



Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique



Mémoire

Présenté par :

Benfaid Hakim

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Thème :

*Etude des propriétés optiques d'oxyde d'étain dopé cobalt
élaboré par la voie Sol-gel*

Soutenu le : 23/06/2014

Devant le jury:

Mr. Yanallah Khalifa

Mr. Bouadi Mohamed

Mr. Senouci Djamel Eddine

Mr. Benrabah Bedhiah

Mr. Ammari Abdelkader

Professeur

M.C.A

M.A.A

M.C.A

Doctorant

Président

Examineur

Examineur

Encadreur

Co-encadreur

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, Maître de Conférence à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** de m'avoir porté un intérêt permanent à mon travail, tout le long de sa réalisation.

Je tiens à remercier Monsieur **A. Ammari, Doctorant** 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 **K. Yanallah, Professeur à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **M. Bouadi, Maître de Conférence à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **D. Senoussi, Maître-Assistant à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Résumé

Résumé :

Le procédé sol-gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques depuis une dizaine d'années. Cette méthode est un procédé de synthèse chimique de matériaux par voie douce. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux de grande pureté.

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV. 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 propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain permettent un grand nombre d'applications mais nous nous attacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques.

L'objectif de ce travail porte sur la caractérisation des matériaux à base de chlorure d'étain et de chlorure de cobalt, élaborés par procédé Sol-gel par la technique Dip-coating, après un traitement thermique. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés pour étudier l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés optiques et électriques.

Mots clés : Sol-gel, photovoltaïques, semi-conducteur, cobalt.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I :

Caractéristiques physiques et chimiques de l'oxyde d'étain

I. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.....	3
I.1. Définition d'un semi-conducteur	3
I.2. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	6
I.3. Propriétés optiques et électriques	8
1.3.a. Propriétés optiques	8
1.3.b. Propriétés électriques	11
I.4. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain.....	9
I.4.a. Modifications cristallographiques	12
I.4.b. Modifications optiques	13
I.4.c. Modifications électriques	14
I.5. Applications de l'oxyde d'étain.....	16
I.5.1. Vitrage à isolation thermique	16
I.5.2. Electrodes	17
I.5.3. Piles au lithium :.....	18
I.5.4. Les capteurs chimiques :.....	18
I.5.5. Les applications photovoltaïques :.....	19

Chapitre II :

La synthèse Sol-gel

II.1. Historique et généralités.....	21
II .2. Les principaux étapes du système lors de la transition sol-gel.....	22
II-2. Mécanismes réactionnels	24
II .2.1. L'hydrolyse	24
II.2.2. La condensation	25
II.3. La transition sol-gel	26
II.4. Paramètres influençant la vitesse de réaction	27
II.5. Le séchage	28
II.6. Densification des couches minces	29
II.6.1. Le séchage des couches minces	29

II.6.2. Le recuit des couches minces	30
II.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel	31

Chapitre III :

Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain dopé cobalt

III.1. Les techniques de dépôts des couches minces	33
III.1.1. Le dip-coating ou « trempage-tirage »	34
III.1.2. Centrifugation ou spin-coating	35
III.1.3. L'enduction laminaire ou roll-coating	37
III.1.4. L'aérosol-gel ou le spray-coating	38
III.2. Cristallisation et croissance cristalline	39
III.3. Etude microstructurale de couches de SnO ₂	39
III.3.1 considérations expérimentales	39
III.3.2 croissance granulaire :.....	41
III.4. Techniques de caractérisation.....	43
III.4.1. Spectroscopie infrarouge.....	43
III.4.2. Spectroscopie ultraviolet –visible.....	46
III.4.3. Ellipsomètre spectroscopique.....	48

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Réalisation des couches minces par voie sol-gel.....	53
IV.1.1. Choix et préparation des substrats.....	53
IV.1.1.2. Procédure de nettoyage des substrats	53
IV.2. Dépôt de couche mince par « Dip-coating ».....	54
IV.2.1. Principe.....	54
IV.3. Mise au point du protocole de dépôt.....	54
IV.4. Formation du film « La transition sol-gel ».....	55
IV.5. Préparation des solutions dopées de SnO ₂	57
IV.6. Caractérisation des films de SnO ₂ dopé et non dopé	58

IV.6.1. Etude par la spectroscopie de transmission UV –Visible.....	58
IV.6.2. Etude par spectroscopie de transmission infrarouge FTIR.....	71
IV.6.3. Etude par Ellipsométrie.....	74

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes et plus récemment à partir de dépôts cristallins appropriés pour la conception de capteurs chimiques.

Cependant, les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés, mais également des propriétés structurales variables jouant ainsi sur les propriétés électriques et optiques des couches mais influençant également leur stabilité.

Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clef afin de pouvoir utiliser les couches minces d'oxyde d'étain dans les différents domaines industriels : l'optique, les capteurs chimiques, les applications photovoltaïques etc. ...

Dans le domaine des capteurs chimiques de gaz, les couches d'oxyde d'étain permettent la détection d'un grand nombre de gaz (CO, CO₂, NO_x, éthanol...) avec des sensibilités variant suivant les modes d'élaboration des couches. De plus, la sensibilité et la sélectivité des capteurs peut être influencée par la présence ou non de dopants tels que des métaux précieux ou des terres rares au sein de la matrice de SnO₂.

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

Chapitre I :

Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain

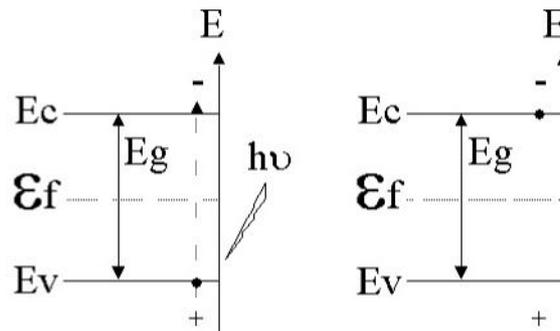
I) Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

I-1) Définition d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée E_g (également appelée "gap") séparant la bande de conduction et la bande de valence et selon les propriétés de cette bande interdite, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau :

i) Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur :

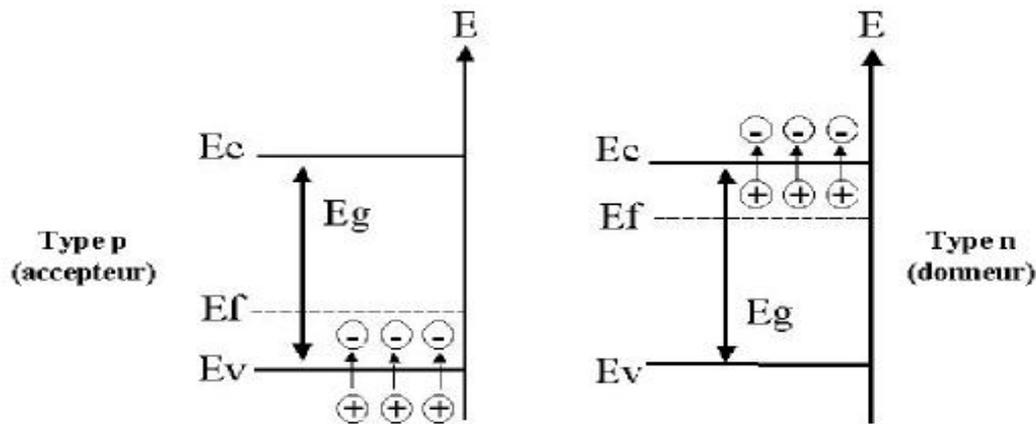


Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau

La largeur de la bande de conduction E_g définit le seuil d'absorption du matériau et la relation : $E_g = h.c/\lambda$,

λ : La longueur d'onde minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron.

ii) Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur :



La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stœchiométrie modifient ses propriétés de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction par le schéma suivant : $D - D^+ + e^-$ (BC).

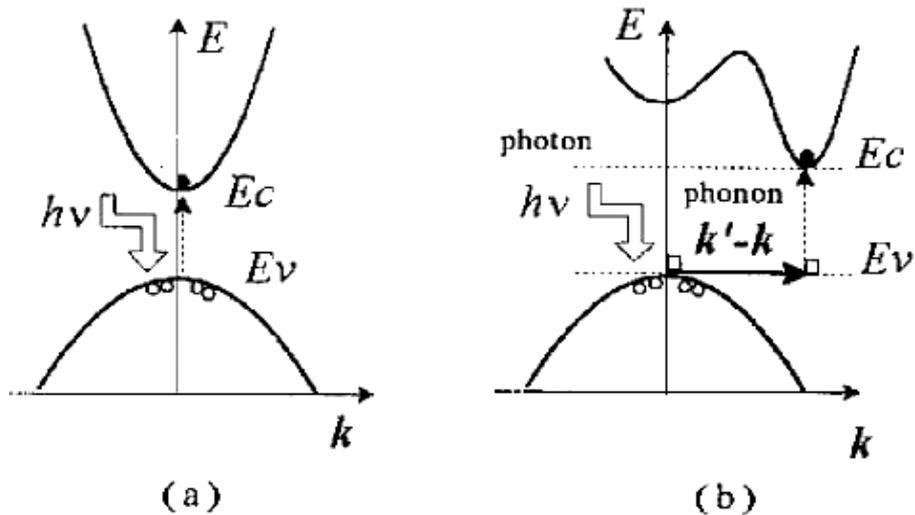
L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais le rôle des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme : $A + e^-$ (BV) - A^- . Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type "accepteurs".

Le contrôle de la teneur en dopants répond à la conception d'un matériau semi-conducteur à propriétés contrôlées. Cependant, des impuretés ou des éléments provenant des étapes d'élaboration de la couche peuvent contribuer à une modification des propriétés. Ainsi, l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires d'un film d'oxyde d'étain déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à une température de 650°C (Figure I.1) montre la présence dans le film de chlore (provenant de la décomposition du précurseur $SnCl_4$) et d'ions Na^+ provenant du substrat en verre. En effet, du fait de leurs faibles rayons ioniques, ces ions peuvent facilement migrer au sein de la matrice de l'oxyde d'étain jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électrons. On parlera dans ce cas de dopage non intentionnel de la couche.

iii) Transitions directes et indirectes :

Pour avoir une transition directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur, il faut que le maximum d'énergie de la bande de valence corresponde au minimum d'énergie de la bande de conduction [2].



Figure(I-1): Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur: Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur différente de k (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence. Les transitions électroniques seront alors assistées par les phonons (particules associées à la vibration du réseau). Ce phénomène à trois corps possède une probabilité de transition plus faible que dans le cas des transitions directes et donc le front d'absorption sera plus progressif comme on peut le voir sur la figure I-1.

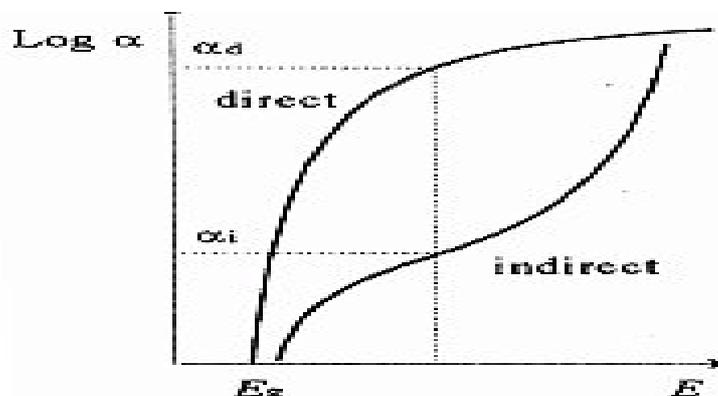


Figure.I.2: front d'absorption optique dans le cas de se semi-conducteur a gap direct et indirect

Avec : α : coefficient d'absorption

E: énergie des photons (eV)

Comme nous le verrons ultérieurement, la détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur est un moyen simple de déterminer la valeur de l'énergie de gap.

I-2) Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$.

Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h} . Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=4.74 \text{ \AA}$ et $c=3.19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}4^+}=0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($RO_{2^-}=1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier (cf. Figure I.2). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [3, 4].

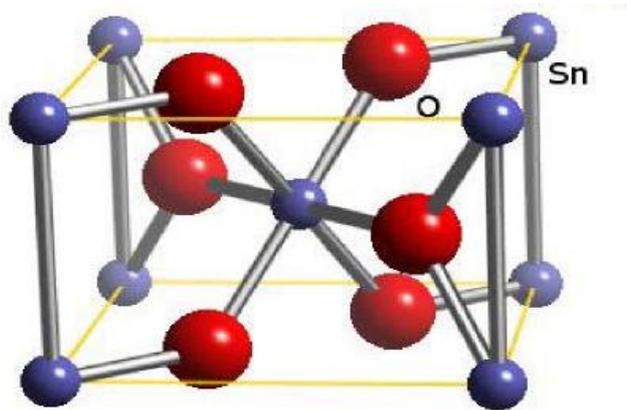


Figure I.3: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

La plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en $[101]$ ou $[110]$ mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C , les films déposés sont amorphes [5, 6].

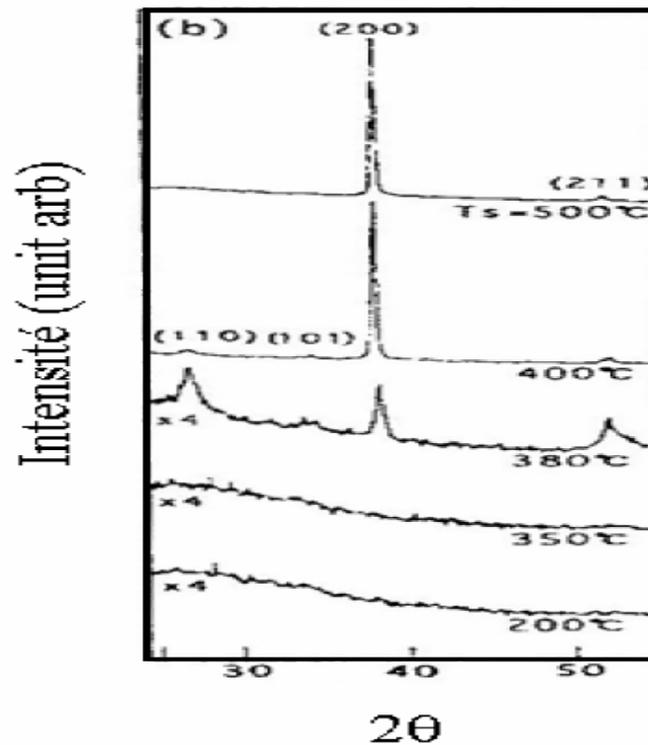


Figure I.4 : Spectre de diffraction X en fonction de la température

I-3) Propriétés optiques et électriques :

1-3-a) Propriétés optiques :

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.

L'étude de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut nous permettre de définir trois paramètres importants :

i) L'indice de réfraction du film :

La détermination de l'indice de réfraction se fait en utilisant la relation suivante (valable dans le cas où l'on est à un minimum de transmission T_{\min} et pour une incidence normale de la lumière) :

$$n_c = \sqrt{M + \sqrt{M^2 + n_s^2}} \quad (I.1)$$

$$\text{Avec : } M = \left(\frac{1 + n_s^2}{2} \right) + 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad (\text{I.2})$$

Où n_s et n_c sont respectivement les indices de réfraction du substrat et de la couche et T_{\max} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission. L'indice du substrat étant connu, nous pouvons donc remonter à la valeur de l'indice de réfraction de la couche pour toutes les longueurs d'onde.

ii) L'épaisseur de la couche :

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes et par la formule :

$$e = M * \lambda_1 * \lambda_2 / 2 * (n_c(\lambda_1) * \lambda_1 - n_c(\lambda_2) * \lambda_2) \quad (\text{I.3})$$

avec :

M : représente le nombre d'interférences présentes entre les deux minima utilisés

$n_c(\lambda_i)$ l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i

λ_i : la longueur d'onde (nm) Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

iii) L'énergie de gap du semi-conducteur :

La largeur d'onde de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à transmission directe est donnée par la relation suivante :

$$\alpha(h\nu)^2 = A * (h\nu - E_g) \quad (\text{I.4})$$

Où ; A : est une constante,

$\alpha(h\nu)$: est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde), ν la fréquence d'absorption

E_g : le gap optique (exprimé en eV).

Le coefficient d'absorption α pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission par la formule suivante :

$$T = (1-R) \exp(-\alpha.e) \quad (\text{I.5})$$

Avec : T la transmission, R le coefficient de réflexion et e l'épaisseur de la couche (nm). Dans le cas où l'on considère $R = 20\%$ (valeur quasiment constante dans le cas de l'oxyde d'étain), le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln(0.8T) \quad (I.6)$$

En traçant la courbe $\alpha (h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons la valeur de la largeur de la bande interdite ou gap optique [8]. L'oxyde d'étain stœchiométrique possède un gap théorique de 3.6 eV.

1-3-b) Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du SnO_2 caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées :

i) Mesure de la résistivité :

Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées d'une distance S en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide de la manipe quatre pointes comme nous le montre la Figure (I.5).

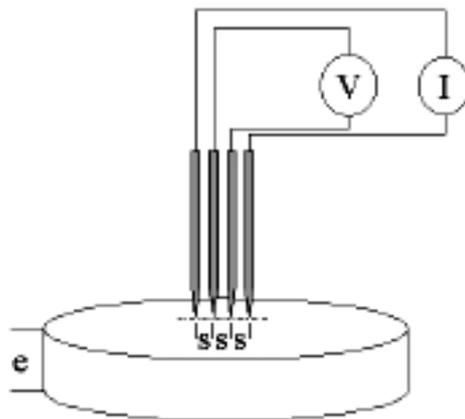


Figure I.5: Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet d'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par

cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega \cdot \text{nm}$) sont données par les relations :

$$R = 4.53 \cdot \frac{V}{I} \quad (I.7)$$

$$\rho = 4.53 \cdot e \cdot \frac{V}{I} \quad (I.8)$$

avec : V représentant la tension mesurée (Volt), I le courant imposé (Ampère) et e l'épaisseur des films (nm).

Cependant pour pouvoir appliquer ces formules, il faut tenir compte de 2 paramètres vis à vis de l'épaisseur (e) de la couche :

(a) $e < 0.1 \mu\text{m}$: Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer que l'on n'a aucune perte de signal due à une diffusion en profondeur dans la couche.

(b) Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à $20e$ des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies et donc éviter une perturbation des lignes de champ engendrée par les limites de l'échantillon qui "réfléchissent" le champ électrique.

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée C et exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) en utilisant la formule suivante:

$$C = n \cdot q \cdot \mu \quad (I.9)$$

Avec: n : densité de porteurs de charges (porteurs. cm^{-3})

μ : Mobilité des porteurs de charges ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

q : Charge de l'électron

ii) Mesure de la concentration en porteurs par effet Hall :

Pour déterminer ces deux grandeurs, il faut effectuer des mesures d'effet Hall sur les films. Ces mesures consistent à appliquer un champ magnétique \mathbf{B} perpendiculairement à l'échantillon carré dont les quatre coins sont connectés aux appareils de mesures.

Le champ magnétique donne naissance à une force qui tend à séparer les charges positives des charges négatives contribuant ainsi à la création d'un champ électrique réduit \mathbf{E} (appelé champ de Hall) qui développe une tension mesurable V_H appelé tension de Hall. Pour éliminer les effets parasites notamment dus aux effets de contacts sur l'échantillon, on réalise quatre

mesures suivant le sens du courant **I** et du champ magnétique, les flèches indiquent le sens de circulation du courant.

La tension de Hall sera donnée par la relation suivante :

$$V_H = I_4(V_2 + V_3 - V_1 - V_4) \quad (I.10)$$

Connaissant la tension de Hall et la résistivité, nous pourrions établir les grandeurs relatives à la mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la densité (respectivement exprimées en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et cm^{-3}) par les formules suivantes :

$$\mu_H = e * V_H B * I * \rho n = 1 q * \mu_H * \rho \quad (I.11)$$

e: épaisseur (nm)

V_H : tension de Hall (V)

B: champ magnétique (T)

I: courant imposé (A)

ρ: résistivité (Ω.cm)

q: charge de l'électron (C)

I-4) Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain :

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage :

Le dopage non-intentionnel dont nous avons parlé précédemment est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures (cas d'un procédé CVD par exemple [1]). Il s'agit typiquement dans ce cas d'ions Li^+ ou Na^+ qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice.

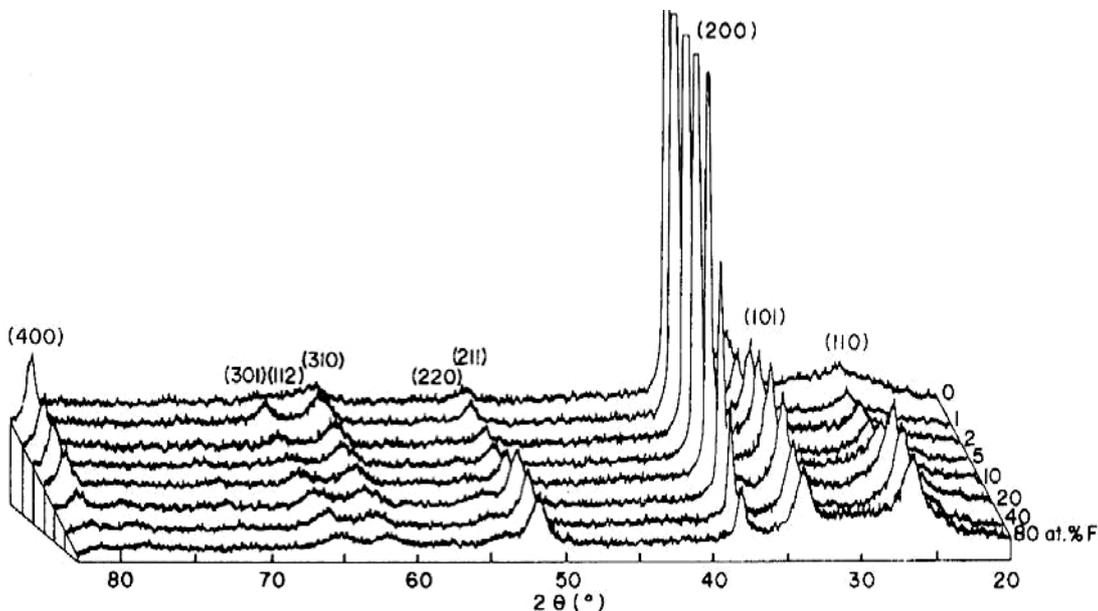
Le second type de dopage est le dopage contrôlé. Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composants l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain (par l'antimoine par exemple) soit par substitution de l'oxygène (par du fluor par exemple). Nous aurons dans ces deux cas les réactions suivantes :



Dans les deux cas, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de charges. Nous verrons ultérieurement comment le dopage va modifier les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain.

I-4-a) Modifications cristallographiques :

Si la quantité introduite reste faible (moins de 10% atomique en fluor [9]), les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille restera inchangée. Par contre, dans le cas où ce pourcentage atteint 20% atomique, il se produirait un changement d'orientation préférentielle de la maille (notons que le taux de dopage, indiqué en pourcentage, représente le rapport F/Sn mesuré par SIMS). Ainsi, l'augmentation de la teneur en fluor (Figure I.8) des films de SnO_2 déposés par spray engendre un changement d'orientation préférentielle de la maille avec disparition de l'orientation [200] et apparition des orientations [110] et [211].



**Figure.I. 6: Diffraction RX de films de $\text{SnO}_2:\text{F}$;Influence de la teneur en fluor
Films déposés par pyrolyse par spray, Température du substrat: 280°C**

Dans le cas du dopage par l'antimoine, la substitution de l'étain par l'antimoine peut s'accompagner d'une augmentation de la taille des grains [10], [11]. Cette substitution (Figure I.6) se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction RX de SnO_2 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 $2^{\text{ième}}$ des pics caractéristiques de SnO_2 .

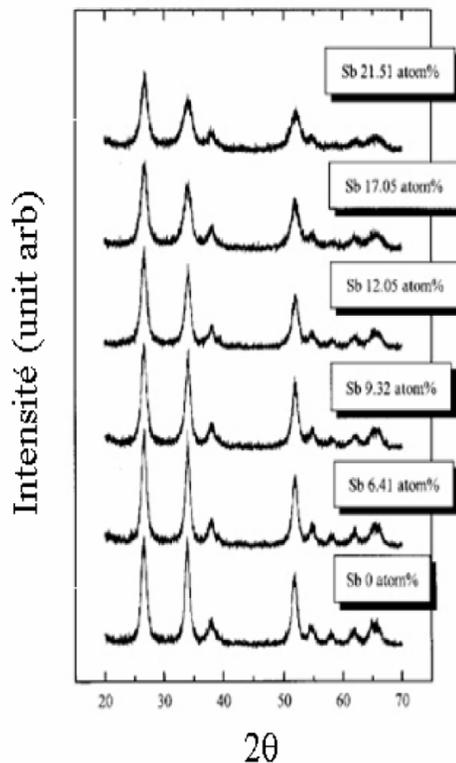


Figure.I. 7: Diffraction RX des poudres de Sb:SnO2 en fonction de la teneur en antimoine. Films déposés par Dipcoating suivi d'un recuit à 480°C pendant 1h.

I-4-b) Modifications optiques :

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. Terrier a montré l'influence de l'augmentation de la teneur en fluor sur la transmission optique des films. La figure (I.7) représente les spectres de transmission de films d'oxyde de 200 nm d'étain dopés à l'antimoine et déposés par technique sol-gel. Le taux de dopage, défini par le rapport $\text{Sb}/\text{Sb}+\text{Sn}$ obtenu par XPS, est exprimé en pourcentage et varie entre 0 et 21%.

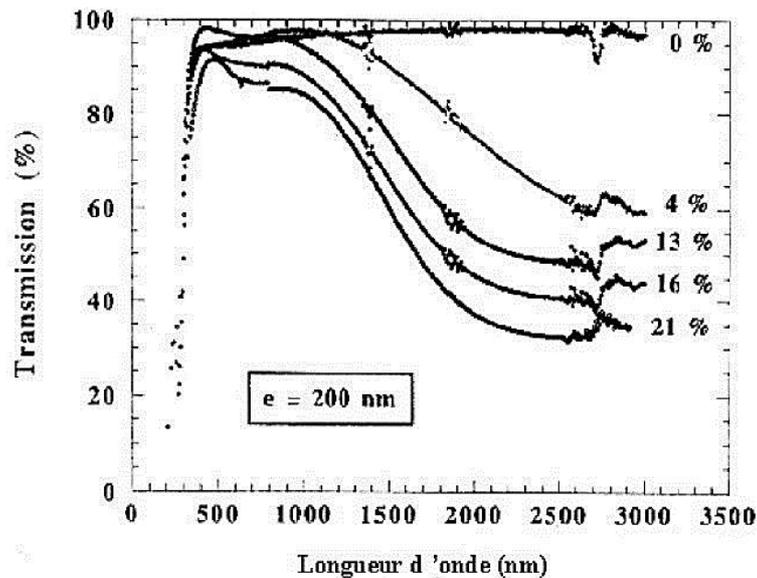


Figure I.8: Spectres de transmission de films de SnO₂ dopés à l'antimoine; Influence du taux de dopage. Films déposés par dipcoating puis recuit sous O₂ à 500°C pendant 30min

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%. Cette évolution est encore plus flagrante dans le cas de films de 1000 nm d'épaisseur où la transmission passe de 85 à 65% entre un film non dopé et un film dont le taux de dopage est de 16%. 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.

I-4-c) Modifications électriques :

(i) Cas du fluor:

Comme nous l'avons dit précédemment, 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 de conductivité du matériau [13]

L'étude illustrée par la figure (I.9), montre la variation de la résistivité, de la densité et de la mobilité des porteurs de charges en fonction du taux de dopage [14] selon le rapport atomique F/Sn des solutions de départ du procédé de dépôt par pyrolyse par spray. Nous constatons trois domaines :

- Dans le cas d'une faible incorporation de fluor ($F/Sn < 15\%$), il y a une augmentation de la résistivité des films avec le pourcentage de fluor. Ceci est dû au nombre moins important de

porteurs de charge (diminution du nombre de lacunes d'oxygène causée par l'incorporation du fluor).

- Dans le domaine où $15\% < F/Sn < 100\%$, la concentration en électrons augmente du fait de l'augmentation de la concentration en fluor par substitution à l'oxygène, la substitution d'un ion O^{2-} par un fluor libérant un électron comme nous l'avons précisé précédemment.

- Pour des teneurs en fluor supérieures, la saturation des sites de substitution de l'oxygène par le fluor explique la stabilisation de la densité de porteurs à une valeur proche de $7.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ contre $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de l'oxyde non dopé.

De plus, les travaux de H. Cachet[15] montrent que suivant le taux de fluor introduit dans le film, la conductivité électrique va être influencée par l'environnement chimique de l'étain dans la matrice de SnO_2 .

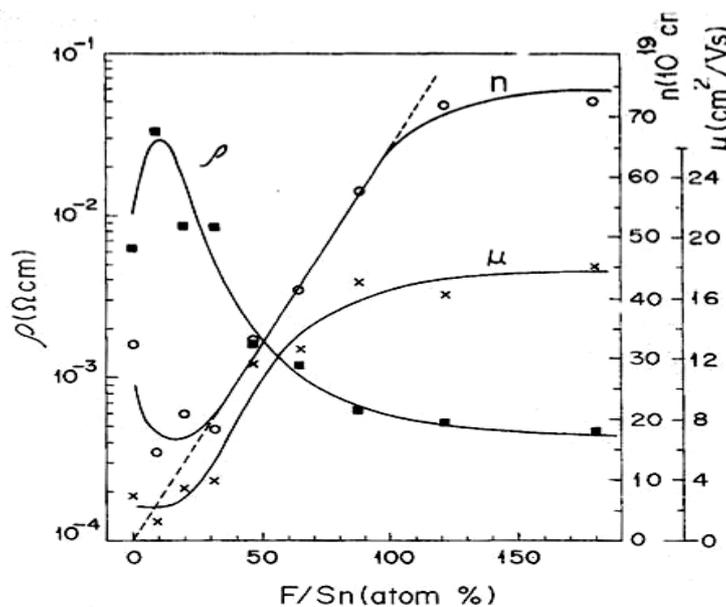


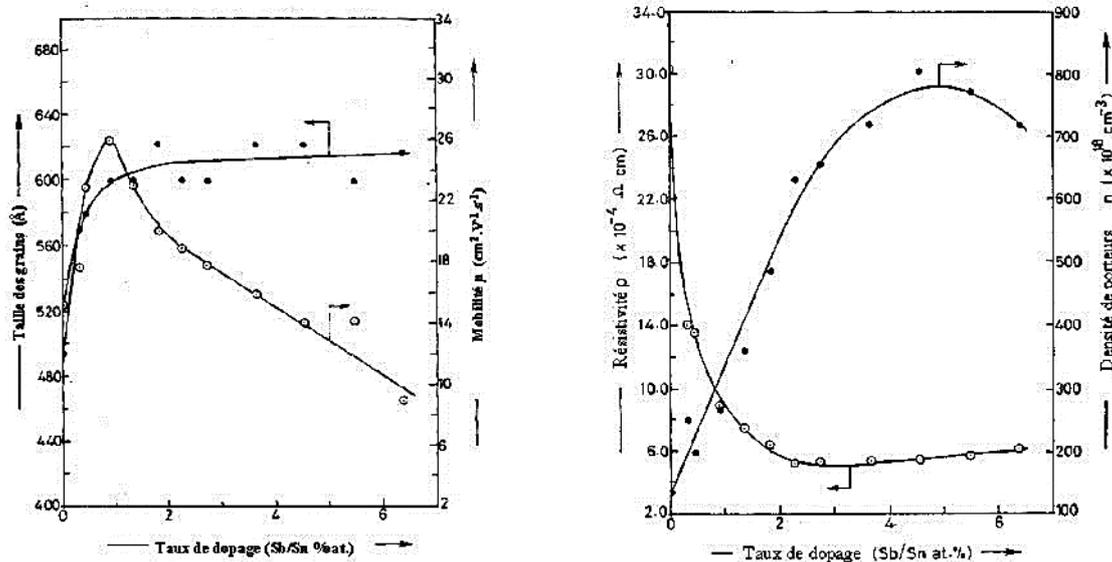
Figure I.9: Variation de la résistivité (\tilde{n}), de la densité (n) et de la mobilité (μ); Influence du taux de dopage de la solution de départ. [14]

Ainsi, pour de faibles teneurs en fluor introduit dans les films de SnO_2 déposés par méthode sol-gel et par pulvérisation par spray, le fluor pourra se substituer à l'oxygène O^{2-} avec libération d'un électron vers la bande de conduction. En revanche, pour une quantité de fluor plus importante (rapports F/Sn au sein de la couche supérieures à 4 et 10% at. Suivant la technique utilisée), il se crée des liaisons covalentes Sn-F au niveau des joints de grains et/ou

en position interstitielle dans la maille de SnO_2 . La présence de ces liaisons engendre une chute de la mobilité des porteurs de charge et donc une chute de la conductivité électrique.

(ii) Cas de l'antimoine:

Le dopage par l'antimoine peut engendrer une augmentation de la taille de grains (Figure I.10)[10] avec des valeurs variant de 460 à 600 Å. Cette variation structurale va provoquer des modifications de propriétés électriques. La diminution du nombre de joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs. Toutefois, si la teneur en antimoine continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs (cf. figure I.10) provoque une diminution de leur mobilité.



**Figure.I. 10 : Variation de la taille de grains et de la mobilité avec le taux de dopage
Variation de la densité de porteurs de charges et de la résistivité avec le taux de dopage Films de SnO_2 dopés Sb déposés par pyrolyse par spray à 415°C**

Le dopage à l'antimoine des couches de SnO_2 engendre donc dans un premier temps une diminution de la résistivité (par l'augmentation de la densité et de la mobilité des porteurs de charges) puis une stabilisation à des valeurs proches de $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas d'un oxyde d'étain non dopé. Différents auteurs ont réalisé des couches d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine par des techniques différentes.

II) Applications de l'oxyde d'étain :

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain (fortetransmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n, conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications mais nous nousattacherons à ceux du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques.

II-1) Vitrage à isolation thermique :

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolationrenforcée. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés deréflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence maisprésentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge pour limiterles échanges thermiques avec l'extérieur.

Comme on peut le voir sur la figure (I.11), lorsque la résistivité des films diminue, latransmission dans la région des infrarouges diminue[18].

Généralement utilisées pour la réflexion de la chaleur, les couches fines métalliques(par exemple, des couches d'argent de 10 à 15 nm) peuvent être substituées par des couchesd'oxyde d'étain dopé au fluor dont le nombre de porteurs de charge sera suffisant. De plus, ilsera préféré à d'autres oxydes métalliques (comme l'ITO) du fait de son faible coût deproduction malgré des performances optiques moindres[17].

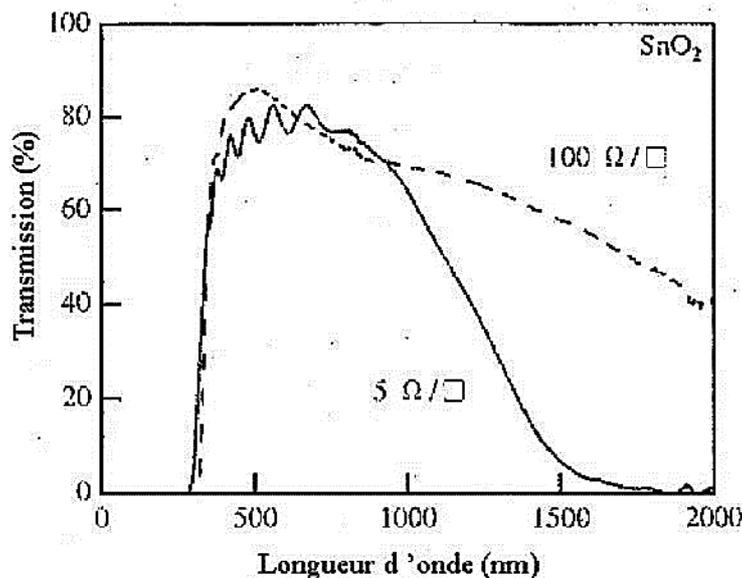


Figure. I. 11: Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO₂.

II-2) Les électrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple[11]. Kotz montre dans ses travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

II-3) Les piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [13]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2 \text{SnO}_3 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ [14] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [15]

Dans ce dernier cas, la figure (I.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.

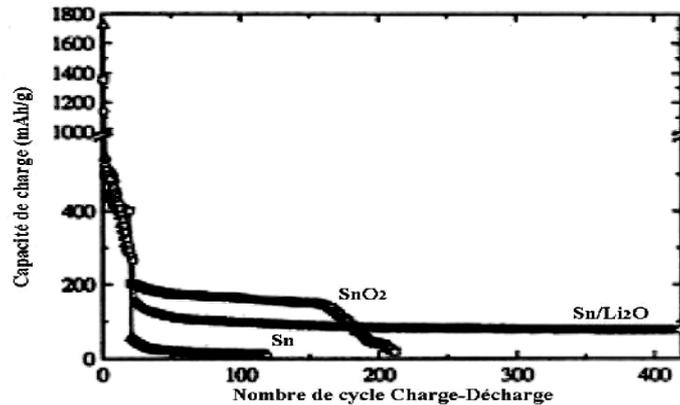


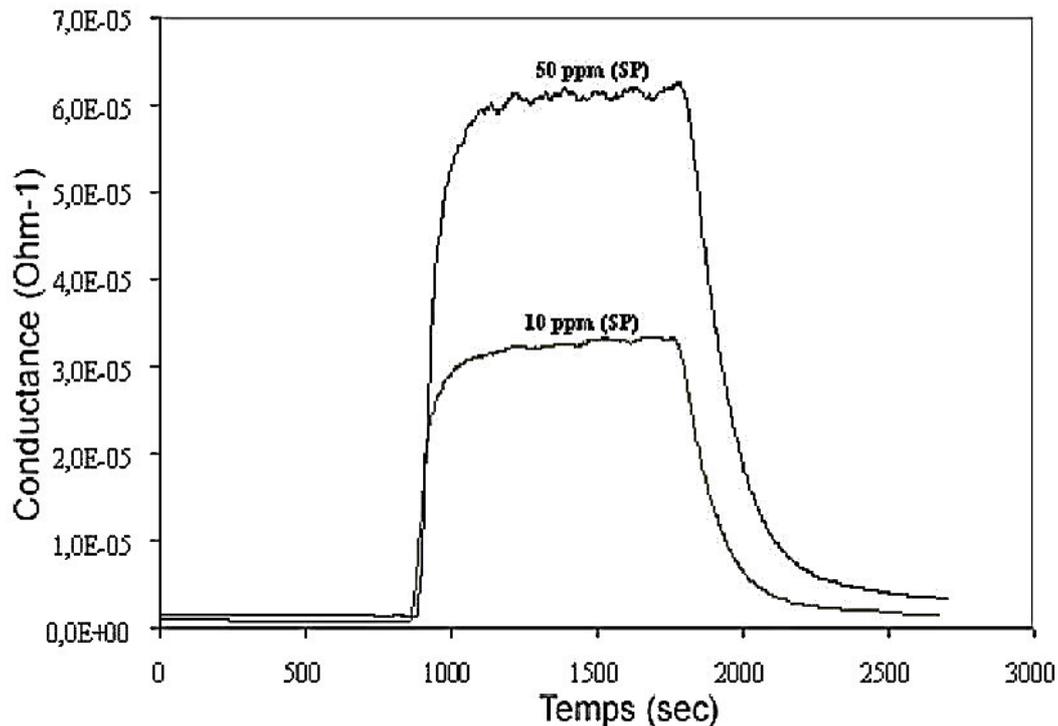
Figure .I.12: Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO₂, Sn ou SnO₂

II-4) 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 parphysi-sorption ou chimi-sorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes [16]. Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O⁻ (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche. Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface.

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

La Figure (I.13) présente la réponse type d'un capteur déposé par le procédé utilisé au laboratoire [17]. Comme on peut le voir, la variation de conductance due à l'introduction du polluant (ici l'éthanol) augmente pour une teneur en éthanol plus importante.



**Figure.I.13: Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain.
Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C**

II-5) Les applications photovoltaïques :

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique (permanent et indestructible) qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction [18]), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente.

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. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et 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 couches TCO (Transparent Conductive Oxyde).

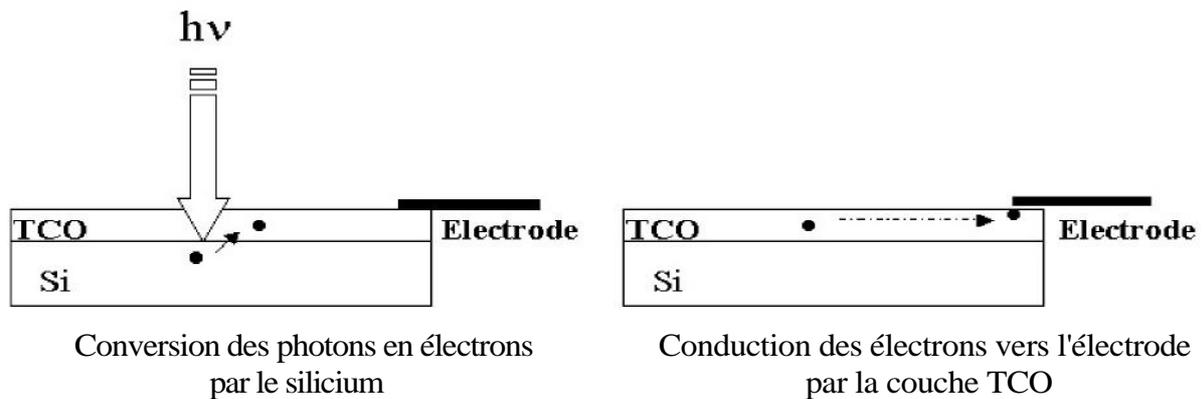


Figure I. 14: Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

Tentons de voir la position de l'oxyde d'étain vis à vis des autres couches TCO qui sont actuellement utilisées. Le tableau 4 présente une correspondance entre les propriétés clef dans la réalisation de photopiles et les couches TCO répondant le mieux à ces propriétés :

Propriétés	Matériau
Meilleure transparence	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure conductivité	In ₂ O ₃ :Sn
Meilleur contact avec Si	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
Meilleure stabilité thermique	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
Meilleure résistance mécanique	TiN, SnO ₂ :F
Meilleure stabilité chimique	SnO ₂ :F
Plus faible toxicité	ZnO:F, SnO ₂ :F
Plus faible coût de fabrication	SnO ₂ :F

Tableau I.1: Choix des couches TCO [

Comme on peut le voir, les couches d'oxyde d'étain dopé fluor font partie des plus fréquemment référencées dans ce tableau. En effet, comme nous l'avons vu dans le tableau 1 (fin du paragraphe I) et dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain dopé (à l'antimoine ou au fluor), peut présenter des densités de porteurs d'environ 10^{20} , 10^{21} cm⁻³ et de fortes transmissions optiques dans le domaine de visible (supérieures à 90%).

Bibliographie du Chapitre I

- [1] P. Athey, F. Urban et P. Holloway., *Use of multiple analytical techniques to confirm improved optical modeling of SnO₂:F by atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry*; J. of Vacuum Science and Technology, B 14(6), page 3436 (1996).
- [2] A. Ricaud., *Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés* ; Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).
- [3] F. Arefi-Khonsari et 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).
- [4] V. Kissine, S. Voroshilov et V. Sysoev., *Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by RF Sputtering*; Sensors and Actuators, B 55, page 55 (1999).
- [5] S. Shirakata, A. Yokoyama et S. Isomura., *Preparation of SnO₂ thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition*; Japanese Journal of Applied Physics, Vol35, Part 2, N°6A, page 722 (1996)
- [6] 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).
- [7] J. I. Pankove., *Optical processes in semiconductors*; Dover Publications (1953).
- [8] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale et V. Bhide., *Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO₂:Sb films*; J. App. Phys, 73 (11), page 7520 (1993).
- [9] D. Ju, J. Chung, D. You et S. Kim., *Preparation of Sb/SnO₂ particles and their films utilizing the dip coating method*; Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, page 1827 (1998).
- [10] C. Terrier, J.P. Chatelon et J.A. Roger., *Electrical and optical properties of Sb: SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method*; Thin Solid Films, 295, page 95 (1997).
- [11] H. Cachet, G. Folcher et J. Bruneaux., *Fluorine incorporation into sprayed SnO₂ films: from highly conductive towards nanocrystalline doped tin oxide*; Proceedings of the 10th workshop on quantum solar energy conversion (1998).
- [12] E. Bodeico., *Spray-deposited SnO₂-nSi solar cells*; Article issu d'Internet: www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm
- [13] A. D. Souza, S. Monteiro, C. Santilli et S. Pulcinelli., *Electrical and optical characteristics of SnO₂ thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions*; J. Mat. Science: Materials in Electronics, 8, page. 265 (1997).
- [14] Joret et Prost., *Vitrages à isolation thermique renforcée*; Techniques de l'ingénieur, BE 9080, Nov. (1999).
- [15] D. Ginley, C. Bright., *Transparent Conducting Oxides*; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 15 (2000).
- [16] R. Kotz, S. Stucki et B. Carcer., *Electrochemical waste treatment using high over voltage anodes. Part1: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes*; J. Electrochemistry, 21, page 14 (1991).
- [17] G. Goward, L. Nazar et 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).
- [18] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich et D. Schleich., *Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes*; J. Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, page 1 (1998).

Chapitre II :

La synthèse Sol-gel

II.1. Historique et généralités :

Introduction :

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation < solution-gélification >. Brièvement, un < sol > est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce < sol >, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé < gel >.

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

La technologie sol-gel peut être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments, enzymes). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

i) l'immobilisation physique où le catalyseur est < encapsulé > dans la matrice inorganique lors de la formation du gel ou

ii) une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, une attention particulière sera portée afin de ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer.

La synthèse d'un < sol > se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates <alcoxydes> de formule $M(OR)_n$, où M est un métalloïde comme le Si ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}). Par la suite, on peut faire évoluer ce < sol > par le

biais de réactions chimiques *d'hydrolyse*, de *condensation* et de *polymérisation* en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé < gel >. Dans le cas d'un séchage cryogénique ou hypercritique, le gel donne un < aérogel >, structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas des revêtements, un séchage classique est opérés et en s'évaporant, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un <xérogel>.

II .2.Les principaux états du système lors de la transition sol-gel :

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b) (Figure II-1).

La viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à l'obtention d'un gel au « t_{gel} » (temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérées) (c). Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs t_{gel} (d). On peut parfois observer une « synérèse » (c'est à dire une expulsion du solvant).

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).

Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de prendre le sol sur une surface (6 et 7) pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) (h).

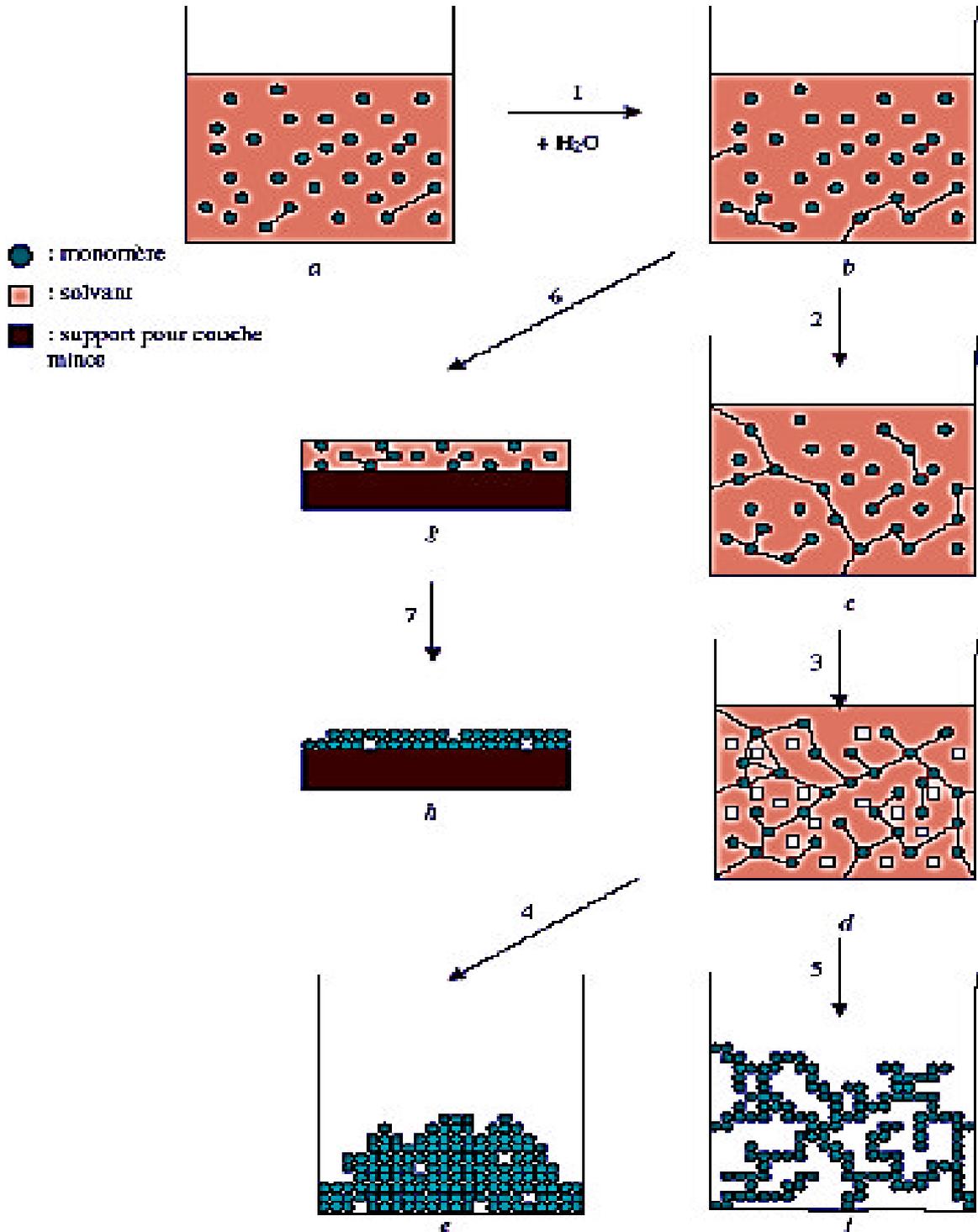


Figure II.1. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel

II-2. Mécanismes réactionnels :

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation. La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.[19]

II .2.1. L'hydrolyse :

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre.

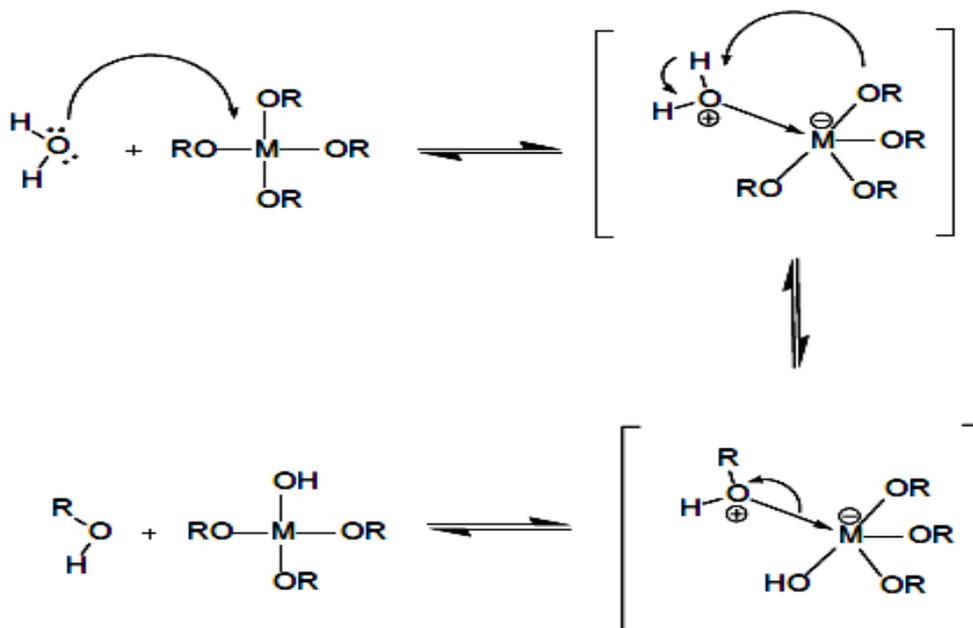


Figure II.2. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ (milieu neutre, sans catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

II.2.2. La condensation :

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation[20].

II.2.2.1. L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H₂O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (Figure II.3.).

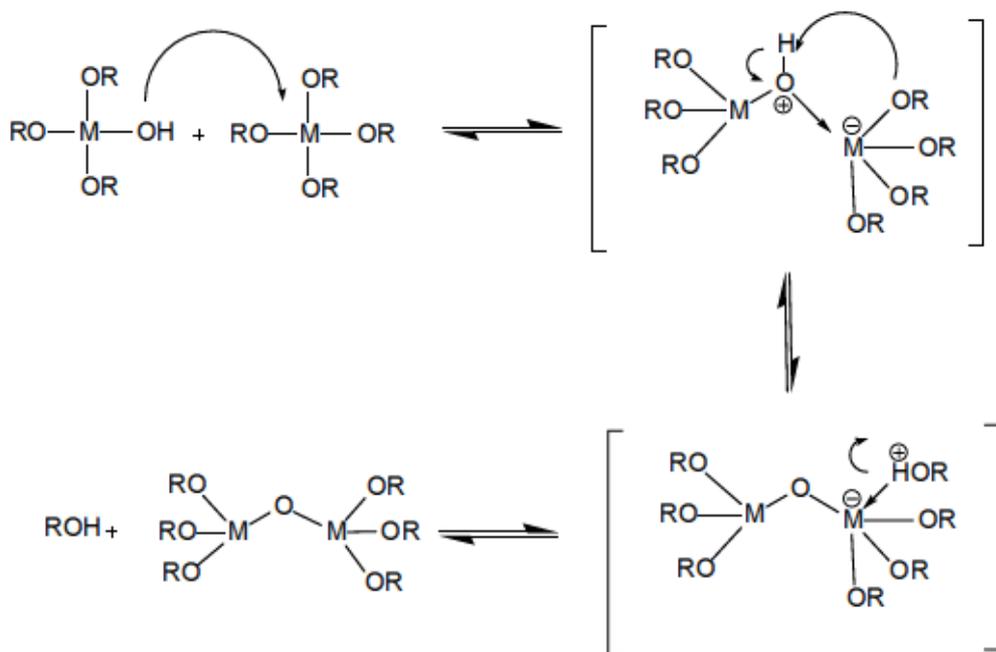


Figure II.3. Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n

II.2.2.2. L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (**Figure II.4**)[21].

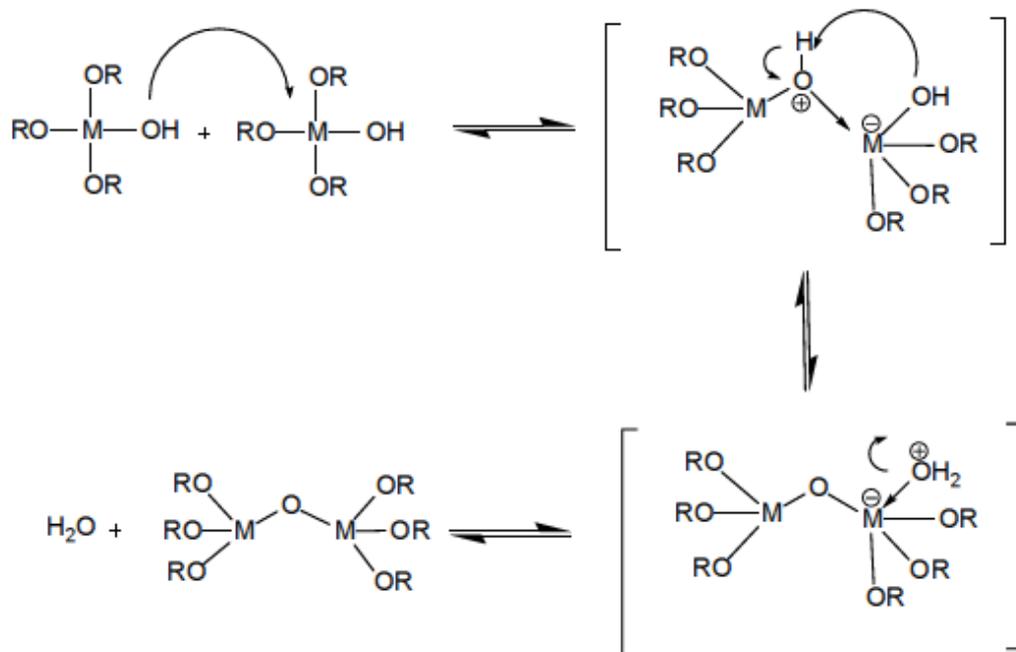


Figure II.4. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

II.3. La transition sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée.

Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions [22].

II.4. Paramètres influençant la vitesse de réaction :

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en oeuvre du procédé :

i. La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

ii. Le type et la concentration en alcoxyde: ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

iii. Le solvant: les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

iv. Le pH du sol (choix du catalyseur) : au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et

OH^- , ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation [23].

II.5. Le séchage

Le séchage s'inscrit dans la continuité du vieillissement, puisqu'il se fait généralement à pression et température ambiante, le gel sec portant alors le nom de **xérogel** ; il se divise en trois étapes [24]. La première est dite "à taux constant" le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore. C'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus. Le réseau devient plus dur, donc plus apte à résister à cet effondrement ; le rayon du ménisque va donc diminuer.

De plus, les pores sont devenus plus petits, la tension dans le liquide a donc augmenté. Lorsque les rayons des pores et du ménisque sont égaux, on a atteint "le point critique" ; la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé. Il commence alors la seconde étape, durant laquelle les pores se vident ; le gradient de capillarité induit l'écoulement du liquide le long de la paroi des pores, vers la surface où il s'évapore. A l'intérieur, les pores sont encore remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores les plus externes (ce qui peut causer une opacité du gel car la différence d'indice entre l'air et le solide est plus importante que celle entre le liquide et le solide).

Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est de plus en plus lent, puis s'arrête. Le liquide restant ne peut plus alors quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de vapeur vers la surface ; c'est la troisième étape. Un modèle prédisant le taux de compactage pendant le séchage est proposé dans le cas d'un gel de silice par Schmuth, Scherer et al [25]. C'est au moment du point critique ; lorsque le ménisque entre dans les pores, que le gel de la provenance des craquelures est donné par Zarzycki et al [26].

Pour parer à ce problème, très important dans le cas des monolithes, il existe deux possibilités : l'ajout de surfactants, les DCCA (Drying Contrôle Chemical Additives [27]), qui réduisent les contraintes, où le séchage du gel dans des conditions hypercritiques: on évacue le liquide en évitant l'apparition d'une interface liquide-vapeur, et donc des forces de capillarité responsables des fissures; ce qui est réalisable en contournant le point critique

(T_c, P_c), car il n'y a plus de différence entre phases liquide et gazeuse. Les gels recuits ainsi sont appelés aérogels ; il n'y a pas d'effondrement de la texture, ils sont très poreux et très peu denses. Le problème majeur de cette méthode est la nécessité de températures et pressions élevées (le point critique de l'éthanol, par exemple, est à 243°C et 6,36 Mpa).

II.6. Densification des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

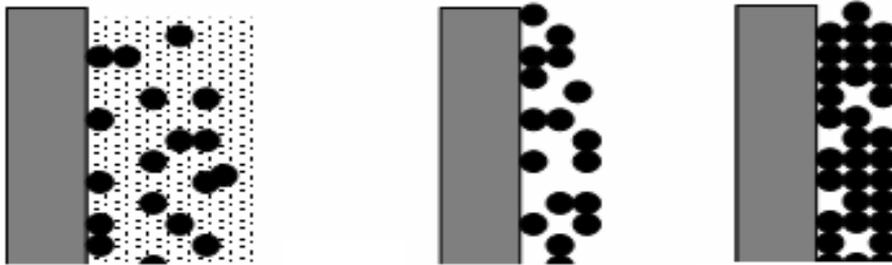


Figure II-5 : Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Après une présentation des effets liés au séchage, l'influence du recuit sur le matériau utilisé qui est le SnO_2 , sera étudiée.

II.6.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [28], comme l'illustre la figure(II-6), où les forces capillaires sont données par la relation :

$$P = 2\gamma \cos\theta / r \text{ (II-1)}$$

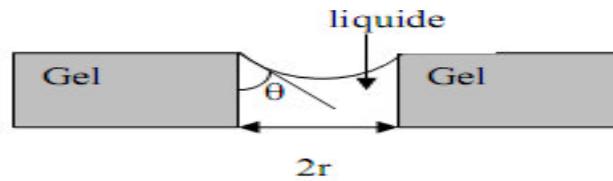


Figure II-6 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

Où θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [29], 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.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 3 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

II.6.2. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [30]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé, seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince

déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel

On peut noter quelques inconvénients de la technique sol-gel tel le coût de certains précurseurs, et les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé. La maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires. Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel on peut citer [31.32]:

- Le travail à basse température.
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques.
- La possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase verre (bien que cette porosité fasse aussi partie des inconvénients, notamment dans le cas des verres optiques).
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse Température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fibres et matériaux massifs.

- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau : le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'application envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles [33].

Aux avantages propres au procédé sol-gel lui-même, nous pouvons également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince.

- la possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille.
- le dépôt sur une ou deux faces.
- le choix de l'épaisseur, grâce aux dépôts multicouches.
- la quantité de sol nécessaire relativement faible.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes, et compte de nombreuses applications (revêtement antireflet, guide d'onde, matériaux transparents conducteurs,... etc.) notamment en tant que matrice hôte, pour l'optique principalement.

Bibliographie du Chapitre II :

- [19] 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).
- [20] K. Takahata, In *chemical sensors technology*, edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1,39 (1988).
- [21] Y. Teraoka, T. Harada, T. Iwasaki, T. Ikeda, S. Kagawa, Selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst, *Chem. Lett.* 773 (1993).
- [22] M. C. Kung, P. W. Park, D. W. Kim, H. H. Kung, Lean NO_x catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 181, 1 (1999).
- [23] P. W. Park, H. H. Kung, D. W. Kim, M. C. Kung, Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x catalysts, *J. Catal.* 184, 440 (1999).
- [24] N. Yamazoe, N. Miura, Some basic aspects of semiconductor gas sensors, *Chemical Sensor Technology* 4, 30 (1992).
- [25] M. Batzill, U. Diebold, Review The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47 (2005).
- [26] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, *Phys. Rev. B* 73, 014105 (2006).
9www.iu.fr/dif/3D8crystals
- [27] J. Brinker, G. W. Scherer, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Sol-gel science Academic Press, (1990).
- [28] M. P. Pechini, US Pat., 3 330, 697 (1967).
- [29] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progr. In Sol. State Chem.* 18, 259 (1988).
- [30] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- [31] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, Molecular Precursor Routes to inorganic solids, *Chem. Adv. Mat: An overview*, Edité par Leonard V. Interrante et Mark J. Hampden-Smith. Chapitre 9, 389, (1998).
- [32] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Sol.* 100, 65 (1988).
- [33] J. H. Haslam. Patent. *Adv. Chem. Ser. ACS* Washington D. C. 23 (1959).
-

Chapitre III :

**Elaboration et caractérisation des couches
minces d'oxyde d'étain dopé cobalt**

III.1 .Les techniques de dépôts des couches minces :

Les procédés actuels, permettant d'apporter de la matière sur une surface, sont classés en deux grandes catégories : voie physique et voie chimique.

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.

Quant à l'élaboration par voie chimique, les techniques qui dépendent des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide sont couramment utilisées. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont, soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Dans les réactions en milieu liquide, la synthèse est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Les dépôts préparés en phase liquide sont souvent moins coûteux. Parmi les techniques utilisées, on peut citer 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.[34]

Dépôts par voie sol-gel :

Parmi les méthodes de dépôt de couches par voie sol-gel, trois permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, il s'agit du "**spin-coating**", du "**meniscus-coating**" et du "**dip-coating**".

III.1.1. Le dip-coating ou « trempage–tirage » :

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

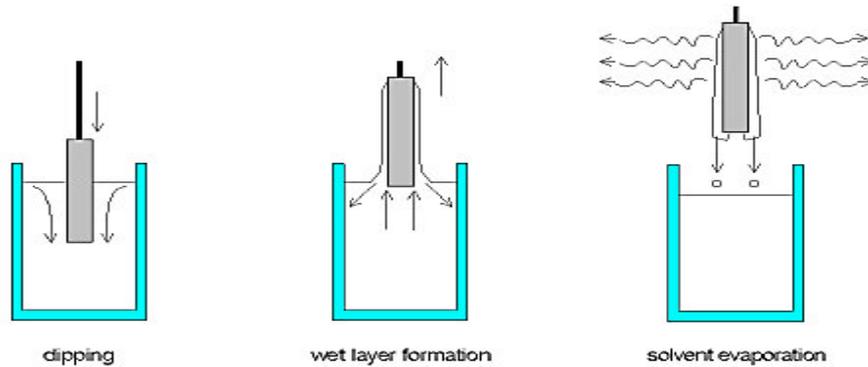


Figure III.1. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante

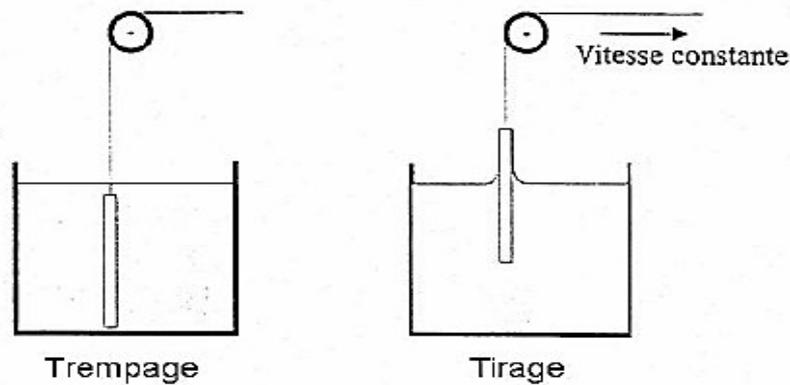


Figure III.2. Dépôt de couches minces par dip-coating

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

La Figure (III-1) : montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants,

lacondensation et les forces capillaires[35]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

III.1.2. Centrifugation ou Spin-coating :

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat [36]. 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 cm^2). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure (III.1) ci-dessous:

i) le dépôt de la solution.

ii) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.

iii) 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.

iv) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

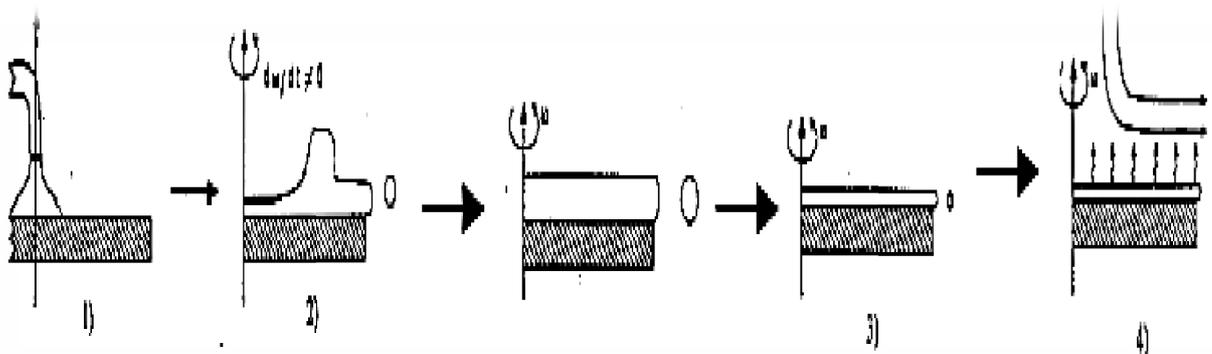


Figure.III.3. Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat)

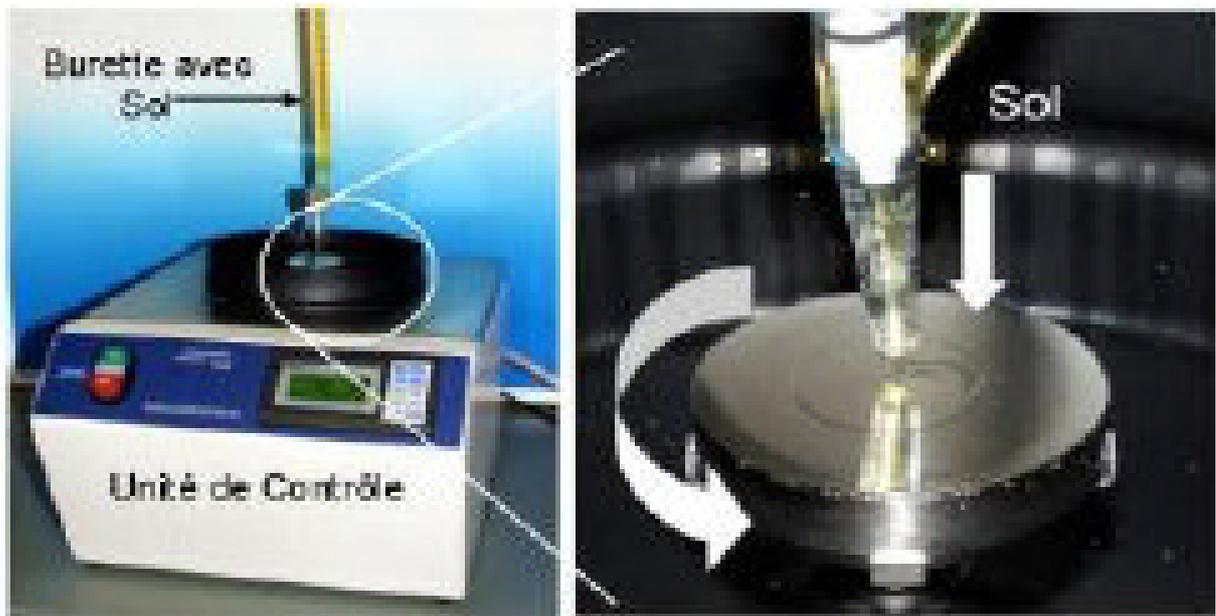


Photo III.1. Spin-coating (P-6708D de chez Speedline Technologies). La vitesse de rotation peut varier entre 100 et 8000 tours par minute.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé[37]. L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- c une constante.
- e la vitesse d'évaporation.
- η la viscosité de la solution.
- ω la vitesse de rotation.
- ρ la densité de la solution

Ou plus simplement, on peut dire que plus la vitesse de rotation (ω) est élevée moins l'épaisseur de la couche (h) sera grande.

$$h = \alpha / \omega^{2/3} \quad (\text{III.2})$$

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



Photo III.2.Exemple de spin-coating (ou enduction centrifuge) réalisé en salle propre au Commissariat à l'Energie Atomique

III.1.3. L'enduction laminaire ou roll-coating :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

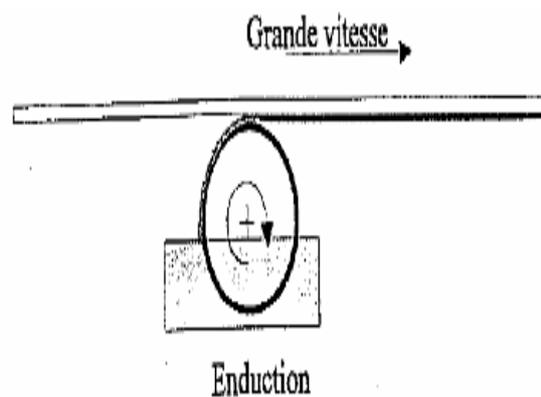


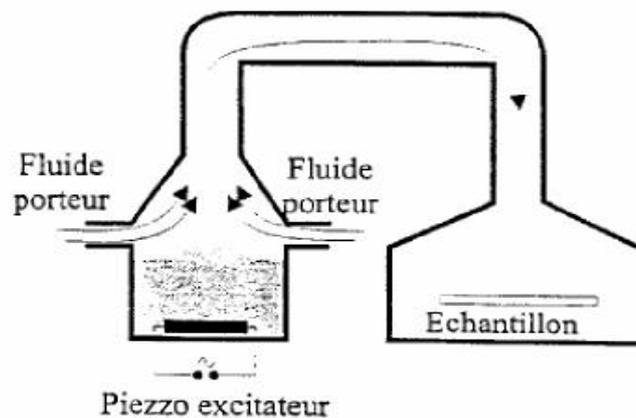
Figure III.4. Dépôt de couches minces : enduction laminaire



Photo III.3.exemple d'enduction laminaire réalisée en salle propre au Commissariat à l'Energie Atomique

III.1.4. 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 [38].



FigureIII.5. Dépôt de couches minces : exemple d'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. Pour cette raison, notre variante consiste à simplement utiliser un pistolet de peinture (ou aérographe) pour le dépôt du coating. Les conditions d'utilisation sont, dans ce cas, proches d'une cabine de peinture pour les carrosseries.

III .2. Cristallisation et croissance cristalline :

Pour des températures relativement faibles (< 500 °C), la décomposition des organiques induit généralement une porosité ou une fissuration du dépôt, et ce d'autant plus que celui-ci est épais. Par ailleurs, l'épaisseur finie de la couche ainsi que l'existence d'une interface peut substantiellement modifier la cristallisation en comparaison avec un xérogel, notamment en favorisant la nucléation hétérogène. Les germes développent une orientation cristallographique particulière avec le substrat, étant généralement plus stable que les germes aléatoirement orientés. Notons finalement que les choix du précurseur et du couple couche/substrat peuvent eux aussi influencer la cristallisation.

Après le séchage de la couche, la poursuite du traitement à haute température induit la croissance des grains. Cette croissance tridimensionnelle se traduit par la disparition des petits grains, moins stables en raison de leur forte surface spécifique, au profit des plus gros grains.

Quand la dimension des grains atteint l'épaisseur de la couche, les cinétiques de croissance sont modifiées. Cette modification est expliquée par l'apparition d'un nouveau mécanisme de croissance « anormale » concurrent au mécanisme de croissance normale précédent. Les grains, ayant minimisé leur énergie interfaciale en développant des relations d'épitaxie avec le substrat, croissent plus vite et consomment les grains désorientés.

Ce mécanisme n'est pas propre aux couches sol-gel puisqu'il a été également observé dans des couches poly-cristallines de matériaux déposés selon d'autres procédés [39].

III.3. Etude microstructurale des couches de SnO₂ :

III.3.1 Considérations expérimentales :

Rappelons que l'étude de la croissance dans le cas de poudres de SnO₂ a permis de distinguer deux mécanismes de croissance : jusqu'à 1100 °C, la croissance des grains est gouvernée

Chapitre III :Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain dopé cobalt

essentiellement par la diffusion de surface tandis qu'à des températures plus élevées le mécanisme est contrôlé par le processus d'évaporation-condensation. Ce dernier mécanisme induit une croissance rapide des grains. Cette vitesse est reliée directement au nombre de lacunes d'oxygène qui augmente radicalement quand la température dépasse 1200°C. Ce comportement a été observé dans les poudres nano- et micrométriques.

Concernant les mécanismes de croissance au sein de couches minces de SnO₂ élaborées par voie sol gel, aucune étude complète n'a été réalisée à ce jour. Du point de vue technique, la caractérisation des couches minces est plus délicate que celle des massifs, essentiellement à cause de leur faible épaisseur. Dans la mesure, où l'épaisseur des couches est directement proportionnelle à la concentration de l'alkoxyde dans le sol, nous avons choisi de travailler dans un premier temps à une concentration [Sn] = 0,5 M afin d'obtenir des couches dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans un deuxième temps, après avoir discuté les mécanismes conduisant à la croissance de SnO₂ et à sa mise en îlots, la concentration de Sn dans les sols a été diminuée fortement dans le but d'élaborer des îlots de quelques nanomètres de diamètre. Cette étude a été réalisée sur des couches préparées à partir d'une solution alcoolique de SnCl₂·2H₂O. Lors du dépôt, la présence des éléments halogénés peut affecter la vitesse de croissance au sein des couches. Si la présence de tels ions avant dépôt est favorable en raison de leur rôle stabilisateur, leur persistance après dépôt n'est plus souhaitable. L'obtention de SnO₂ pur implique alors l'élimination de l'élément Cl [40].

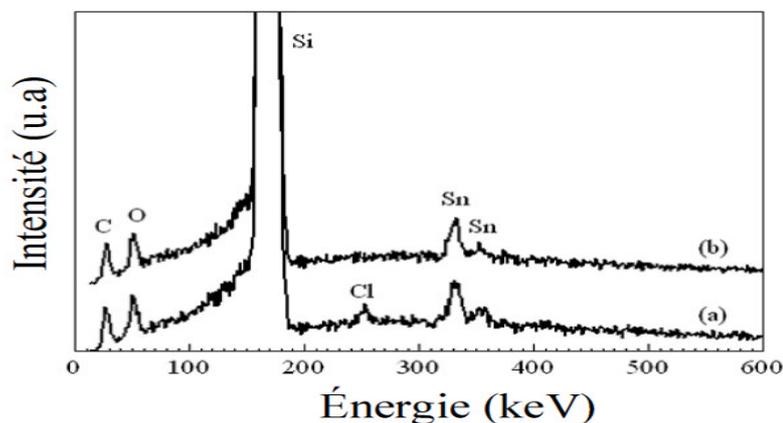


Figure III.6 : Analyse par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de la surface descouches: a) couche non recuite, b) couche recuite à 500 °C

Une analyse chimique par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a permis d'examiner la surface des couches. A température ambiante, les couches sont composées des éléments suivants O, Sn, Cl (Figure III.6). La présence du Cl est due à la libération du Cl-dans la solution précurseur. Après un traitement à 500 °C, les couches sont uniquement composées d'oxygène et d'étain. Les pics notés Si et C correspondent au substrat de wafer de silicium (utilisé seulement pour cet essai) et au dépôt de carbone destiné à permettre l'observation en microscopie électronique à balayage[41].

III.3 .2 Croissance granulaire :

La figure (III .7) montre l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction de la concentration des sols pour une température de recuit de 500°C, estimée à partir des micrographies MET. Elle augmente de 20 nm quand la concentration du sol est de 0,1 M à 40 nm quand la concentration devient 0,3 M, puis à 80 nm pour une concentration de 0,5 M de [Sn].

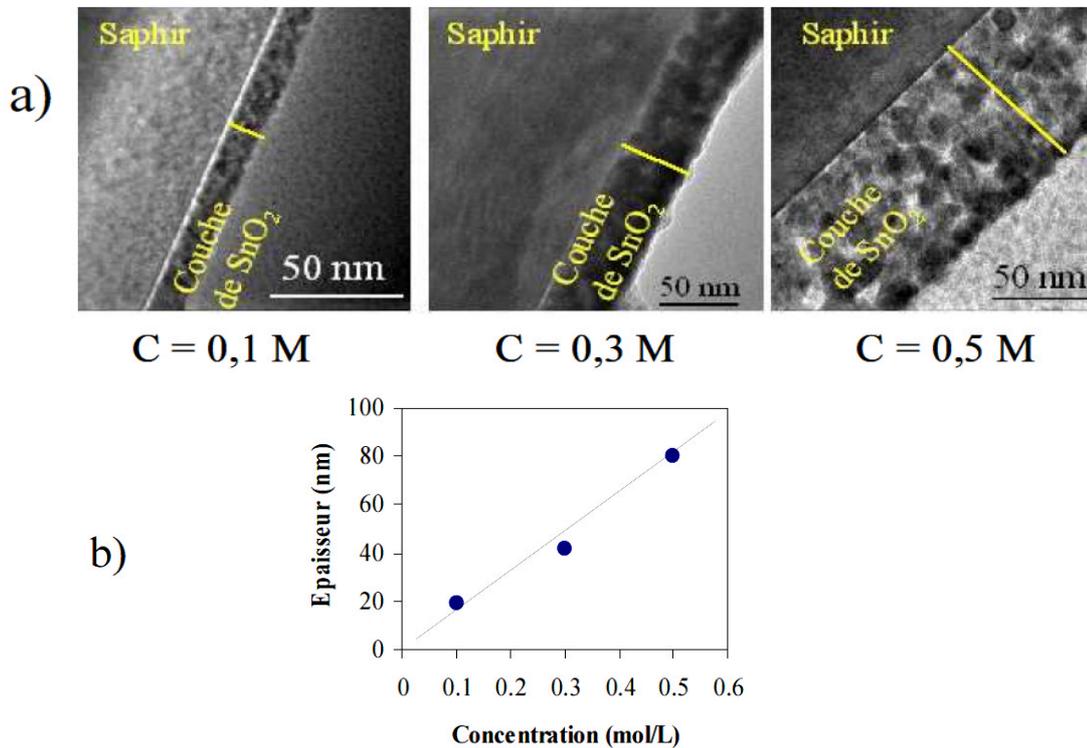


Figure.III .7 : a) Micrographies de MET de trois couches de SnO₂ de concentrations différentes et recuites pendant 1 heure à 500 °C, b) évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de [Sn]

Indépendamment de la concentration des sols, les trois couches sont poreuses après un recuit pendant 1 heure à 500 °C. Cette porosité est vraisemblablement due à la décomposition des organiques et à l'évaporation complète du solvant[42].

Une étude par DRX a été menée dans le but de comprendre le processus de croissance granulaire en fonction de la température (Figure III.8). Dans un souci de concision, nous ne détaillerons que le cas $C = 0,5 \text{ M}$ (Figure III. 7).

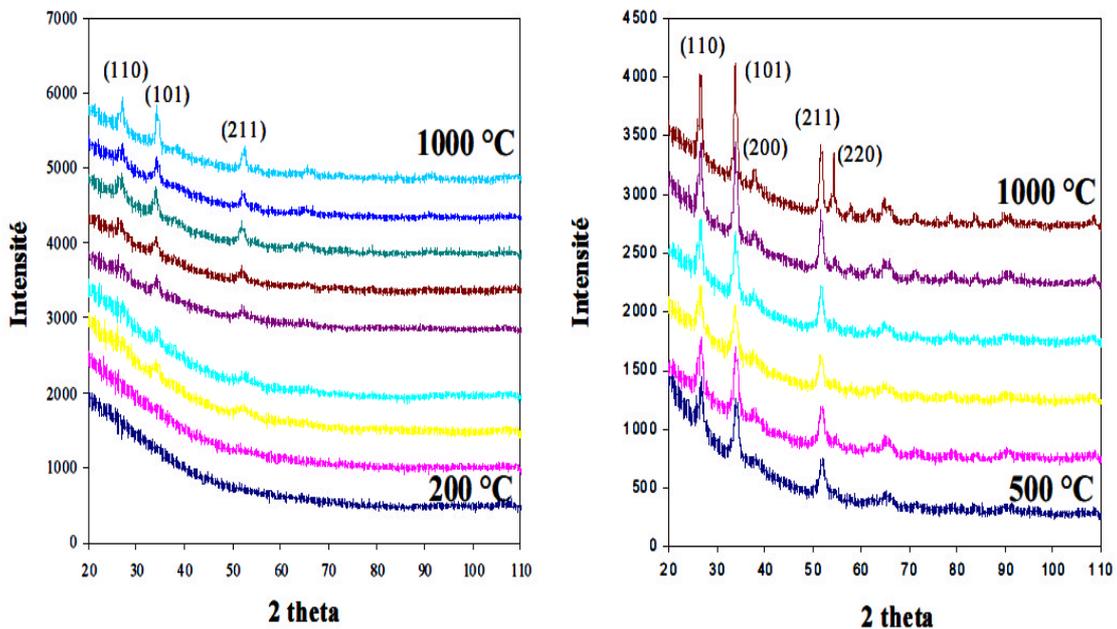


Figure III.8 : Diagrammes de DRX de deux couches de 0,1 et 0,3 M successivement

Les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sous faible incidence (3°) montrent que les couches sont bien cristallisées après un traitement thermique d'une heure à 500°C. Les raies observées sont indexées selon la structure rutile de SnO_2 donnée par la fiche JCPDS correspondante. La largeur d'onde de ces raies est attribuée à la taille nanométrique des cristaux qui forment la couche. En outre, on remarque que plus la température augmente, plus la largeur des raies diminue. Cela est vraisemblablement dû à l'augmentation de la taille des cristallites[43].

En appliquant la formule de Scherrer, selon la même méthodologie que celle détaillée dans le chapitre III, nous avons estimé une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 6 nm

à 500°C. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la taille des grains observés en microscopie à transmission électronique pour la même couche (Figure III.8).

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Spectroscopie infrarouge

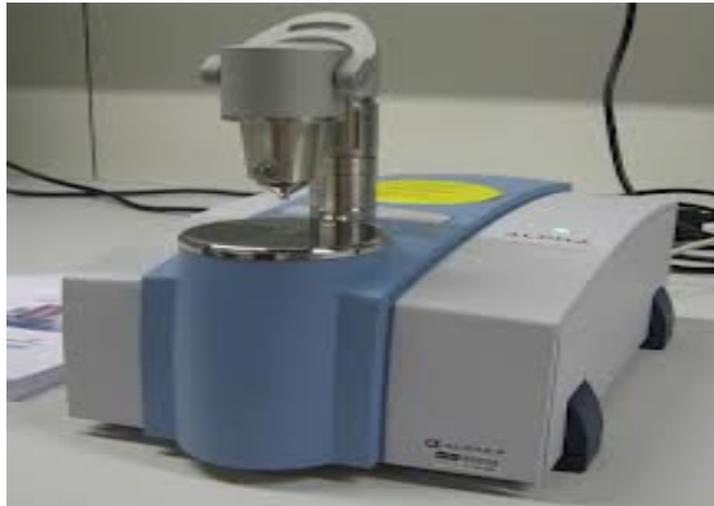


Figure III-9 : Le spectrophotomètre infrarouge (Alpha Bukare) .

III.4.1.1. Définition

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule.

Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 nm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 nm soit en nombre d'onde de 4000 cm⁻¹ à 670 cm⁻¹.

$$\text{Longueur d'onde}(\mu\text{m}) = \frac{1}{\text{nombre d'onde}(\text{cm}^{-1})} \times 10000 \quad (\text{III-3})$$

Cette équation donne la relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde. Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie infrarouge. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé. L'absorption

du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation
- Vibrations de déformation angulaire

En effet, lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres.

III.4.1.2. Principe de fonctionnement

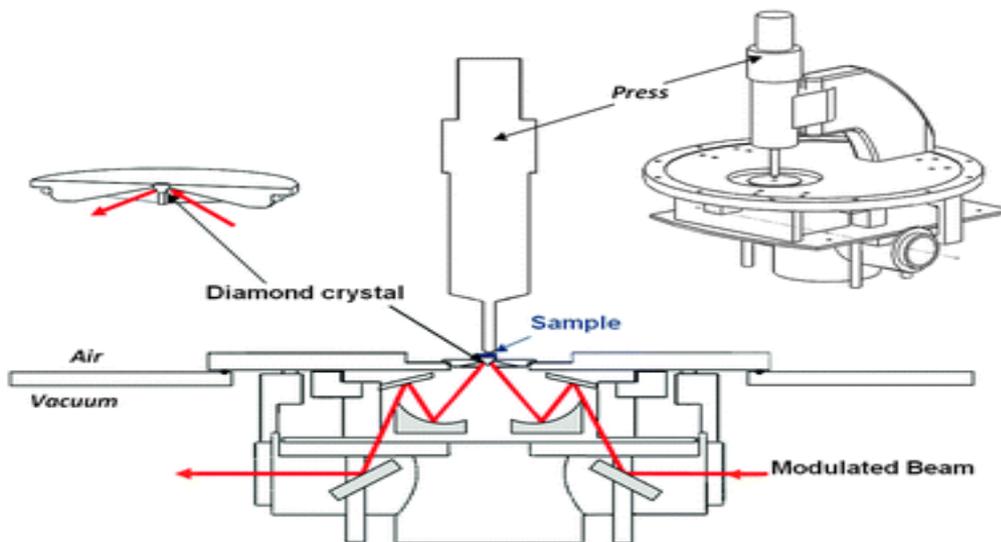


Figure III-10 :Le principe de fonctionnement duspectromètre infrarouge (IR)

Un rayonnement infrarouge (ou une molécule placée dans un champ magnétique) irradiant un échantillon est partiellement absorbé. Cette absorption est un phénomène d'interaction lumière-matière.

L'absorption d'une radiation de fréquence ν 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 :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III-4})$$

Les différents états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant les états de vibration ou de rotation des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond

alors à un mode de vibration de la molécule. Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde ν compris entre 4000 et 400 cm^{-1}). Le spectre IR représente pratiquement, en fonction de λ , le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T peut être remplacé par son pourcentage $T(\%)$ ou par son absorbance :

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

C'est un paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen IR, on exprime les longueurs d'onde sous forme de nombres d'onde (en cm^{-1} ou Kaysers) :

$$\nu = 1/\lambda \text{ (III-6)}$$

III.4.1.3. Analyse d'un spectre infra rouge

L'analyse de l'attribution des bandes apporte 2 niveaux de renseignements :

- Nature de fonctions présentes dans la molécule.
- Nature structurale, mais l'identification complète de la molécule est très rare.
- Les bandes seront analysées selon leurs positions (cm^{-1}).
- Intensité (faible, moyenne, forte).
- Forme (large ou étroite).

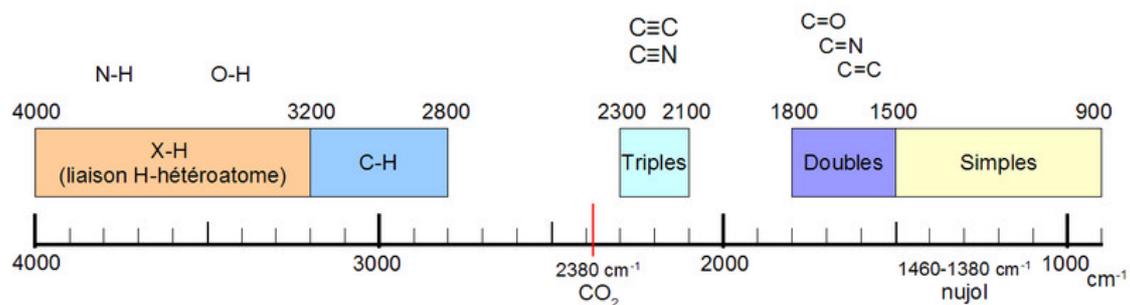


Figure III-11: L'Analyse d'un spectre infra rouge de spectroscopie infrarouge

III.4.2. Spectroscopie Ultraviolet –Visible



Figure III-12 :LeSpectrophotomètre Ultraviolet –Visible.

III.4.2.1. Introduction

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration.

III.4.2.2. Principe de fonctionnement

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimique

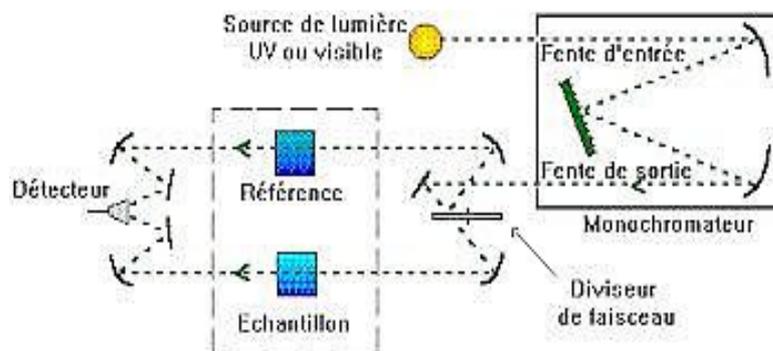


Figure III-13 :LePrincipe de fonctionnement Spectrophotomètre Ultraviolet –Visible.

III.4.2.3. Domaine de l'ultraviolet et du visible

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm (760nm). Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

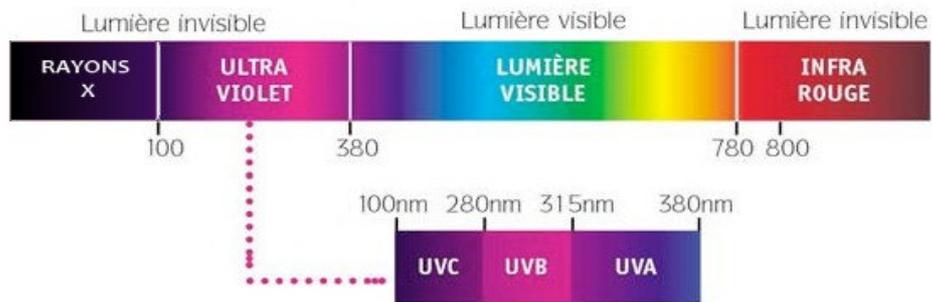


Figure III-14 :Le domaine de l'ultraviolet et du visible

III.4.2.4. Les applications

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

- En laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde.
- En analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

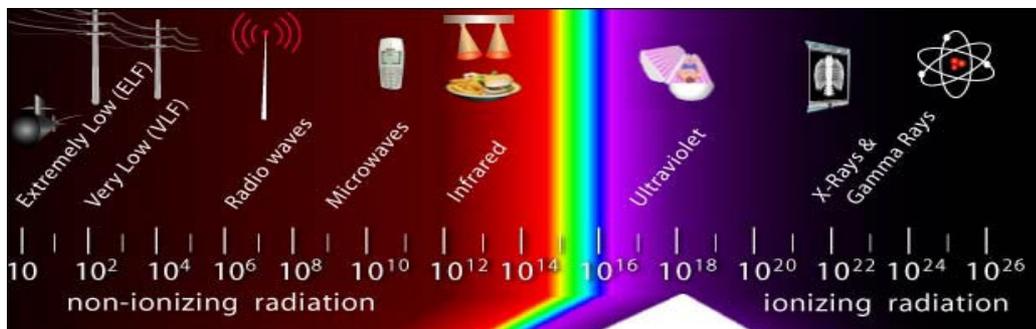


Figure III-15 :Les applications de l'ultraviolet et du visible

III.4.2.5. Les avantages de la méthode

Les avantages de la méthode spectroscopique UV visible sont nombreux :

- Un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.
- Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications.
- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants.
- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions.
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

III.4.3. ELLIPSOMÈTRE SPECTROSCOPIQUE

III.4.3.1. Introduction

L'ellipsomètre spectroscopique est utilisé pour mesurer les épaisseurs et les indices de réfraction de couches minces transparentes ou absorbantes optiquement.

L'ellipsomètre permet d'étudier les propriétés des couches diélectriques et semi-conductrices, comme le dioxyde de silicium, le nitrure de silicium, le polysilicium et le silicium amorphe, mais aussi des films métalliques variés, et des couches organiques comme le carbone et les résines photosensibles.

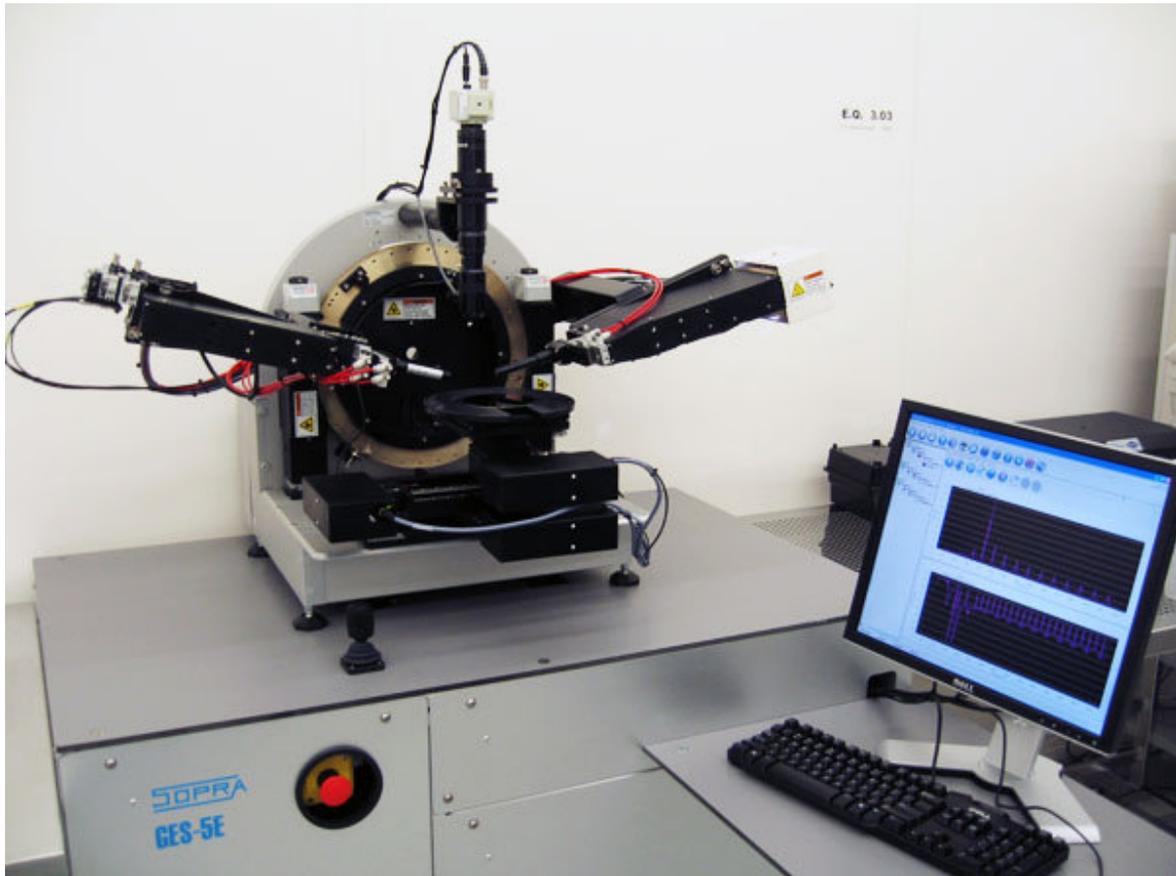


Figure III-16 Ellipsomètre spectroscopique

III.4.3.2. Principe Physique

Le principe de mesure de l'ellipsomètre est une technique optique qui utilise les propriétés de l'interaction de la lumière polarisée avec les surfaces pour déterminer des indices de réfraction et épaisseurs de l'ordre de quelques Å à plusieurs μm , pour les films transparents.

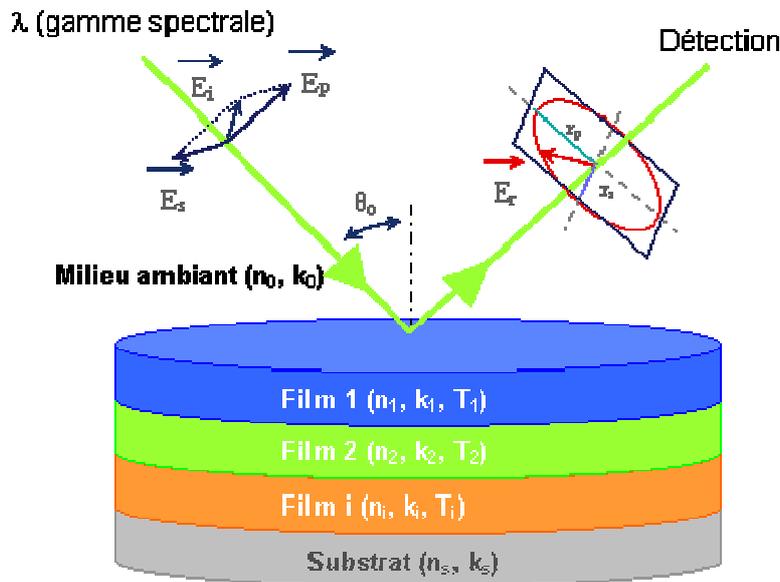


Figure III-17 schéma de principe de l'ellipsométrie

Lorsque la lumière, polarisée de façon rectiligne, entre en interaction avec une surface selon un certain angle d'incidence, elle peut être exprimée à travers ses composantes parallèles (s-) et perpendiculaires (p-). Après réflexion sur la surface, ces composantes changent : lors de leur recombinaison les composantes s- et p- résulteront en un faisceau polarisé elliptiquement.

L'ellipsométrie utilise ce phénomène afin de donner une estimation de l'épaisseur d'une région de transition entre la surface et l'air en mesurant le rapport entre R_p et R_s , les coefficients de réflexion des composantes p- et s- de la lumière polarisée.

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie relie ces paramètres à un rapport d'amplitude de réflexion complexe :

$$R_p/R_s = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (\text{III.7})$$

R_p : rapport des composantes parallèles

R_s : rapport des composantes perpendiculaires

où Ψ et Δ sont en rapport avec l'épaisseur et l'indice de réfraction du film.

L'ellipsomètre ne mesure pas directement l'indice de réfraction (n) ou l'épaisseur (e) de la couche intéressée. Un algorithme doit être utilisé pour trouver une solution pour n et e qui est consistante avec les valeurs Ψ et Δ mesurées. L'ellipsomètre est capable de mesurer Ψ et Δ pour beaucoup de structures complexes.

A une longueur d'onde donnée, le graphique de Ψ en fonction de Δ résulte en une courbe périodique [44] pour chaque valeur de l'indice de réfraction (si le matériau est transparent avec $k=0$).

La taille et la position des courbes dépendent des constants optiques, de la nature du substrat, et de l'angle d'incidence. Donc, pour un indice de réfraction donné, chaque Ψ/Δ représente une certaine épaisseur "périodique". Ce qui veut dire que pour un indice de réfraction donné, l'épaisseur suit sa courbe ellipsométrique spécifique et périodique.

La mesure dans une gamme spectrale permet de lever l'ambiguïté inhérente à une seule longueur d'onde et de déterminer sans équivoque l'épaisseur du film.[45] Pour les couches absorbantes où $k \neq 0$ les graphiques correspondants ne sont plus périodiques mais en forme de spirales (les valeurs d'épaisseurs correspondantes ne se répétant plus avec une période constante)

Bibliographie du Chapitre III :

- [34] E. Dien, J.M. Laurent and A. Smith, 'Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO₂-Based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors', *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, N°6-7, pp. 787 – 789, 1999.
- [35] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, 'Selectivity Enhancement of SnO₂ Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Temperatures', *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 58, N°1-3, pp. 302 – 309, 1999.
- [36] G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, 'Band-Gap Narrowing and Band Structure in Degenerate Tin Oxide (SnO₂) Films', *Physical Review*, Vol. B.44, N°11, pp. 5672 – 5680, 1991.
- [37] S. Nakata and N. Ojima, 'Detection of a Simple Gas in the Presence of an Interferant Gas Based on a Nonlinear Dynamic Response', *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 56, N°1-2, pp. 79 – 84, 1999.
- [38] Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker and M. Graetzel, 'Influence of 4-Guanidinobutyric Acid as Coadsorbent in Reducing Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells', *J. Phys. Chem.*, B.109, pp. 21818 – 21824, . 2005.
- [39] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.P. Rojer, 'Electrical and Optical Properties of Sb:SnO₂ Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method', *Thin Solid Films*, Vol. 295, N°1-2, pp. 95-100, 1997.
- [40] J.S. Chen, W.T. Lo and J.L. Huang, 'Gas Sensitivity of Reactively Sputtered SnO₂ Films', *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.110, No.1277, pp. 18-21 2002.
- [41] T.H. Fanga, W.J. Chang, 'Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition' *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol. 23, No1, pp. 355-358(4), 1998.
- [42] W.K. Man, H. Yan, S.P. Wong, I.H. Wilson and T.K.S. Wong, 'Grain Size and Hillock Growth of Vacuum-Evaporated SnO₂ Thin Films', *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. A14, N°3, pp. 1593 – 1597, 1996.
- [43] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nellie and A. Camanzi, 'A New Technique for Growing Large Surface Area SnO₂ Thin Film (RGTO technique)', *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 5, N°12, pp. 1231 - 1233, 1990.
- [44] S. Madani, 'Elaboration et Etude des Propriétés Optiques des Agrégats Semiconducteurs Dispersés dans des Matrices Cristallines', *Thèse de Doctorat es Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif*, 2005. S. Laghrib et al. 366
- [45] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani et D. Abdi, 'Caractérisations Structurales des Couches Minces d'Etain Obtenues par Evaporation sous Flux d'Oxygène', *Sciences, Technologies et Développement*, N°1, ANDRU, 2007.
-

Chapitre IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

-

IV.1. Réalisation des couches minces par voie sol-gel :

La réalisation de couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée.
- Le dépôt de la couche par la technique "Dip-coating".
- La densification du matériau par traitement thermique.

IV.1.1. Choix et préparation des substrats :

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm x 25 mm et d'autres substrats 30mm * 30mm, d'un mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidante.

Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit.

IV.1.1.2. Procédure de nettoyage des substrats :

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. 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. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film. Le mode opératoire utilisé est comme suit :

- Bain ultrason + Eau distillée pendant 15 minutes.
- Bain ultrason + Acétone pendant 15 minutes.
- Bain ultrason + Ethanol pendant 15 minutes.
- Bain ultrason + Eau distillée pendant 15 minutes.

IV.2. Dépôt de couche mince par « Dip-coating »

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating". La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces optiquement guidantes 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.

IV.2.1. Principe

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. La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [46, 47].

IV.2.2. Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt par dip-coating peuvent être séparés en deux familles : Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.

Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelettes en surface se répercutant sur le film. D'une manière générale, et en Première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [48].

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

Si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Une étude plus rigoureuse de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été menée par Scriven et Brinker et al.

IV.3. Mise au point du protocole de dépôt:

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0,20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape peut paraître dérisoire car vu la faible épaisseur des films obtenus (une centaine de nanomètres), elle n'empêchera pas la contamination des particules

sans la taille serait de l'ordre de l'épaisseur des films. Mais l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité.

La solution est ensuite placée dans un récipient maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat. La lame est introduite dans la solution et retirée à vitesse constante (50 mm/mn) à partir d'une machine réalisée au laboratoire. Elle est ensuite maintenue immobile pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

IV.4. Formation du film « La transition sol-gel »

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 de liquide dit de synérèse : solvant, eau... etc., cette étape constitue la transition sol-gel. Cette compétition entre évaporation et gélification permet le contrôle de la porosité des dépôts par ajustement des cinétiques d'évaporation (volatilité du solvant, température de séchage) et de condensation (réactivité entre espèces en solution), figure (IV-1).



Figure IV-1 : Montage "Dip-coating"

Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'ondes optiques. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et obtenir des guides d'épaisseurs importantes.

Pour notre travail expérimental, les substrats étaient plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 50 mm/min.

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échanges se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Le taux d'humidité relatif (40%) joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse. Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en verre pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendu par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu.

Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt monocouche. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant 15 min.

IV.5. Préparation des solutions dopées de SnO₂ :

Les solutions sont préparées à partir des sels métalliques, le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique SnCl₂ · 2H₂O et le chlorure de Cobalt CoCl₂ (6 H₂O).

Détermination des quantités:

$$M (\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291,02 \text{ g/mol}$$

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

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

Dopage : D% = le rapport molaire = $\frac{\text{Nombre des moles } (\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{\text{Nombre des moles } (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$

m₁ = la masse de (SnCl₂·2H₂O) hydraté.

m₂ = la masse de (CoCl₂·2H₂O) hexahydraté.

$$m_1 = C \cdot V \cdot M \text{ (C : concentration, V : volume et M : la masse molaire)}$$

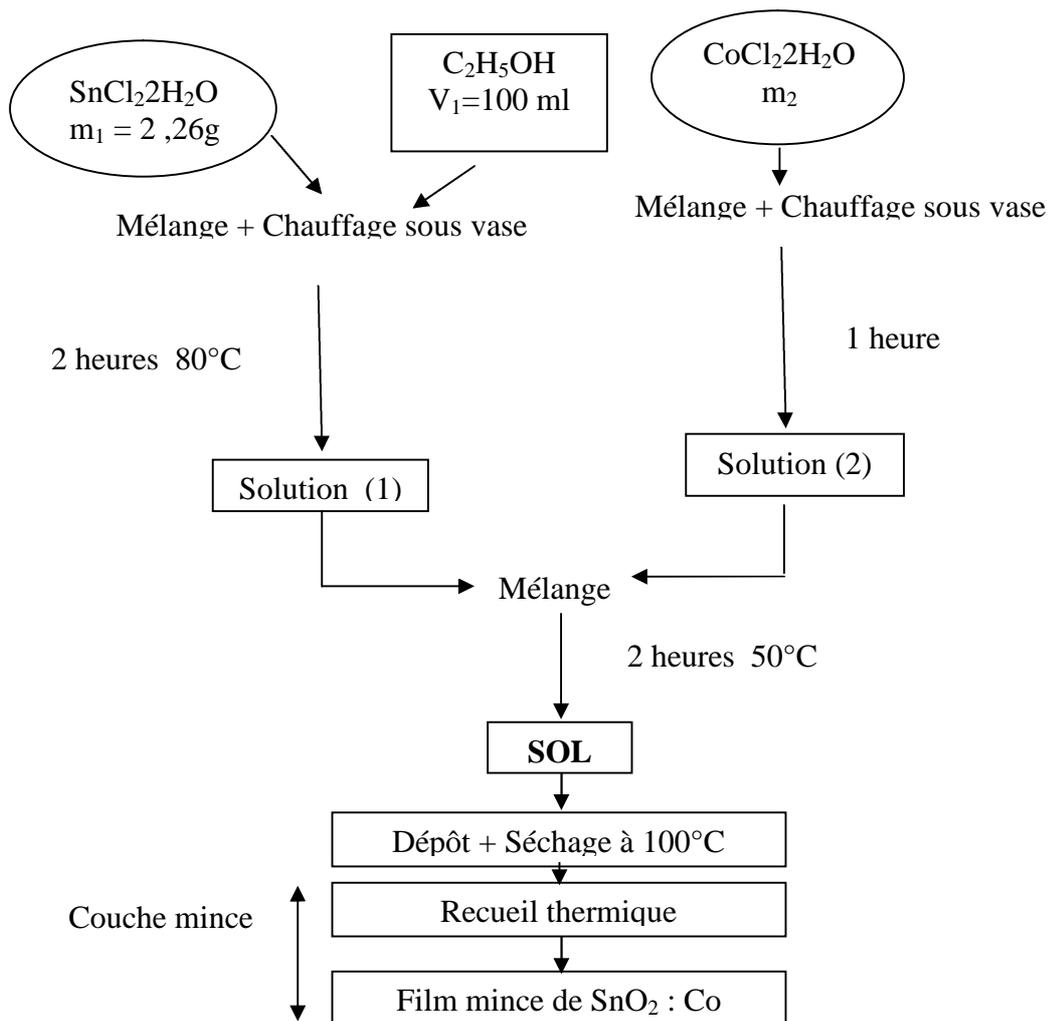


Figure IV.2 : Protocole d'élaboration des couches minces de SnO₂ : Co

IV.6. Caractérisation des films de SnO₂ dopé et non dopé :

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de SnO₂ non dopé et dopés Cobalt, préparés par la technique Dip-Coating, est réalisée en utilisant la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie FTIR et l'Ellipsométrie.

IV.6.1. Etude par la spectroscopie de transmission UV –Visible :

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV/Visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à double faisceaux (figure IV.3). Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde 200 – 900 nm.

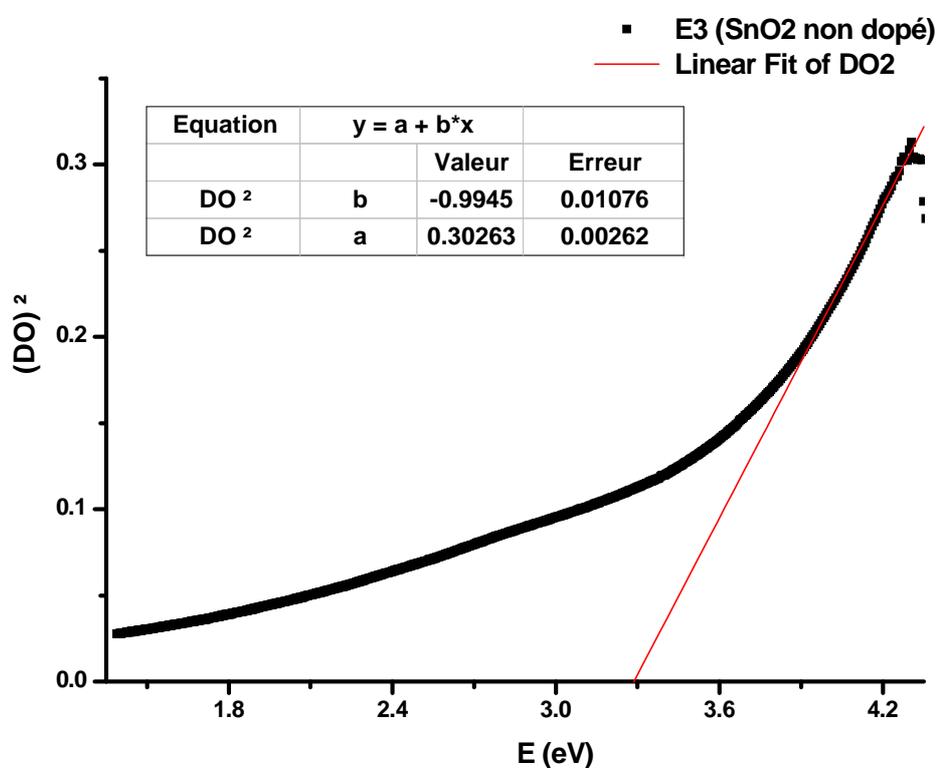


Figure IV.3 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire des spectres vers l'axe des énergies

❖ Optimisation de la vitesse de dépôt:

Index	Echantillon	Paramètres	Gap (eV)	Test de Conductivité
A1	SnO ₂ non dopé V = 30 mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	3.62	Isolant
A2	SnO ₂ non dopé V = 50 mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	3.28	Faible
A3	SnO ₂ non dopé V = 80 mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	3.57	Isolant

Tableau IV.1 : Optimisation de la vitesse de dépôt

Fig IV.4 : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopé pour différentes vitesses de trempage

Les spectres de transmission dans l’ultraviolet-visible en fonction de la longueur d’onde de trois échantillons de SnO₂ non dopés ; sont présentés sur la figure (IV.4)

Les taux de transmission varient de 88% pour l’échantillon trempé à une vitesse de 30mm/min à 93% pour l’échantillon trempé à une vitesse de 50mm/min.

Donc à partir de ces spectres, on utilise la vitesse de 50mm/min pour élaborer nos couches minces.

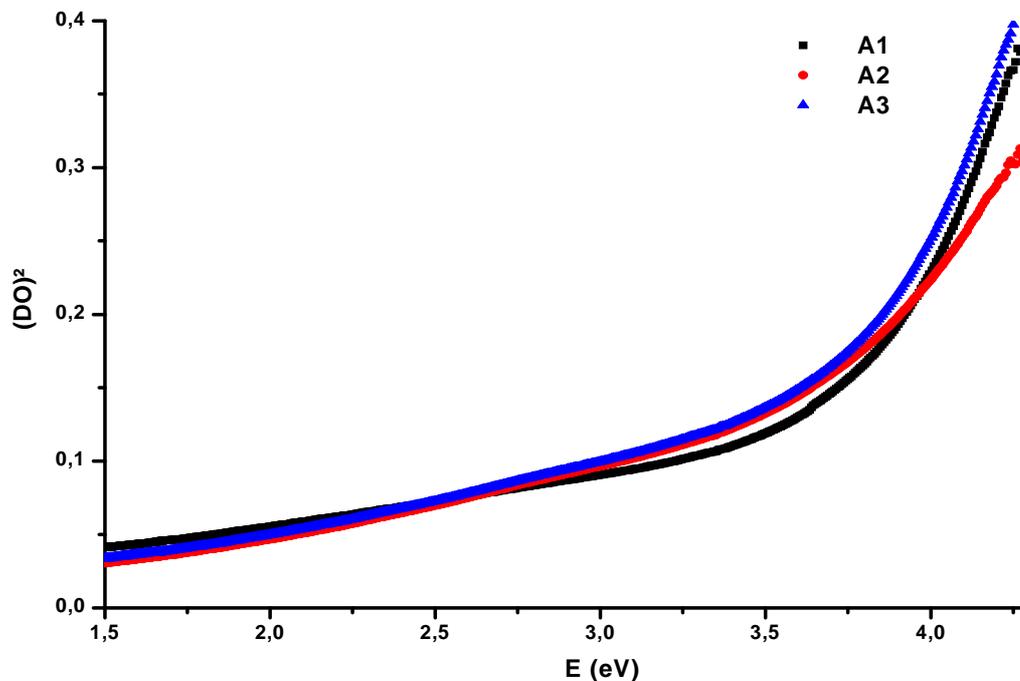


Fig IV.5 : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes vitesses de trempage

Le gap optique (E_g) de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe $\alpha (DO)^2$ en fonction de $h\nu$ (α est la coefficient d'absorption et $h\nu$ énergie de photons) en extrapolant la portion droite de la ligne à l'axe de l'énergie [49]. La figure(IV.5)représente l'évolution(DO)² en fonction de $h\nu$, les valeurs du gap optique vont de 3,24 eV pour le film SnO₂ non dopé (V=50mm/min)à3,62eV pour le film non dopés (V=30mm/min) (tableau IV.1)

❖ **Optimisation de la durée de séchage :**

Index	V = 50 mm/min				
C	Echantillon	Paramètres		Gap (eV)	Test de Conductivité
C1	SnO ₂ non dope	Séchage 10min/110 °C	Recuit 15min/500 °C	3.92	Faible
C2	SnO ₂ non dope	Séchage 15min/110 °C	recuit 15min/500 °C	3.28	Faible
C3	SnO ₂ non dope	Séchage 30min/110 °C	recuit 15min/500 °C	3.80	Faible

Tableau IV.2 : Optimisation de la durée de séchage

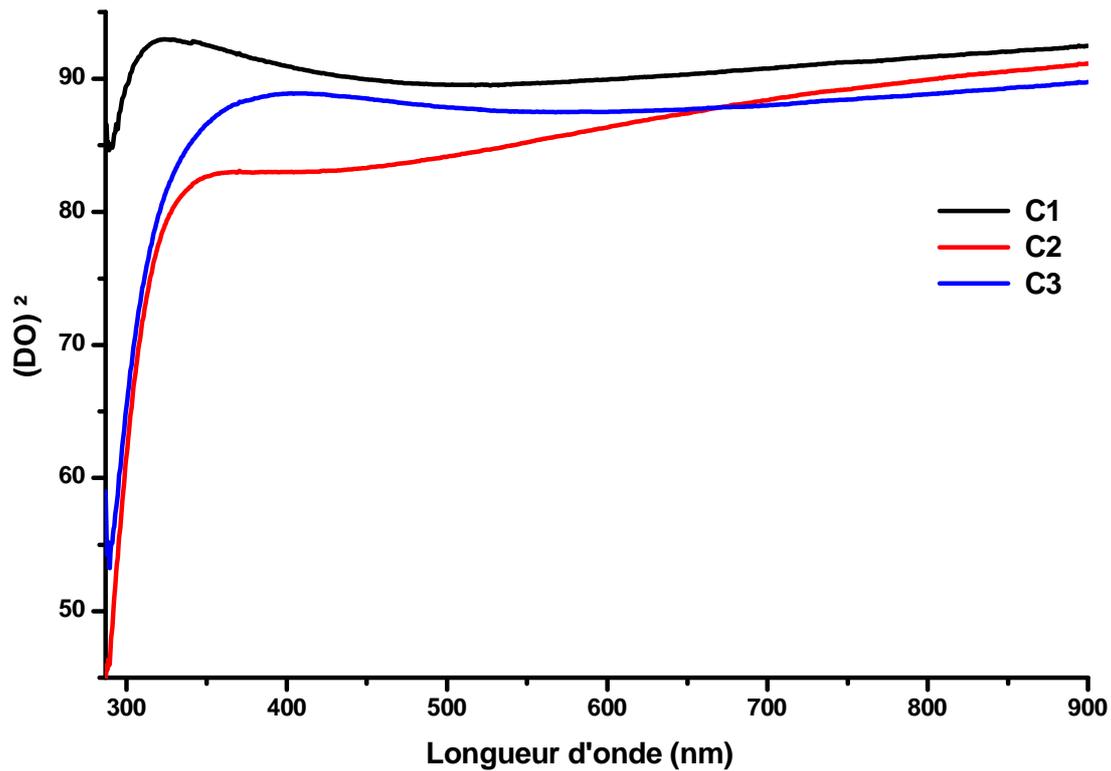


Figure IV.6 : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes durées de séchage

La figure IV.6 représente les spectres de transmission dans l'Ultraviolet-visible en fonction de la longueur d'onde, de trois échantillon de SnO₂ non dopés, séchés à différentes durées (10min ,15min et 30 min)avec un taux de transmission qui varie de 85% à 95%.

On choisit le spectre de transmission possédant une transmission de 95%, donc la durée qu'on doit utiliser pour sécher les échantillons est de 15mm/min(T=110 °C).

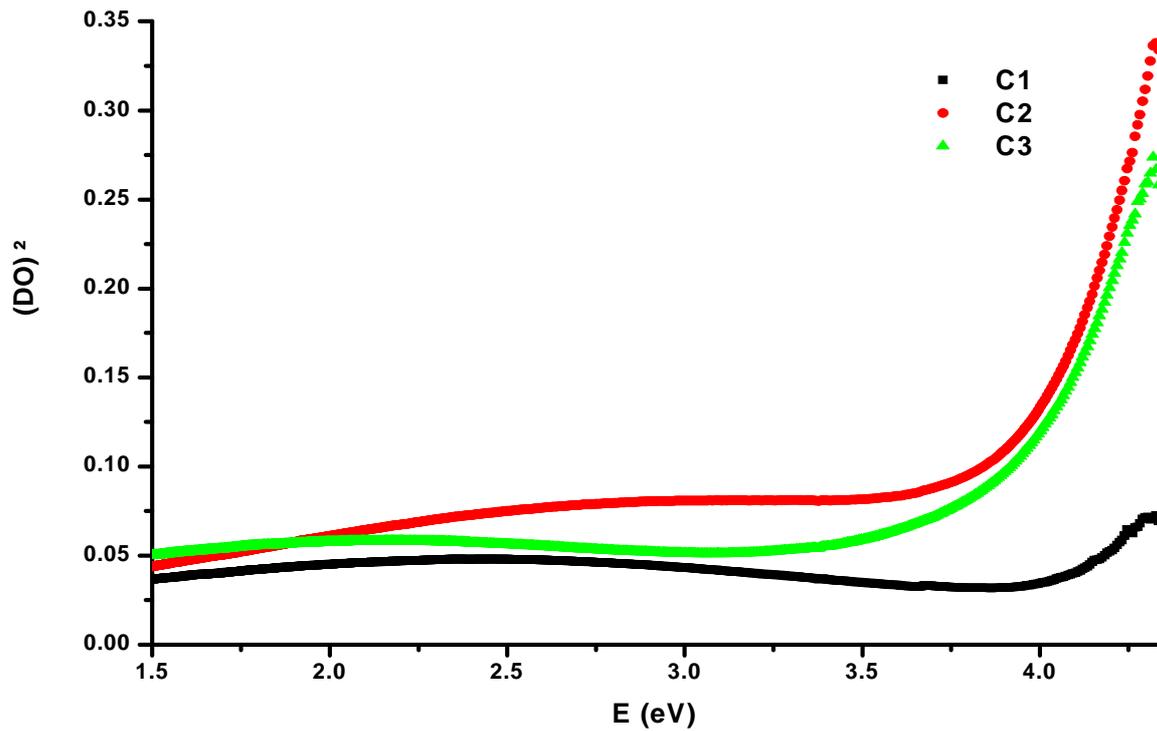


Figure IV.7 : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes durées de séchage

Les valeurs obtenues vont de 3, 28eV pour le film SnO₂ non dopé séchés à 15minutes à 3,92eV pour le film SnO₂ non dopé séchés à 10 mn.

❖ Optimisation de la température de recuit :

Index	V = 50 mm/min				
E	Echantillon	Paramètres	Remarques	Gap (eV)	Test de Conductivité
E1	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/300°C	3.89	Isolant
E2	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/400°C	4.30	Isolant
E3	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	3.28	Faible

Tableau IV.3 : Optimisation de la température de recuit

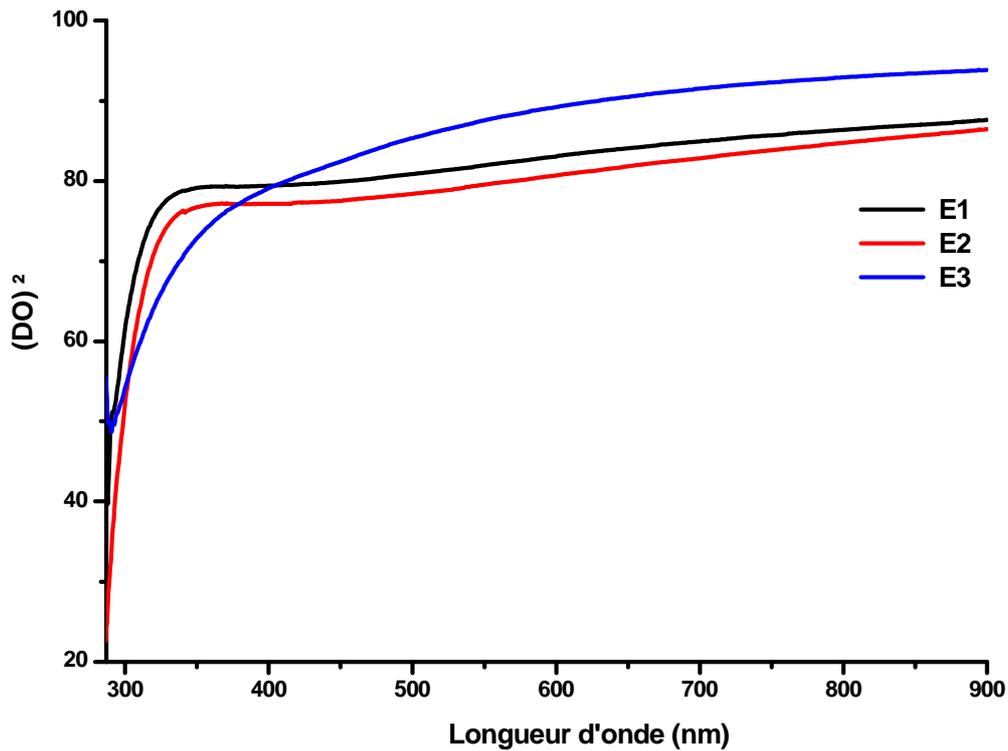


Figure IV.8 : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes températures de recuit

La figure IV.8 représente le spectre de transmission l'ultraviolet-visible en fonction de la longueur d'onde λ . On constat que l'échantillon E3 correspond à une transmission de 90%, donc on choisit l'échantillon qui a pour durée 15mn ($T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

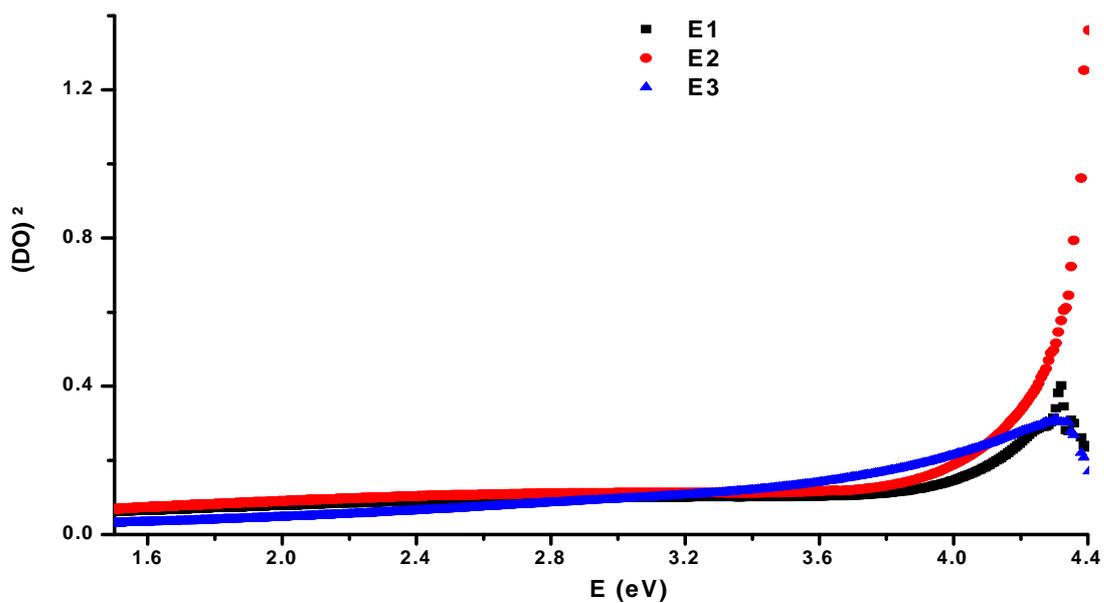


Figure IV.9 : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes températures de recuit

Les valeurs du gap optique E_g vaut de 3,28eV à 4,3eV.

❖ Optimisation de la durée de recuit :

Index	V = 50 mm/min				
F	Echantillon	Paramètres		Gap (eV)	Test de Conductivité
F1	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	3.28	Faible
F2	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 30min/500°C	3.84	Isolant
F3	SnO ₂ non dopé	Séchage 50min/110°C	Recuit 45min/500°C	3.79	Faible

Tableau IV.4 : Optimisation de la durée de recuit

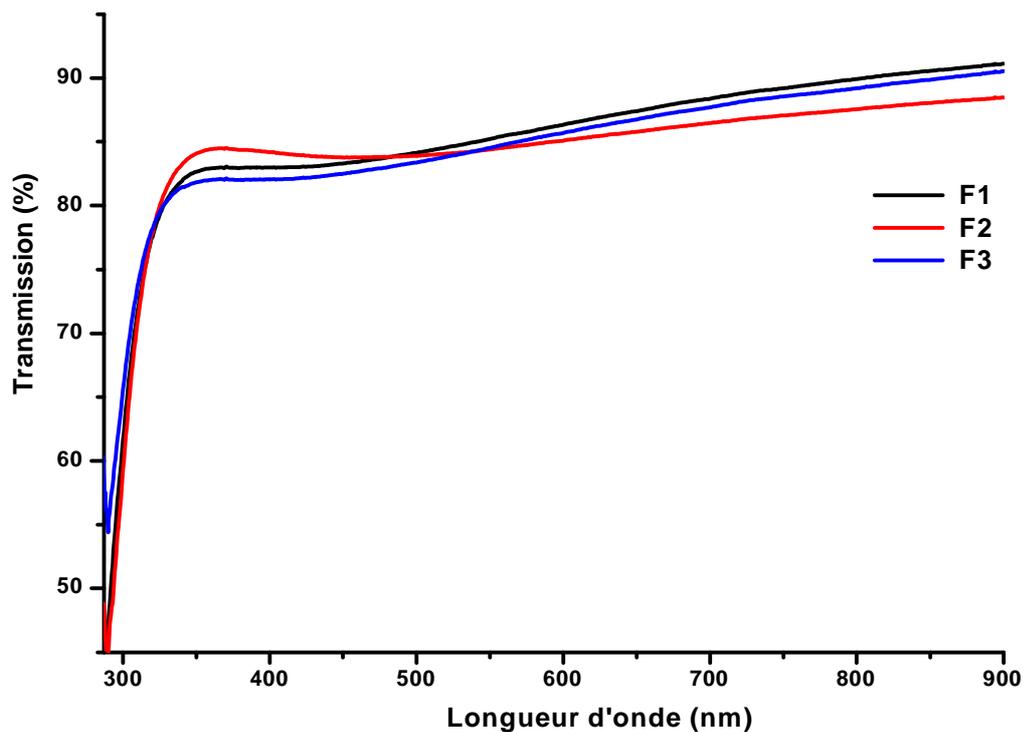


Figure IV.10 : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes durées de recuit

La figure IV .10 : représente le spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde λ , de trois échantillons de SnO₂ non dopé à différentes durées de recuit. L'échantillon F1 soumis à un recuit de 15mn représente une transmission de 90%, donc la durée choisie pour le recuit de nos échantillons est de 15mn (T=500°C).

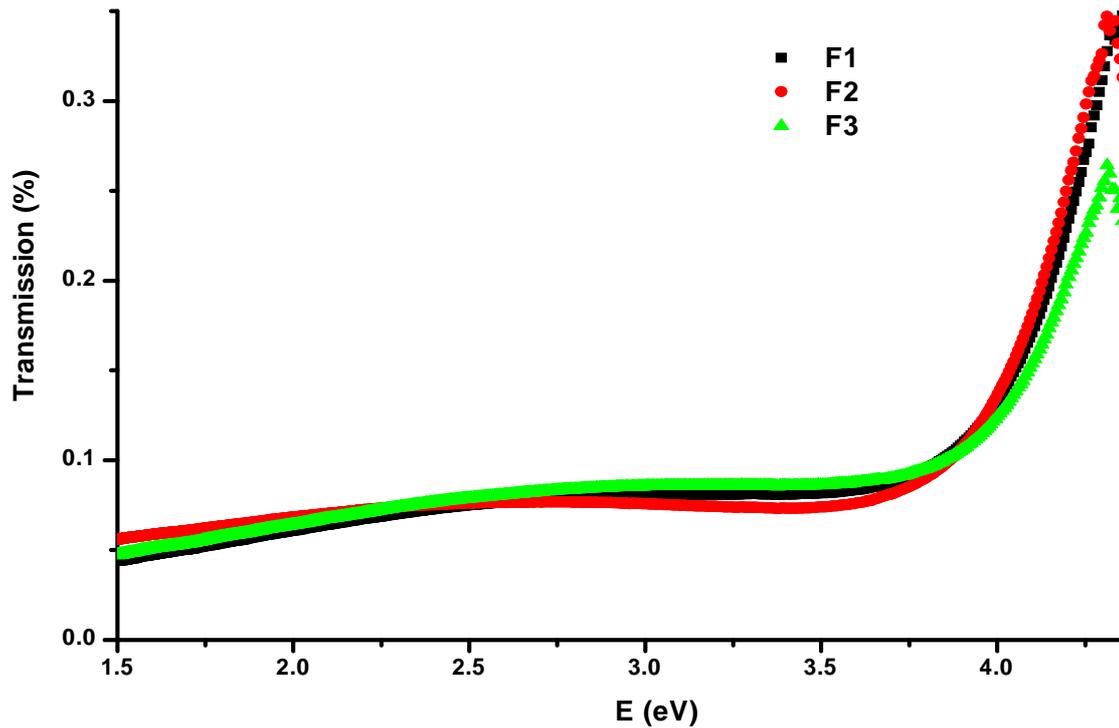


Figure IV.11 :Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes durées de recuit

Les valeurs de gap optique obtenues vont de 3,28 à 3,84 eV.

❖ Optimisation du nombre de trempages

Index	V = 50 mm/min				
H	Echantillon	Paramètres		Gap (eV)	Test de Conductivité
H1	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110°C 1 couche	Recuit 15min/500c°	3.28	Faible
H2	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110c° 2 couches	Recuit 15min/500c°	3.76	Faible
H3	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110c° 3 couches	Recuit 15min/500c°	3.55	Bonne
H4	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110c° 4 couches	Recuit 15min/500c°	3.67	Faible
H5	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110c° 5 couches	Recuit 15min/500c°	3.88	Faible

Tableau IV.5 : Optimisation du nombre de trempages

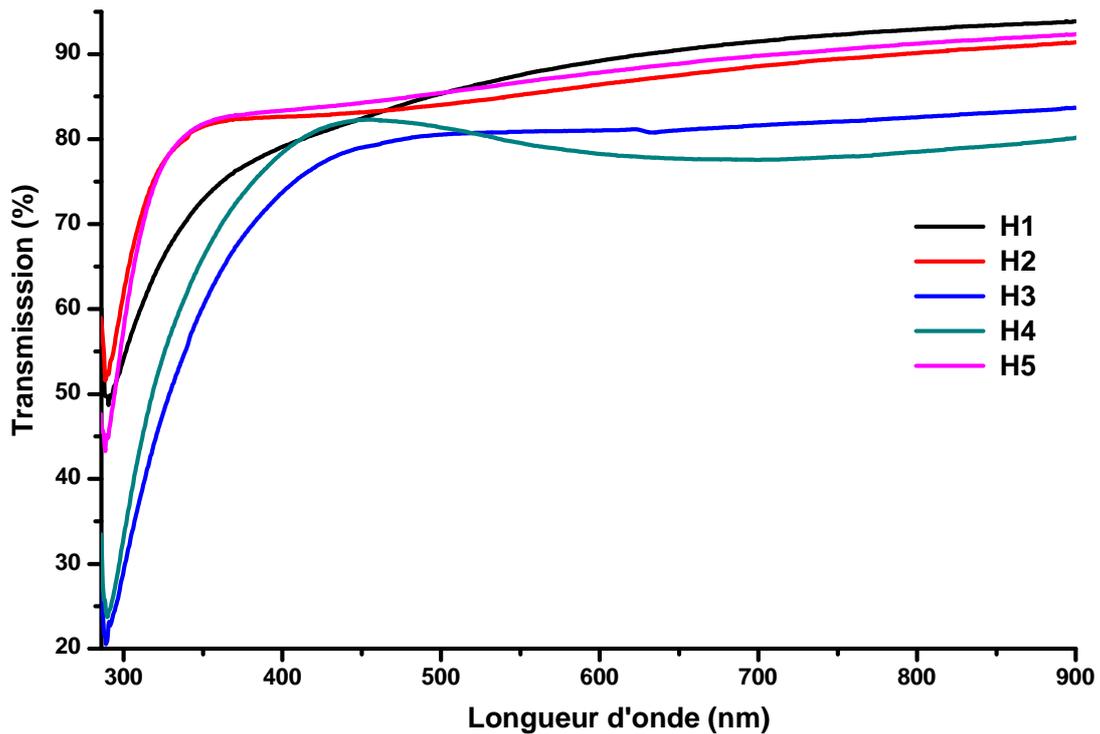


Figure IV.12 :Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés pour plusieurs trempages (nombre de couches)

Les spectres de transmission dans l'UV-visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons de SnO₂ non dopés pour différentes couches sont représentés sur la figure (IV.12). L'échantillon H1 qui correspond à un dépôt d'une couche présente une transmission de 92%, donc le temps de séchage qu'on doit utiliser est de 15min (T=110°C) et le temps de recuit est de 15min (T=500°C), avec un trempage et un recuit pour l'échantillon (1couche).

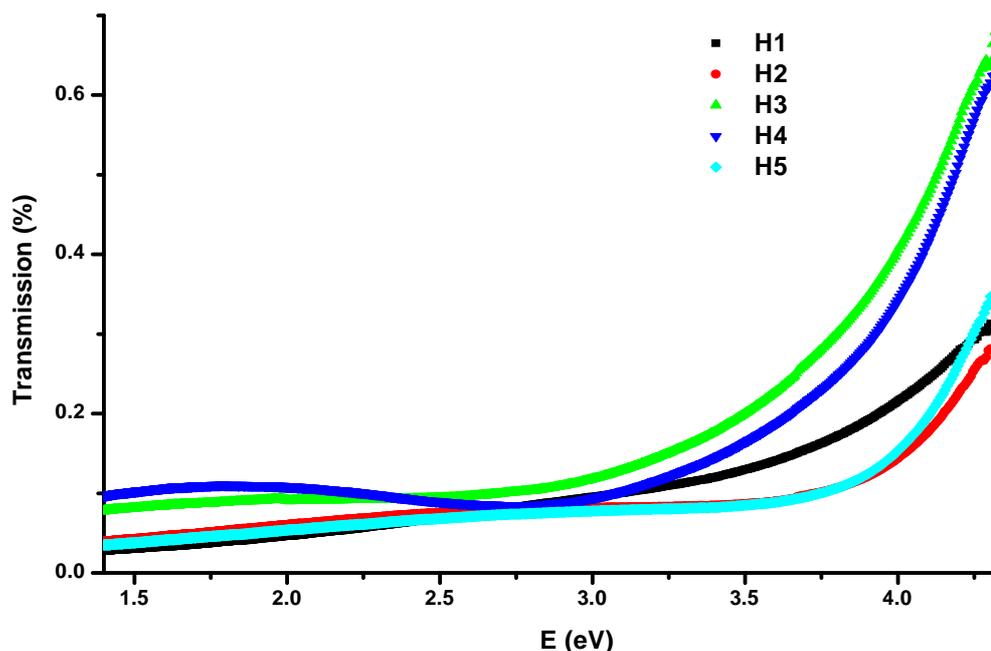


Figure IV.13 :Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces SnO₂ non dopés

Les valeurs du gap optique sont déduites des spectres de transmission optique, qui vont de 3,29 eV à 3,88eV.

❖ Optimisation du nombre de couches

Index	V = 50 mm/min				
	SnO ₂	Echantillon	Paramètres	Gap (eV)	Test de Conductivité
I1 C=0.5mol	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110° C 1couche	Dépôt- Séchage- Recuit 15min/500° C	3.28	Faible
I2 C=0.5mol	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110° C 2 couches	Dépôt- Séchage- Recuit 15min/500° C	3.43	Faible
I3 C=0.5mol	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110° C 3 couches	Dépôt- Séchage- Recuit 15min/500° C	3.72	Bonne
I4 C=0.5mol	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110° C 4 couches	Dépôt- Séchage- Recuit 15min/500° C	3.54	Bonne
I5 C=0.5mol	SnO ₂ non dopé	Séchage 15min/110° C 5 couches	Dépôt- Séchage- Recuit 15min/500° C	3.59	Bonne

Tableau IV.6 :Optimisation du nombre de couches

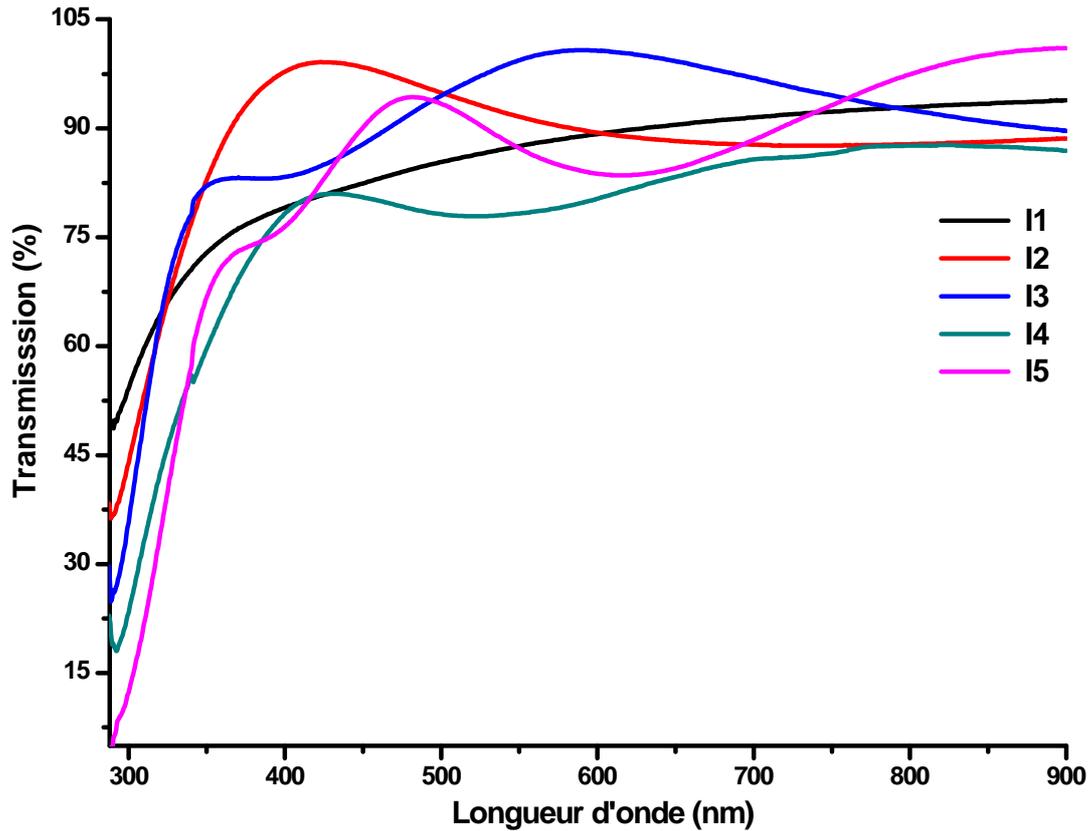


Figure IV.14 : Spectres de transmission optique des échantillons de SnO₂ non dopés à différentes couches.

D'après la figure (IV.14), on constate que tous les spectres de transmission de nos films minces de SnO₂ non dopés avec les différentes couches (1, 2, 3, 4 et 5 couches) sont fortement transparentes avec une transmission dépassant les 75% dans le domaine visible. Cela indique la bonne qualité de nos films puisqu'il n'y a qu'une faible diffusion de la lumière.

Détermination de l'épaisseur :

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes (voir la figure IV-15) et par la formule suivante :

$$e = \frac{M \cdot \lambda_1 \lambda_2}{2(n_c(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n_c(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (\text{IV-2})$$

Avec : $n_c = n_c(\lambda_1) = n_c(\lambda_2) = 2$

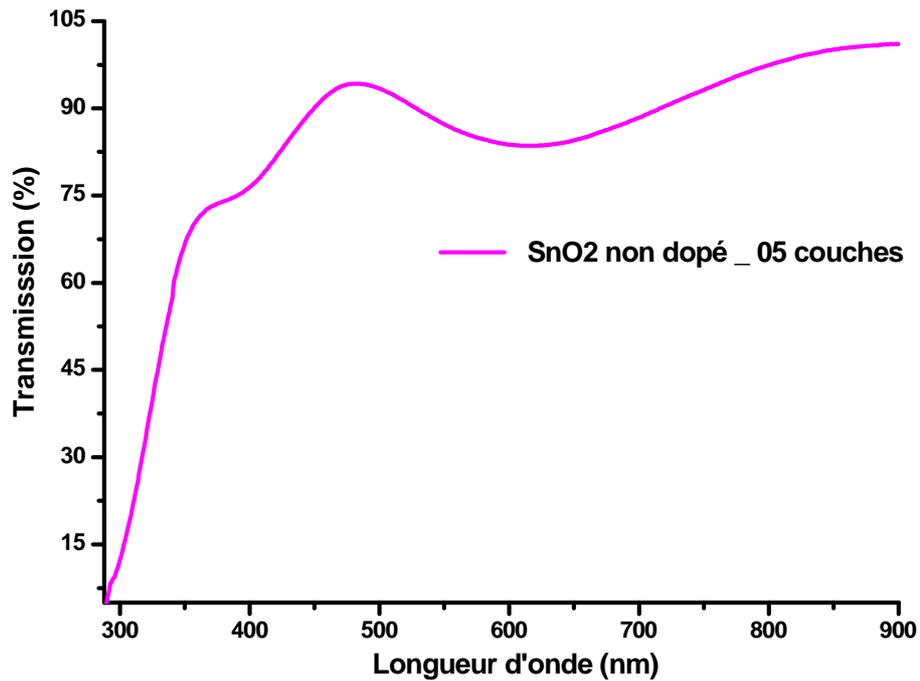
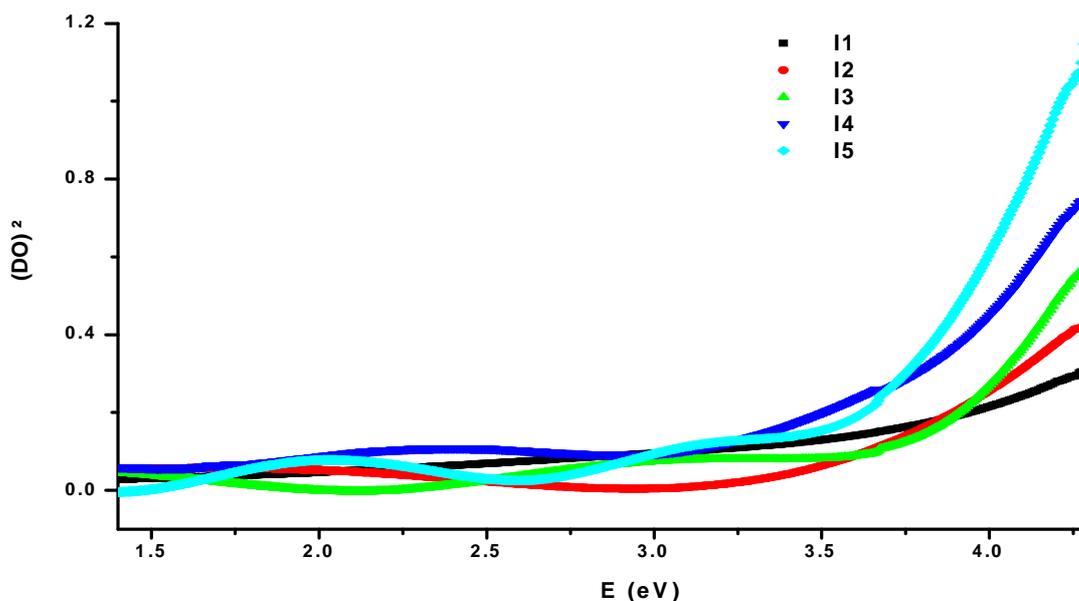


Figure IV.15 :Détermination de l'épaisseur du film à cinq couches

A partir du spectre de transmission représenté dans la figure(IV.15), les valeurs de λ_1 et λ_2 sont 480 et 611 nm respectivement. La substitution de ces données dans l'équation montre que l'épaisseur du film est de l'ordre de 560 nm.

Application numérique:

$$\lambda_1 = 480 \text{ nm}; \lambda_2 = 611 \text{ nm} \quad e = \frac{480 \cdot 611}{4 \cdot (611 - 480)} = 560 \text{ nm}$$



FigIV.16 :Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour SnO₂ non dopé et à différentes couches.

La figure (IV.16) représente l'évolution de la densité optique du SnO₂ non dopé en fonction du nombre de couches. En augmentant le nombre de couches, l'énergie du gap optique augmente, cela prouve que nos échantillons sont transparents et de bonne qualités parce qu'il n'y a pas eu de dégradation des films.

❖ **Effet du dopage :**

Index	V = 50 mm/min				
	Echantillon	Paramètres		Gap (eV)	Test de Conductivité
S0	SnO ₂ , non dopé	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	3.28	Faible
S1	SnO ₂ : Co 2,5%	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	3.14	Bonne
S2	SnO ₂ : Co 5%	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	3.00	Bonne
S3	SnO ₂ : Co 7,5%	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	2.87	Bonne
S4	SnO ₂ : Co 10%	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	2.95	Bonne
S5	SnO ₂ : Co 12,5%	Séchage 15min/110°C	Recuit 15min/500°C	2.77	Bonne

TableauIV.8 : Effet du dopage au Cobalt

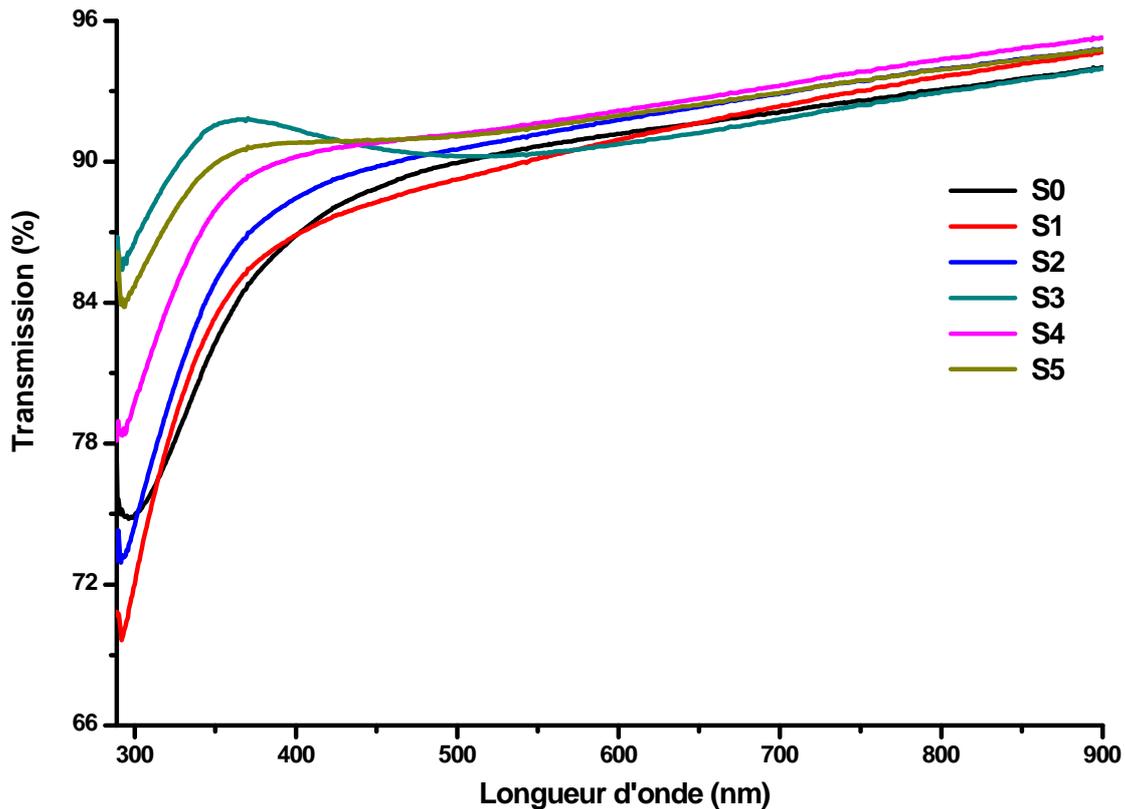


Figure IV .17 :Spectres de transmission optique des échantillons de SnO₂ :Co,effet du taux de dopage.

Nous avons représenté sur la figure (IV.17), les spectres de transmission optique de nos films SnO₂ dopés au Cobalt (Co), en faisant varier le taux de dopage de cobalt dans nos couches. On remarque leur transparence dans la gamme spectrale du visible et le maximum de la transmittance diminue en faisant varier le taux de dopage.

La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains, cela est dû à la présence du cobalt.

Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en rapprochant de la région Ultra-violet, ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g .

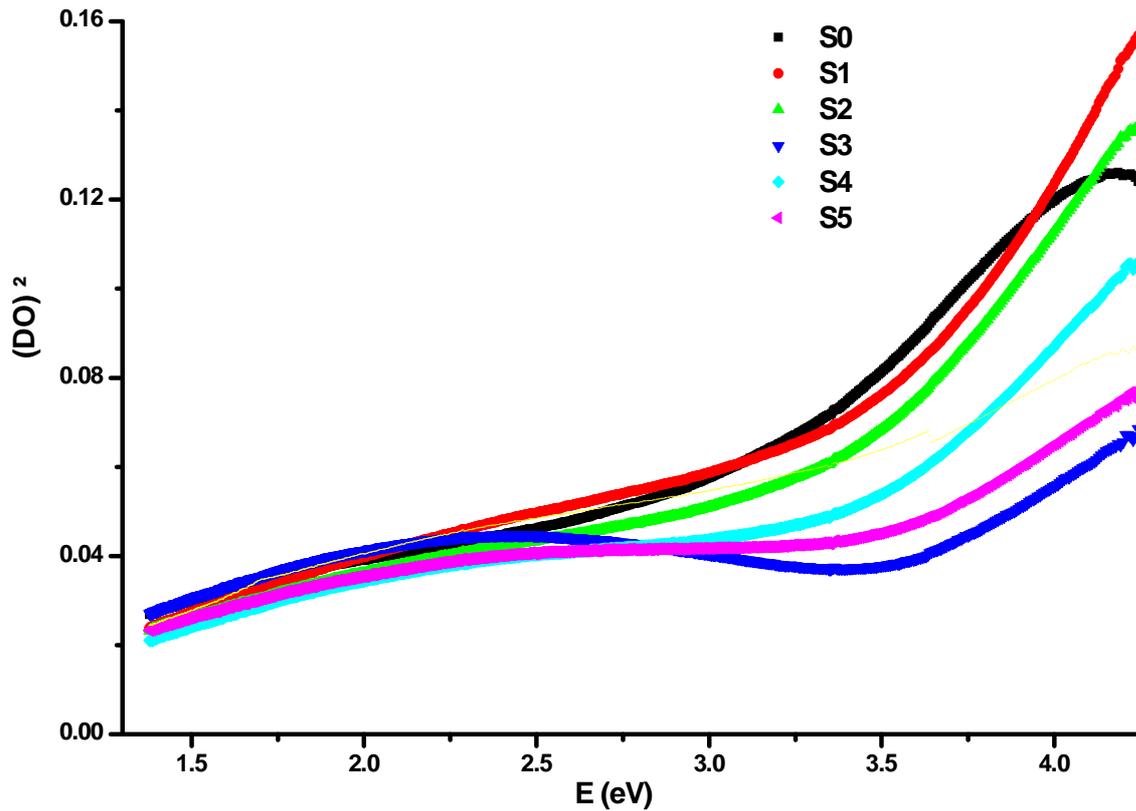


Figure IV.18 : Effet du taux de dopage sur le gap optique

La figure (IV.18) représente la variation de la densité optique de nos couches minces de SnO_2 non dopé et dopés Co. Les valeurs du gap optique variant entre 2.77 eV et 3.28 eV. La diminution du gap optique en fonction du dopage est due éventuellement à l'effet du rétrécissement des bandes, cette diminution de E_g est due aux impuretés du cobalt dans la matrice de SnO_2 .

IV.6.2. Etude par spectroscopie de transmission infrarouge FTIR:

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque (ALPHA Bruker) équipée d'une ATR Diamant. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement IR de nombre d'onde $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

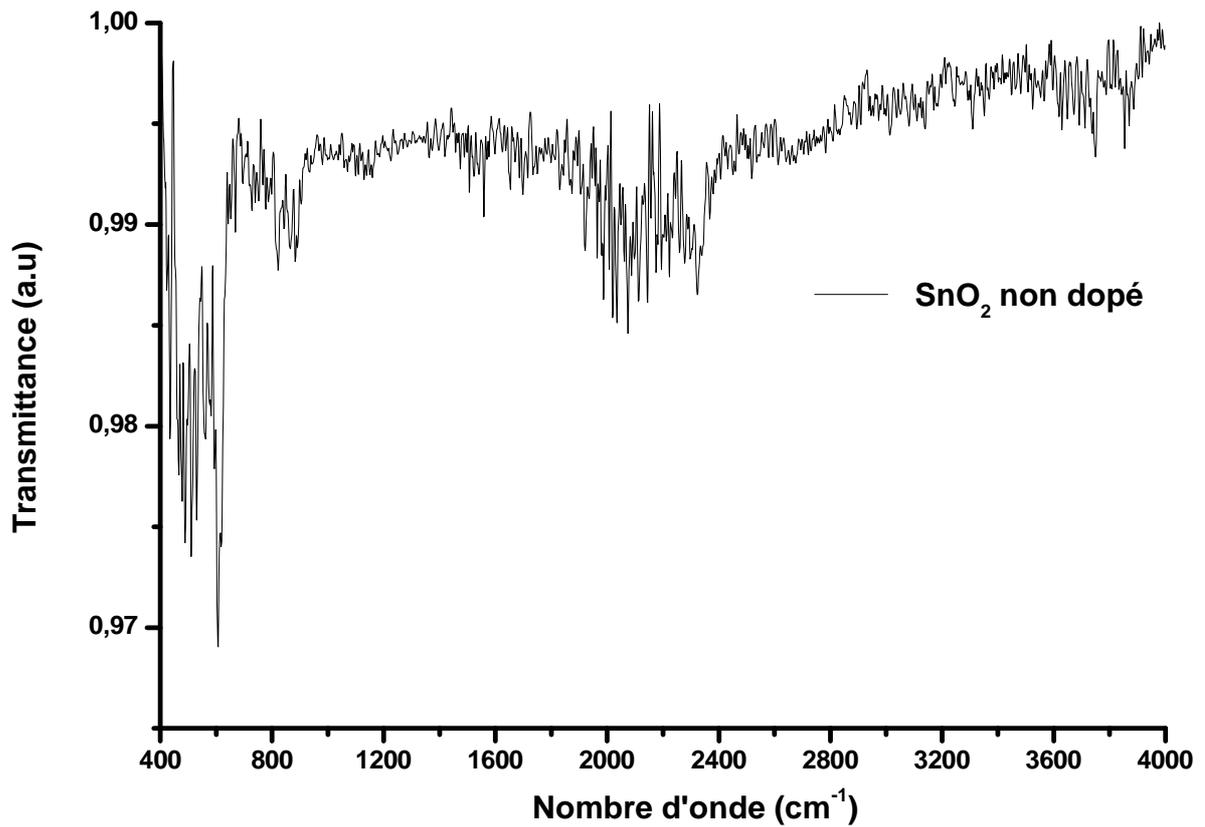


Figure IV.19 : Spectre de transmission FTIR de l'oxyde d'étain non dopé

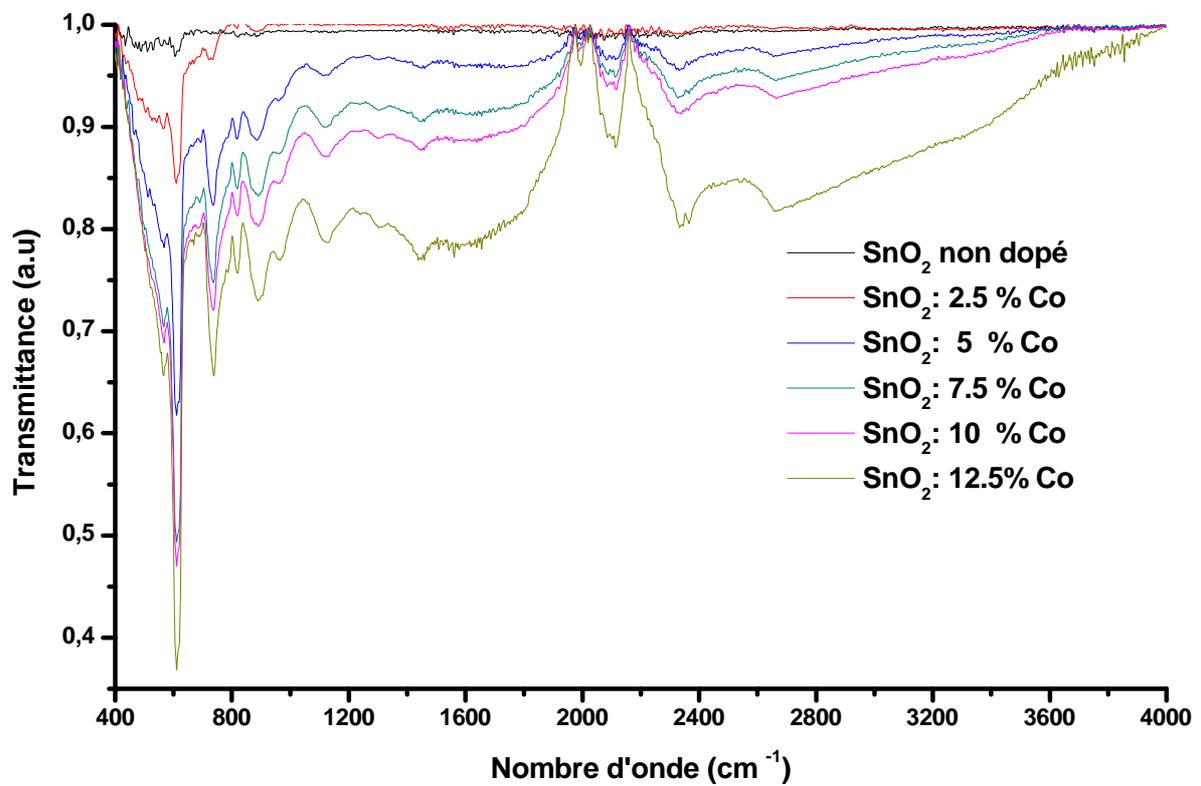


Figure IV.20 : Spectres de transmission FTIR de l'oxyde d'étain dopé au Cobalt

La figure (IV.20) représente les spectres de transmission infrarouge de SnO₂ non dopé et dopés Co, déposé par la technique de trempage-tirage sur des substrats de silicium et recuit à 500°C pendant deux heures.

La bande entre 2100 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹ indique l'existence de molécules CO₂ de l'air ambiant [50]. Le pic d'absorption autour de 610 cm⁻¹ est attribué au mode de variation stretching des liaisons Sn-O.

Les vibrations typiques Sn-O-Sn apparaissent dans la plage de 737 cm⁻¹. La bande qui correspond à 895 cm⁻¹ est probablement les pics d'absorption Co-O groupes hydroxyles de métal [51]. Les bandes observées dans la plage de 960 cm⁻¹ et 1120 cm⁻¹ sont attribuées au mode de vibration Sn-O ou Sn = O [52]. En outre, la présence de groupes O-H est confirmée par les bandes larges autour de 2325 cm⁻¹ et 2600 cm⁻¹ [53]. Nous suggérons que l'origine de ces liaisons est dû aux solvants impliqués dans le protocole et l'eau (H₂O) absorbé après le dépôt.

IV.6.3. Etude par Ellipsométrie :

L'utilité de l'ellipsométrie est de déterminer la fonction diélectrique (l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k), et ensuite de déterminer l'épaisseur des couches par un fit selon un modèle bien adapté. Les données ellipsométriques ont été mesurées dans la gamme de longueur d'onde 200 nm - 800 nm, sous une incidence de 75° par rapport à la normale. En ellipsométrie, la variation de l'amplitude et la différence de phase entre les composantes parallèles (s) et perpendiculaire (p) de la lumière polarisée réfléchie, sont mesurées. En générale, la réflexion provoque un changement dans la phase. Le rapport entre les deux coefficients de réflexion pour les composantes p et s peut être exprimé par la formule suivante :

$$\rho = r_p/r_s = \tan\psi \exp(i\Delta)$$

Où : $\tan \psi$ est l'amplitude et Δ la phase.

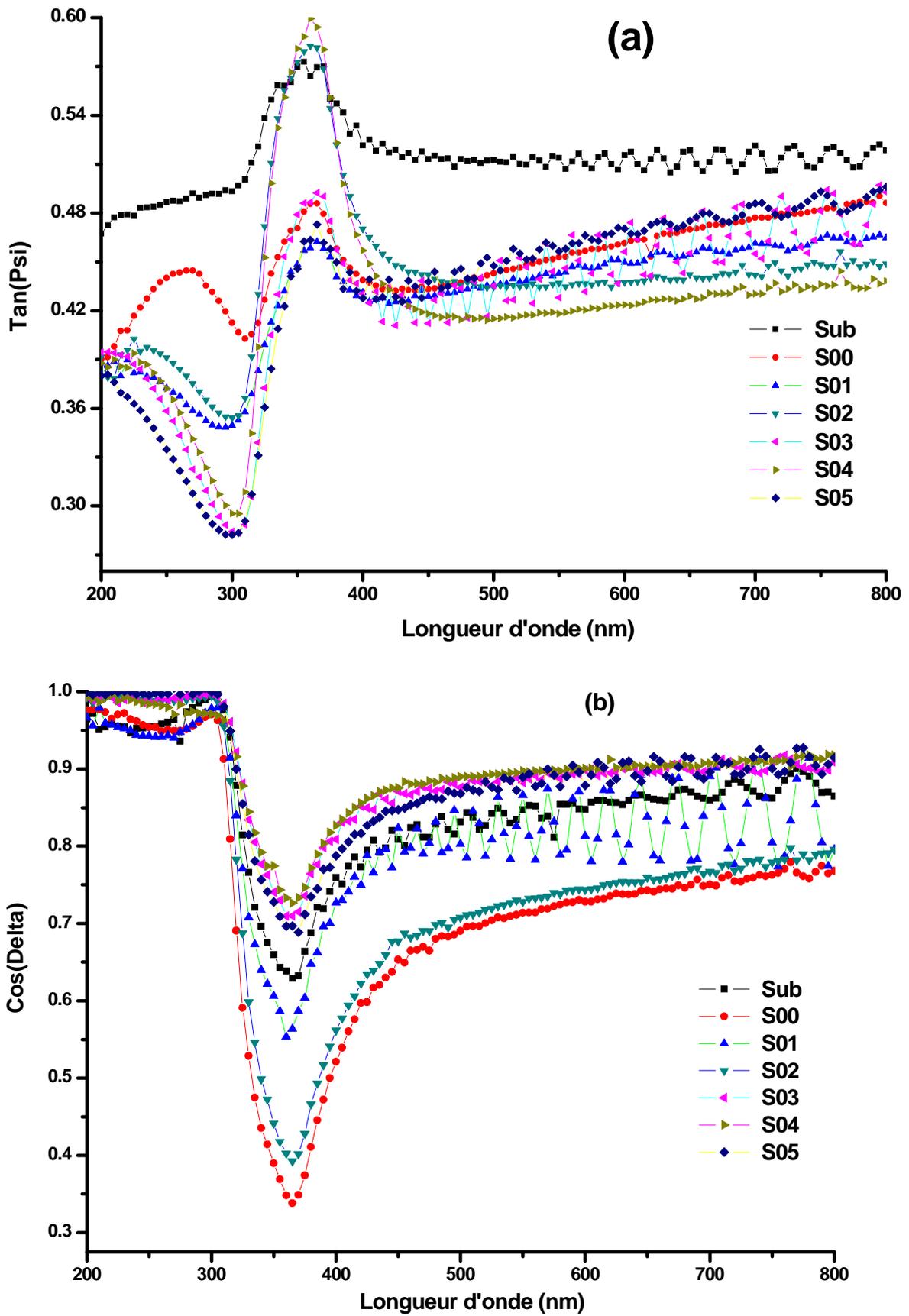


Figure IV.21 : Variation de l'amplitude $\text{Tan } \Psi$ (a) et la phase $\text{cos } \Delta$ (b) pour les films minces d'oxyde d'étain dopé Cobalt

D'après les spectres de la figure IV.21, on constate qu'il est possible de distinguer deux régimes de variation : la gamme 450 – 800 nm, le film est transparent et l'indice de réfraction peut être considéré constant. La gamme 200 – 450 nm, est la gamme qui correspond à l'absorption dans l'échantillon et des fortes variations des grandeurs optiques sont envisagées. Comme il a été cité précédemment, les données expérimentales ont été enregistrées dans la gamme de longueurs d'onde de 200 – 800 nm. L'angle d'incidence a été choisi dans la mesure d'avoir un bon signal de l'intensité réfléchi par l'échantillon. L'analyse des données ellipsométrique exige un modèle de la structure. Pour nos films nous avons choisi le modèle donné de la figure suivante :

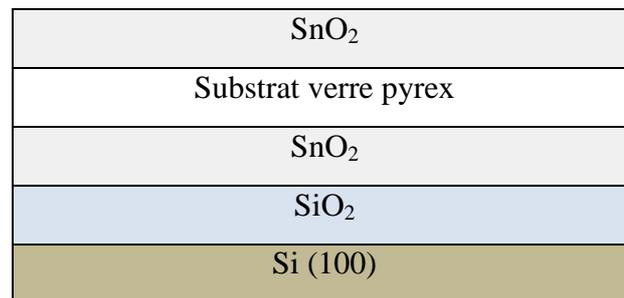


Figure IV.22 : Structure d'un échantillon

Le substrat de silicium (100) est ajouté au dessous de l'échantillon pour assurer la réflexion totale. La couche de l'oxyde peut être décapée avant par une attaque de l'acide HF. Sinon il faut prendre en considération la présence de cette couche dans la structure de l'échantillon. Pour fiter les spectres, il faut varier les épaisseurs de chaque couche, tout en choisissons un modèle (Cauchy, Tauc-Lorentz ou Cody-Lorentz) pour calculer les paramètres et avoir un bon ajustement de la courbe expérimentale. Nous avons été limités par l'inexistence de notre matériau dans la base de donnée, donc on ne peut pas faire un fit et ce n'est pas évident de le faire par un utilitaire de traitement des datas comme Origin, du fait que nous avons trois inconnus : l'épaisseur, l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Ce qui nécessite un calcul numérique à partir des deux grandeurs mesurées qui sont l'amplitude $\tan \Psi$ et la phase Δ .

Bibliographie du Chapitre IV :

- [46] L. E. Scriven., Physics and applications of dip-coating and spin-coating. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 121 : 717, (1988).
- [47] 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).
- [48] C. J. Brinker, A. J. Hurdet al., Review of Sol-gel thin film formation. J. Non-Cryst. Solids, pages 147-148: 424 (1992).
- [49] C. J. Brinker et G. W. Sherer., *Film formation*, page 787
- [50]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H.
- [51]. H. Yuchna and al. J. Alloys and compounds H 53, Pages 292 – 297(2008).
- [52]. L. Yaj and al. Surface and coatings technology 88, Pages 239 – 247 (1996).
- [53] Arankumar Lgashetty. Bultin Of material Science, 27(2004) 491-495

CONCLUSION GENERALE

Conclusion :

Le dioxyde d'étain fait parti de la grande famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO), sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'oxyde d'étain dopé au Cobalt est un semi-conducteur à large gap optique.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde d'étain dopé cobalt; on peut citer l'évaporation condensation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le sputtering et plus récemment les procédés Sol-gel.

Le présent travail a permis tout d'abord d'ajuster les paramètres par voie sol-gel d'oxyde d'étain dopé afin d'obtenir des couches de SnO_2 :Co homogènes.

Le SnO_2 réalisé par la méthode sol-gel se comporte lorsqu'il est non dopé comme un isolant, alors que pour d'autres techniques, il présente déjà une conduction initiale due aux lacunes d'oxygène.

La spectroscopie infrarouge FTIR nous a permis d'identifier les liaisons chimiques dans les films minces déposés par la technique Dip-coating.

Les spectres obtenus pour différents dopages en Co présentent un pic d'absorption autour de 610 cm^{-1} qui est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Sn-O et la bande à 895 cm^{-1} est probablement les pics d'absorption Co-O des groupes hydroxyles de métal

Par l'étude de la spectrophotométrie UV-visible, on a pu optimiser les propriétés optiques (Le gap optique et la transmittance des films) déposés en fonction de la vitesse de retrait, la durée de séchage, de la température de recuit, du nombre de couches et du dopage au Cobalt.

Concernant les mesures par ellipsométrie, on n'a pas pu traiter les Datas à cause de la non disponibilité du matériau dans la base des données.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de MEB, d'AFM, de la DRX, de la mesure par Ellipsometrie, de la Spectroscopie d'impédance complexe et de la mesure électrique par la méthode des quatre pointes, sont envisagés dans un prochain travail de recherche.

Liste des symboles

Liste des symboles

σ	Conductivité électrique
η	Densité des porteurs de charges.
μ	Mobilité du porteur de charges.
q	Charge de l'électron.
V_H	Tension de hall.
B	Champ magnétique.
V_s	Barrière de potentiel.
ε	Constante diélectrique du matériau.
n	Concentration des électrons dans SnO ₂ .
K_B	Constante de Boltzmann.
T	Température.
M	Atome métallique.
r	Rayon des pores.
E_g	Largeur de la bande de conduction.
h	Constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).
c	Vitesse de la lumière ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$).
λ_a	Longueur d'onde minimale.
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, c	Constantes.
ν	Fréquence d'absorption.
T	Transmission.
R	Coefficient de réflexion.
V	Tension électrique.
I	Courant électrique.
ρ	Résistivité.
h	Epaisseur.
η	Viscosité de la solution.
V_0	Vitesse de tirage du substrat.
ρ	Densité de la solution.
τ	Diamètre de cristallite (taille des grains).
λ	Longueur d'onde des rayons X.
θ	Angle de Bragg.
B	Largeur angulaire du pic à mi hauteur.
ν	Fréquence.
E_1, E_2	Energies supérieures et inférieures.

Liste des figures

Liste des figures :

- **I-1:**Absorption d'un photon dans un matériau semi-conducteur: Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)
- **I.2:**front d'absorption optique dans le cas de se semi-conducteur a gap direct et indirect
- **I.3:** Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile)
- **I.4 :** Spectre de diffraction X en fonction de la température
- **I.5:** Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes
- **I.6:** Diffraction RX de films de SnO₂:F ; Influence de la teneur en fluor Films déposés par pyrolyse par spray, Température du substrat: 280°C
- **I. 7:** Diffraction RX des poudres de Sb:SnO₂ en fonction de la teneur en antimoine. Films déposés par Dipcoating suivi d'un recuit à 480°C pendant 1h
- **I.8:** Spectres de transmission de films de SnO₂ dopés à l'antimoine; Influence du taux de dopage. Films déposés par dipcoating puis recuit sous O₂ à 500°C pendant 30min
- **I.9:** Variation de la résistivité (\tilde{n}), de la densité (n) et de la mobilité (μ); Influence du taux de dopage de la solution de départ.
- **I.10 :** Variation de la taille de grains et de la mobilité avec le taux de dopage Variation de la densité de porteurs decharges et de la résistivité avec le taux de dopage Films de SnO₂ dopés Sb déposés par pyrolyse par spray à 415°C
- **I.11:** Transmission optique en fonction de la résistivité de couches de SnO₂
- **I.12:** Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO₂, Sn ou nO₂
- **I.13:**Réponse type d'un capteur chimique à base d'oxyde d'étain. Réponse à l'éthanol (10 et 50 ppm) à 450°C
- **I.14:** Schéma de principe d'une électrode Si-TCO

- **II.1.** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel
- **II.2.** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR)_n (milieu neutre, sans catalyseur)
- **II.3.** Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n
- **II.4.** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n
- **II-5 :** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces
- **II-6 :** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

- **III.1.** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante
- **III.2.** Dépôt de couches minces par dip-coating
- **III.3.** Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat)
- **III.4.** Dépôt de couches minces : enduction laminaire
- **III.5.** Dépôt de couches minces : exemple d'Aérosol-gel
- **III.6 :** Analyse par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de la surface des couches: a) couche non recuite, b) couche recuite à 500 °C
- **III.7 :** a) Micrographies de MET de trois couches de SnO₂ de concentrations différentes et recuites pendant 1 heure à 500 °C, b) évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de [Sn]
- **III.8 :** Diagrammes de DRX de deux couches de 0,1 et 0,3 M successivement
- **III.9 :** Le spectrophotomètre infrarouge (Alpha bukare)
- **III.10 :** Le principe de fonctionnement du spectromètre infrarouge (IR)
- **III.11:** L'Analyse d'un spectre infra rouge de spectroscopie infrarouge
- **III.12 :** Le Spectrophotomètre Ultraviolet –Visible
- **III.13 :** Le Principe de fonctionnement Spectrophotomètre Ultraviolet –Visible
- **III.14 :** Le domaine de l'ultraviolet et du visible
- **III.15 :** Les applications de l'ultraviolet et du visible
- **III.16.** Ellipsomètre spectroscopique
- **III.17.** schéma de principe de l'ellipsomètre
- **IV-1 : Montage "Dip-coating"**
- **IV.2 :** Protocole d'élaboration des couches minces de SnO₂ : Co
- **IV.3 :** Exemple d'extrapolation de la partie linéaire des spectres vers l'axe des énergies
- **IV.4 :** spectre de transmission des films (ATO)de SnO₂ non dopé pour différentes vitesses de trempage
- **IV.5 :** Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes vitesses de trempage
- **IV.6 :** Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes durées de séchage
- **IV.7 :** Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes durées de séchage

- **IV.8** : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes températures de recuit
- **IV.9** : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes températures de recuit
- **IV.10** : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés à différentes durées de recuit
- **IV.11** : Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes durées de recuit
- **IV.12** : Spectres de transmission des films (ATO) de SnO₂ non dopés pour plusieurs trempages (nombre de couches)
- **IV.13** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces SnO₂ non dopés
- **IV.14** : Spectres de transmission optique des échantillons de SnO₂ non dopés à différentes couches.
- **IV.15** : Détermination de l'épaisseur du film à cinq couches
- **IV.16** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour SnO₂ non dopé et à différentes couches.
 - **IV.17** : Spectres de transmission optique des échantillons de SnO₂ :Co, effet du taux de dopage.
- **IV.18** : Effet du taux de dopage sur le gap optique