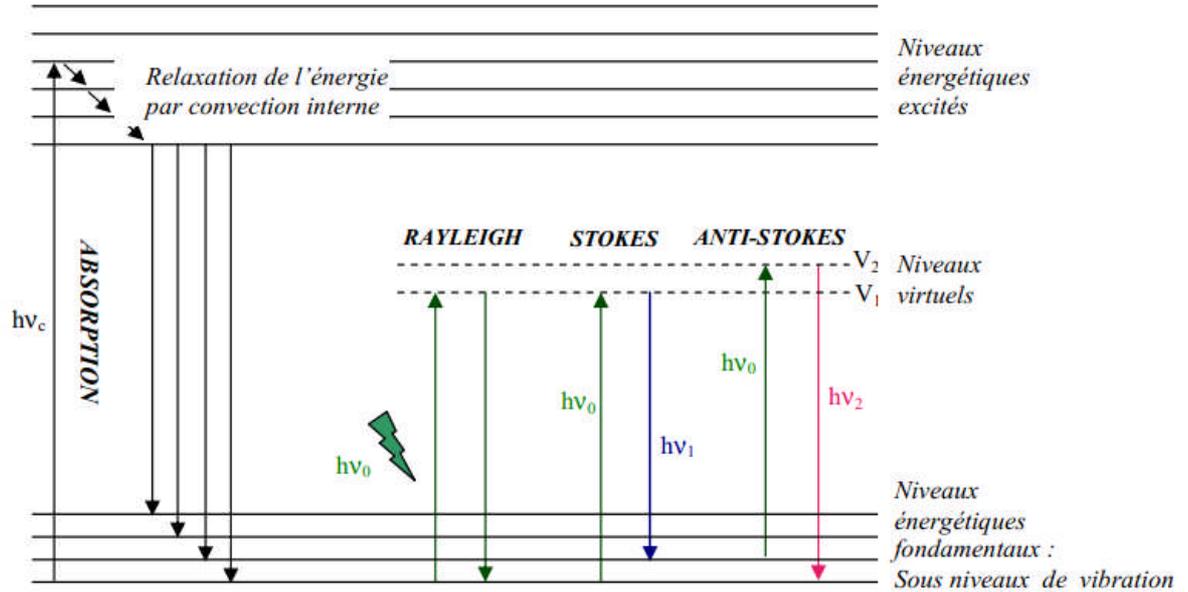
Le nuage électronique dans un champ électrique déformé et la séparation des charges provoque l'apparition d'un moment dipolaire induit tel que :

$$\mu_{\text{induit}} = \alpha E \quad (\text{III.4})$$

Où  $\alpha$  est la polarisabilité et E le champ électrique

La polarisabilité s'écrit sous la forme d'un tenseur du troisième ordre pour prendre en compte l'anisotropie des molécules due aux directions des différentes liaisons chimiques. Un mode est actif en Raman si au moins une des six composantes de la polarisabilité de la molécule change au cours du mouvement des noyaux décrit par cette vibration [147].

La figure III.13 décrit les processus responsables des différentes diffusions observées :

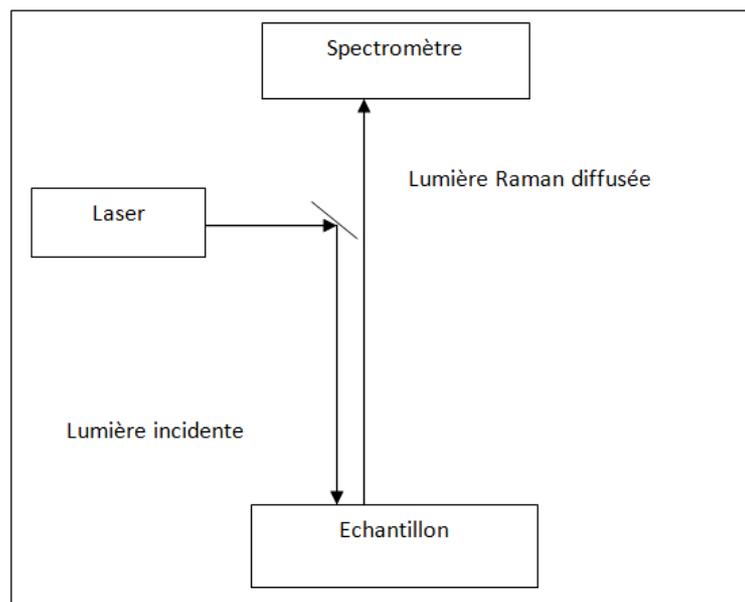


**Figure III.15 :** Diagrammes des énergies de vibration de la molécule.

- Lorsqu'on éclaire la surface de l'échantillon avec un laser de fréquence ( $\nu_0$ ) donnée, deux phénomènes simultanés se produisent :
  - La molécule excitée quitte son niveau énergétique fondamental pour atteindre un niveau légèrement supérieur à son niveau initial. Ce sont les raies Raman-Stokes ( $\nu_1 < \nu_0$ ).
  - La molécule quitte un niveau excité pour monter au niveau  $V_2$  puis elle redescend au niveau initial avec une émission de photons. Ce sont les raies de diffusion Raman-anti-Stokes ( $\nu_2 > \nu_1$ ).
- Les décalages des raies Stokes et anti-Stokes observés par rapport à la fréquence d'excitation (Pic Rayleigh de la diffusion élastique) sur les spectres Raman sont indépendants de la fréquence excitatrice et parfaitement symétrique.

### III.5.2.2. Principe de la spectroscopie micro-Raman :

La spectroscopie micro-Raman, consiste à focaliser un faisceau laser de diamètre  $a$  et d'une puissance  $P$  fixe et contrôlée sur la surface de l'échantillon (figure III.14). Un échauffement local est créé sur la surface d'impact. Le faisceau laser initial, passe d'abord par le système optique (miroir) avant qu'il n'arrive à la surface de l'échantillon. La lumière Raman diffusée par l'échantillon est analysée au niveau du spectromètre [148].



**Figure III.16 :** Schématisation de l'installation micro-Raman.

### **III.5.3. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Ainsi elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde  $\nu$  compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre IR représente le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon [149]. Ce rapport, appelé transmission (T) peut être remplacé par son pourcentage (T%) ou par son absorbance :

$$A = -\log(T) = \log(1/T) \quad (\text{III.5})$$

#### **III.5.3.1. Principe de fonctionnement :**

L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III-6})$$

L'absorption d'un rayonnement IR augmente l'amplitude des vibrations moléculaire. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les

spectres. On distingue deux types de vibrations atomiques : vibrations de valence ou d'élongation ou vibrations de déformation angulaire.

Les bandes d'absorption relatives à des composés des structures totalement différentes, mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles [150].

### **III.5.3.2. Applications :**

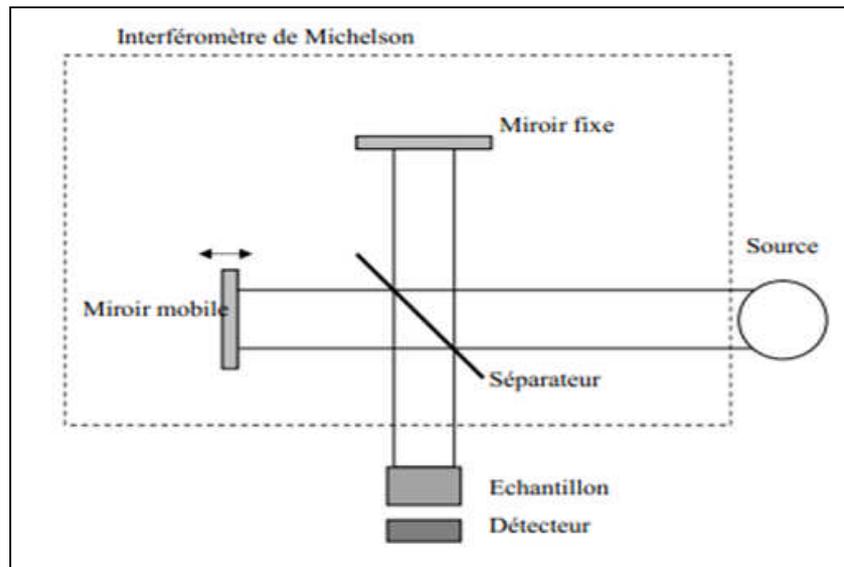
Toute modification de la structure de la molécule va entraîner une altération importante de l'une au moins des vibrations moléculaires donnant naissance à une bande d'absorption. Par conséquent, de la spécificité du spectre d'un composé découle la première application en tant que moyen d'identification purement empirique. Ainsi la détection des impuretés, additions, modifications de composition dues au vieillissement ou à une réaction chimique. Dans ce cas, le procédé d'analyse consiste à comparer l'échantillon à un échantillon témoin de même épaisseur et à enregistrer le spectre différentiel [151, 152, 153].

L'intensité d'une bande est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire au cours de la vibration d'où l'exploitation des intensités des bandes d'absorption en analyse quantitative, des groupements structuraux correspondants ou composé à doser, de la même façon que les fréquences en analyse qualitative.

### **III.5.3.3. Appareillage :**

La source est un matériau chauffé électriquement à des températures atteignant 1200 - 2000°C. Ce matériau est un filament constitué des oxydes de zirconium, de thorium et de cérium agglomérés par un agent liant.

Dans les spectromètres à transformée de fourrier, le détecteur qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyro-électrique ou un semi-conducteur du type photodiode peu encombrants et légers. Ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire.



**Figure III.17 :** Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

#### **III.5.4. Spectroscopie UV-visible :**

Le domaine du spectre ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

##### **III.5.4.1. Principe de fonctionnement :**

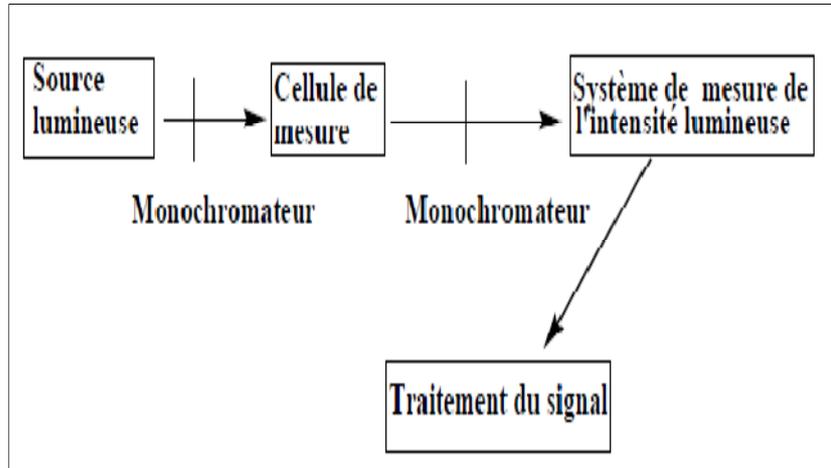
Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [155].

##### **III.5.4.2. Applications :**

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode très précieuse en chimie - physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et de nombreuses déterminations quantitatives. Pour les couches minces elle permet de déterminer le gap optique de la couche et l'énergie d'Urbach qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

**III.5.4.3. Appareillage :**

Un spectrophotomètre UV-visible comporte les éléments suivants : Une source lumineuse, une cellule de mesure, un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur, un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur, un dispositif d'affichage et de traitement du signal.



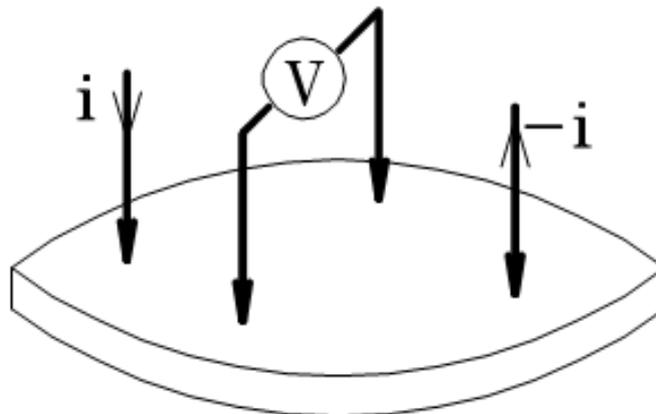
**Figure III.18 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.

**III.5.5. La méthode des quatre pointes :**

C'est une méthode de caractérisation électrique, très pratique et simple, qui permet de mesurer la résistivité électrique des couches minces.

**III.5.5.1. Principe :**

Le principe consiste à calculer la résistivité après avoir effectué une mesure  $V(I)$  entre quatre pointes en contact directe avec la surface de la couche (Figure III.17) :



**Figure III.19 :** Schéma de principe de la mesure à quatre pointes.

La résistivité ( $\rho$ ) est déduite à partir de la formule suivante étant donné que l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions [155]:

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.7})$$

- (e) Epaisseur de la couche.
- (K) est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts).
- (V/I) le rapport entre la tension mesuré et courant injecté.

On définit la résistance carrée comme étant le rapport  $\rho/e$ , caractérisant la couche, notée  $R_{\square}$  (s'exprime en Ohms) telle que :

$$\frac{V}{I} = K \cdot R_{\square} \quad (\text{III.8})$$

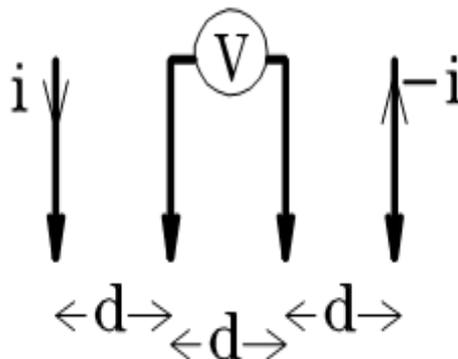
Pratiquement la résistivité n'est pas uniforme sur l'épaisseur  $e$ , ce qui justifie la définition d'une résistivité moyenne ( $\rho_m$ ) telle que :

$$R_{\square} = \frac{\rho_m}{e} \quad (\text{III.9})$$

### III.5.5.2. Appareillage :

Le dispositif comporte un générateur de courant DC, un potentiomètre et une sonde de quatre pointes avec un système mécanique permettant de varier la distance pointes-échantillon. Le coefficient K est relatif à chaque type de pointes et à la distance entre eux.

La figure III.18 montre une représentation schématique des pointes équidistantes couramment utilisées :



**Figure III.20 :** Représentation schématique des pointes équidistantes.

La valeur pratique du coefficient K est :

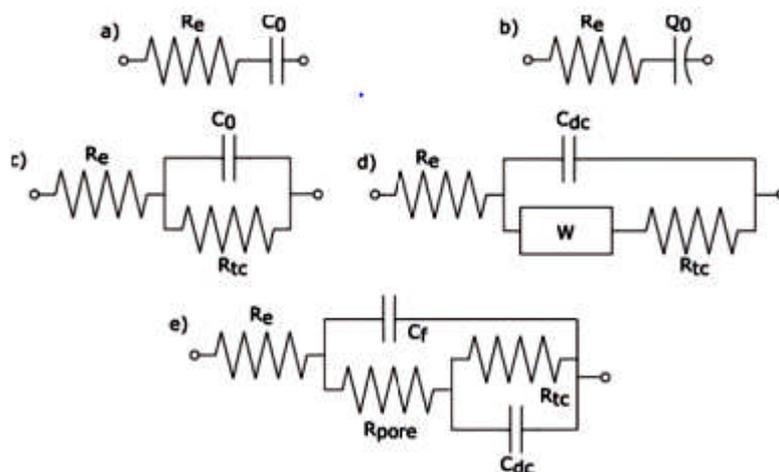
$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (\text{III.10})$$

La correction pour la valeur de K est négligeable tant que :  $\frac{e}{d} < 0.25$  . Pour des épaisseurs non négligeables mais encore raisonnablement petite.

**III.5.6. Spectroscopie d'impédance complexe :**

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable [156].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L. La figure III.19 montre les schémas des circuits électriques fréquemment utilisés [157]:



**Figure III.21:** Schémas de circuits électriques équivalents.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

#### **III.5.6.1. Spectres d'impédance complexe :**

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_j(\omega)$  en ordonnée. Dans la représentation de Bode le module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats pour les hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

**Bibliographie Du Chapitre III :**

---

- [113] Abbes Larbi. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub>:Al préparées par la technique Dip-coating ». Université Ibn Khaldoun - Tiaret, 2012.
- [114] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Cadmium CdS préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, Université Constantine, (2009).
- [115] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C.Villard, Ann. Phys., C1, 153 , (1997)
- [116] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [117] F. Javier, M. L.Yusta, Hitchman and S. H. Shamlan, J.Mater. Chem, 7, PP. 1421-1427,1997.
- [118] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, PP. 204-213, 1997.
- [119] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. Chemical Materials, 10, Page 2389 (1988).
- [120] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar; Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec and M. Kosec, Journal of Non Cristal.Solids, 167, Pp. 227, 1994.
- [121] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, Materials Letters, 17, Pp. 346, 1993.
- [122] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [123] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K.Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid Films, 186, PP.551, 1990.
- [124] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, R.Rella and P. Siciliano, Solar energy materials and solar cells, 31, Pp.235, 1993.
- [125] J.I. Pankove, Optical processes in semi-conductor, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [126] T. Racheva, G. Critchlow., SnO<sub>2</sub> Thin films prepared by the Sol-gel process; Thin Solid Films, 292, Page 299 (1997).
- [127] Laghrib. « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation ». Université Ferhat Abbas-Setif, S. D.
- [128] C. J. Brinker., Fundamentals of Sol-gel thin films formation; New York (1988).

- [129] I. M. Thomas., Optical coating fabrication, Page 141. In L. C. Klein, Editor. Sol-Gel Optic: Processing and applications. Kluwer Academic Publishers, New York, (1994).
- [130] Lionel Sicot, Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère, Thèse doctorat, Paris Sud, 2003.
- [131] J.M.Mochel, US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [132] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [133] J.C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem.Soc, 122(4) (1975) p585.
- [134] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J.Sc.Tech., Vol.3, No.2, July, (1998).
- [135] Romain Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie Sol-gel, épitaxies et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », Université de LIMOGES, 2006.
- [136] W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
- [137] R. Sebal, G. Gottstein, Modeling of recrystallization textures: Interaction of nucleation and growth, Acta Mater. 50 (2002) 1587.
- [138] C.X. Wang, G.W. Yang, Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale, Mat. Sci. Eng. R 49 (2005) 157.
- [139] M. Avrami, Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212.
- [140] J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, Nature and thermal evolution of amorphous hydrated Zirconium oxide, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 349.
- [141] H. Zhang, M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, Curvature driven grain boundary migration in Aluminium: Molecular dynamics simulations, Acta Mater. 53 (2005) 79.
- [142] W. Lojowski, H.J. Fecht, The Structure of intercrystalline interfaces, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 339.
- [143] A.J. Haslam, D. Moldovan, S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter, Combined atomistic and mesoscale simulation of grain growth in nano-crystalline thin films, Comp. Mater. Sci. 23 (2002) 15.
- [144] A.C. Pierre, Introduction aux procédés Sol-gel, Editions Septima, Paris ,1992.
- [145] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu and Z.Ye, Journal Of Crystal Growth, 259, PP. 282–285, 2003.
- [146] C.V. Raman and K.S Krishnan, A new type of secondary transition, Nature 121, (1928) 3048.

- [147] Carine Julien. « Fluorescence et diffusion Raman exaltée de surface (SERS) de molécules individuelles ». Université Paris XI Centre d'Orsay, 2004.
- [148] Zehor Bensaid. « Analyse thermique et morphologique du Silicium poreux oxydé ou non par spectroscopie Micro-Raman. Application aux microsystèmes thermiques ». Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [149] Khalid Ouzaout. « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de Cérium, de Lanthane et de Langasite ». Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [150] Sandrine Coste. « Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de Tellure élaborés par voie Sol-gel ». Université de Limoges, 2003.
- [151] L. J. Bellamy, The infra-red spectra of complex molecules, John Wiley, New York, (1960).
- [152] L. J. Bellamy Advances in infrared group frequencies, Methuen, London, (1968).
- [153] G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, table and charts. John Wiley, New York, (1980).
- [154] J.H. Vander Maas and Heyden, "Basic infrared spectroscopy", Second Édition, (1972).
- [155] Kahina Lagha-Menouer. « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ». Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [156] Jean-Baptiste Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». L'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [157] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique a balayage, du Fer recouvert de peinture. Surface Technology, 4(3), 237–254, 1976.
-

**Chapitre IV :**

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

**RESULTATS ET DISCUSSION**

## Chapitre IV :

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### RESULTATS ET DISCUTION

#### Sommaire

---

<b>IV.1. Préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> dopées.....</b>	<b>64</b>
IV.1.1. Protocole.....	65
IV.1.2. Choix et préparation des substrats.....	66
IV.1.3. Procédure de nettoyage des substrats .....	67
<b><u>Partie I : Dépôt des couches minces par « Dip-coating »</u></b>	
<b>IV.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating » .....</b>	<b>67</b>
IV.2.1. Mise au point du protocole.....	67
IV.2.2. Paramètres de dépôt .....	68
IV.2.3. Dispositif d'élaboration Dip-coating .....	68
IV.2.4. Séchage et recuit .....	69
<b>IV.3. Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé.....</b>	<b>69</b>
IV.3.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC) .....	69
IV.3.3. Spectroscopie Raman .....	71
IV.3.3.1. Spectres de diffusion Raman .....	71
IV.3.3.2. Résultats de mesure .....	72
IV.3.4. Spectroscopie de transmission infrarouge.....	73
IV.3.5. Spectroscopie de Transmission UV-visible.....	75
IV.3.5.1. Spectres de transmission .....	75
IV.3.5.2. Détermination du gap optique des films de SnO <sub>2</sub> .....	81
IV.3.5.3. Détermination de l'indice de réfraction .....	84
IV.3.6. Méthode des quatre pointes.....	86
IV.3.7. Spectroscopie d'impédance complexe .....	88
IV.3.7.1. Métallisation par évaporation sous vide.....	88
IV.3.7.2. Résultats de mesures .....	90
<b><u>Partie II : Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrason »</u></b>	
<b>IV.4. Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrason » .....</b>	<b>96</b>
IV.4.1. Mise au point du protocole.....	96
IV.4.2. Paramètres de dépôt .....	96
IV.4.3. Dispositif d'élaboration Spray -pyrolyse ultrasonique .....	97
<b>IV.5. Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé.....</b>	<b>97</b>
IV.5.1. Profilométrie.....	97
IV.5.2. Spectroscopie de transmission infrarouge.....	99
IV.5.3. Spectroscopie de Transmission UV-visible.....	101

---

**Introduction :**

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a suivies afin de réaliser nos échantillons par voie sol-gel dans une procédure aussi reproductible que possible. Les incertitudes dans certains des paramètres ont été réduites au minimum aussi loin que possible, ceci inclus le nettoyage des substrats, la préparation des solutions, les températures de recuit, le séchage et le temps de recuit.

Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par l'analyse enthalpique différentielle DSC et diffusion Raman. Les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la résistivité électrique ( $\rho$ ) par la méthode des quatre pointes alignées et l'analyse par impédance complexe. L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission UV-visible et infrarouge FTIR.

**IV.1. Préparation des solutions de SnO<sub>2</sub> dopées:**

Les solutions de SnO<sub>2</sub> et de SnO<sub>2</sub> dopées à l'aluminium sont préparées à partir d'un sel métallique à base d'étain, le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O et les chlorures d'aluminium AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. La figure IV.1 illustre les principales étapes de préparation :



**SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH**  
**Mélange + Chauffage**  
**(2 heures à 80°C)**



**Poudre obtenue par**  
**évaporation**



**Solution dopé**  
**+ (2 heures à 50°C)**

**Figure IV.1 :** Solution d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> obtenus à partir du SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

IV.1.1. Protocole :

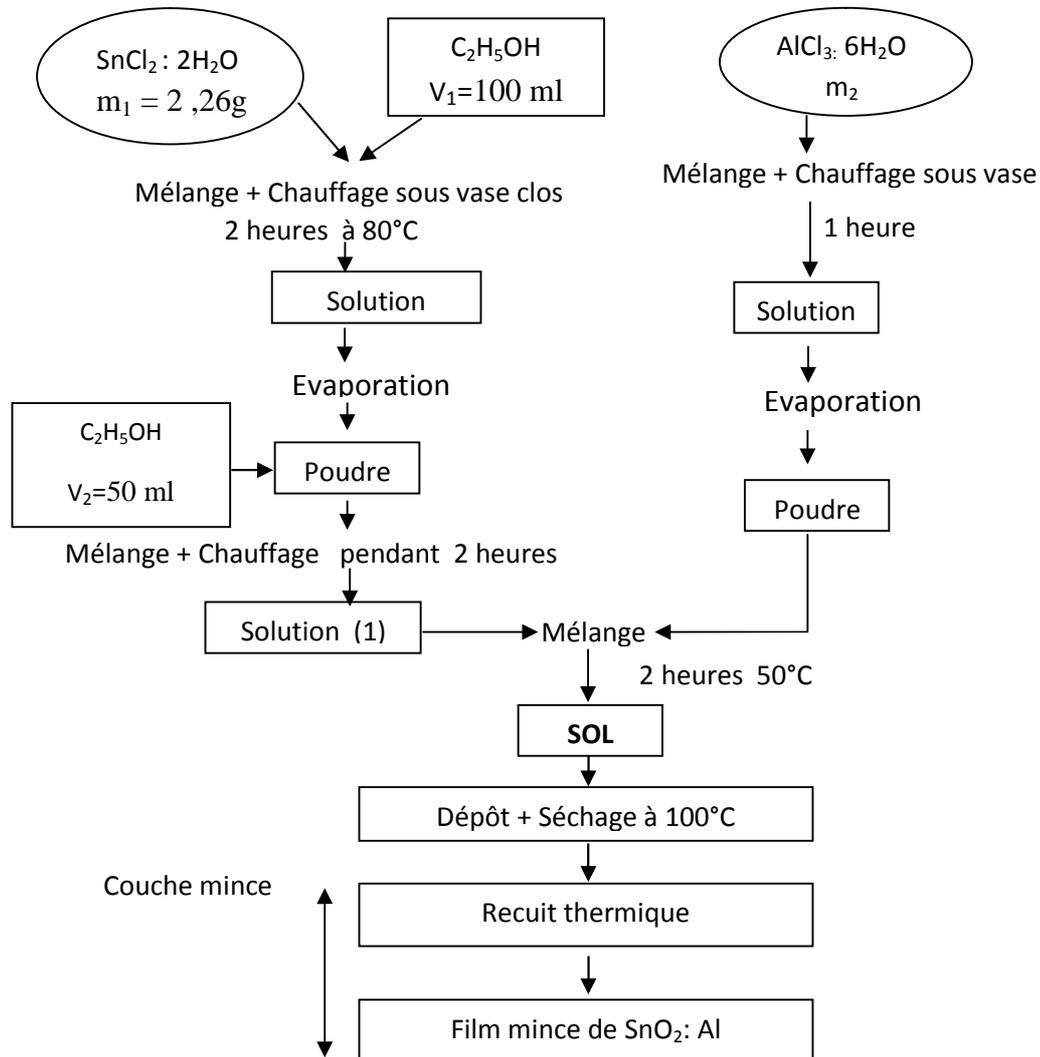


Figure IV.2 : Protocole d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub>: Al

Détermination des quantités de SnCl<sub>2</sub>: 2H<sub>2</sub>O et AlCl<sub>3</sub>: 6H<sub>2</sub>O :

$$M(\text{AlCl}_3: 6\text{H}_2\text{O}) = 241, 43 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{SnCl}_2: 2\text{H}_2\text{O}) = 225, 63 \text{ g/mol}$$

$$V = 100 \text{ ml}, C = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$\text{Dopage : } D (\%) = \text{le rapport molaire} = \frac{\text{Nombre des moles } (\text{AlCl}_3:6\text{H}_2\text{O})}{\text{Nombre des moles } (\text{SnCl}_2:2\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{IV.1})$$

m<sub>1</sub> = la masse de (SnCl<sub>2</sub>: 2H<sub>2</sub>O) hydraté.

m<sub>2</sub> = la masse de (AlCl<sub>3</sub>: 6H<sub>2</sub>O) hexa hydraté.

$$m_1 = C.V.M \tag{IV.2}$$

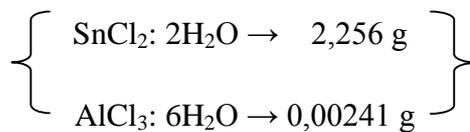
Où: C est la concentration de la solution, V le volume de la solution et M la masse molaire.

$$AN: m_1 = 0,1 \times 0,1 \times 225,63 = 2,256 \text{ g.}$$

**Exemple de calcul pour SnO<sub>2</sub>: Al (1%):**

$$D\% = \frac{m_2/241,43}{m_1/225,63} = 1\% \Rightarrow \frac{m_2/241,43}{2,256/225,63} = \frac{m_2}{2,414} \tag{IV.3}$$

$$\Rightarrow m_2 = 0,00241 \text{ g}$$



<b>Dopage (%) en Aluminium</b>	non dopé	1	2.5	5	6	7.5	10	12.5	13
<b>SnCl<sub>2</sub>: 2H<sub>2</sub>O (g)</b>	2,256								
<b>AlCl<sub>3</sub>: 6H<sub>2</sub>O (g)</b>	0	0.0241	0.0604	0.120	0.145	0.181	0.241	0.302	0.314

**Tableau IV.1 :** Quantités de chlorure d'étain et d'aluminium pour différents dopages

**IV.1.2. Choix et préparation des substrats :**

La nature des substrats est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film et la technique de caractérisation utilisée. Ainsi, la température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final et le coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit.

Nous avons utilisé deux types de substrats : Des lames de verre en pyrex de dimensions (environ 75x25x1.35 mm<sup>3</sup>), une géométrie bien adaptée au dépôt par trempage et qui présente une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé. Des substrats en silicium pour la caractérisation par transmission FTIR.

### **IV.1.3. Procédure de nettoyage des substrats :**

La propreté et l'état de surface des substrats sont très importants car ils déterminent les qualités d'adhérence et elle conditionne la qualité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- Bain ultrason + Trichloréthylène pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Acétone pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Ethanol pendant 15 minutes.
- Bain ultrason + Eau distillée pendant 15 minutes.
- Séchage avec du papier Josephson.

### **Partie I : Dépôt des couches minces par « Dip-coating »**

#### **IV.2. Dépôt des couches minces par « Dip-coating » :**

La procédure des dépôts des couches minces a été réalisée au sein de L'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS), Division Couches Minces et Applications (CMA), Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

##### **IV.2.1. Mise au point du protocole :**

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0,20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité étant donné que l'élaboration des sols n'est pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre. La solution est ensuite placée dans un récipient spécial en téflon (adhésion minimale de la solution au récipient) maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat.

#### IV.2.2. Paramètres de dépôt :

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse  $V = 86 \text{ mm/min}$ .
- Solution :  $C = 0.1 \text{ mol/l}$ .
- Substrat : Verre pyrex et Silicium (100).
- Temps d'émersion :  $t = 30 \text{ s}$ .
- Temps de suspension :  $t = 2 \text{ min}$ .

#### IV.2.3. Dispositif d'élaboration Dip-coating :

L'échantillon suspendue par une pince est plongé, puis retiré lentement du récipient à une vitesse constante (86 mm/mn) grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur à courant continu.

La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon : une fois le substrat immergé, on le laisse dans la solution quelques secondes pour se stabiliser avec la surface du liquide. Après tirage elle est maintenue immobile pendant (2 min) pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Par mesure de sécurité, l'appareillage, que nous avons utilisé est placé dans une hotte aspirante. Cette hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles. Une photographie du dispositif de tirage et de la hotte aspirante est donnée sur la figure IV.3.



Figure IV.3 : Représentation du dispositif de trempage-tirage.

#### IV.2.4. Séchage et recuit :

L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi la taille des espèces jusqu'à la constitution d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques (transition sol-gel) comprenant des pores remplis du liquide dit de synérèse: solvant, eau... etc.

Les films du gel d'oxyde, suspendu verticalement sur des portes échantillons, étaient séchés à 100°C dans un four pendant 15 min.

Le recuit des couches minces se fait pour différentes températures (400°C et 500°C), avec un pas de 100°C, pendant 30 min.

#### IV.3. Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé :

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de SnO<sub>2</sub> dopé à l'aluminium préparés par la méthode Dip-coating, est réalisée en utilisant la DSC, la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectrophotométrie UV- visible, la technique des quatre pointes et la spectroscopie d'impédance complexe.

##### IV.3.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

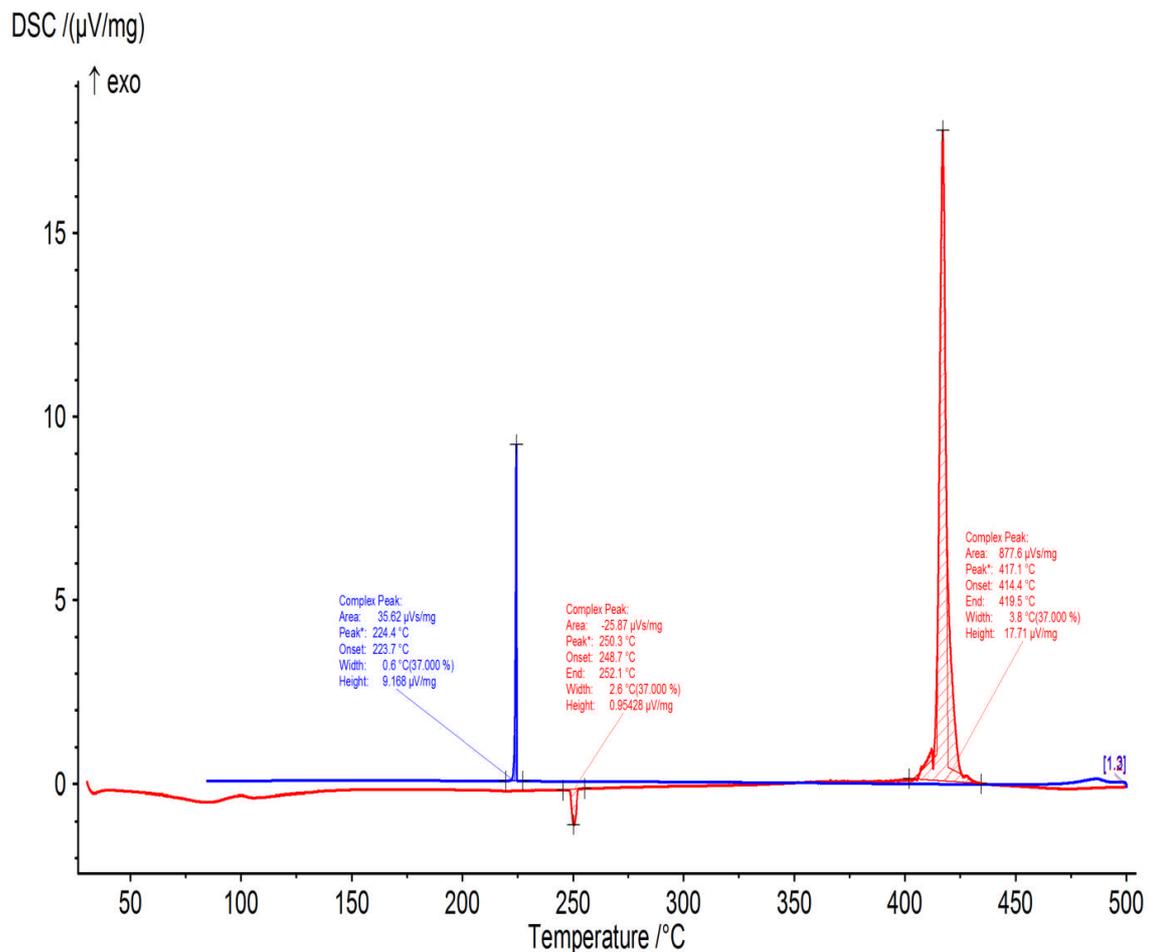
Les mesures (DSC) ont été effectuées au sein de [Laboratoire de Chimie des Polymères](#), Université d'Oran.

Les analyses thermiques des échantillons ont été réalisées à l'aide de l'analyseur enthalpique différentielle (NETZSCH DSC 204F1). La différence calorifique est mesurée entre deux creusets en Aluminium, l'un d'entre eux contient la poudre d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé (l'échantillon). Ces deux derniers sont soumis à une même rampe de température.



**Figure IV.4 :** L'analyseur enthalpique différentiel NETZSCH DSC 204F1.

Nous avons utilisé des échantillons de 22.6 mg, placés dans des creusets en Aluminium percés pour favoriser l'échange d'air entre l'intérieur et l'extérieur. Les échantillons ont été chauffés à 500°C, avec des rampes de montée en température de 5 °C/min, sous Hélium gazeux : 20 ml/min. La figure IV.5 montre le spectre obtenu par l'analyseur pour l'échauffement et le refroidissement de l'échantillon.



**Figure IV.5 :** Thermogramme DSC d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé.

Cette figure montre la courbe d'analyse thermique différentielle de la poudre de SnO<sub>2</sub> non dopé sur laquelle apparaissent quatre pics [1] :

- Le pic à 100°C correspond à l'évaporation de l'eau et des composés organiques de la structure.
- Le pic endothermique à la température 250°C correspond à la fusion des impuretés.
- Le pic exothermique à 417°C est attribué à la cristallisation de l'oxyde d'étain.
- Un pic exothermique au environ de 478°C, ce pic peut être attribué à une transition de phase rutile - anatase [158].

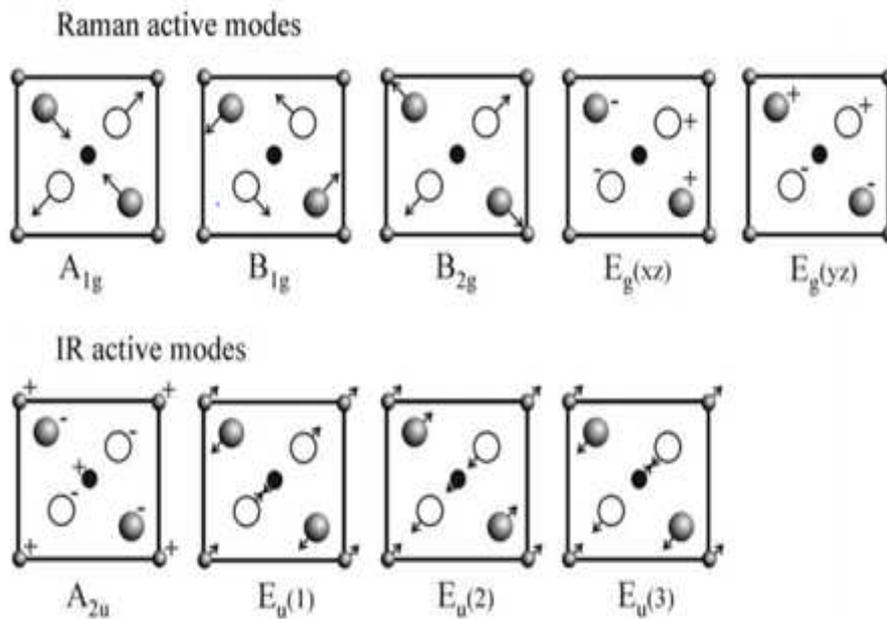
**IV.3.3. Spectroscopie Raman :**

La caractérisation des couches minces par spectroscopie Raman a été réalisée au sein de Laboratoire LPMC Amiens, France.

**IV.3.3.1. Spectres de diffusion Raman:**

Le dioxyde d'étain appartient au groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$ . Les phonons optiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin suivent la représentation [91] :

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \tag{IV.4}$$



**Figure IV.6:** Représentation schématique des déplacements atomiques pour les modes d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> actifs en Raman et Infrarouge.

Les modes  $A_{2u}$  et  $E_u$  (trois fois dégénéré) sont polaires et se décomposent en modes optiques (TO) et (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge.

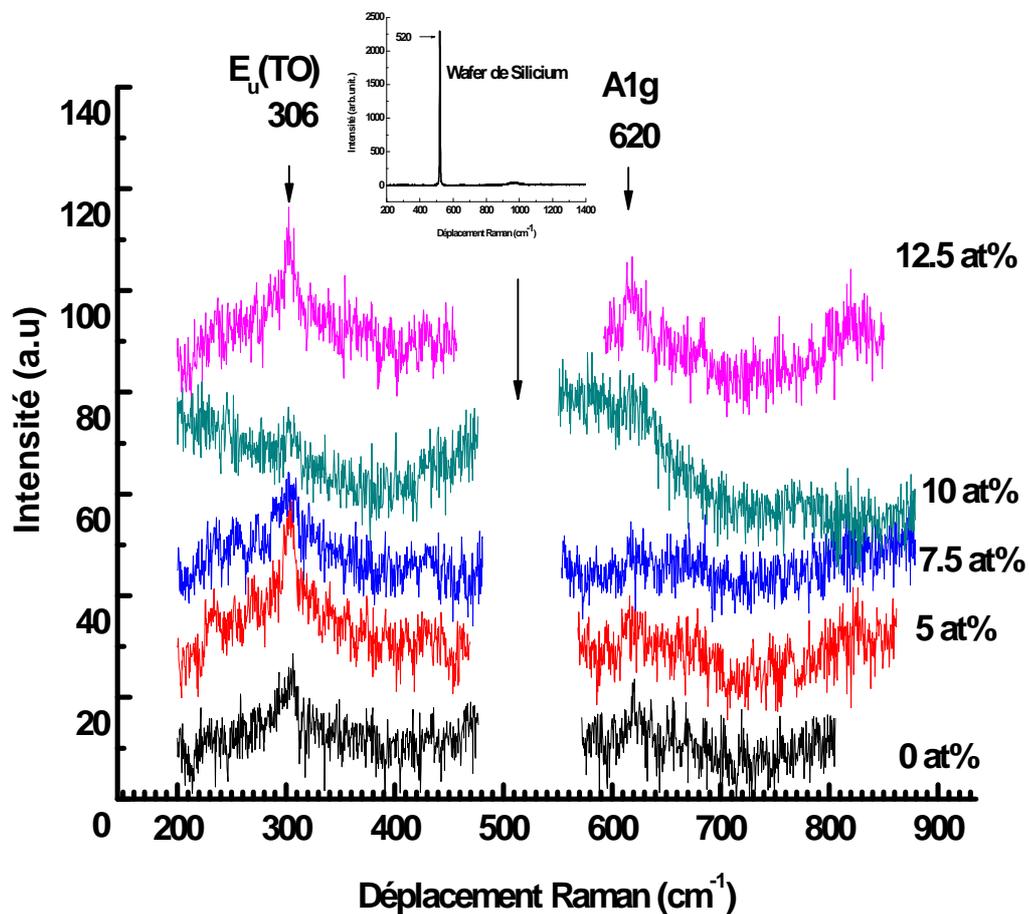
Les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $E_g$  (deux fois dégénéré) sont actifs en Raman. Dans ces modes actifs, les atomes d'oxygène vibrent et les atomes Sn sont aux "repos".

Dans les modes non dégénérés  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  les atomes d'oxygène vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe C, alors qu'ils vibrent dans la direction de l'axe C dans le mode  $E_g$  (deux fois dégénéré). Le mode  $B_{1g}$  correspond à la rotation de l'atome d'oxygène autour de l'axe C.

Les modes  $A_{2g}$  et  $B_{1u}$  sont silencieux. Dans le mode  $A_{2g}$  les atomes Sn et O vibrent dans la direction de l'axe C et vibrent dans le plan perpendiculaire à l'axe C dans le mode  $E_u$ . Dans le mode  $B_{1u}$  les atomes Sn et O vibrent dans la direction de l'axe C ou dans le plan perpendiculaire à cette direction.

**IV.3.3.2. Résultats de mesure :**

La figure IV.7 montre les spectres de la diffusion Raman obtenus pour les échantillons d'oxyde d'étain dopés en aluminium et déposés par la technique Dip-coating sur des substrats en silicium.



**Figure IV.7 :** Spectres Raman d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pour différents dopages en Aluminium.

Nous observons le mode de vibration  $A_{1g}$  à  $620\text{ cm}^{-1}$  [159]. La bande autour de  $306\text{ cm}^{-1}$ , attribuée probablement au mode  $E_u$  (TO) est toujours présente sur le spectre pour différents dopages. Cela indique que nous avons la structure cristalline rutile et une bonne cristallinité dans les couches minces dopées en Aluminium [160].

#### IV.3.4. Spectroscopie de transmission infrarouge:

Les mesures de transmission FTIR ont été effectuées au sein de [Laboratoire de Chimie des Polymères](#), Université d'Oran.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail (figure IV.8) est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque (ALPHA Bruker), équipée d'une ATR Diamant.

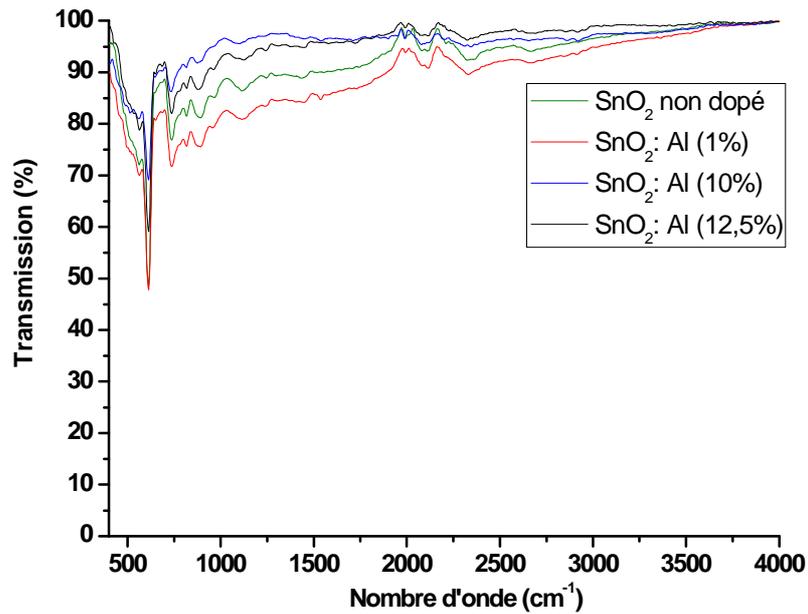


**Figure IV.8 :** Spectromètre FTIR ALPHA Bruker.

Les échantillons ont été soumis à un rayonnement infrarouge de nombre d'onde (400 – 4000)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Résultats de mesure :

La figure IV.9 montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé (1%, 10% et 12.5%) en aluminium déposés par la technique Dip-coating sur des substrats en silicium et recuits à 500°C.



**Figure IV.9 :** Spectres de transmission infrarouges des films d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub> déposés par Dip-coating : non dopé et dopé (1 %, 10 % et 12.5 %) en Al.

Nous remarquons la contribution des liaisons O-H autour de 1990 cm<sup>-1</sup>, cela suggère que l’origine de ces liaisons est dû aux solvants impliqués dans le protocole d’élaboration. La bande à 1600 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à l’eau (H<sub>2</sub>O) absorbé après dépôt.

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Modes de vibration	Référence
445-550, 565-722, 737	SnO <sub>2</sub>	[74-162]
512	Si monocristallin	[163]
470-550	Si-Cl	[161]
460-540, 535-600	Si-Cl <sub>2</sub>	[161]
535-450, 620-570	Si-Cl <sub>3</sub>	[161]
619, 665	Si-H	[161]
625	Si-Si	[164]
737, 3200-3700	Sn-OH	[74]
950-1250	Si-O-Si	[163, 165]
1079, 1416, 1727	SiO <sub>2</sub>	[163, 166]
1345-1450	Sn-O-Sn	[74]
1640	H <sub>2</sub> O	[74, 161]

**Tableau IV.2 :** Fréquences de vibration d’oxyde d’étain.

La bande autours de  $2900\text{ cm}^{-1}$  est principalement due au mode de vibration stretching des liaisons C-H (Ethanol). Par ailleurs, la bande entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  et  $2400\text{ cm}^{-1}$  indique l'existence de molécules  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant. La bande de déformation de la liaison C=O peut être observé à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

La bande  $735 - 1300\text{ cm}^{-1}$  correspond, peut être, aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Sn-O ou Al-O. Le pic d'absorption à  $625\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O ou Sn=O qui sont les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [167, 168].

#### IV.3.5. Spectroscopie de Transmission UV-visible :

Les mesures de transmission UV-visible ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun [Tiaret](#).

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde  $300 - 900\text{ nm}$ .



Figure IV.10 : Spectromètre SHIMADZU 1650 PC.

##### IV.3.5.1. Spectres de transmission :

Les propriétés optiques des films minces de  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopés en aluminium élaborés par la technique Dip-coating, ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de  $300-900\text{ nm}$ .

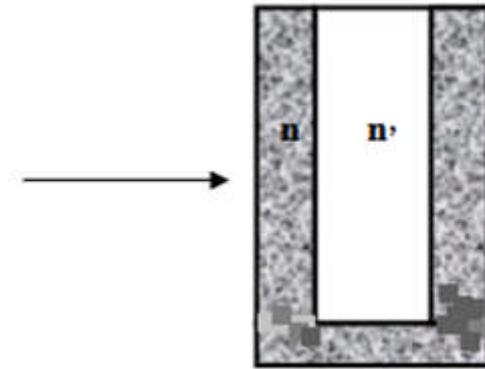


Figure IV.11 : Système (couche + substrat).

➤ Effet du dopage :

Les spectres de transmission dans l’UV-visible en fonction de la longueur d’onde de six échantillons, déposés sur des plaques de pyrex par la technique Dip-coating, pour différents taux de dopage (non dopé, 2.5 %, 6 %, 7,5 %, 10 % et 13 % en Al) et recuits à 500 °C, sont présentés sur la figure IV.12.

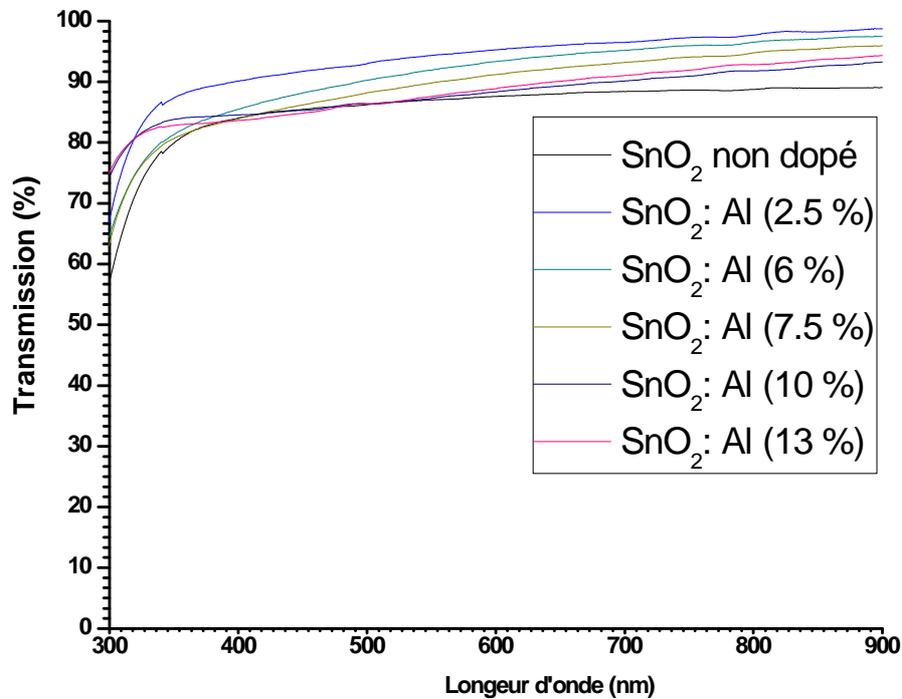


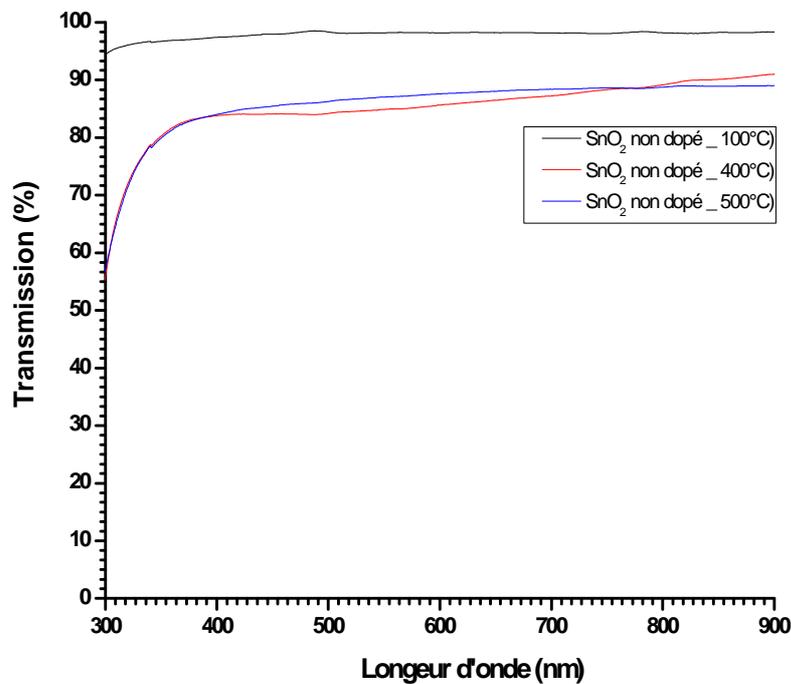
Figure IV.12 : Spectres de transmission des films d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés (2.5%, 6%, 7.5%, 10% et 13%) en Aluminium et recuits à 500 °C.

Nous remarquons que tous les échantillons présentent une bonne transmission (85% – 95%) dans le domaine du visible et qui reste constamment élevée. L'absence des interférences peut être expliquée par une faible épaisseur des films.

La chute brusque de la transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm peut être due à la morphologie de double couches des films et à l'absorption qui correspond aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction [127].

➤ **Effet de la température de recuit :**

Les spectres de transmission des films pour différentes températures de recuit sont présentés sur les figures suivantes :



**Figure IV.13 :** Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé pour différentes températures de recuit.

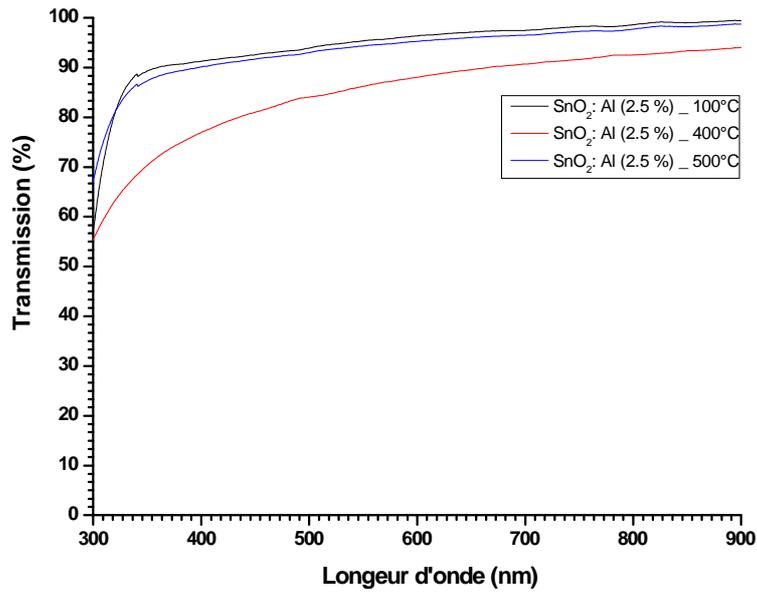


Figure IV.14 : Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>: Al (2.5 %) pour différentes températures de recuit.

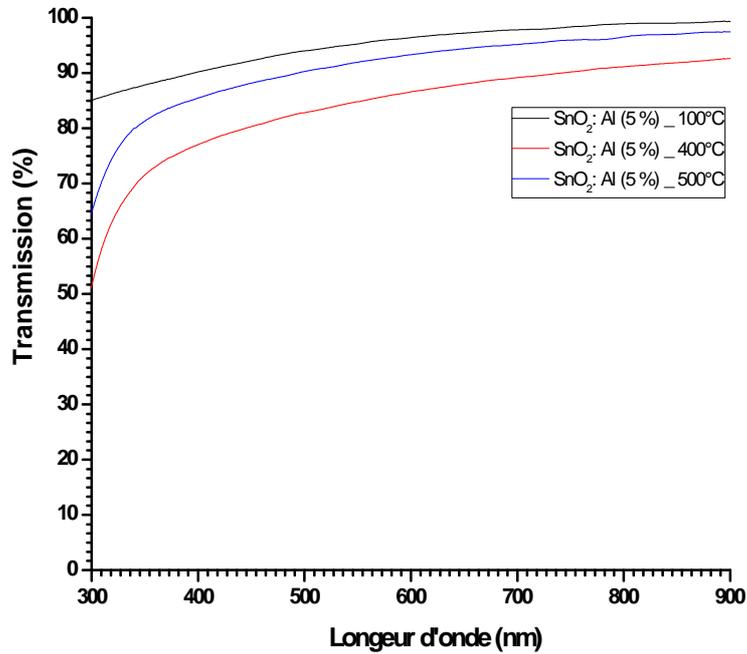
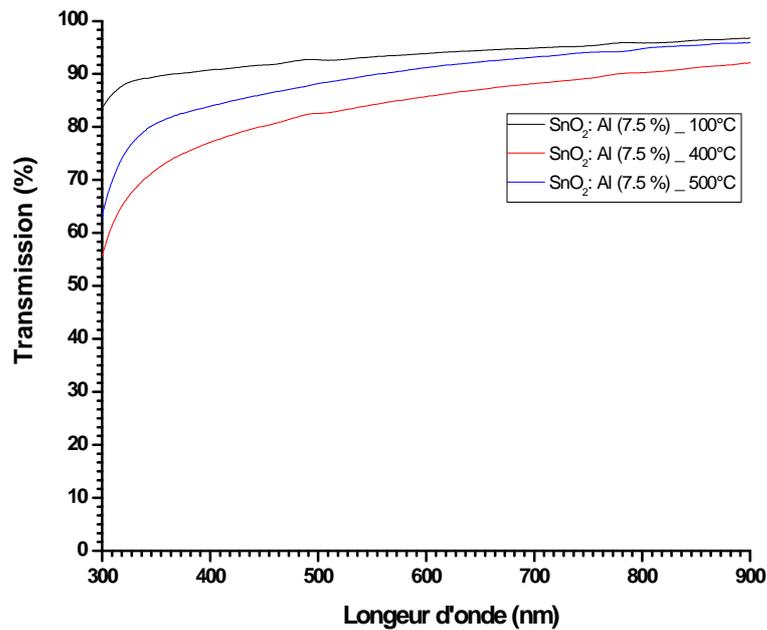


Figure IV.15 : Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>: Al (5 %) pour différentes températures de recuit.



**Figure IV.16 :** Spectres de transmission des films SnO<sub>2</sub>: Al (7.5 %) pour différentes températures de recuit.

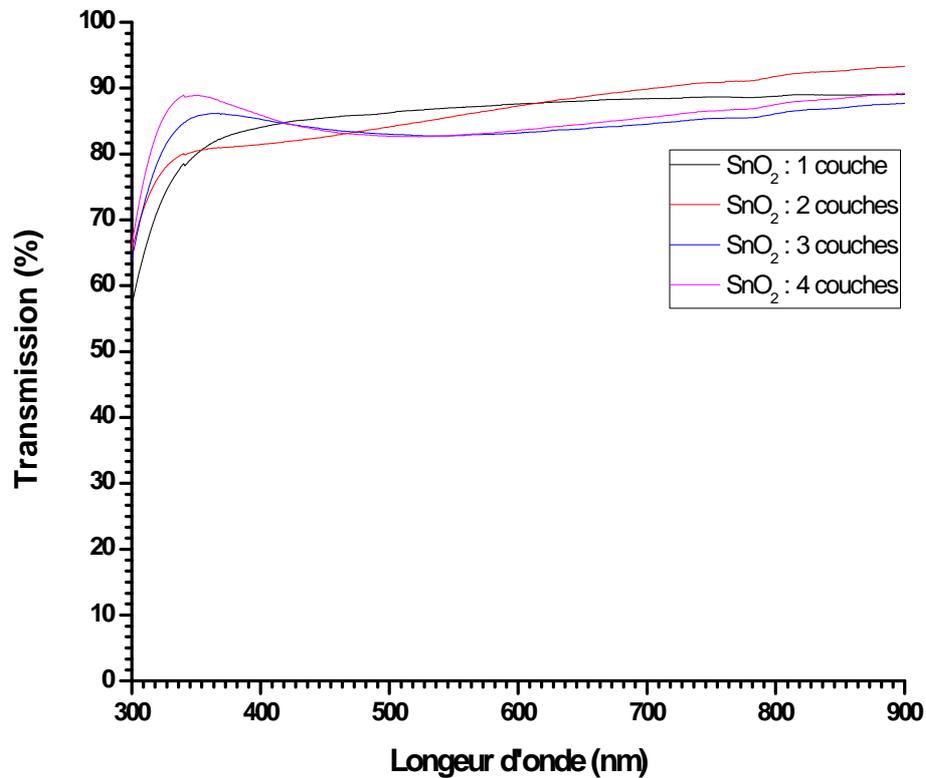
Nous remarquons que la transmission est plus élevée dans les échantillons séchés à 100 °C que ceux traités à 400 °C et à 500 °C, ceci peut être dû à la porosité considérable dans les films séchés comparée à celle des films densifiés.

Le recuit thermique fournit l'énergie nécessaire à la densification des films, ce qui correspond à une diminution de la transmission à 400°C [148]. Cependant cette énergie est insuffisante pour établir l'ordre à grande échelle d'où la valeur intermédiaire de la transmission à 500°C (en couleur bleu sur les spectres) qui peut être due à la cristallisation de la couche, pratiquement à une température de 452 °C selon l'étude par DSC.

#### ➤ Effet du nombre de couches :

L'élaboration de multicouches par la technique Dip-coating se fait par la répétition du cycle suivant : Trempage - tirage - séchage à 100°C selon le nombre de couches désiré.

La figure IV.17 montre les spectres de transmission des films avec différentes couches déposées sur des plaques en pyrex et recuites à 500°C.



**Figure IV.17 :** Spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé.

Dans le domaine visible, les films d'oxyde d'étain présentent une bonne transmission (85% – 95%) dans le domaine du visible. Les ondulations sont observées dans l'intervalle de l'ultraviolet extrême et elles sont de plus en plus remarquables selon le nombre de couches [169].

La figure IV.18 représente l'effet du dopage des films multicouches de SnO<sub>2</sub>: Al (1 %) déposées par Dip-coating sur des plaques en pyrex et recuits à 500°C.

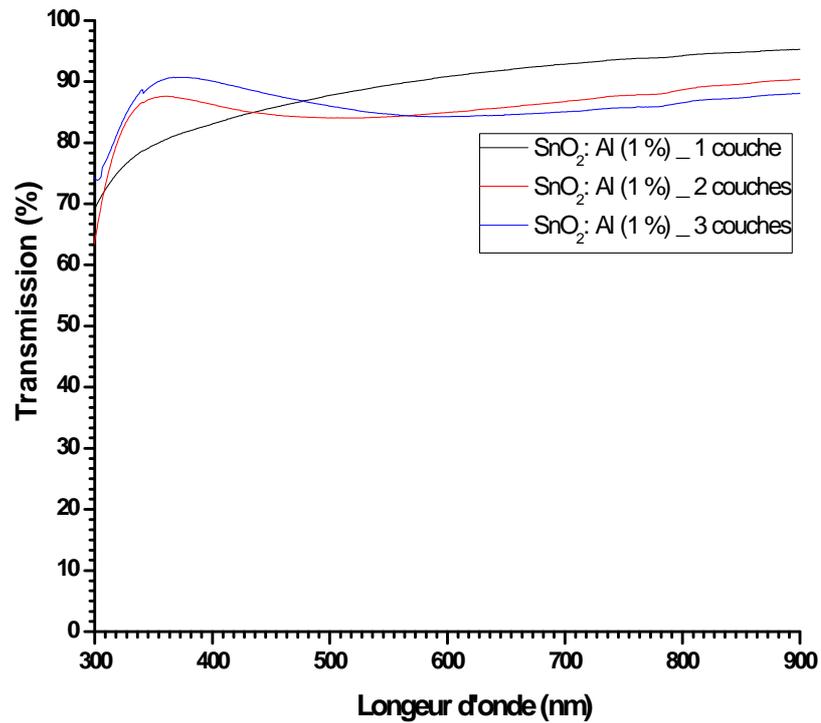


Figure IV.18 : Spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>: Al (1%).

Nous remarquons que la transmission diminue avec l'augmentation du nombre de couche. D'autres parts, les interférences sont observées dans l'intervalle (300 à 550 nm) avec un décalage de 100 nm par rapport aux couches non dopées.

#### IV.3.5.2. Détermination du gap optique des films:

La transition d'un électron excité de la bande de valence à la bande de conduction qui correspond à l'absorption peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur. Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$ , dans le cas d'une transition directe, s'exprime de la manière suivante [127]:

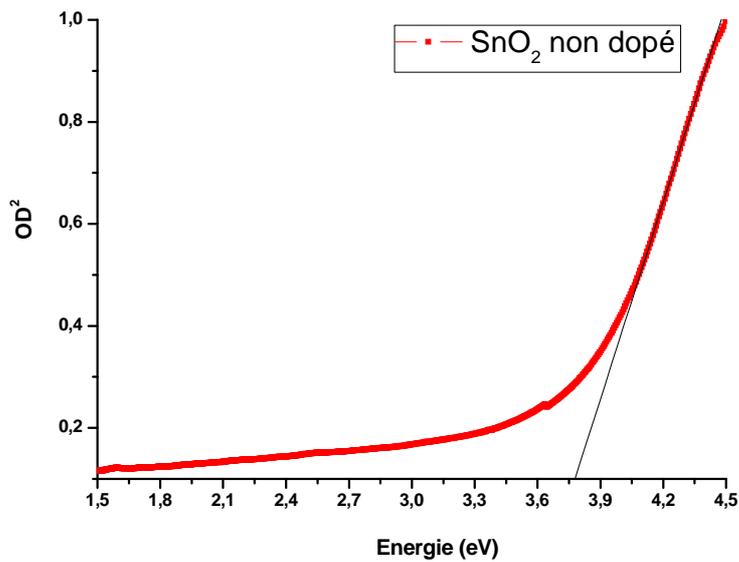
$$\alpha (h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \tag{IV.5}$$

Où : A\* est une constante dépendant du matériau considéré.

La densité optique (OD) <sup>2</sup> est définie comme étant le log (100/T) ou T est le taux de transmission et elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Si on porte alors sur un

graphe  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur de la bande interdite ou le gap optique du semi-conducteur.

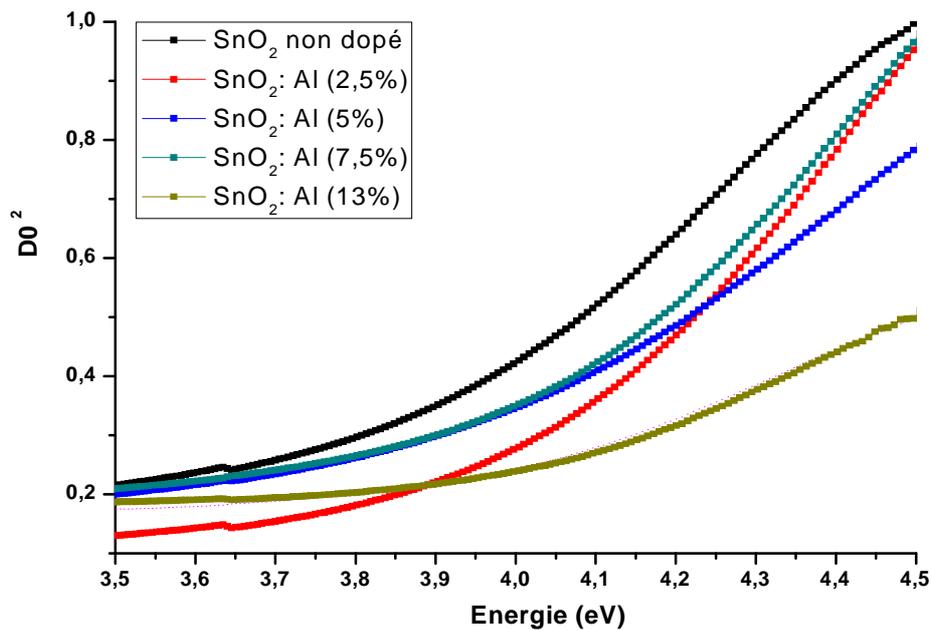
La figure IV.19 montre la variation de la densité optique en fonction de l'énergie pour l'échantillon du  $\text{SnO}_2$  non dopé (une seule couche). L'extrapolation linéaire donne le gap optique de  $\text{SnO}_2$ , on obtient  $E_g = 3.78 \text{ eV}$ .



**Figure IV.19 :** Evolution typique de  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  du film d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  d'une couche non dopé.

➤ **Effets du dopage sur le gap optique de la couche :**

Nous avons calculé la densité optique carrée des films recuits à  $500^\circ\text{C}$  pour différents dopages en Aluminium, les courbes sont représentées sur la figure IV.20.



**Figure IV.20 :** Evolution de  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films d'oxyde d'étain  $SnO_2$  pour différents dopages.

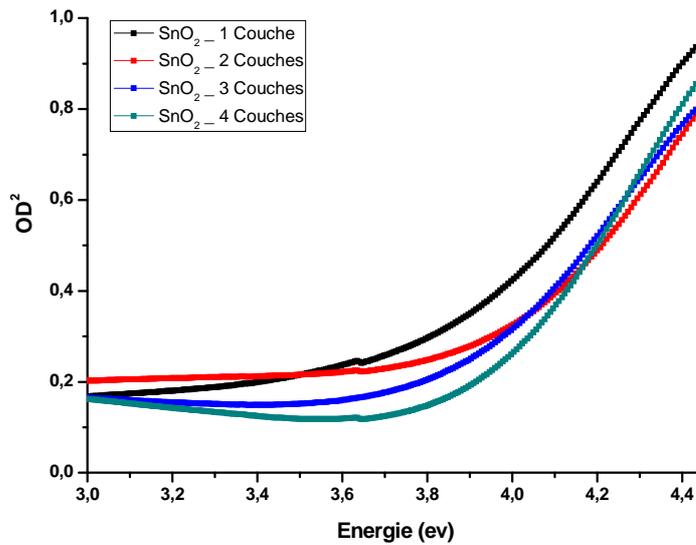
Le gap optique  $E_g$  de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe  $(OD)^2$  en fonction de l'énergie  $E_g$ , en extrapolant la portion droite à l'axe d'énergie. Les valeurs du gap optique déterminées pour nos échantillons sont comprises entre 3.74 eV et 3.99 eV.

Dopage (%)	0	2,5	5	7,5	13
Gap optique (eV)	3,78	3,99	3,75	3,88	3,74

**Tableau IV.3 :** Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain  $SnO_2$  pour différents dopages.

➤ **Effet du nombre de couches :**

A fin d'optimiser l'effet du nombre de couches sur la variation du gap optique des films d'oxyde d'étain  $SnO_2$ . Nous avons calculé les densités optiques correspondantes à ces films en utilisant la relation (IV.6) pour des films multicouches non dopé recuits à 500°C. La figure IV.21 représente les courbes de la densité optique carrée en fonction du nombre de couches d'oxyde d'étain  $SnO_2$  non dopé.



**Figure IV.21 :** Evolution de  $(OD)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films d'oxyde d'étain  $SnO_2$  non dopé pour différents nombre de couches.

Le tableau IV.4 résume les valeurs du gap optique obtenues pour les films multicouches :

Nombre de couches	1	2	3	4
Gap Optique de $SnO_2$ non dopé (eV) à 500°C	3,78	3,81	3,77	3,92

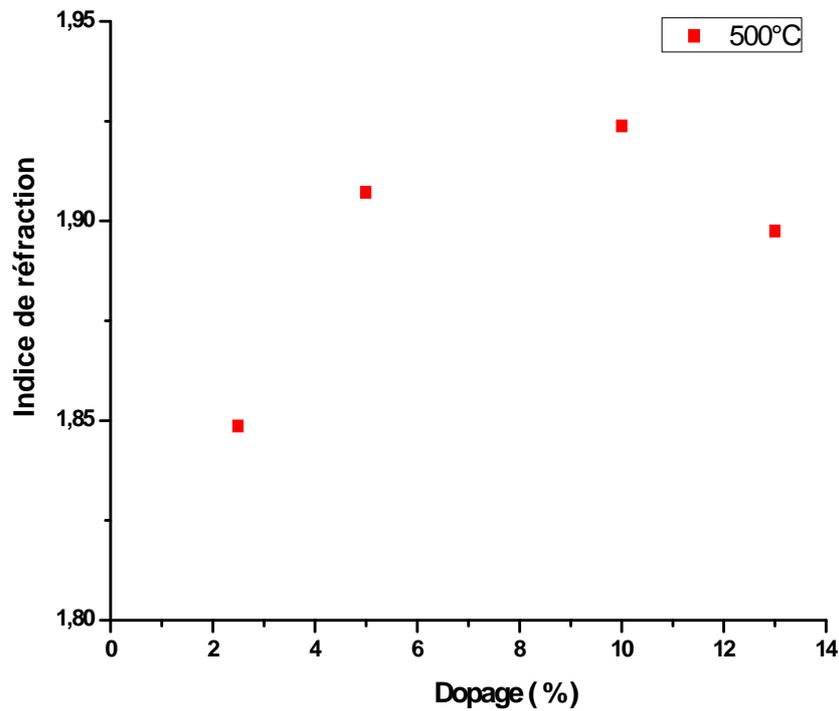
**Tableau IV.4 :** Valeurs du gap optique des films d'oxyde d'étain  $SnO_2$  non dopé pour différents nombre de couches.

**IV.3.5.3. Détermination de l'indice de réfraction :**

La région de faible absorption permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche par la formule suivante [170] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \tag{IV.6}$$

La valeur obtenue pour la couche de  $SnO_2$  non dopé est :  $n = 1.92$ . La figure IV.22 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du taux de dopage.



**Figure IV.22 :** La variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage

La variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage montre que la valeur moyenne de l'indice de réfraction augmente avec le taux de dopage. Cette augmentation est attribuée à la densité de compactage ramenée par l'ajout d'Aluminium. Les valeurs de l'indice de réfraction pour les films multicouches d'oxyde d'étain non dopé sont représentées sur le tableau IV.5 :

Nombre de couche SnO <sub>2</sub> non dopé	1	2	3	4
Indice de réfraction	1.90	1.89	1.90	1.88

**Tableau IV.5 :** Indice de réfraction des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé pour différents nombre de couches.

### IV.3.6. Méthode des quatre pointes :

Les mesures de la conductivité par la méthode des quatre pointes ont été faites au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux, équipe des Couches Minces, Université USTHB, Alger.

Le dispositif expérimental utilisé est montré sur la figure IV.23. Les mesures sont faites sous obscurité.

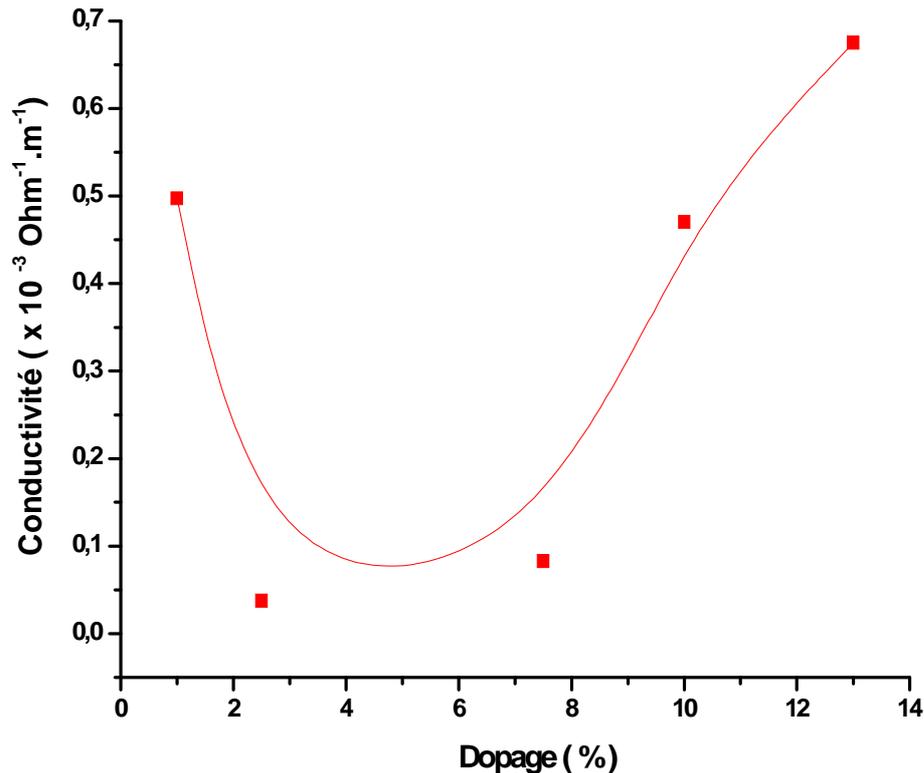


**Figure IV.23 :** Dispositif à quatre pointes.

- Un générateur de type Kithley qui permet d'injecter des courants DC de l'ordre pico-ampère (pA).
- Un potentiomètre qui permet de mesure des tensions de  $10^{-5}$  jusqu'à 20 volts.
- Une enceinte métallique pour le blindage électromagnétique et pour effectuer des mesures sous obscurité.

➤ **Effet du dopage :**

La figure IV.24 représente l'évolution de la conductivité en fonction du taux de dopage en Aluminium des échantillons d'oxyde d'étain déposés par Dip-coating sur des plaques en pyrex et recuit à 500 °C.



**Figure IV.24 :** Conductivité électrique des films  $\text{SnO}_2$  dopés en Aluminium.

Cette courbe montre que la conductivité des échantillons diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Al (faibles dopages) et passe par un minimum, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité des porteurs résultant de l'excès d'Aluminium. Ensuite elle augmente de nouveau avec l'augmentation du dopage (forts dopages), ce qui peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges positif dus aux ions accepteurs  $\text{Al}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation  $\text{Sn}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$ .

### IV.3.7. Spectroscopie d'impédance complexe :

Les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein de Laboratoire de [Synthèse et Catalyse](#), Université Ibn Khaldoun [Tiaret](#).

La spectroscopie d'impédance est une méthode de caractérisation des propriétés électriques des matériaux et de leurs interfaces aux électrodes électriquement conducteurs. Dans le but de faire des mesures satisfaisantes, nous avons déposé des barrettes métalliques en aluminium comme contacts ohmiques vu son travail de sortie (4.3 eV), par évaporation sous vide.

#### IV.3.7.1. Métallisation par évaporation sous vide :

Dans les procédés PVD on utilise l'évaporation, la sublimation ou la pulvérisation par bombardement ionique, ces techniques s'effectuent dans une chambre sous vide. Les films métalliques sont obtenus par évaporation sous vide puis par condensation de la vapeur métallique sur le substrat.

Tous les métaux peuvent être évaporés et déposés par cette technique, à condition qu'ils soient chauffés à des températures suffisamment hautes atteignant leurs points d'évaporation. Dans notre travail on a utilisé l'évaporation par effet joule.

#### ➤ Appareillage utilisé :

L'évaporateur que nous avons utilisé pour la métallisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> est de marque ALCATEL MECA 2000 (Figure IV.25) composé de trois éléments :

- Un Bâti de dépôt sous vide muni d'un creuset en tungstène et un système d'évaporation.
- Un groupe de pompage de l'évaporateur qui contient : une pompe primaire, une pompe turbo-moléculaire.
- Un contrôleur de vide : Jauge de Pirani de marque ALCATEL model 600T, permettant de mesurer la pression totale de l'enceinte à vide.



**Figure IV.25 :** Evaporateur ALCATEL.

➤ **Procédure expérimentale:**

Le dépôt des barrettes en Aluminium sur les films a été fait au sein de laboratoire de Physique des Matériaux, [équipe des Couches Minces](#), Université [USTHB](#). Alger.

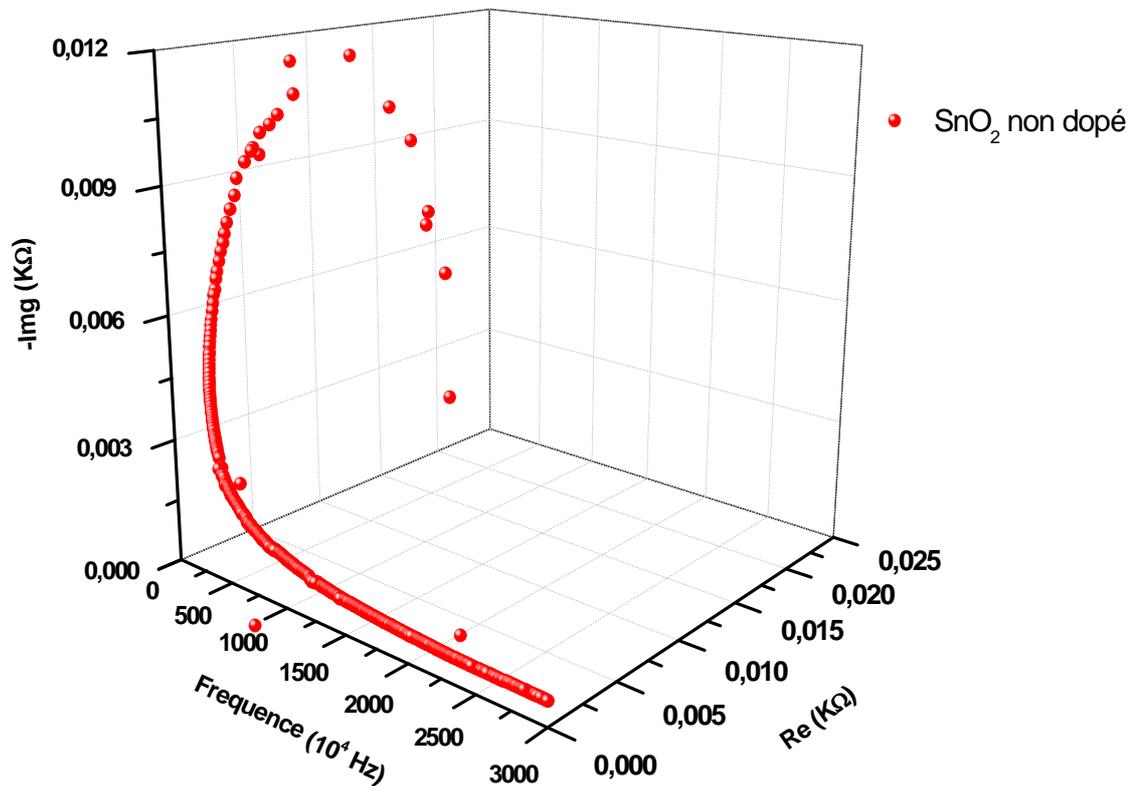
Les échantillons sont placés sur le porte substrat à une distance de 22 cm au dessus du creuset en tungstène, qui portent une quantité d'aluminium pur (99.99%) que l'on désire évaporer. Les couches ont été masquées afin de déposer des barrettes de (1 mm x 5 mm).

Lorsque le vide poussés dans l'enceinte atteint une pression  $P = 5.10^{-5}$  mbar, on alimente le système d'évaporation instantanément par un courant continu :

- Un courant : ( $I = 75$  A) pour bruler toute impureté organique pendant quelques secondes.
- Un courant : ( $I = 150$  A) pour évaporer l'Aluminium pendant deux minutes.

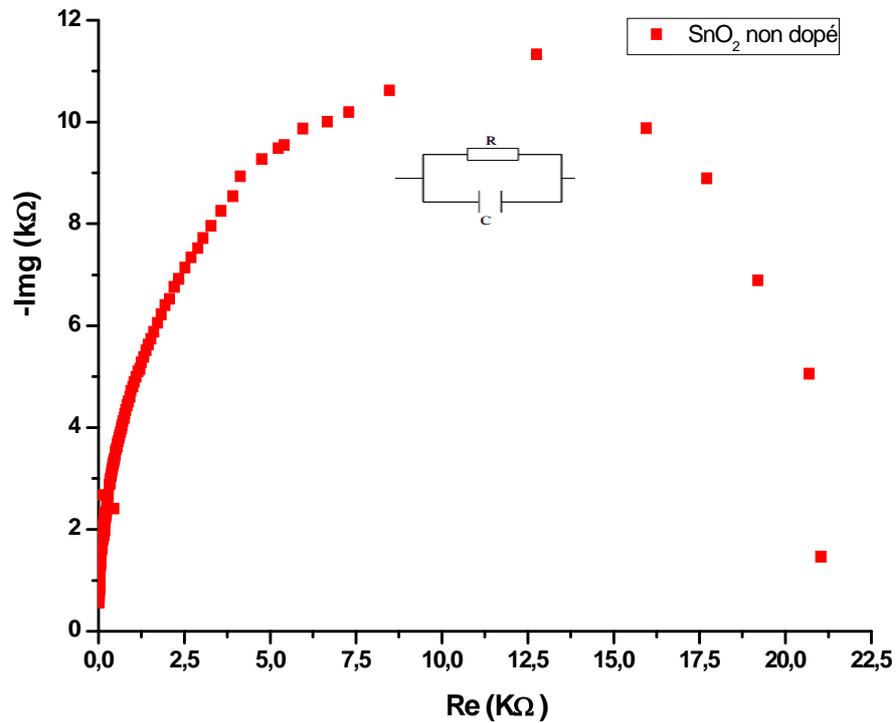
IV.3.7.2. Résultats de mesure :

La figure IV.26 est une représentation tridimensionnelle de la fréquence, la partie réelle ( $R_e$ ) et la partie imaginaire ( $-Img$ ) de l'impédance complexe de la couche d'oxyde d'étain  $SnO_2$  non dopé, dont la fréquence varie de 75 kHz à 30 MHz :



**Figure IV.26 :** Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire en fonction de la fréquence pour le film d'oxyde d'étain  $SnO_2$  non dopé et recuit à 500°C.

On constate que l'impédance de la couche augmente pour des fréquences inférieures à 550 KHz, puis elle diminue jusqu'à des valeurs pratiquement nulles au delà de 20 MHz. La figure IV.27 représente la courbe de Nyquist pour la couche non dopé.



**Figure IV.27 :** Spectre d’impédance complexe d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub> non dopé

Les différents processus se déroulant à l’interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d’un circuit électrique équivalent. La logique physique du système indique que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

La figure IV.27 est caractéristique d’un circuit RC parallèle, où C est la capacité de la couche et R sa résistance. L’équation (IV.7) nous permet de déterminer la capacité de la couche d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub> non dopé, avec  $f_c = 55.10^4$  Hz et  $R = 21,034$  KΩ :

$$C = \frac{1}{2\pi.R.f_c} \tag{IV.7}$$

La valeur de la capacité :  $C = 13,75$  pF

Cette valeur de C représente la quantité de charge accumulée au niveau des surfaces des joints de grains et à l’interface avec le contact ohmique. La résistance R est due à la microstructure de la couche où les porteurs de charges sont soumis à la barrière de potentiel entre les grains.

➤ Effet du nombre de couches :

Afin de déterminer l'effet du nombre de couches sur l'impédance du film, nous avons tracé sur la figure IV.28, la représentation de Nyquist, pour les films non dopés d'une couche et quatre couches d'oxyde d'étain déposées par Dip-coating sur des plaques en pyrex et recuit à 500 °C.

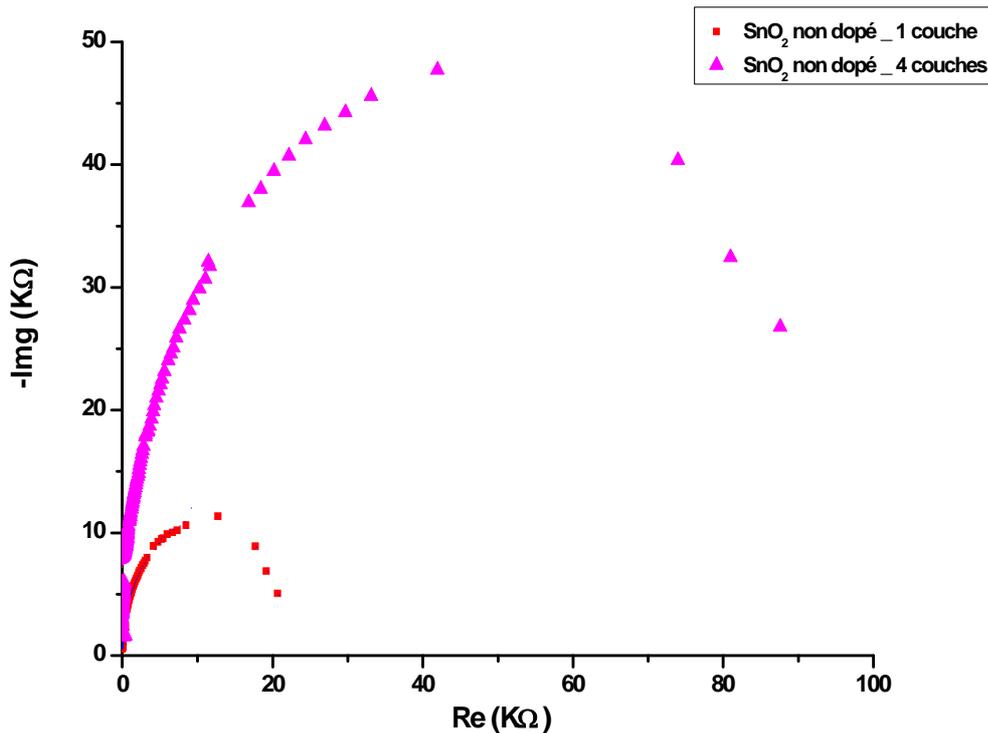


Figure IV.28 : Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé pour différents nombre de couches.

La figure IV.28 est la représentation de Nyquist des films d'oxyde d'étain non dopé. Nous remarquons que le circuit équivalent pour chaque échantillon est un circuit RC en parallèle. Cela nous permet de dire que le type du circuit n'est pas affecté par le nombre de couches, cependant, la résistance R est déplacée vers les plus grandes valeurs.

Le maximum de la partie imaginaire est déplacé de 11.3 KΩ vers 47.7 KΩ, c'est à dire vers les plus grandes valeurs. Par ailleurs la fréquence de coupure, qui correspond à ce maximum, est déplacée vers les basses fréquences.

Nous avons calculé la capacité C pour chaque échantillon en utilisant la relation (IV.7). Le tableau IV.6 représente les valeurs obtenues pour les films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé :

Nombre de couches SnO <sub>2</sub> non dopé	1 couche	4 couches
f <sub>c</sub> (10 <sup>4</sup> Hz)	55	45
R (KΩ)	21	100
C (pF)	13,7	3,5

**Tableau IV.6 :** Valeurs de f<sub>c</sub>, R et C en fonction du nombre de couches.

L'interprétation de ces résultats se réfère au mécanisme de conduction dans les films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé. Deux mécanismes de conduction sont présent simultanément, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. Un petit demi-cercle dans la région des hautes fréquences est attribué à la conduction à travers les grains. Cependant, un grand demi-cercle dans la région des faibles fréquences est dû à la conduction à travers les joints de grains [156].

La diminution de la capacité avec un décalage de la fréquence de coupure f<sub>c</sub> vers les basses fréquences indique une diminution de la charge d'espace dans la couche. Cela s'explique par un phénomène de relaxation dans la couche d'oxyde d'étain due à la migration des particules chargées tel que : O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> et O<sup>-2</sup> ou les lacunes d'oxygène à travers les joints de grains avec des temps de relaxation plus courts [171].

➤ Effet du dopage :

La figure IV.29 est la représentation de Nyquist des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pour différents taux de dopage des échantillons d'oxyde d'étain déposés par Dip-coating sur des plaques en pyrex et recuit à 500 °C.

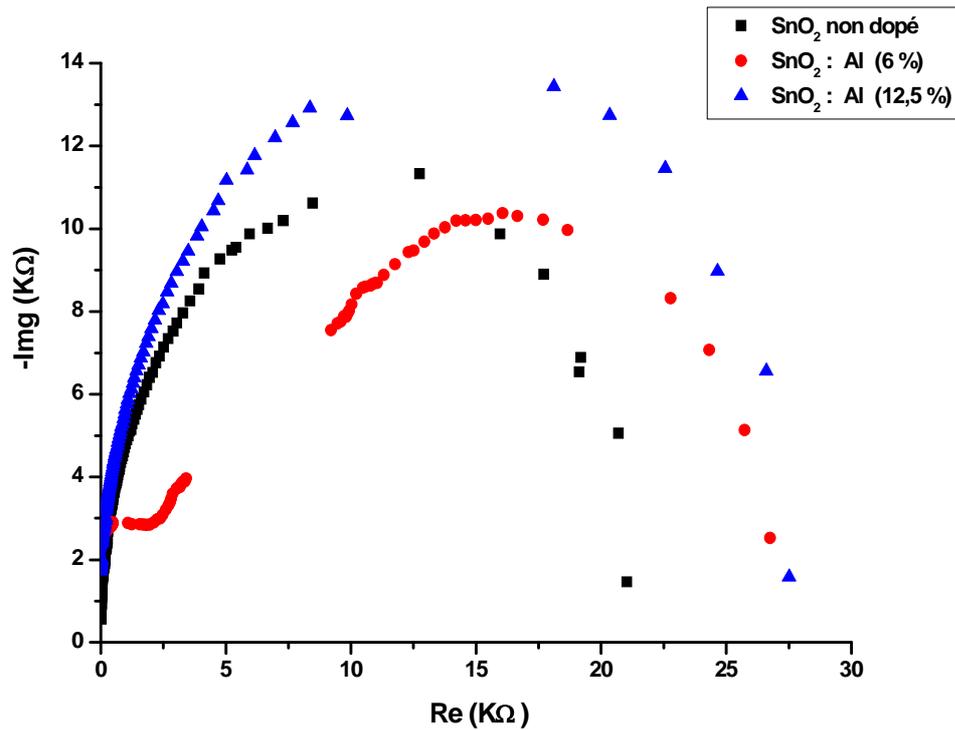


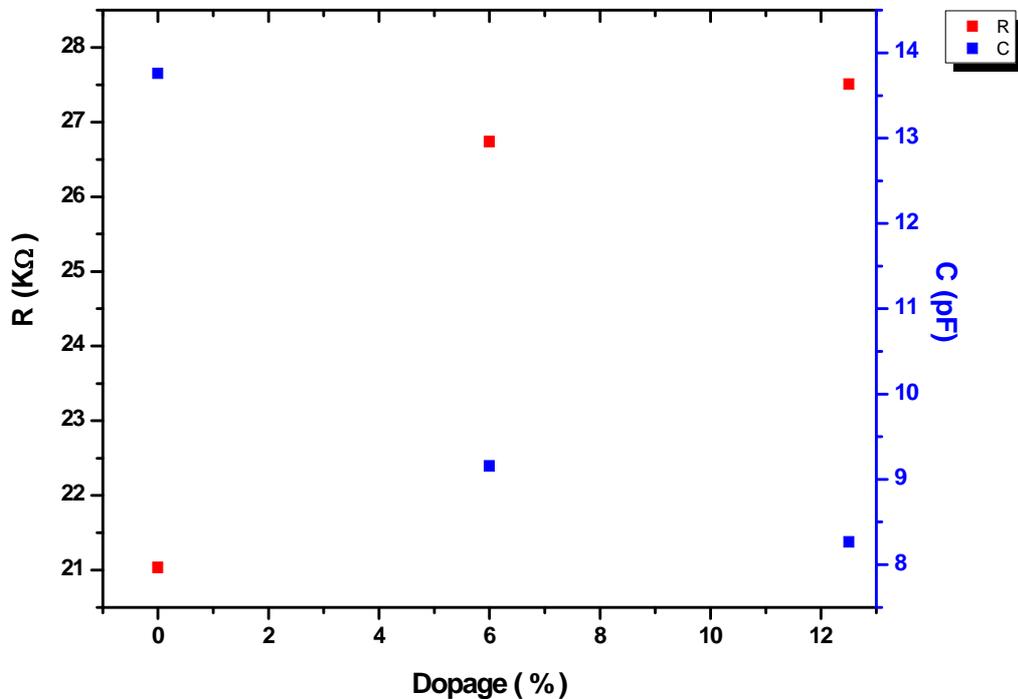
Figure IV.29 : Spectre d'impédance complexe d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pour différents dopages.

Cette figure montre que la valeur de la résistance augmente lorsque le taux de dopage augmente. Les valeurs de la capacité des films pour différents taux de dopage ont été calculées à partir de l'équation (IV.7).

Dopage (%)	non dopé	6	12.5
$f_c (10^4 \text{ KHz})$	55	65	70
$R (K\Omega)$	21	26.7	27.7
$C (pF)$	13,75	9,15	8,3

Tableau IV.7 : Valeurs de  $f_c$ , R et C en fonction du dopage.

La figure IV.30 donne l'évolution de la capacité et de la résistance en fonction du taux de dopage en Aluminium des couches d'oxyde d'étain.



**Figure IV.30 :** Variation de la résistance et de la capacité en fonction du dopage

On remarque que la résistance augmente avec l'augmentation de la teneur du dopant et atteint une valeur de 27,7 KΩ pour un taux de dopage de 12.5 % en Al. Alors que la capacité diminue jusqu'à une valeur de 8,26 pF pour le même taux de dopage (12.5 %) en aluminium.

L'interprétation de ces résultats est similaire à celle des films multicouches. Par ailleurs, La taille des grains est réduite sous l'effet du dopage, ce qui introduit plus de joints de grains dans les échantillons. L'effet des joints de grains devient plus dominant face à la contribution des grains [172].

La variation de la capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène due à la substitution de  $\text{Sn}^{+4}$  par les ions  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Al}^{+}$  à la surface des grains. Une concentration élevée des lacunes sur la surface des grains constitue un chemin continu pour les porteurs de charge à travers la couche d'oxyde d'étain dopé Al [173].

## Partie II : Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique »

La procédure des dépôts des couches minces a été réalisée au sein du Laboratoire de recherche de Génie Physique, [Equipe C2MO](#), Université Ibn Khaldoun [Tiaret](#).

### IV.4. Dépôt des couches minces par « Spray -pyrolyse ultrasonique »

#### IV.4.1. Mise au point du protocole :

La solution préparée par le protocole de la figure IV.2, est placée dans un récipient spécial en verre émergé dans un Bain ultrason. Un flux de gaz vecteur est ensuite injecté pour conduire la vapeur d'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol subissent la décomposition thermique en phase gazeuse, sur la surface du substrat, ce qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer cette décomposition et par suite la croissance de la couche fortement adhérente.

Dans la réaction produisant le dépôt d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant d'autre part: l'eau (H<sub>2</sub>O), ou l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) selon la réaction :



#### IV.4.2. Paramètres de dépôt:

Les paramètres de dépôt sont comme suit :

- Solution : C = 0.1 mol / l
- Débit de gaz porteur : 15 ml / min d'air
- Substrat : Silicium (100)
- Espacement substrat - buse : E = 2 cm
- Temps de dépôt : t = 45 min
- Température de substrat : T = 350°C

#### IV.4.3. Dispositif d'élaboration Spray - pyrolyse ultrasonique :

Le dispositif se compose d'un bain ultrason, d'une solution de précurseur, d'une plaque chauffante. L'échantillon est placé sur la plaque et chauffé jusqu'à 350°C. Une photographie du dispositif que nous avons utilisé pour le dépôt est donnée sur la figure IV.31.



**Figure IV.31 :** Représentation du dispositif de Spray-pyrolyse ultrasonique

- Les couches minces déposées ont subi un traitement thermique de 500°C pendant 30 min.

#### IV.5 Caractérisation des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé :

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de SnO<sub>2</sub> dopé à l'aluminium préparés par la méthode Spray-pyrolyse ultrasonique, est réalisée en utilisant la profilométrie, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectrophotométrie UV- visible.

##### IV.5.1. Profilométrie [174]:

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface de l'échantillon. L'altitude  $0$  est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure IV.32 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

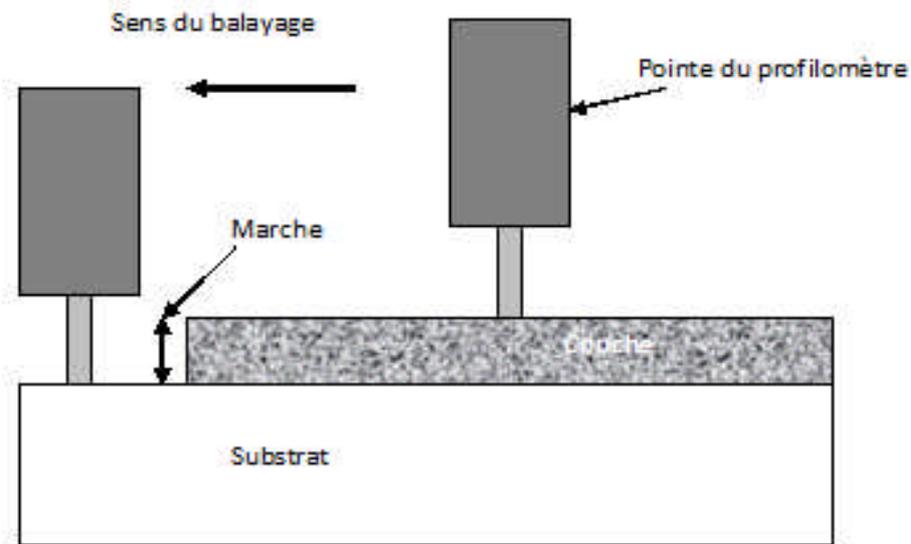


Figure IV.32 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

Les mesures des épaisseurs des films d'oxyde d'étain par la profilométrie ont été effectuées au sein de [Laboratoire LPMC Amiens, France](#).



Figure IV.33 : Le profilomètre Dektak III.

**Résultats de mesure :**

Echantillon	Epaisseur (nm)
E (non dopé)	140
E (5%)	100
E (7.5%)	310
E (12.5%)	200

Tableau IV.8 : Epaisseurs des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dopé en Aluminium.

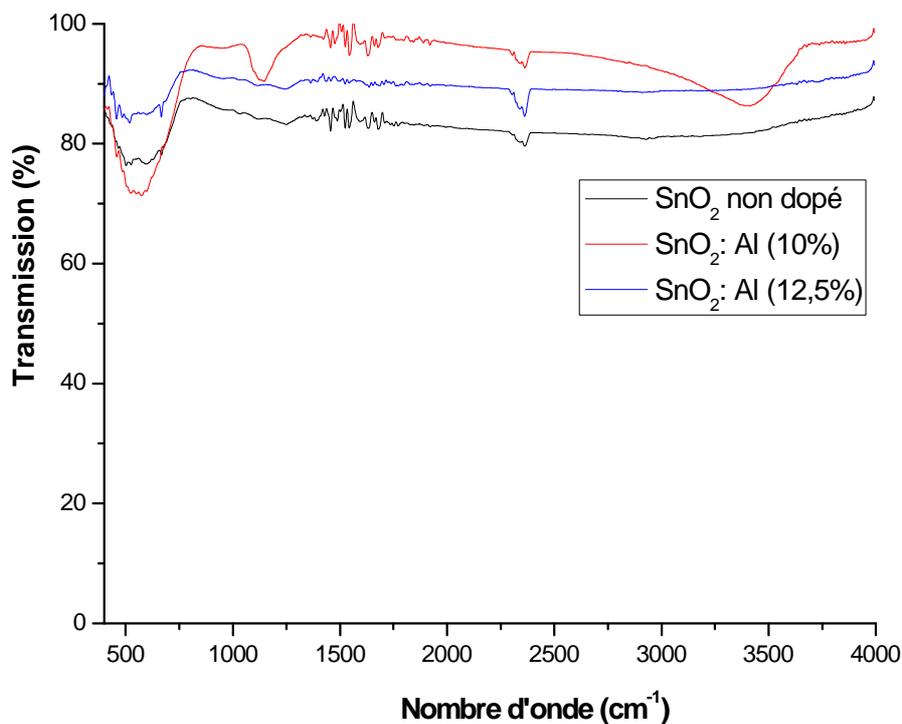
### IV.5.2. Spectroscopie de transmission infrarouge:

Les mesures de transmission FTIR ont été effectuées au sein de [Laboratoire LPMC Amiens, France](#).

Les échantillons ont été soumis à un rayonnement infrarouge de nombre d'onde ( $400 - 4000$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ➤ Résultats de mesure :

La figure IV.34 montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé (10% et 12.5%) en aluminium déposés par la technique Spray-pyrolyse ultrasonique sur des substrats en silicium et recuits à  $500^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.34 :** Spectres de transmission infrarouges des films d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé (10 % et 12.5 %) en Al, déposés par Spray-pyrolyse ultrasonique.

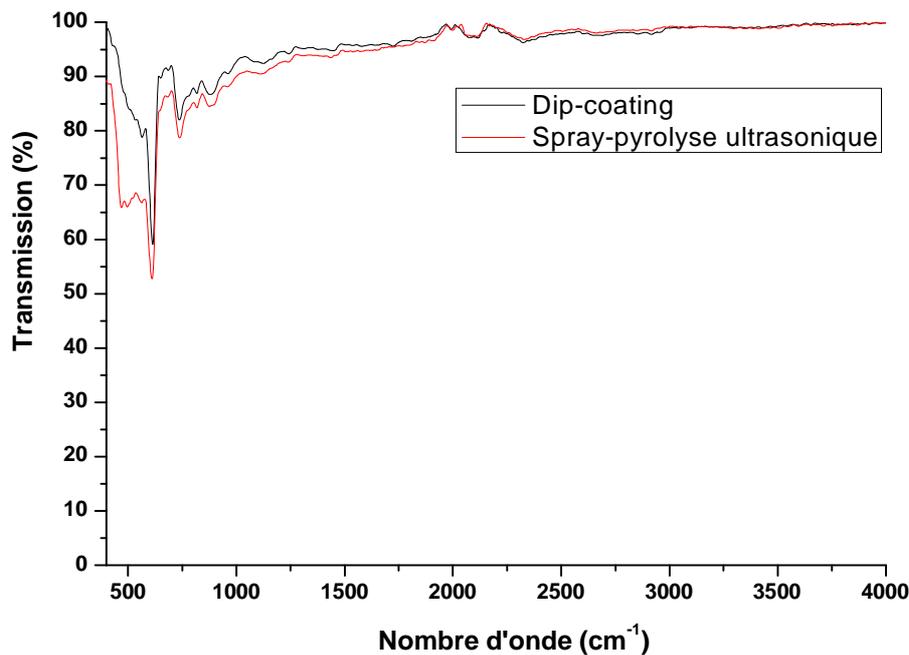
Nous remarquons la contribution des liaisons O-H autour de  $2360 \text{ cm}^{-1}$ , cela suggère que l'origine de ces liaisons est dû aux solvants impliqués dans le protocole d'élaboration. La bande autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) absorbé après dépôt.

La bande 450 - 750  $\text{cm}^{-1}$  correspond, peut être, aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Sn-O ou Al-O. Le pic d'absorption à 560  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration Stretching des liaisons Sn-O ou Sn=O qui sont les modes optiques des phonons actifs en infrarouge.

Nous observons sur le spectre d'oxyde d'étain dopé 10% en Aluminium, la bande autour de 1120  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée au mode de vibration des liaisons Si-O<sub>2</sub>. Par ailleurs, la bande autours de 3400  $\text{cm}^{-1}$  indique l'existence de molécules Sn-OH.

➤ **Influence de la technique de dépôt sur la composition chimique:**

A titre de comparaison entre les deux techniques de dépôt, nous avons déposé deux échantillons l'un par la technique Dip-coating et l'autre par Spray-pyrolyse ultrasonique. La couche, ainsi déposée sur un substrat de silicium, a été recuite à 500 °C. La figure IV.35 montre le spectre de transmission infrarouge des deux échantillons.



**Figure IV.35 :** Les spectres de transmission infrarouge de SnO<sub>2</sub> non dopé, déposé par Dip-coating et Spray-pyrolyse ultrasonique.

Cette figure montre que les deux couches de SnO<sub>2</sub> non dopé, recuites à 500°C, présentent les mêmes pics caractéristiques d'absorption infrarouge.

La bande  $450 - 550 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la couche déposée par Spray-pyrolyse ultrasonique peut être attribuée à des liaisons Si-Cl, Si-Cl<sub>2</sub> ou Si-Cl<sub>3</sub>. Cela traduit la réactivité du substrat porté à des températures relativement élevées avec son environnement, y compris l'aérosol. Les couches déposées contiennent un taux d'impuretés non organiques, notamment les ions (Cl<sup>-</sup>) considérés comme étant des pièges d'électrons, qui va influencer sur les propriétés électriques.

#### IV.5.3. Spectroscopie de Transmission UV-visible :

Les propriétés optiques des films minces de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés en aluminium élaborées par la technique Spray-pyrolyse ultrasonique, ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 270 - 1500 nm.

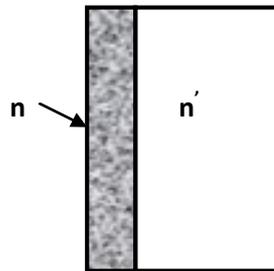
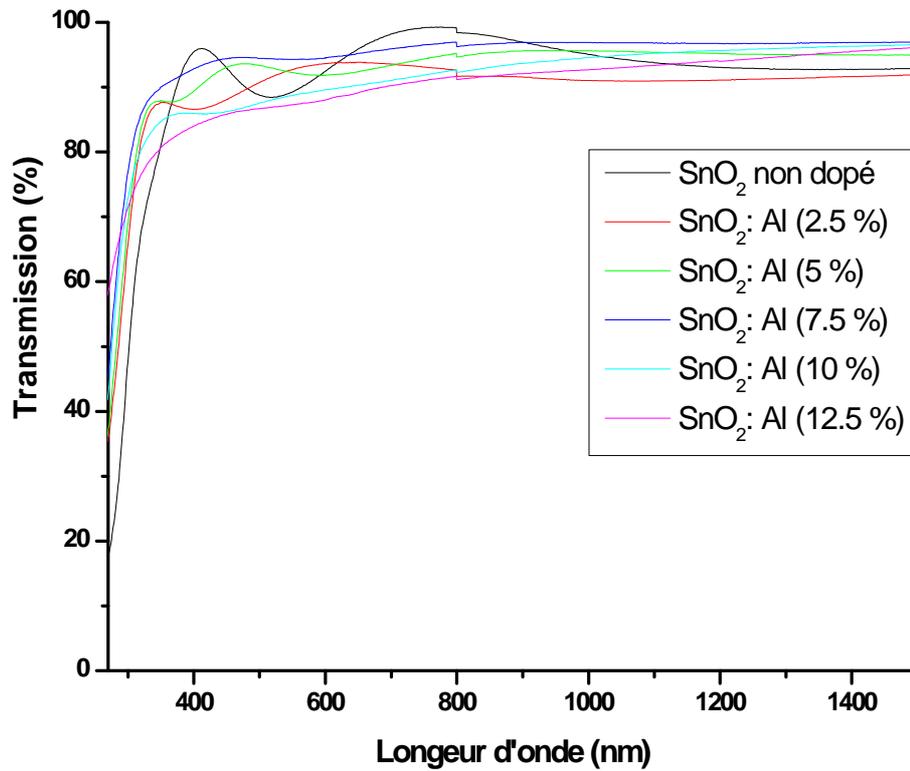


Figure IV.36 : Système : couche + substrat

#### ➤ Effet du dopage :

Les spectres de transmission dans l'UV-visible en fonction de la longueur d'onde de six échantillons, déposés sur des plaques de pyrex par la technique Spray-pyrolyse ultrasonique, pour différents taux de dopage (non dopé, 2.5 %, 5 %, 7,5 %, 10 % et 12.5 % en Al) et recuits à 500 °C, sont présentés sur la figure IV.37.



**Figure IV.37 :** Spectres de transmission des films d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> non dopé et dopés (2.5%, 6%, 7.5%, 10% et 12.5%) en Aluminium et recuits à 500 °C.

Nous remarquons que tous les échantillons présentent une bonne transmission (85% – 98%) dans le domaine du visible et qui reste constamment élevée.

La chute brusque de la transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 340 nm peut être due à l'absorption qui correspond aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction [127].

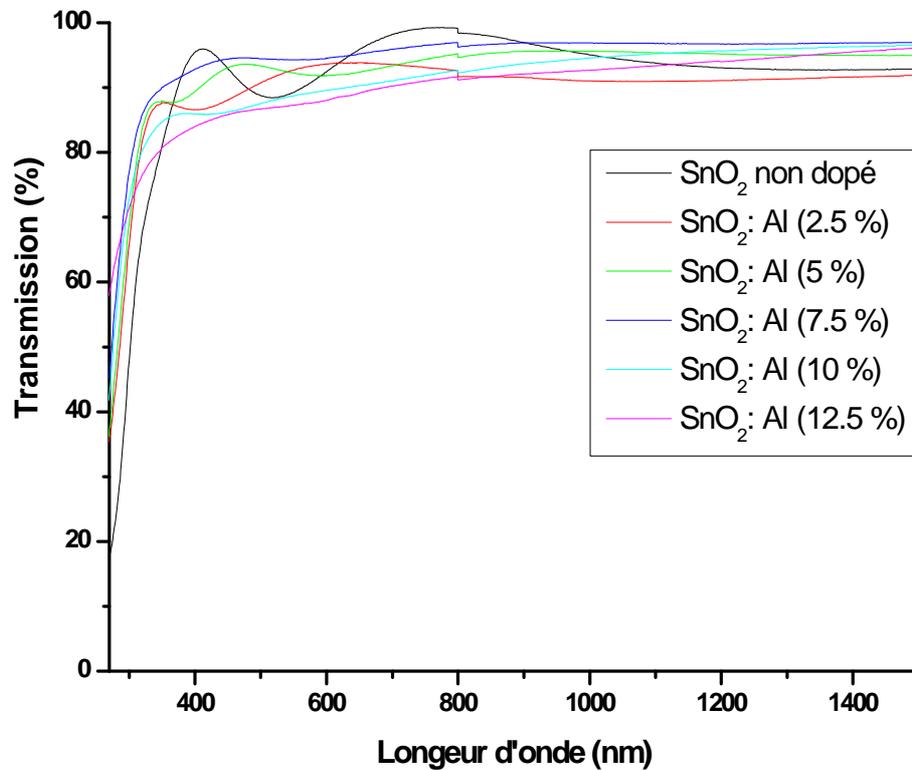
➤ **Détermination du gap optique des films:**

Pour des matériaux cristallins, le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$ , près du bord d'absorption, s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Où  $d$  est l'épaisseur,  $R$ : la réflexion,  $T$ : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc. La valeur de  $E_g$  est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies.



Le changement systématique de  $E_g$  avec le dopage suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Mn dans le réseau [32,33] (voir la figure IV-21). Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'interaction due à l'échange de spins entre la bande sp et les spins localisés des ions des métaux de transition [34,35]. En accord avec l'effet Burstein-Moss [36], le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges et cela a été confirmé par les mesures électriques effectués sur nos échantillons qui affirme le caractère très résistifs de nos couches.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV**

**Bibliographie du Chapitre IV :**

---

- [158] M. Kavitha, Differential scanning calorimetric and spectroscopic studies on the unfolding of momordica charantia lectin. Similar modes of thermal and chemical denaturation; *Biochimie* 92 Pages 58–64 (2009).
- [159] Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu and Ren-Chaun Chang. « Synthesis and study of the SnO<sub>2</sub> nanowires growth ». *Sensor and Actuators* (2006).
- [160] Qi-Hui Wu, Jie Song, and Jincai Li. « High oxygen vacancy tin oxide synthesized by combustion chemical vapor deposition (CCVD) ». *Surface and Interface Analysis* (2008).
- [161] Arankumar Lgashetty. *Bultin Of material Science*, 27(2004) 491-495.
- [162] Bibliothèque Omnic.
- [163] Y. Yang and al. *Thin Solid Films*, 510 (2006) 95-101
- [164] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [165] [www.webbook.Nist.Gov](http://www.webbook.nist.gov)
- [166] G. Ghiotti and al. *Sensors and Actuators B*, 25 (1995) 520-524.
- [167] H. Yचना and al. *J. Alloys and compounds* H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [168] L. Yaj and al. *Surface and coatings technology* 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [169] Larbah Youssef. « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/SiC ». Université des sciences et de la technologie d’Oran, 2011.
- [170] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, N° 9, September 1976.
- [171] A. Chandra Bose, P. Thangadurai, S. Ramasamy, B. Purniah, Impedance spectroscopy and DSC studies on nanostructured SnO<sub>2</sub>, *Vacuum* 77 (2005) 293–300.
- [172] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M.A. Maaref. « Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by Sol-gel process » (2011).
- [173] R. Muccillo and al. *Materials Letters* 30 (1997) 125-130.
- [174] Baghdad Rachid. « Optimisation des propriétés structurales et optoélectroniques du silicium nanocristallin déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence assistée d’un magnétron en vue de son utilisation pour la conversion photovoltaïque de l’énergie solaire ». Université d’Oran es-Sénia, 2007.
-

## **CONCLUSION GENERALE**

---

---

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres d'élaboration par voie sol-gel (Dip-coating et Spray-pyrolyse ultrasonique) d'oxyde d'étain dopé afin d'obtenir des couches de SnO<sub>2</sub> : Al homogènes.

Le taux d'humidité relative dans l'enceinte de trempage et tirage des substrats, est apparu comme un paramètre très important pour l'état final des films. Il a été estimé dans nos expériences à 40 %.

L'étude par spectroscopie Raman, nous a permis d'identifier la structure rutile de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) montre que la température de cristallisation est de 452 °C.

Les spectres de transmission infrarouge obtenus pour différents dopages en Aluminium (non dopé, dopé 1 %, 10 % et 12.5 %) présentent des bandes qui correspondent à des liaisons O-H, Al-O, Sn-O ou Sn=O.

L'analyse des spectres de transmission optique en fonction de la longueur d'onde, montre que les couches de SnO<sub>2</sub>: Al sont semi-conductrices à bande interdite directe dont la largeur est environ 3.7 eV selon le taux du dopage.

La conductivité électrique des couches de SnO<sub>2</sub>: Al présente un minimum de conductivité de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Ohm<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> pour un dopage de 5 %. L'évolution de la conductivité en fonction de la teneur en Aluminium diffère assez de celle observée sur les matériaux obtenus par d'autres techniques d'élaboration. Un faible dopage à l'aluminium diminue alors la conductivité. Puis à partir de 5%, une augmentation apparaissant seulement aux plus forts dopages.

La spectroscopie d'impédance complexe révèle que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction. On constate aussi, que le schéma équivalent des films de SnO<sub>2</sub> pour chaque dopage est un circuit RC en parallèle.

L'oxyde d'étain constitue ainsi un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de DRX, du MEB, du MET, de l'AFM, de  $I=f(V)$ , de la spectroscopie d'impédance complexe (différentes température) et de la DSC pour différents dopages sont envisagées dans un prochain travail de recherche.

# **BIBLIOGRAPHIE GENERALE**

---

**Bibliographie générale :**

---

- [1] Benrabah Bedhiaf. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub> préparées par la technique Dip-coating ». Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO, 2010.
- [2] P. Moriarty. Nanostructured materials. Rep. Prog. Phys. 64(2001) 297.
- [3] E.W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A.V. Melechko, J.P. Pierce, J. Zhang. Surfaces: A playground for physics with broken symmetry in reduced dimensionality. Surf. Sci. 500 (2002) 1.
- [4] Hari Singh Nalwa (Eds). Nanomaterials and magnetic thin films, handbook of thin film materials. Vol. 5, 2002, Academic Press.
- [5] P.M. Petroff, A.Lorke, A.Imamoglu. Epitaxially self-assembled quantum dots. Phys. Today 54 (2001) 46.
- [6] B. Heidari, I.Maximov, E-L. Sarwe, L.Montelius. Large scale nanolithography using nano-imprint lithography. J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) 2961.
- [7] Sébastien Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe », 2003.
- [8] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. L E Rch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emme Rling, J. Fricke, A.Foitzik, E.Lang, B.Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998).
- [9] M.A. Chamaro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Cacoïn, G. Gounio, J.P. Boilot, R. Cases, Journal of Crystal Growth 159, 853 (1996).
- [10] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1995)
- [11] S.V. Gaponenko, « Optical properties of semiconductor nano-crystals », Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [12] F. Paille, Thèse de doctorat, Lyon (1997).
- [13] Chelouche Azeddine, « Elaboration des nano-composites ZnSe/Silice, ZnO/Silice, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène, caractérisation structurale et optique », 2007.
- [14] L. Banya, S.W.Koch, « Semiconductors quantum dots », World Scientific Publishing, Singapore (1993).
- [15] P.A.M.Rodrigues, G.Tamulaitis, P.Y. Yu, S.Risbud, Solid State Com. 94, 583 (1995).
- [16] L.Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, Superlattices and Microstructures, 29, 67 (2001).

- [17] P. Yu, M. Cardona, « Fundamentals of semiconductors physics and material properties », 3rd Rev. and Enlarged Ed. Berlin, New, York, Springer (2001).
- [18] J.D. Mackenzie. Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future. *J. Sol-Gel Sci.Technol.* 26 (2003) 23.
- [19] Les procédés Sol-gel, *Revue Du Verre*, Vol 6, N° 5, Octobre 2000.
- [20] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng and S. Dong, *Analytica Chemica Acta*, 388, 71, (1999).
- [21] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal Alkoxyds*, Academic Press, London, (1978).
- [22] R.C. Mehrotra, *J. of Non-cristalline Solids*, 1, 100, (1988)
- [23] J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [24] M. Carpineti, M. Giglio. Transition from semi-order to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3828.
- [25] P. C Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*, Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York. 1986.
- [26] J.P.Dabliez, K.Tabti, P.J.Derian, M.Drifford. Vélométrie doppler sous champ électrique: technique et application à l'étude de la mobilité électro-phorétique des colloïdes et des poly-électrolytes. *Revue de physique appliquée*. 1987, 22, 1013 – 1024.
- [27] Sébastien Sallard, « Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation Sol-gel et de la fractalité des xérogels », 2004.
- [28] J.Livage, P.Barboux, M.Navabi, P.Judeinstein, *Solid State Ionics*, 1989, 135, 131.
- [29] H.Cathey, « Etude de la gélification d'alcoxydes de Zirconium et de Titane par voie électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques». Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [30] C.J.Brinker, K. D.Keefer, D.W.Schaefer, C. S.Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 48, 47.
- [31] R.K. Iler, *the Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [32] J. Livage, C. Sanchez and F. Babonneau. *Molecular precursor routes to inorganic solids. Chemistry of advanced materials: an overview*, Edited by Wiley, New York (1998).
- [33] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.

- [34] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7, 859 (1997).
- [35] Attallah Mourad, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie Sol-gel », 2010.
- [36] M.Daoud, Van Damme, La Juste Argile, M.Daoud, C.Williams, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1995, 43.
- [37] M.Kolb, Polymer gels and networks, 1996, 4, 375.
- [38] P.Meakin, on growth and form, H. E.Stanley, Ostrowsky N., Martinus-Nijhoff, Boston, 1986, 111.
- [39] P. Chrysicopoulou, D. Davazoclo, Chr.Trapalis, G.Cordas, Thin solid films.323 (1998) P. 188.
- [40] Haereid. Preparation and characterizations of transparent monolithic silica xérogels with low density. University of Trondheim, 1993.
- [41] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-gel processing. Academic Press, 1990, 97-233.
- [42] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing ceramic films, Chemistry 43 (1989) P. 298.
- [43] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: J. Non-Crystalline Solids 87 (1986) P. 185.
- [44] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. Non-Crystalline Solids 100 (1988) P. 65.
- [45] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.
- [46] Alexandre Gaudon, « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système Silice – Zircone », 2005.
- [47] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences. 29 (1974) 389.
- [48] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [49] Yacine Bouachiba, « Synthèse de films TiO<sub>2</sub>, étude Structurale et optique », 2010.
- [50] Wael Hamd, « Elaboration par voie Sol-gel et étude microstructurale de gels, de couches minces de SnO<sub>2</sub> », 2009.
- [51] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [52] Rudina Bleta, « Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. matrices pour la physisorption de biomolécules », 2007.

- [53] L.C. Klein. Sol-gel optics: Processing and applications, Kluwer Academic Publishers, London (1994).
- [54] J. Phalippou. Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde : Application aux verres. industrie céramique, N813 (02)., Page 131-138 (1987).
- [55] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L.Ventelon and M. Blanchard-Desce, Optical Materials, 9, 265, (1998).
- [56] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy et J.P. Galaup. Images de la physique. Presse Universitaire de France, (1998).
- [57] D. R. Ulrich., Sol-gel processing. Chemtec, Pages 242-249 (1988).
- [58] International union of pure and applied chemistry (1955).
- [59] Jeff Speltz et Nicole Fantini, « Annexe - Lexique des métaux », 2010.
- [60] Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII. Germanium, Etain et Plomb. Pt. 3. 816 PP, 1963.
- [61] Y.Kobayashi, M.Okamoto, and A.Tomita. Preparation of tin oxide monolith by the Sol-gel method from inorganic salt. J. Mater. Sci., 31 (1996) 6125-6127.
- [62] D.Popescu-Amalric. Oxyde d'étain et catalyseurs Pd/SnO<sub>2</sub>: Préparation, caractérisation et activité catalytique de NO<sub>x</sub>. Thèse, Université Paris VI, 1999.
- [63] G.Zhang and M.Liu. Preparation of nanostructured tin oxide using a Sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. J. Mater. Sci., 34 (1999) 3213-3219.
- [64] J.D. Donaldson and M.J.Fuller. Ion exchange properties of Tin (IV) materials. I. Hydrous Tin (IV) oxide and its cation exchange properties. J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1083-1092.
- [65] Nicolas Sergent, « Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. application à la catalyse de NO<sub>x</sub> », 2003
- [66] Sk.F.Ahmed, S.Khan, P.K.Ghosh, M.K.Mitra, K.K.Chattopadhyay. « Effect of Al doping on the conductivity type inversion and électro-optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films synthesized by Sol-gel technique ». J. Sol-Gel Sci. Tech, 2006.
- [67] M.Jebrouni, B.Durand and M.Roubin. Preparation of pure Zirconia by reaction in molten nitrates and characterization. Ann. Chim. (Paris), 16 (1991) 569-579.
- [68] H. Alraihani, B.Durand, F.Chassagneux, D.H.Kerridge and D.Inman. Zirconia Formation by reaction of Zirconium Sulfate in molten alkali-metal nitrates or nitrites. J. Mater. Chem., 4 (1994) 1331-1336.

- [69] E. Kulikova, J.P. Deloume, L. Mosoni, B. Durand and M. Vrinat. Preparation of Cerium (IV) oxide by the method of molten salts. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 487-500.
- [70] N. Sergent, P. Gélín, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, *Sens. Actuators B*, 84, 176 (2002).
- [71] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, *Solid. State Sci.*, 2, 767 (2000).
- [72] K. C. Song, Y. Kang, *Mater. Lett.*, 42, 283 (2000).
- [73] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Langmuir*, 14, 2579 (1998).
- [74] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H.
- [75] D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, *A. Gedanken, Langmuir*, 18, 4160 (2002).
- [76] B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, M. Lahcini. In hybrid organic/inorganic materials, R. Laine, C. Sanchez, E. Giannelis Eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , (2002) Sous Presse.
- [77] H. Pink, L. Treitinger and L. Vite, *Jap. Journal Of App. Phys*, 19(3) (1980), 513.
- [78] N. Yamazoe, *Sensors and Actuators*, B5 (1991), 7.
- [79] L. Bruno, Thèse, Grenoble 1994.
- [80] B. Gautheron, Thèse, Grenoble 1992.
- [81] [www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals](http://www.Iu.Fr/Dif/3d8crystals)
- [82] Mounir Gaidi, « Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au Platine ou au Palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : Analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », 1999.
- [83] O.G. Fonstad and R.H. Rediker, *J. Appl. Phys*, 42 (1971), 2911.
- [84] C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [85] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. Electronic-structure of Antimony doped Tin oxide. *Phys. Rev. B*51 (1995) 13972.
- [86] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of poly-crystalline Tin (IV) oxide. *J. Solid. State Chem* 72, 293 (1988).
- [87] Fayssal Ynineb. « Contribution a l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Université Mentouri Constantine, 2010.
- [88] E. Dupuy. *Energétique physique : Rapport de stage*. Inp Grenoble et Enspg, (2003).

- [89] J. Mizusaki, *Sensors and Actuators B23*, (1995) 173.
- [90] D.E. Williams, *Solid State Gas Sensors*, Ed. By, P.T. Mosely and B.C. Tofield, Adam Hilger Bristol, (1985), 71.
- [91] Matthias Batzill, Ulrike Diebold. *The Surface and materials science of Tin oxide*. 2005.
- [92] L. Luxmann, R. Dobner, *Metall (Berlin)* 34 (1980) 821.
- [93] J. Pannetier, G. Denes. Tin (II) oxide: Structure refinement and thermal expansion. *Acta Crystallography., Sect. B: Struct. Crystallography. Cryst. Chem.* 36 (1980) 2763.
- [94] G.W. Watson. The origin of the electron distribution in SnO. *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 758.
- [95] L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, E. Comini, G. Sberveglieri, and M. Zocchi. Oxidation of Sn thin films to SnO<sub>2</sub>: Micro-Raman mapping and X-Ray diffraction studies. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2457.
- [96] F. Arefi-Khonsari and al. Role of the bias voltage during the deposition of thin Tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition. *J. Of Vacuum Science and Technology, A* 16(4), Page 2240, (1998).
- [97] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale, V. Bhide « Effect of doping incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films » *Journal of Applied Physics*, 73 (11), P. 7520, 1993.
- [98] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger. Electrical and optical properties of Sb: SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the Sol-gel method. *Thin Solid Films*, 295, Page 95 (1997).
- [99] A. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan « Electronic and optical properties of Fluorine-doped Tin oxide films » *Journal of Applied Physics*, 83(2), P.1049, 1998.
- [100] M. Fantini and I. Torriani. The Compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: F thin films. *Thin Solid Films*, 138(2), Page 255 (1986).
- [101] C. F. Wan, R. D. Mograph and al, LPCVD of Tin oxide from Tetra-methyl-tin and oxygen. *J. Electrochemical Society*, Vol 136, N°5, (1989).
- [102] V. Chaudhary, I. Mulla and K. Vijayamohan, Selective hydrogen sensing properties of surface fonctionnalyzed Tin oxide. *Sensors and Actuators, B* 55, Page 154 (1999).
- [103] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut. Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on

- nanocrystalline Tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn targets. *Vacuum* 83, 292 (2009).
- [104] K. Takahata, In *Chemical Sensors Technology*, Edited By T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1, 39 (1988).
- [105] [www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/](http://www.Guide-De-La-Fenetre.Com/Vitrage/)
- [106] F. Hellegouarc'h. Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (1998).
- [107] G. Goward, L. Nazar and W. Power. Electrochemical and multinuclear solid-state nmr studies of Tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries. *J. Mat. Chem*, 10, Page 1241 (2000).
- [108] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D. Schleich. Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes. *J. Electrochemical Society*, Vol. 145 N°1, Page 1 (1998).
- [109] S. Nam, Y. Yoon and al. Charge/Discharge performances of Sn/LiO<sub>2</sub> layered structured Tin oxides thin film for negative electrode. proceeding of the 197th meeting of the electrochemical society, Toronto (2000).
- [110] [www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique](http://www.Sses.Ch/Fr/Technique/Photovoltaique)
- [111] [www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv](http://www.Outissolaire.Com/Pv/Prin-Pv)
- [112] A. Sha. *Matériaux Electroniques Amorphes*, Epfl, Université de Neuchâtel. Ed. 1992.
- [113] Abbas Larbi. « Etude des propriétés physico-chimiques des couches de SnO<sub>2</sub>:Al préparées par la technique Dip-coating ». Université Ibn Khaldoun - Tiaret, 2012.
- [114] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Cadmium CdS préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, Université Constantine, (2009).
- [115] C. Blouet, D. Chambonnet, D. Keller and C. Villard, *Ann. Phys.*, C1, 153, (1997)
- [116] B. Boudjema, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Claude Bernard Lyon 1, (1983).
- [117] F. Javier, M. L. Yusta, Hitchman and S. H. Shamlan, *J. Mater. Chem*, 7, PP. 1421-1427, 1997.
- [118] D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, PP. 204-213, 1997.
- [119] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib and K. Creasy. Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and Spray-pyrolysis. *Chemical Materials*, 10, Page 2389 (1988).

- [120] B. Orel, U. Lavrencic-Stangar; Z. Crnjak-Orel, P. Bukovec and M. Kosec, *Journal of Non Cristal.Solids*, 167, Pp. 227, 1994.
- [121] S.S. Park, H. Zheng, J.D. Mackenzie, *Materials Letters*, 17, Pp. 346, 1993.
- [122] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003).
- [123] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K.Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films*, 186, PP.551, 1990.
- [124] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, R.Rella and P. Siciliano, *Solar energy materials and solar cells*, 31, Pp.235, 1993.
- [125] J.I. Pankove, *Optical processes in semi-conductor*, Dover Publications, Inc, New York, 1971.
- [126] T. Racheva, G. Critchlow., *SnO<sub>2</sub> Thin films prepared by the Sol-gel process; Thin Solid Films*, 292, Page 299 (1997).
- [127] Laghrib. « Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation ». Université Ferhat Abbas-Setif, S. D.
- [128] C. J. Brinker., *Fundamentals of Sol-gel thin films formation*; New York (1988).
- [129] I. M. Thomas., *Optical coating fabrication*, Page 141. In L. C. Klein, Editor. *Sol-Gel Optic: Processing and applications*. Kluwer Academic Publishers, New York, (1994).
- [130] Lionel Sicot, *Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère*, Thèse doctorat, Paris Sud, 2003.
- [131] J.M.Mochel, US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [132] J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [133] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J.Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [134] J.C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem.Soc.*, 122(4) (1975) p585.
- [135] Romain Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie Sol-gel, épitaxies et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », Université de LIMOGES, 2006.
- [136] W.A. Bryant, *J. Mater. Sci.*, 12, 1285, (1977).
- [137] R. Sebal, G. Gottstein, *Modeling of recrystallization textures: Interaction of nucleation and growth*, *Acta Mater.* 50 (2002) 1587.

- [138] C.X. Wang, G.W. Yang, Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale, *Mat. Sci. Eng. R* 49 (2005) 157.
- [139] M. Avrami, Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.
- [140] J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, Nature and thermal evolution of amorphous hydrated Zirconium oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 349.
- [141] H. Zhang, M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, Curvature driven grain boundary migration in Aluminium: Molecular dynamics simulations, *Acta Mater.* 53 (2005) 79.
- [142] W. Lojkowski, H.J. Fecht, The Structure of intercrystalline interfaces, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 339.
- [143] A.J. Haslam, D. Moldovan, S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter, Combined atomistic and mesoscale simulation of grain growth in nano-crystalline thin films, *Comp. Mater. Sci.* 23 (2002) 15.
- [144] A.C. Pierre, Introduction aux procédés Sol-gel, Editions Septima, Paris, 1992.
- [145] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu and Z. Ye, *Journal Of Crystal Growth*, 259, PP. 282–285, 2003.
- [146] C.V. Raman and K.S Krishnan, A new type of secondary transition, *Nature* 121, (1928) 3048.
- [147] Carine Julien. « Fluorescence et diffusion Raman exaltée de surface (SERS) de molécules individuelles ». Université Paris XI Centre d’Orsay, 2004.
- [148] Zehor Bensaid. « Analyse thermique et morphologique du Silicium poreux oxydé ou non par spectroscopie Micro-Raman. Application aux microsystèmes thermiques ». Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [149] Khalid Ouzaout. « Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d’oxydes de Cérium, de Lanthane et de Langasite ». Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [150] Sandrine Coste. « Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d’oxyde de Tellure élaborés par voie Sol-gel ». Université de Limoges, 2003.
- [151] L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, John Wiley, New York, (1960).
- [152] L. J. Bellamy *Advances in infrared group frequencies*, Methuen, London, (1968).
- [153] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies, table and charts*. John Wiley, New York, (1980).

- [154] J.H. Vander Maas and Heyden, "Basic infrared spectroscopy", Second Édition, (1972).
- [155] Kahina Lagha-Menouer. « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO par APCVD ». Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [156] Jean-Baptiste Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». L'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [157] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti : Etude électrochimique et par microscopie électronique a balayage, du Fer recouvert de peinture. Surface Technology, 4(3), 237–254, 1976.
- [158] M. Kavitha, Differential scanning calorimetric and spectroscopic studies on the unfolding of momordica charantia lectin. Similar modes of thermal and chemical denaturation; Biochimie 92 Pages 58–64 (2009).
- [159] Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu and Ren-Chaun Chang. « Synthesis and study of the SnO<sub>2</sub> nanowires growth ». Sensor and Actuators (2006).
- [160] Qi-Hui Wu, Jie Song, and Jincai Li. « High oxygen vacancy tin oxide s synthesized by combustion chemical vapor d eposition (CCVD) ». Surface and Interface Analysis (2008).
- [161] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 27(2004) 491-495.
- [162] Bibliothèque Omnic.
- [163] Y. Yang and al. Thin Solid Films, 510 (2006) 95-101.
- [164] Hamadache Farida, Thèse de doctorat, USTHB (2005).
- [165] www. Webbook.Nist.Gov
- [166] G. Ghiotti and al. Sensors and Actuators B, 25 (1995) 520-524.
- [167] H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [168] L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [169] Larbah Youssef. « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/SiC ». Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2011.
- [170] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, Journal of Applied Physics, Vol. 47, N° 9, September 1976.

- [171] A. Chandra Bose, P. Thangadurai, S. Ramasamy, B. Purniah, Impedance spectroscopy and DSC studies on nanostructured SnO<sub>2</sub>, Vacuum 77 (2005) 293–300.
- [172] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M.A. Maaref. « Impedance studies of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin film prepared by Sol-gel process » (2011).
- [173] R. Muccillo and al. Materials Letters 30 (1997) 125-130.
- [174] Baghdad Rachid. « Optimisation des propriétés structurales et optoélectroniques du silicium nanocristallin déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence assistée d'un magnétron en vue de son utilisation pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire ». université d'Oran es-Sénia, 2007.
-