

République Algérienne Démocratique Et Populaire Ministère De
L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université De Blida 1



Faculté Des Sciences

Département de Physique

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de master en physique

Option: **Physique des matériaux**

Thème

**Etude des propriétés structurales et morphologiques
des couches minces d'oxyde d'étain préparé par la
méthode Sol Gel**

Realisé par :

Hamzi Soumia

Soutenu le 02/12/2021 devant le jury composé de :

Mme. F. BOUAMRA	MCA	U. Blida 1	Président
Mme. S. OUIR	MCB	U. Blida 1	Examinatrice
Mme. H. OULDARAB	MAA	U. Khemis-Meliana	Promotrice

2020/2021

Remerciement

Je remercie tout d'abord dieu de m'avoir accordé la santé, le courage, la volonte et la patience pour réalise se travail

Ce travail a été réalisé au laboratoire « LASICOM » de l'université de Saad Dahlab Blida 1.

Je remercie ma encadrante Mme OULD ARAB Halima pour sa patience sa disponibilité et ses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux membres de jury madame F. Bouamra et madame S. Ouir pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie mes professeurs, les membres de Laboratoire LASICOM : M.Derbal, A.Boumeddiene, B.Rekik, B.Boutahraoui.

Je remercie spécialement les deux doctorante N.Bouchlarem et I.Lanez.

A fin de terminer, je tien à exprimer toute mes connaissances à mon prof H.Lahcen je le remercie de m'avoir orienté dans mes études.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Ma mère **Kheira**, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A l'âme de mon père **Brahim**.*

*A mes sœurs : **Fatima et Souad**.*

*A mon frère **Yakoub**.*

*A ma nièce **Achwak***

*A mes neuves **Adem, Anes et Iyad**.*

*A mon oncle **Boualem***

*A mes tantes **Fatiha et Hakima**.*

*A mes cousins **Oussama et Ghada**.*

A toute mes chers amis

**Hanane, Ihssen, Lynda, Yasmine, Ikram,
Zineb, rym Ahlem, Rabea, Nadia et Randa.**

*A toute ma famille, qui porte le nom **Boukartaba et Hamzi**.*

*A tous qui ont participé à l'élaboration de ce travail et tous
ceux qui nous sont chers.*

Résumé

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد القصدير (SnO_2) بطريقة (Sol-Gel) محلول-هلام على ركائز زجاجية. لقد قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والمجهرية من أجل تحسين بعض معاملات الترسيب المذكورة رقم الغمس ودرجة حرارة التلدين. تم إجراء التحليلات الهيكلية بواسطة (FTIR - ATR، EDS، MEB، DRX). تم تغيير عدد الغمس بين 3 و5 وتم تلدين العينات لمدة ساعة واحدة عند درجات حرارة 200 درجة مئوية و300 درجة مئوية و400 درجة مئوية. أظهر حيود الأشعة السينية أن العينة غير المعلنة أعطت بنية غير بلورية، وتم تأكيد وجود أطوار أكسيد القصدير فقط للعينات التي تم تلدين بنية SnO_2 فوق درجة الحرارة 300 درجة مئوية. سمح لنا التحليل الطيفي FTIR بإظهار وجود روابط Sn-O للعينات المدونة عند 400 درجة مئوية. سمح لنا تحليل EDS بمعرفة المكونات الكيميائية لعيناتنا.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، أكسيد القصدير، EDS، MEB، DRX، FTIR - ATR.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) par la méthode Sol-Gel (Trempe Tirage) sur des substrats en verre. Nous avons étudié les propriétés structurales et morphologiques dans le but d'optimiser quelques paramètres de dépôt comme le nombre de dip et la température de recuit. Les analyses structurales ont été effectuées par (DRX, MEB, EDS, FTIR - ATR). On a changé le nombre de dip entre 3 et 5 et le recuit des échantillons a 5 dip pendant 1h à des températures 200°C, 300°C et 400°C. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les échantillons non recuits ont une structure amorphe. On a confirmé l'existence des phases d'oxyde d'étain seulement pour les échantillons recuit, la structure de SnO_2 existe au-delà de la température 300°C. La spectroscopie FTIR nous a permis de montrer l'existence des liaisons Sn-O, Sn-OH, Sn-O-Sn. L'analyse EDS nous a permis de connaître les composants chimiques de nos échantillons.

Mots clé : Couches minces, Sol-Gel, oxyde d'étain, DRX, MEB EDS, FTIR – ATR.

Abstract:

In this work, we prepared thin films of tin oxide (SnO_2) by the Sol-Gel method on glass substrates. We have studied the structural and morphological properties in order to optimize some deposition parameters cited the dip number and the annealing temperature. The structural analyses were carried out by (DRX, MEB, EDS, FTIR - ATR). The number of dips was changed between 3 and 6 and the samples were annealed to 5 dips for 1 hour at temperatures of 200 ° C, 300 ° C and 400 ° C. X-ray diffraction showed that the annealed sample gave the non-crystalline

Résumé

structure, and the existence of tin oxide phases was confirmed only for samples annealed above temperature 300 ° C. FTIR spectroscopy allowed us to show the existence of Sn-O bonds for samples annealed at 400 ° C. The EDS analysis allowed us to know the chemical components of our samples.

Keywords: Sol-Gel, tin oxide, DRX, MEB, EDS, FTIR - ATR.

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale :	1
Chapitre I : Recherche bibliographie	
I.1. Introduction :	4
I.2. Propriétés de SnO ₂ :	4
I.2.1. Propriétés structurales :	4
I.2.2. Propriétés Physiques :	6
I.2.2.1. Propriétés électriques :	6
I.2.2.2. Propriétés optiques :	8
I.3. Domaine d'application d'oxyde d'étain :	9
I.3.1. Photovoltaïques :	9
I.3.2. Electrodes :	10
I.3.3. Vitrage à isolation thermique :	10
I.3.4. Capteur à gaz :	10
I.3.5. Autres applications :	11
I.4. L'oxyde d'étain en couche mince :	11
I.4.1. Méthodes de dépôt des couches minces de SnO ₂ :	11
I.4.1.1. Le dépôt chimique en solution sol-gel :	12
I.4.1.2. Les avantages et les inconvénients de la méthode dip coating :	14

Table des matières

I.5. Les phases d'oxyde d'étain :	15
I.6. Conclusion :	16

Chapitre II : Méthodes d'élaborations et Techniques de caractérisation des couches minces de SnO₂

II.1. Introduction :	18
II.2. La technique de dip coating :	18
II.2.1. Définition :	18
II.2.2. Dispositif expérimental de dip coating :	18
II.3. Procédures d'élaboration des couches minces de SnO ₂ :.....	20
II.3.1. Choix de substrat :.....	20
II.3.1.1. Nettoyage des substrats :.....	20
II.3.2. Préparation de la solution :.....	20
II.3.3. Mode opératoire :.....	21
II.3.4. Recuit:.....	22
II.4. Techniques de caractérisation :.....	23
II.4.1. Diffraction des rayons x :.....	23
II.4.1.1. Principe de fonctionnement :.....	23
II.4.1.2. Détermination de la taille des grains :.....	24
II.4.1.3. Appareillage :.....	25
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :.....	25
II.4.2.1. Principe :.....	25
II.4.2.2. Spectromètre FTIR-ATR :.....	26
II.4.3. Microscopie électronique balayage (MEB) :	27

Table des matières

II.4.3.1. Principe :	27
II.4.3.2. Appareillage :	28
II.5. Conclusion.....	29

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :.....	31
III.2. Caractérisation structurale par DRX :.....	31
III.2.1. Effet Du nombre de Dip :.....	31
III.2.2. Effet Du recuit :.....	32
III.2.2.1. Taille des cristallites :.....	36
III.3. Analyse morphologique de la surface :.....	36
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	36
III.4. Analyse par Spectroscopie à énergie dispersive (EDS) :.....	37
III.5. Analyse Spectroscopique FTIR-ATR :.....	40
III.6. Conclusion.....	42
Conclusion générale.....	45

Références

Liste des figures

Figure I. 1:Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile [9]).....	4
Figure I. 2: Représentation schématique du diagramme de bande de SnO ₂ en présence de cations Sn ²⁺ [14].....	7
Figure I. 3: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂ [14].....	7
Figure I. 4: (a) Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur, (b) Structure de bande calculée [15].....	8
Figure I. 5: Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO ₂ [18].....	9
Figure I. 6: Schéma Capteur de gaz à base de SnO ₂ élaboré en couche mince, déposé sur support silicium [15].....	11
Figure I. 7: Les différentes techniques de dépôt de couches minces [26].....	12
Figure I. 8:Le Procédé Sol-Gel [27].....	13
Figure I. 9: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [28]....	13
Figure I. 10:La procédé de dip coating [31].....	14
Figure I. 11: Diagramme de phase Sn-O.....	15
Figure II . 1: la procédure de la technique Trempage Tirage [36].....	18
Figure II . 2: Le dispositif expérimental de dip coating HOLMARC(HO-TH-02B) LASICOM.....	19
Figure II . 3: Le système reflux (a), la poudre de SnO ₂ (b), la solution de SnO ₂ (c).....	21
Figure II . 4: Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde λ selon le modèle de Bragg.....	24
Figure II . 5: Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.....	25
Figure II . 6:le dispositif de DRX Rigaku Minflex 600.....	25
Figure II.7: Principe de fonctionnement de FTIR [42].....	26
Figure II.8: Spectromètre de type FTIR ALPHA II.....	26
Figure II .9: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.....	27
Figure II .10: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).....	28
Figure II .11: dispositif de MEB Quanta 650 à gauche et vue de haut de la chambre d'analyse à droite.....	29
Figure III.1: Diffractogramme de rayon X sans recuit des échantillons à 3dip (S3), 4dip (S4) et 5dip (S5).....	31
Figure III. 2: Diffractogramme de rayon X des échantillons recuits.....	33

Liste des figures

Figure III. 3: Diffractogramme des rayons X de composé SnO pour T=200°C comparé avec la fiche 98-001-6481.....	34
Figure III. 4: Diffractogramme des rayons X de SnO ₂ pour T=300°C comparé avec la fiche 98-001-6481.....	34
Figure III. 5 : Diffractogramme des rayons X de SnO ₂ pour T= 400°C comparé avec la fiche 98-002-6597 et 98-003-9173.....	34
Figure III. 6: Image MEB des échantillons recuits à températures (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C.....	35
Figure III. 7: Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDS des couches minces d'oxyde d'étain déposées à 200°C, 300°C et 400°C	38
Figure III.8: Spectres FTIR des échantillons recuit 200°C, 300°C et 400°C.....	41

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Structures cristallographiques des différentes phases de SnO ₂ [10]	5
Tableau I. 2: Quelques propriétés physiques du SnO ₂	6
Tableau II . 1:réactifs utilisés pour l'élaboration de couches minces de SnO ₂	20
Tableau II . 2:Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain sans recuit.....	22
Tableau II . 3:Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain avec recuit.....	22
Tableau III.1: Les valeurs de tailles des grains en fonction de la température de recuit pour 5 dip.....	36
Tableau III. 2: Composition élémentaires en pourcentage massique de SnO ₂ recuit à 200°C, 300°C, 400°C.....	38
Tableau III. 3 : Comparaison de nos résultats avec d'autre travaux expérimentaux trouvé dans la littérature.....	40

Introduction générale

Introduction générale

Une grande attention a été accordée aux oxydes transparents et conducteurs (TCO) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, qui allient conductivité électrique et transparence optique dans le domaine spectral visible. Depuis l'apparition de ce type de matériau, de nombreuses études de recherche et de développement ont été consacrées à l'intégration de ces matériaux en couches minces dans plusieurs domaines de la technologie.

Les couches minces de ces matériaux ont un large domaine d'applications, allant des revêtements de fenêtres à miroir thermique, qui contrôlent la transmission de l'énergie infrarouge à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments, jusqu'à leur utilisation en tant que matériaux de base dans les capteurs des gaz, dans les cellules photovoltaïques, mais aussi comme matériaux d'électrode transparente dans les écrans tactiles, les écrans plats [1-2].

Au cours des dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs (TCO), et en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO₂) et plus particulièrement l'oxyde d'étain (SnO₂) ont été élaborés sous forme de couches minces en utilisant différentes méthodes telles que dépôt chimique en phase vapeur (CVD), pyrolyse par spray, l'évaporation thermique et Sol-Gel.[1-3] Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients et il convient d'examiner attentivement les propriétés du film résultant qu'il faut prendre en compte, telles que l'adhérence, la microstructure, la cristallinité, la transparence et la conductivité [4]

Le dioxyde d'étain SnO₂ est un matériau appartenant à cette famille est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,5-4,0) eV et d'une transmittance d'environ 80% dans le domaine du visible. Sa classification électrique dépend de sa concentration 'x' de déficits en oxygène (VO) SnO_{2-x}, qui pour une concentration importante, présente une conductivité d'un semi-conducteur de type n, et pour une faible concentration 'x', présente un comportement d'un isolant [5]. Le contrôle de ses propriétés physiques est très important pour pouvoir utiliser Les films d'oxyde d'étain dans beaucoup d'applications, L'avantage du SnO₂ est qu'il est l'un des oxydes métalliques les plus stables thermiquement et chimiquement.

Les procédés sol-gel sont particulièrement adaptés pour élaborer des couches minces de SnO₂ de manière simple, peu coûteuse et hautement contrôlée. Ce type de procédés permet aussi d'élaborer un matériau solide à partir d'une solution en utilisant une solution ou un gel comme étape intermédiaire, et à des températures beaucoup plus basses que celles des méthodes de préparation traditionnelles [6].

L'objectif principal de ce travail qui a été réalisé au sein du laboratoire **LASICOM** (Surfaces, Interfaces et couches minces) est de synthétiser des couches minces de SnO₂ déposés sur des

Introduction générale

substrats en verre et d'optimiser les conditions de croissance de ces couches en utilisant une méthode performante, moins coûteuse et se réalise relativement à basse température qui est le procédé Sol Gel plus précisément la technique de Trempage - Tirage (Dip-coating).

Le présent mémoire est réparti en trois chapitres, dont le **1^{er} chapitre** a été destiné à la présentation du contexte bibliographique sur SnO₂, ainsi que les différentes techniques utilisées pour l'élaboration de SnO₂ en couches minces et aux domaines d'application de cet oxyde.

Le **2^{ème} chapitre** est consacré pour la description de la méthode Sol Gel en général, à la technique Dip Coating et aux méthodes de caractérisation utilisées.

Dans le **dernier chapitre**, nous présentons les résultats obtenus de l'analyse structurale par DRX, EDS et FTIR et leurs discussion détaillé

Enfin nous terminons par une conclusion générale et les perspectives visés.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

I.1. Introduction :

Le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'amélioration des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en réduisant notamment le coût des composants par une production de masse.

La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt tel que la température de dépôt, la concentration des précurseurs, le dopant, le temps de dépôt... etc. l'un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde d'étain [7].

L'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur de type n. Il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes. Il existe à l'état massif ou en dimensions réduites sous forme de couches minces ou particules, le dépôt de SnO_2 peut être effectué par plusieurs techniques.

Dans ce chapitre nous présentons les différentes propriétés de SnO_2 , ces domaines applications, les techniques utilisées pour l'élaboration.

I.2. Propriétés de SnO_2 :

I.2.1. Propriétés structurales:

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie à cause de l'existence de lacune d'oxygène (site vacant) au sien de la maille. Le SnO_2 cristallise selon une structure tétragonale de type rutile qui appartient au groupe ponctuel $4/mmm$ ou le groupe d'espace D_{4h} selon la notation de Schoenflies et $P4_2/mnm$ selon la notation de Hermann-Mauguin. Il est caractérisé par les paramètres de maille suivant $a=b= 0.473 \text{ nm}$, $c=0.318 \text{ nm}$ [8], comme l'illustre la figure I.1

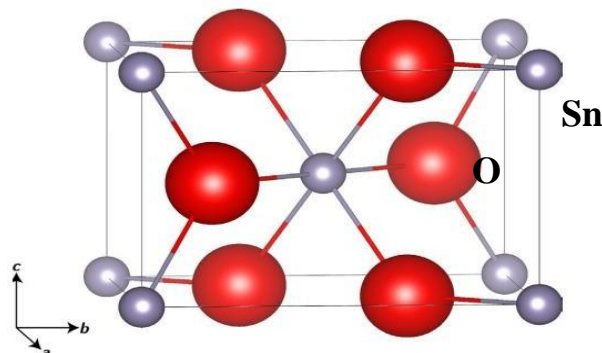


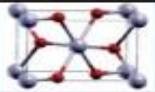
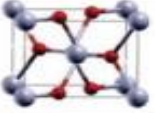
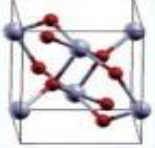
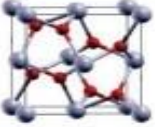
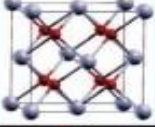
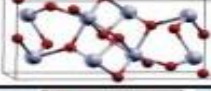
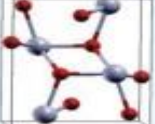
Figure I.1: cellule élémentaire d'oxyde d'étain où l'atome gris représente l'étain Sn et l'atome rouge représente l'oxygène O [9].

Le SnO_2 subit des transitions de phases en fonction de la pression appliquée selon les transitions suivantes [10] :

Structure type rutile \rightarrow structure type $\text{CaCl}_2 \rightarrow$ structure type $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow$ structure type pyrite \rightarrow structure type ZrO_2 orthorhombique phase **I** \rightarrow structure type fluorite \rightarrow structure type cotunnite orthorhombique phase **II**

La structure cristalline obtenues après la transformation de la phase rutile est représentée dans le tableau I.1 :

Tableau I.1: Structures cristallographiques des différentes phases de SnO_2 [10]

Phase	Space group number	Structure type	Space group	Lattice system	Point group (Schönflies Notation)	Scheme of the structures by the ref. ¹²⁴
Phase I	136	Rutile-type	$P4_2/mnm$	Tetragonal	D_{4h}^{14}	
Phase II	58	CaCl_2 -type	$Pnmm$	Orthorhombic	D_{2h}^{12}	
Phase III	60	$\alpha\text{-PbO}_2$ -type	$Pbcn$	Orthorhombic	D_{2h}^{14}	
Phase IV	205	Pyrite-type (modified fluorite)	$Pa\bar{3}$	Cubic	T_h^6	
Phase V	225	Fluorite-type	$Fm\bar{3}m$	Cubic	O_h^5	
Phase VI	61	ZrO_2 -type	$Pbca$	Orthorhombic	D_{2h}^{15}	
Phase VII	62	Cotunnite-type	$Pnam / Pnma$	Orthorhombic	D_{2h}^{16}	

I.2.2. Propriétés Physiques :

Dans le tableau I.2, nous avons regroupé les propriétés physiques essentielles de l'oxyde d'étain

Tableau I.2:Quelques propriétés physiques du SnO₂.

Propriétés	Valeur
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	150.70
Densité spécifique (g.cm ⁻³)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Résistivité à l'état pur (Ω.cm)	3.10 ⁸
Indice de réfraction	2,093
La masse volumique (g.cm ⁻³)	6,915
Configuration électronique des atomes Sn (Z=50) et O (Z=8)	O: [He] 2p ⁴ Sn: [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²

I.2.2.1. Propriétés électriques :

Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant mais dans sa forme déficit en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite (3,6 eV à 300K) présentant des caractéristiques uniques [11]. Il présente une des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre 10¹⁹ - 10²¹ cm⁻³. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente 18×10¹⁹-cm⁻³ [12], Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être expliquées en considérant le modèle de bande d'énergie proposé par Robertsonla [13]. La structure de la bande d'énergie SnO₂ pure est illustrée ci-dessous :

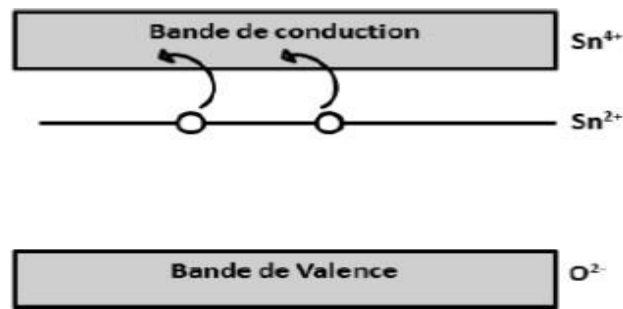


Figure I.2: Représentation schématique du diagramme de bande de SnO_2 en présence de cations Sn^{2+} [14].

Nous représentons dans la figure suivante, le diagramme de bandes et niveaux d'énergies correspondant au SnO_2 .

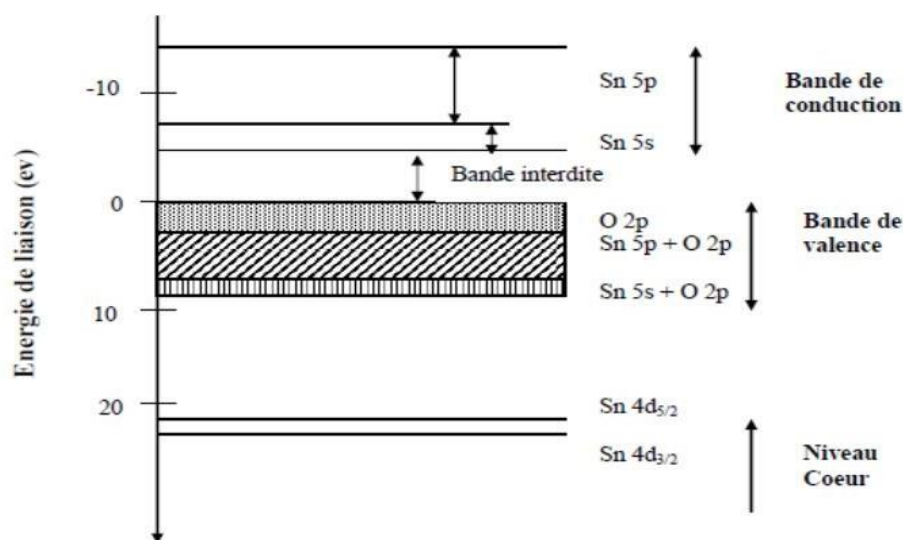
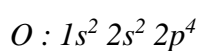


Figure I.3: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO_2 [14].

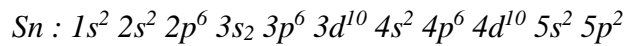
La structure de bandes est caractérisée par :

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



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

de caractère S au niveau le plus bas



En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité,

Figure I-5. représente la structure de bandes d'énergie calculée pour le dioxyde d'étain SnO_2 , un semi-conducteur à gap électronique et optique directs, d'une valeur de 3,7eV, bien qu'elle varie entre 3.5 – 4eV selon les précédentes études. La transition électron-trou d'énergie la plus faible se produisant au niveau du point Γ de la zone de Brillouin.

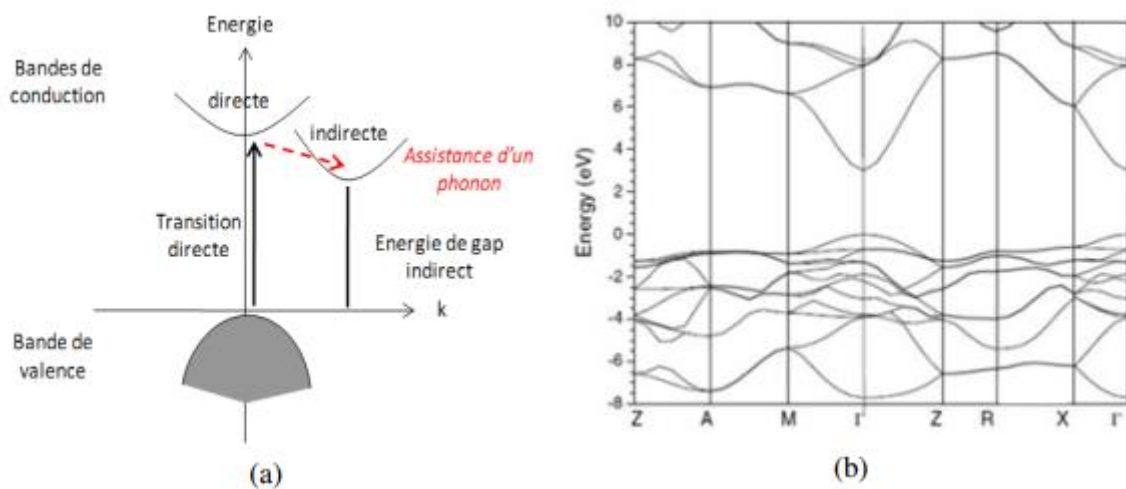


Figure I.4: (a) Diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur, (b) Structure de bande calculée [15].

I.2.2.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont liées aux effets internes et externes. La transition optique intrinsèque se produit entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, y compris l'effet d'excitation provoqué par l'interaction de Coulomb. L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme spectrale du visible [16].

La transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain est importante dans le spectre du visible $400 < \lambda < 800$ nm, et décroît pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm (haute

énergies). Pour des longueurs d'ondes importantes (faibles énergies) la lumière sera réfléchi. L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration [17].

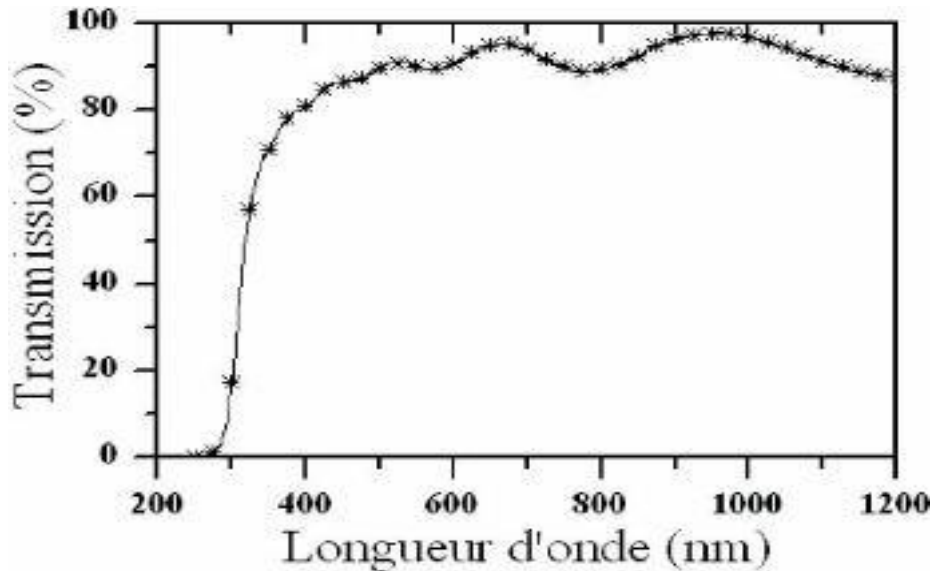


Figure I.5: Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO₂ [18].

I.3. Domaine d'application d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un des plus intéressants semi-conducteurs qui combine entre une faible résistivité électrique et une haute transmission optique dans la gamme du visible. Ces excellentes propriétés lui permettent d'être l'utiliser dans différents domaines d'applications comme les cellules solaires, la catalyse, les capteurs à gaz. Nous présenterons quelque application de SnO₂.

I.3.1. Photovoltaïques :

Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO₂ est devenu intéressant en tant qu'oxyde semi-conducteur dans les cellules photovoltaïques. Il est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût. Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevés, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur à 380nm) et un gap optique de 3,6 eV.

Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couche antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident

à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm. Utilisé en tant que couche métallique dans une cellule de structure MIS métal-isolant semi-conducteur ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{N-Si}$), dont le rendement de conversion énergétique obtenu est de 2.28% [19].

Les résultats de son dopage au fluor ont montré que l'oxyde d'étain présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible [20].

I.3.2. Electrodes :

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la Benz quinone. 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 [4].

I.3.3. Vitrage à isolation thermique :

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, le besoin d'utiliser des vitres 'teintées' absorbant le rayonnement infrarouge (IR) a exigé aux chercheurs de trouver une méthode de réchauffement du verre par absorbance et dont la réémission du rayonnement infrarouge « IR » vers l'intérieur des locaux. Afin de résoudre ce problème on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique déposée sur l'une des faces intérieures. Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible coût de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques et ses propriétés physiques intéressantes, telle que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [21]

I.3.4. Capteur à gaz :

Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi Yaamzoe et al. Résumé, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO_2 , ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de

détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprises entre (300 - 500°C) [22]

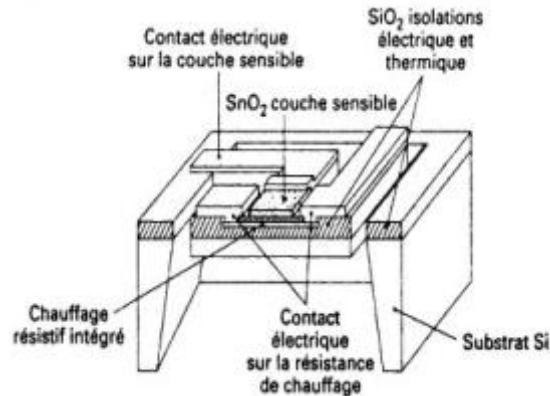


Figure I. 6: Schéma Capteur de gaz à base de SnO₂ élaboré en couche mince, déposé sur support silicium [15]

I.3.5. Autres application :

Plusieurs autres applications de films à base de SnO₂, de nanostructures ou de nanocomposites ont été réalisées dans un certain nombre de travaux de recherche, comme Super condensateurs et matériaux anode dans le domaine du stockage d'énergie [23]. Activité antibactérienne du film d'oxyde d'étain vis-à-vis des bactéries d'E. Coli et le Bacille a été montré dans la dernière l'étude de Henry et al [24].

I.4. L'oxyde d'étain en couche mince :

I.4.1. Méthodes de dépôt des couches minces de SnO₂ :

Les couches minces d'oxyde d'étain peuvent être élaborées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues par des procédés physiques ou chimiques et en utilisant des procédures en phase liquide ou en phase vapeur. Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt par pulvérisation, électrochimique, chimique en phase vapeur (CVD) et sol-gel.

L'organigramme suivant regroupe toutes les méthodes utilisées pour déposer des couches minces.

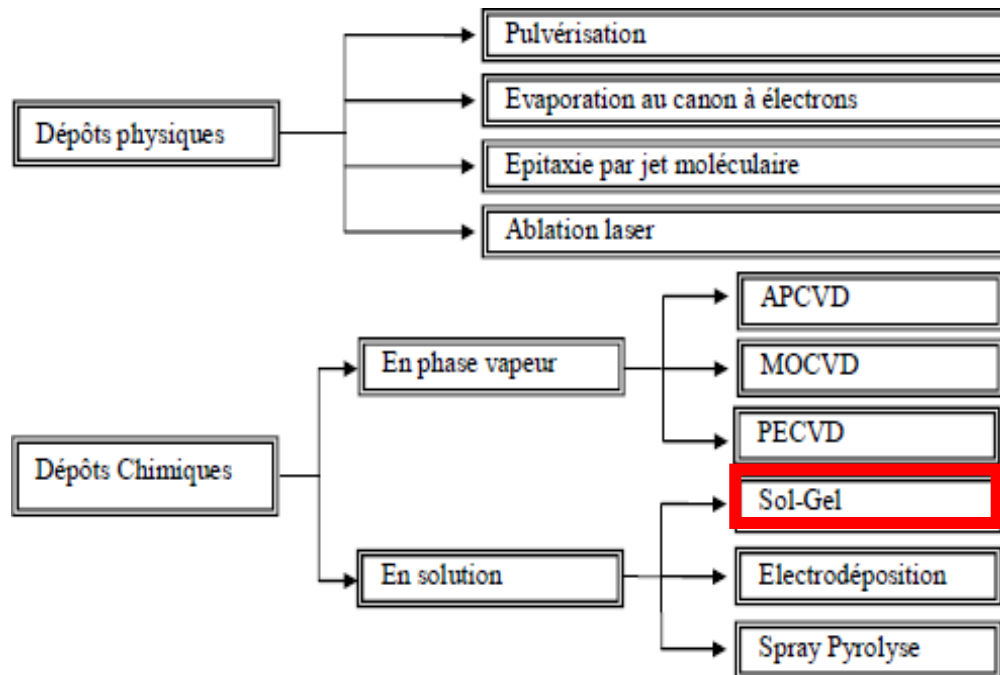


Figure I. 7: Les différentes techniques de dépôt de couches minces [25].

Dans Ce travail, nous avons utilisé la méthode chimique en solution sol-gel pour élaborer les couches minces de SnO_2 . C'est un procédé exploité industriellement depuis des nombreuses années .

I.4.1.1. Le dépôt chimique en solution sol-gel :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en solution (sol-gel) est réalisée grâce à une réaction chimique résiduelle à basses températures (Figure I.9).

Cette technologie a été utilisée tout d'abord pour fabriquer du carburant L'énergie nucléaire dans les années 1960, puis le développement des catalyseurs, du verre, de la céramique [26]. La méthode sol gel est peut divise en trois technique dip coating spin coating, Drew coating, roll coating et spray coating.

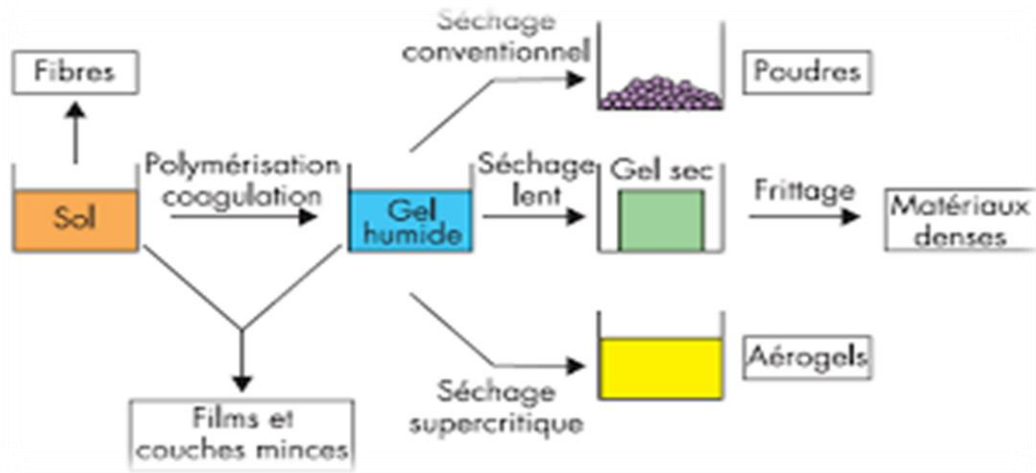


Figure I. 8:Le Procédé Sol-Gel [26].

a) Spin coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée [27]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases qui sont schématisées sur la figure I.10

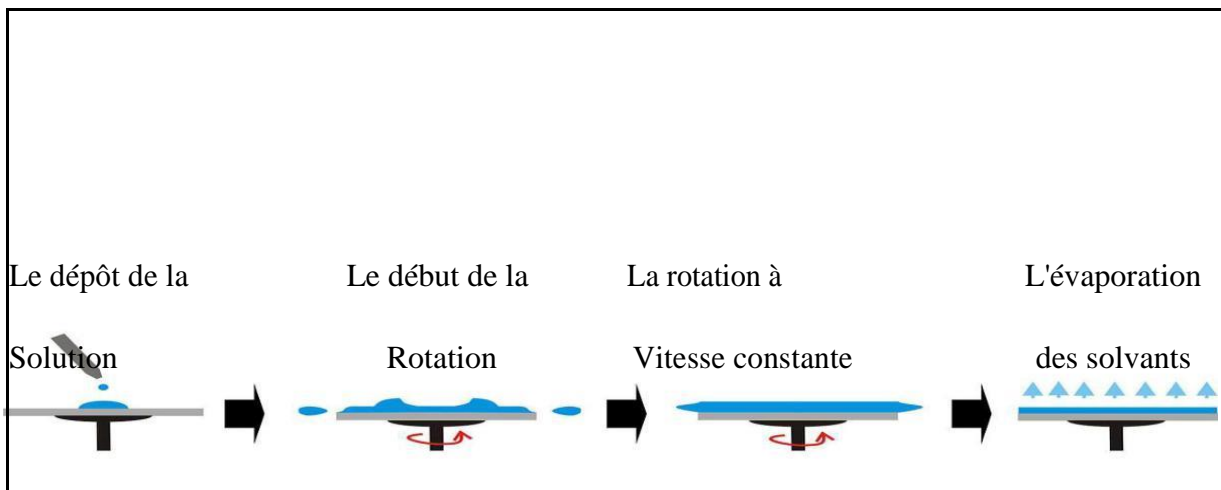


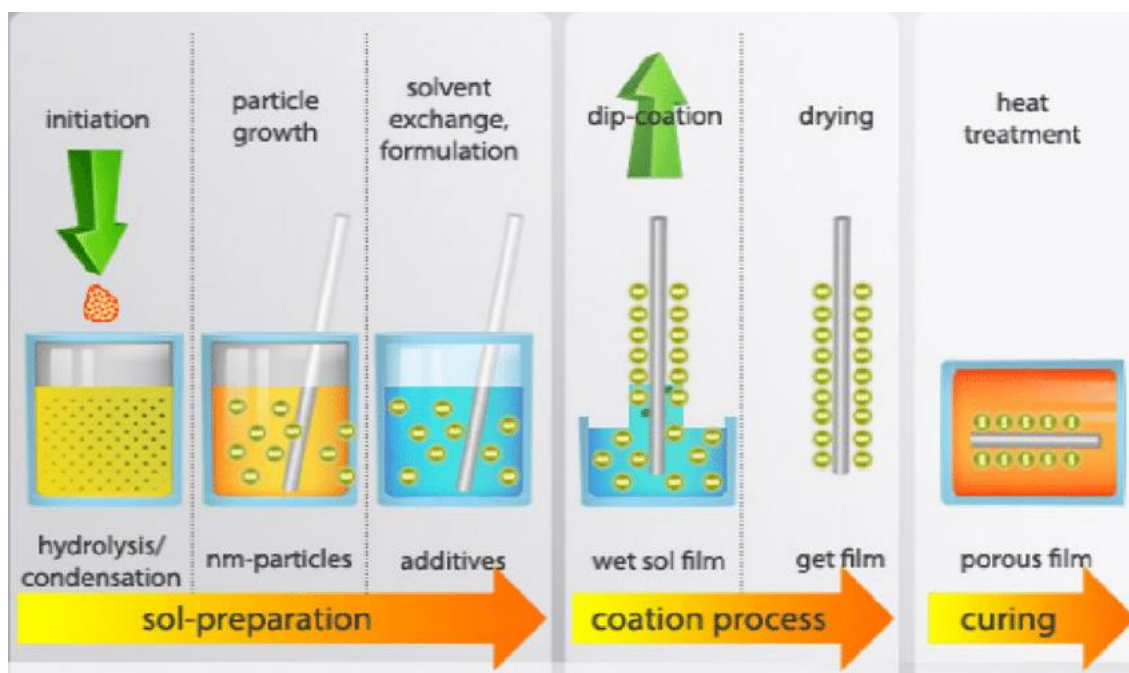
Figure I. 9: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [27].

b) Roll coating :

A étendre un film liquide à l'aide d'un rouleau, On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel [28].

c) Dip coating :

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple SnCl_4 en solution dans l'eau ou l'éthanol) puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation de l'étain. Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température) la Figure I.11 montre le mécanisme de l'appareille [29]



FigureI. 10:La procédé de dip coating [30].

I.4.1.2. Les avantages et les inconvénients de la méthode dip coating :

Comme tout procédé de mise en œuvre, le dépôt par trempage Tirage présente les avantages et les inconvénients [31-32] suivants :

➤ Avantages

- ❖ Faible coût d'investissement
- ❖ Faible coût de production
- ❖ Différentes épaisseurs possibles
- ❖ Élaboration des matériaux à basse température.
- ❖ Matériaux de grande pureté.
- ❖ Homogénéité des produits finaux.

➤ **Inconvénients**

- ❖ Procédé relativement lent
- ❖ L'inconvénient majeur est épaisseur des couches
- ❖ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ❖ La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on fait effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres

I.5. Les phases d'oxyde d'étain :

Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de dépôt présentent généralement des structures amorphes avec des phases métastables telles que SnO ; Sn₂O₃ et Sn₃O₄ qui peuvent disparaître en effectuant une modification des températures de dépôt, de recuit ou de pression d'oxygène.

Le diagramme de phase du système Sn-O permet de voir les domaines de température et de pourcentage atomique d'oxygène de chacune des phases.

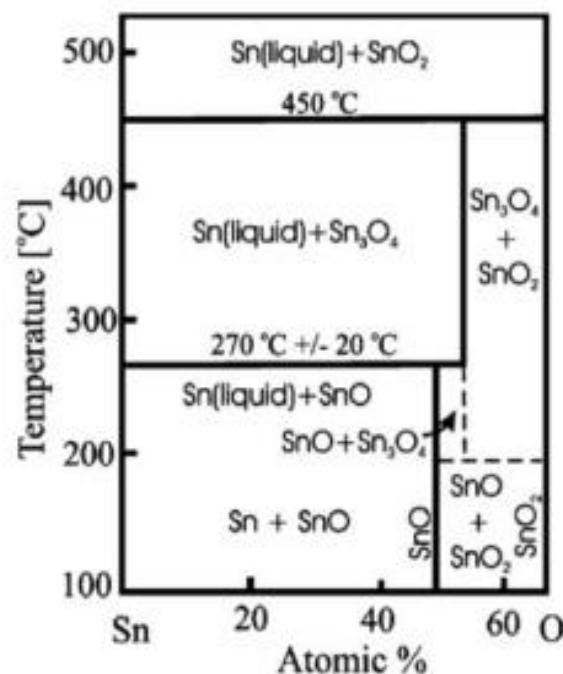


Figure I. 11: Diagramme de phase Sn-O.

Plusieurs travaux constatent que les films d'oxyde d'étain déposés à des températures de 300°C pendant une heure sont des structures amorphes. La phase SnO apparaît à une température de dépôt de 400°C, pendant une heure et disparaît à la température de 500°C (films déposés par évaporation thermique) [33]. Ceci montre qu'un recuit à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO₂. La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique entre 500°C et 600°C pendant 5 heures (films déposés par pulvérisation à faisceau d'ions « IBS ») [34] et se transforme en SnO₂ après un recuit au-delà de 650°C (figure I.11)

I.6. Conclusion :

A partir de cette analyse, les propriétés qui caractérisent l'oxyde d'étain lui permettent d'être un bon support pour nombreuse applications, Plusieurs travaux ont montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés structurale, optique et électrique des couches minces de dioxyde d'étain SnO₂. La qualité des couches minces dépend fortement de la technique de dépôt et des conditions de dépôt.

Chapitre II

Méthodes d'élaborations et techniques de caractérisation des couches minces de SnO₂

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre on a décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre aborde les détails du système de dépôt utilisé et les différentes étapes de l'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain. La deuxième partie est consacrée à la description des différentes méthodes de caractérisation mise en œuvre, tel que la diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), et la FTIR

II.2. La technique de dip coating :

Parmi les techniques de dépôt des couches minces par voie Sol Gel trois procédés peuvent être utilisés pour l'élaboration des films minces, comme on a mentionné précédemment, spin-coating, roll coating et par dip-coating. Ce dernier procédé a été utilisé dans ce travail pour élaborer les couches minces de SnO_2 .

II.2.1. Définition :

La technique de Trempage-Tirage (dip-coating) est une technique de dépôt chimique basée sur l'immersion des substrats dans la solution avec une vitesse constante. Elle est composée de 4 phases comme montre la figure II.1

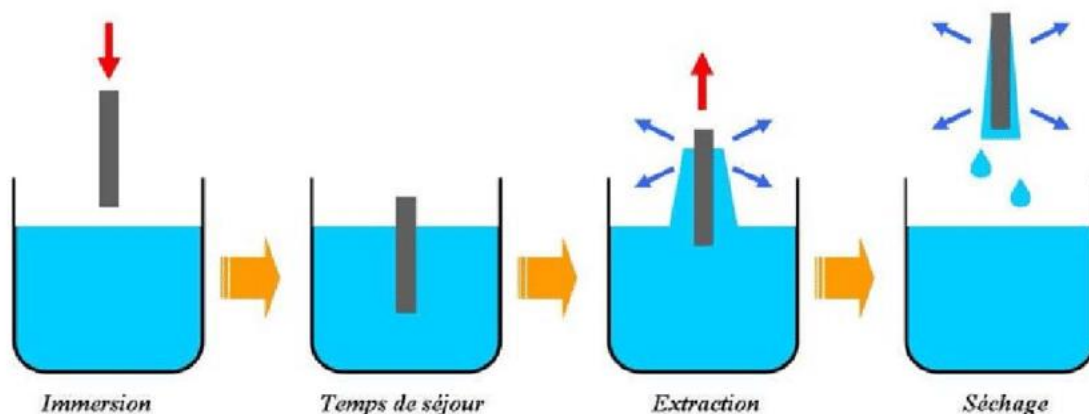


Figure II . 1: la procédure de la technique Trempage Tirage [35].

II.2.2. Dispositif expérimental de dip coating :

Pour préparer nos échantillons nous avons utilisé Le dispositif de Trempage-Tirage de type HOLMARC (HO-TH-02B) qui existe au niveau du laboratoire LASICOM. La particularité de système est qu'il est équipé d'un système de chauffage infrarouge céramique. Un réchauffeur

infrarouge est un corps à température élevée qui transfère de l'énergie à un corps à température plus basse par le biais d'un rayonnement électromagnétique. Ces réchauffeurs infrarouges sont généralement classés en fonction des bandes de longueur d'onde de l'émission infrarouge. La plage de longueur d'onde utile pour les réchauffeurs infrarouges céramique est de 2 à 10 μm .

Le système de trempage tirage utilisé fonctionne aussi bien en mode manuel qu'en mode PC. En mode manuel, le mode utilisé dans ce travail, un panneau frontal convivial avec clavier et écran LCD permet de saisir tous les paramètres de trempage et de retrait. Il est également possible de sauvegarder des programmes pour une utilisation ultérieure.

Le système de chauffage infrarouge permet de chauffer les substrats à un maximum de 200°C [36]. La figure II. 2 représente le dispositif expérimental de dip coating utilisé.

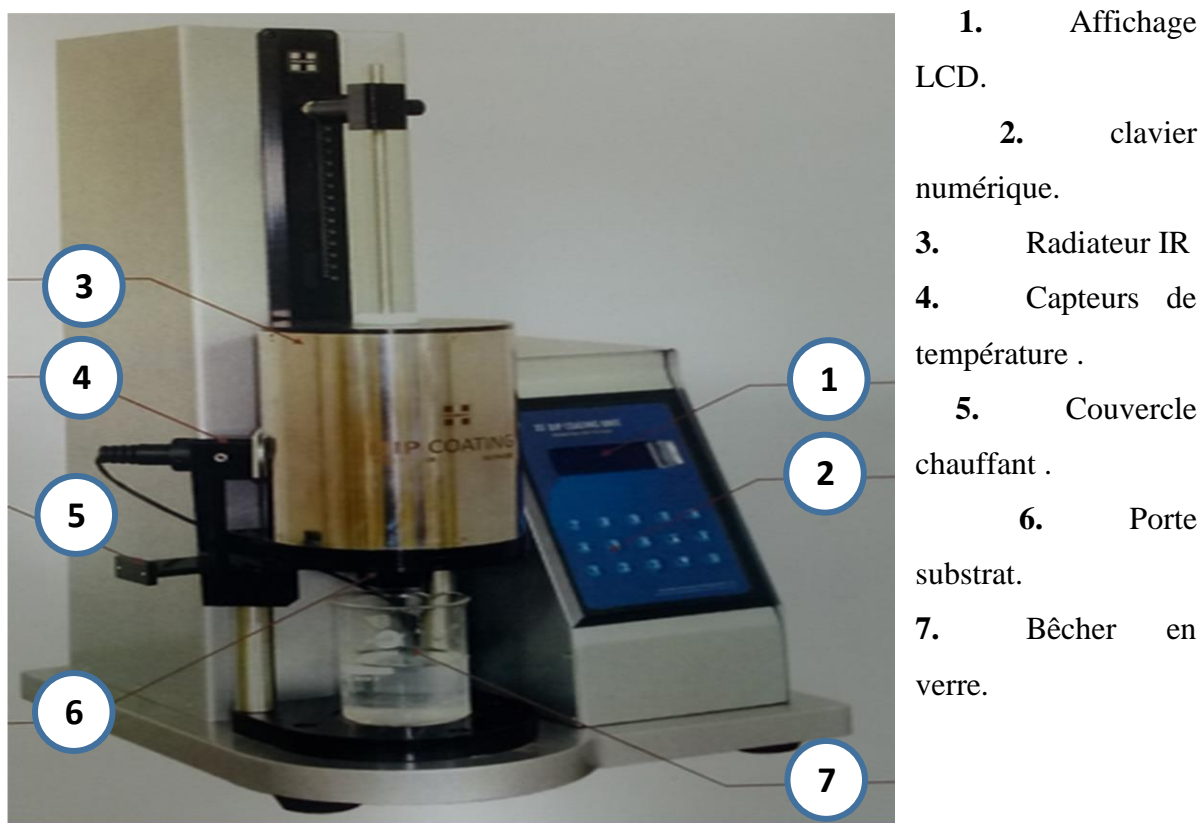


Figure II. 2: Le dispositif expérimental de dip coating HOLMARC(HO-TH-02B).

II.3. Procédures d'élaboration des couches minces de SnO₂ :

II.3.1. Choix de substrat :

La nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physiques de la couche mince déposée. Les propriétés physiques du film dépendent du fait qu'il soit déposé sur un substrat isolant amorphe (structure atomique désordonnée, comme le verre) ou sur un substrat monocristallin (structure atomique ordonnée, comme le silicium monocristallin). La couche mince est structurellement anisotrope (ses caractéristiques varient selon la direction considérée). Les couches faisant l'objet de cette étude sont déposées sur un substrat en verre.

Afin d'effectuer une bonne caractérisation optique du film, nous utilisons un substrat en forme de lame de verre sur laquelle on va déposer nos couches

II.3.1.1. Nettoyage des substrats :

La préparation des substrats est essentielle pour permettre l'élaboration des couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape primordiale destinée à enlever les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat et d'éviter la contamination de la surface et le décollement des couches déposées.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats se fait dans un bain à ultrason par le passage de ces derniers dans les solutions suivantes :

- Pendant 5min dans l'acide chlorhydrique suivis de rinçage à l'eau distillé
- Pendant 5min dans le dichlorométhane suivis de rinçage à l'eau distillé
- Pendant 5min dans l'éthanol suivis de rinçage à l'eau distillé

II.3.2. Préparation de la solution :

Pour préparer la solution de notre dépôt on a utilisé les précurseurs indiqués dans le tableau II.1.

Tableau II . 1:réactifs utilisés pour l'élaboration de couches minces de SnO₂.

Produit	Formule	Pureté (%)
Déchlorure d'étain hydraté	SnCl ₂ .5H ₂ O	90%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	96%

La solution a été préparé à partir d'une quantité de Déchlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans 100 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Le mélange été chauffé et agité dans un système reflux à 80°C pendant 2h comme le montre la figure II.3.a jusqu' obtention d'une poudre blanche figure II. 3.b a laquelle en ajoute 50ml d'éthanol puis on chauffe avec agitation magnétique à 50°C pendant 2h pour avoir à la fin une solution de couleur jaune suivant les étapes du procédés données par et al [37] figure II.3.c.

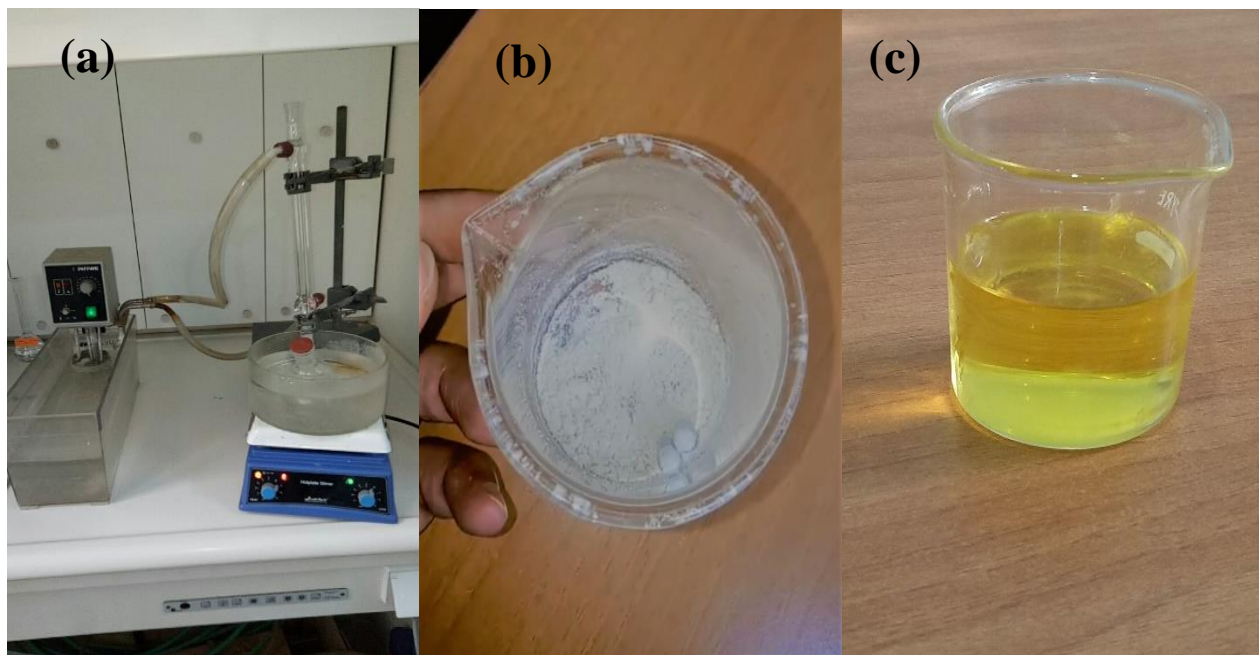


Figure II . 3: Le système reflux (a), la poudre de SnO_2 (b), la solution de SnO_2 (c).

II.3.3. Mode opératoire :

Les dépôts des couches minces d'oxyde d'étain sur des substrats en verre de pyrex passe par les étapes suivantes :

Après nettoyage et séchage on fixe les substrats dans leurs supports on les remet à une position qui a été fixée auparavant.

- On choisit le programme qui correspond aux paramètres de dépôt de notre matériau dans le panneau LCD puis en les fixes sur l'écran
- On met le bécher qui contient la solution dans son support.
- On commence l'opération de trempage tirage.

Les conditions expérimentales de dépôt avec trempage tirage sont illustrés dans les tableaux suivants :

Tableau II.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain sans recuit.

Echantillons	1	2	3
Nombre de couches	3	4	5
Vitesse de descente (mm/min)	2	2	2
Temps d'émersion (min)	1	1	1
Vitesse de tirage (mm/min)	2	2	2
Température de séchage (C°)	100	100	100
Temps de séchage (min)	20	20	20

Tableau II . 3: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain avec recuit

Echantillons	1	2	3
Nombre de dips	5	5	5
Vitesse de descente (mm/min)	2	2	2
Temps d'émersion (min)	1	1	1
Vitesse de tirage (mm/min)	2	2	2
Température de séchage (C°)	150	150	150
Temps de séchage (min)	20	20	20

II.3.4. Recuit :

Ce type de traitement thermique consiste à chauffer le matériau à des températures basses par rapport à la température de fusion du substrat. Le recuit a le but d'affiner et d'orienter les grains, de réduire les contraintes mécaniques et d'obtenir une surface homogène. [20]. Il est

indispensable pour obtenir des films minces de haute qualité. Dans notre travail le recuit suit l'étape de dépôt nous avons effectué le recuit à des températures: 200°C, 300°C, 400°C, pendant 1 heure.

II.4. Techniques de caractérisation :

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales des couches minces de SnO₂ en utilisant les techniques de caractérisations suivantes : la Diffraction des Rayons X (DRX), le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier FTIR).

II.4.1. Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation de base qui permet l'identification de toute information cristallographique dans le domaine de la science des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline, la forme et la taille des grains cristallins et les paramètres de maille du matériau étudié [38].

II.4.1.1. Principe de fonctionnement :

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance inter-réticulaire (Figure II.4).Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés sous forme de réseau cristallin. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes à la même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase de sorte à interférer de manière constructive, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté pour qu'il soit ensuite mesuré par le détecteur [39].

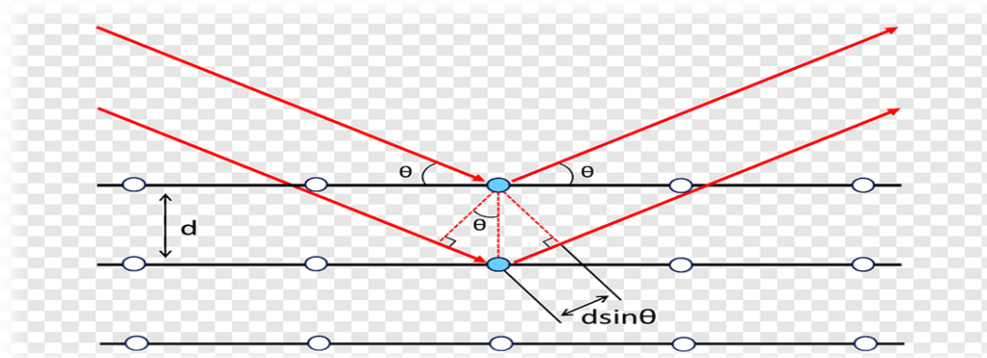


Figure II . 4: Représentation du faisceau optique optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde λ selon le modèle de Bragg.

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg [40] :

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

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller hkl consécutifs,

θ : angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire,

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X .

n : ordre de diffraction (nombre entier)..

II.4.1.2. Détermination de la taille des grains :

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [41].

$$\sin \theta = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\beta \cos\theta_{hkl}} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

β : la largeur à mi-hauteur (FWHM)

θ : l'angle de diffraction

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

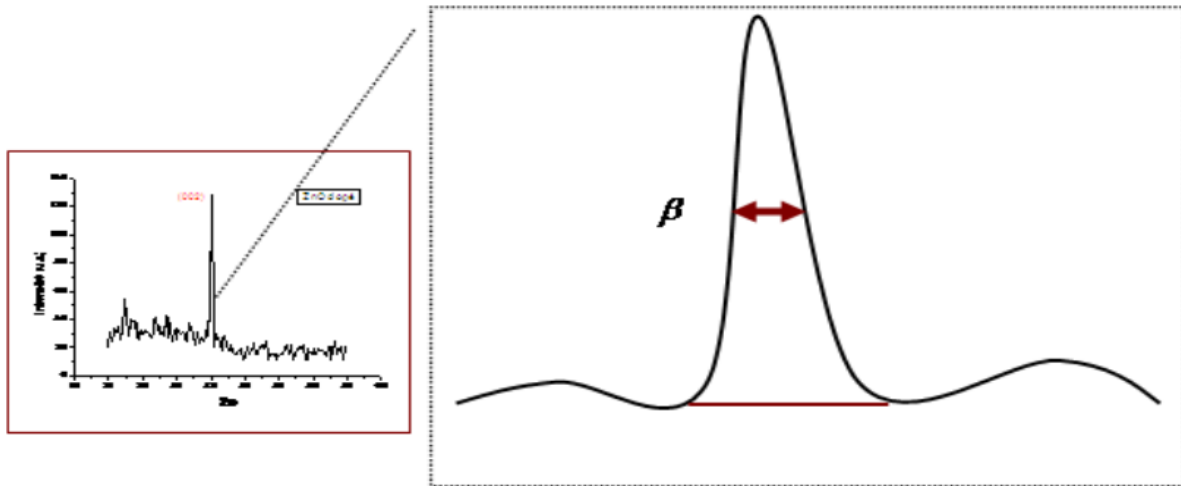


Figure II. 5 : Illustration montrant la définition de β à partir du spectre de diffraction des rayons X.

II.4.1.3. Appareillage :

Le diffractomètre utilisé est de type RIGAKU Miniflex 600 monté en incidence rasante utilisant une cathode en cuivre comme source de radiation ($\lambda=0,1540598\text{nm}$). L'acquisition des spectres a été réalisée pour les valeurs des angles 2θ comprises entre 20 et 80° avec un pas d'angle d'incidence de $0,1^\circ$.

La figure II.6 représente le dispositif de DRX Rigaku Miniflex 600. Situé au niveau de Laboratoire de Mécanique et Energie à l'université de Chlef.



Figure II. 6 : le dispositif de DRX Rigaku Miniflex 600.

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

II.4.2.1. Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen) [42]. Le principe du FTIR (fig II.7)

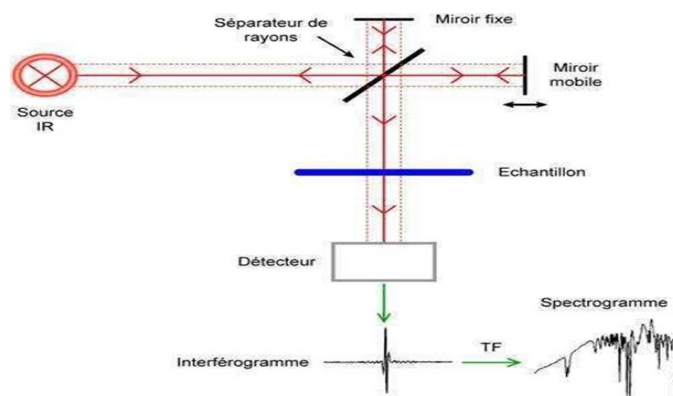


Figure I.7: Principe de fonctionnement de FTIR [42].

II.4.2.2. Spectromètre FTIR-ATR :

Le spectromètre utilisé est un spectromètre de type FTIR ALPHA II en mode Réflectance Totale Atténuée (ATR) qui existe au niveau du CRAPC Bousmail. Figure II.8.

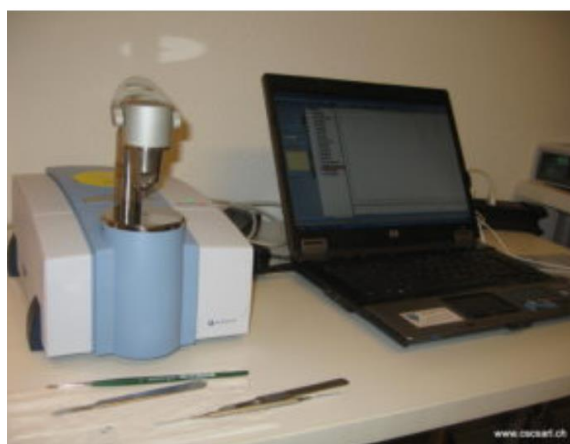


Figure II.8 : Spectromètre de type FTIR ALPHA II.

La FTIR-ATR est une méthode qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé. L'ATR est l'une des technologies les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation. Elle est une méthode fondée sur le principe de la réflexion interne dans laquelle le trajet optique de mesure est Independent de la profondeur de pénétration de l'énergie infrarouge dans l'échantillon. Le spectre infrarouge enregistré pour un échantillon solide d'une épaisseur de 100 microns ou de 100 mm sera donc essentiellement le même. Si un fluide ou une pâte est en contact avec la surface ATR, le spectre infrarouge de la partie liquide est enregistré. C'est précisément ce phénomène qui fait de la réflectance totale atténuée (ATR) une technologie de choix pour le suivi des réactions chimiques.

II.4.3. Microscopie électronique balayage (MEB) :

II.4.3.1. Principe :

La microscopie électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffraction. Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions (figure II-9) [43] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc.

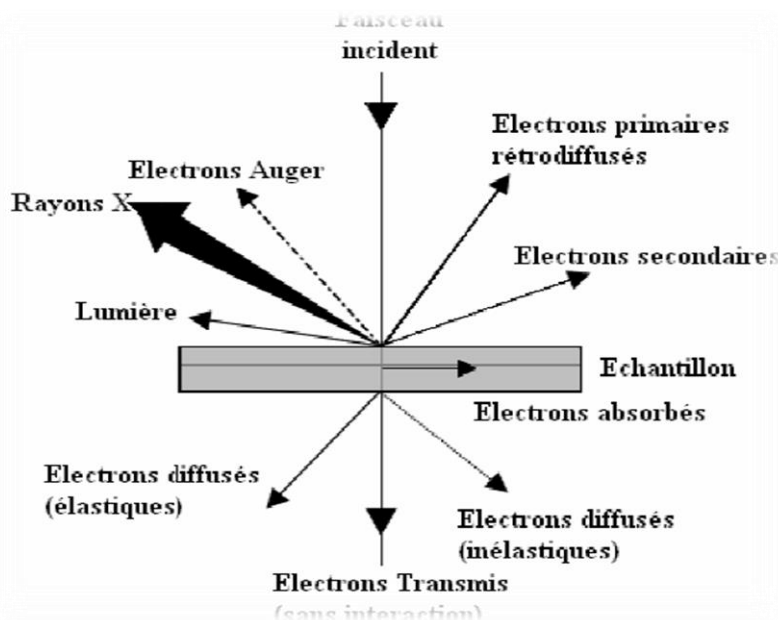


Figure II.9 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

Chaque effet énuméré sur cette figure peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. Par conséquent, l'image est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

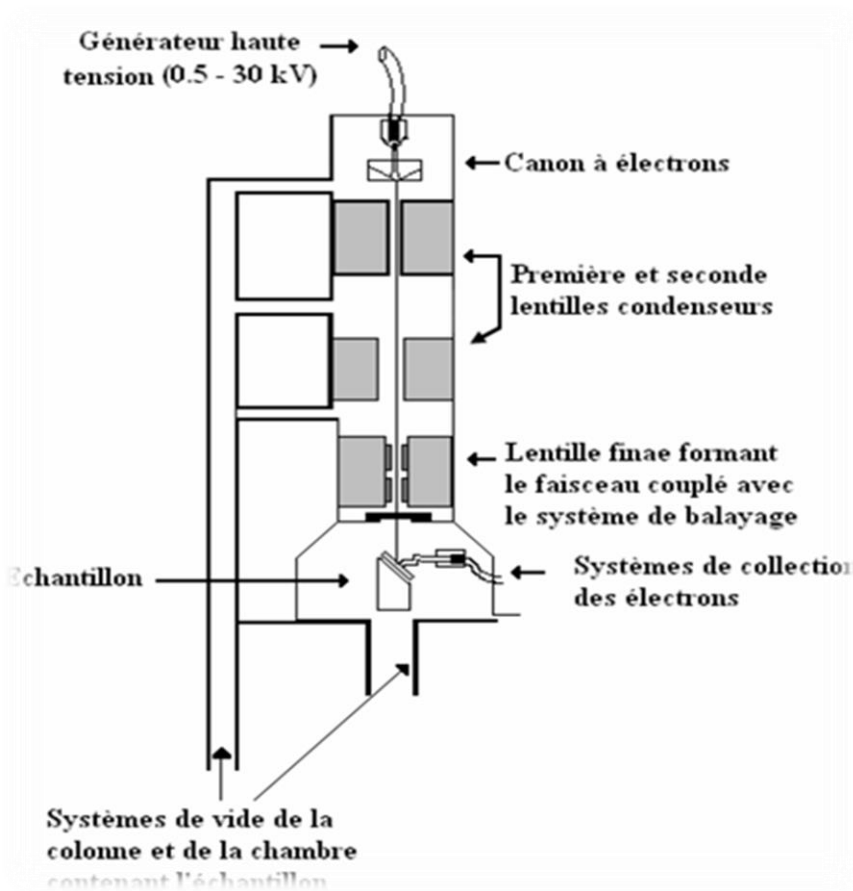


Figure II.10 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

II.4.3.2. Appareillage :

Le Microscopie électronique à balayage QUANTA 650 (Figure II.11), utilisé pour analyser la morphologie de la surface existe au Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDLAB). Le Microscope est équipé d'un système EDS (Energy Dispersive Spectrometry) de type SDD BRUKER et d'un système EBSD Oxford, (haute tension réglable de 200 V à 30 KV). Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la

surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire.



Figure II . 11: Dispositif de MEB Quanta 650 à gauche et vue de haut de la chambre d'analyse à droite.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit dans une première partie la technique de dépôt Dip Coating (Trempe tirage) utilisé pour la préparation de nos échantillons de couches minces d'oxyde d'étain.

En deuxième partie, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Les résultats des caractérisations des couches minces obtenus sont détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus par les caractérisations effectuées sur nos échantillons de SnO₂ préparés par la méthode dip-coating. Nous avons pour cela utilisé la Diffraction par Rayons X pour déterminer les grandeurs cristallines, le Microscope Electronique à Balayage pour visualiser la morphologie de surface, une caractérisation par EDS afin de déterminer l'analyse quantitative des espèces chimiques constituant le matériau et l'analyse FTIR pour déterminer les liaisons.

III.2. Caractérisation structurale par DRX :

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour la caractérisation non destructive des couches minces. Elle permet d'avoir des informations à la fois structurales comme structure cristalline, paramètres de maille et microstructurales Comme taille et forme des grains. Dans ce travail on a préparé deux séries d'échantillons dont la première a été destinée à l'étude de l'effet du nombre de dip sur la structure cristalline des couches et la deuxième série pour l'étude de l'effet du recuit.

III.2.1. Effet Du nombre de Dip

On a choisi le nombre de Dip comme 1^{er} paramètre à optimiser. Les couches de SnO₂ élaborées par la méthode dip coating pour 3 nombres de dip choisis : 3 dip, 4 dip et 5 dip pour une première partie d'essais. La diffraction des rayons X de SnO₂ sans recuit a donné les spectres de la (Figure III.1).

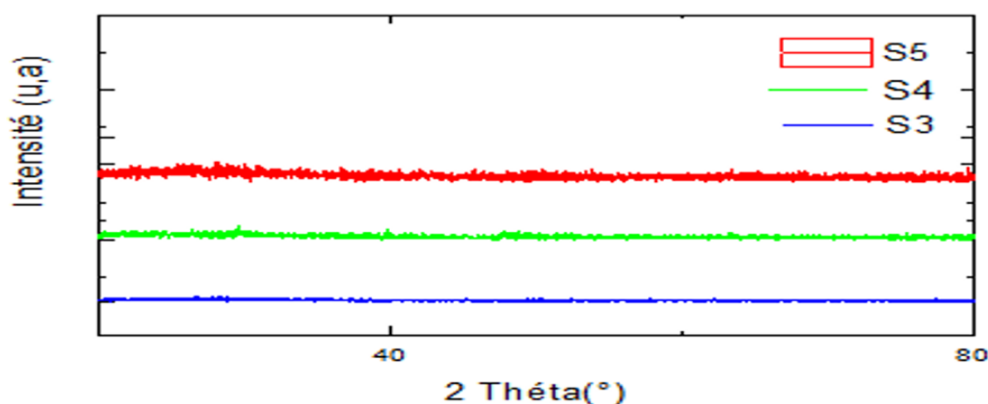


Figure III.1: Diffractogramme de rayon X des échantillons sans recuit à 3dip (S3), 4dip (S4) et 5dip (S5).

Les spectres montrent que les échantillons obtenus sont de structure amorphe ce qui confirme que lorsque la solution subit un séchage à pression atmosphérique et à température 100°C, on obtient un type de matériau qu'on appelle xérogels de SnO₂ (gel sec) [43]. Ce dernier contient généralement une quantité du solvant non évaporés et de l'eau ces résultats montrent qu'un recuit est indispensable pour faire disparaître cette quantité de liquide.

III.2.2. Effet Du recuit :

Le recuit ou traitement thermique est une étape indépendante de l'étape séchage ; elle est primordiale dans le processus d'élaboration des couches minces. Le but du recuit est l'élimination des espèces organiques présentes dans le dépôt après séchage [42]. Il transforme les couches minces de l'état amorphe à l'état polycristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi. La température du four et la durée du recuit sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches et par conséquent sur la sensibilité de détection dans le domaine de détection des gaz. Le recuit peut être effectué sur des durées variables et sur une large gamme de température généralement comprises entre 200° C et 700° C, pour des températures supérieures à 700°C les recuits sont appelés recuit à hautes températures.

Dans ce travail les couches minces de SnO₂ élaborées par la méthode trempage-tirage ont été déposées sur des substrats en verre ce qui nous a limité le choix des températures de recuit à 200°C, 300°C et 400°C qui sont inférieurs à la température de fusion du verre (500°C).

La comparaison des spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons recuits pour les trois températures cités précédemment avec les fiches ASTM de Dioxyde d'étain et de monoxyde d'étain nous a permis d'identifier les pics de diffractions, les (hkl), ainsi que le type du réseau cristallin. Les spectres obtenus sont donnés par la figure III.2.

L'indexation des pics du spectre DRX de l'échantillon recuit à 200°C montre l'existence d'un seul pic situé autour de l'angle deux θ égale 32° correspondant au plan (110) de la phase SnO (monoxyde d'étain), qui a une structure tétragonale, comparé à la fiche ASTM (fiche 98-001-6481) de SnO représenté dans la figure III.3. Ceci est dû à la formation des cristallites de SnO seul.

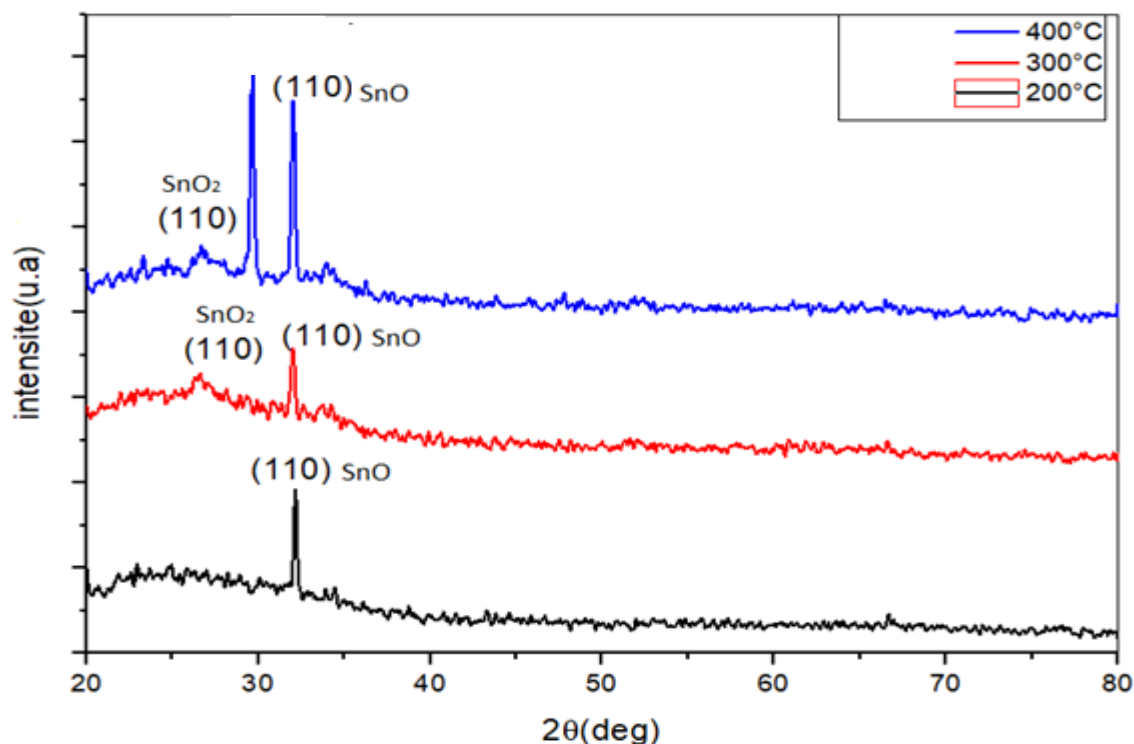


Figure III. 2 : Diffractogramme de rayon X des échantillons recuits

Le spectre de l'échantillon recuit à 300°C montre l'existence de deux pics. Le premier pic correspond au plan (110) de la phase SnO, situé autour de l'angle deux théta égale 32° comparé toujours à la même fiche ASTM du SnO comme le montre la figure III.4. Le deuxième pic apparaît autour de 26° correspondant au plan (110) de la phase SnO₂ de structure tétragonale comparé à la fiche (JCPDS, Card no. 41-1445.1989) [20].

Dans le spectre de l'échantillon recuit à 400°C on remarque l'existence des deux pics situés autour de 26° et 32° correspondant aux plans (110) des phases SnO₂ et SnO respectivement avec l'existence d'un troisième pic autour de 29.5° qui peut être attribué au substrat de verre ou au plan (101) de la phase instable Sn₂O₃ et se transforme facilement en SnO₂ [44].

L'absence de pics correspondant à SnO₂ sur le spectre de l'échantillon recuit à température inférieure à 300°C, s'explique par le fait que le dioxyde d'étain est désordonné ou on assiste à la formation de la phase SnO seule. Par contre, pour toutes les températures de recuit supérieure à 300°C, les spectres montrent que SnO₂ est obtenu dans la structure cassitérite. On peut donc conclure que la température de recuit joue un rôle important dans la cristallisation des couches minces d'oxyde d'étain.

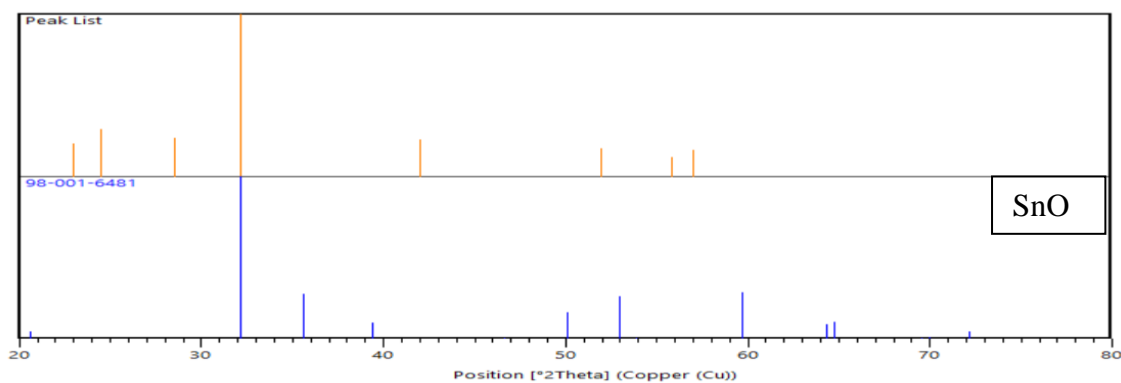


Figure III. 3: Diffractogramme des rayons X de composé SnO pour T=200°C comparé avec la fiche 98-001-6481.

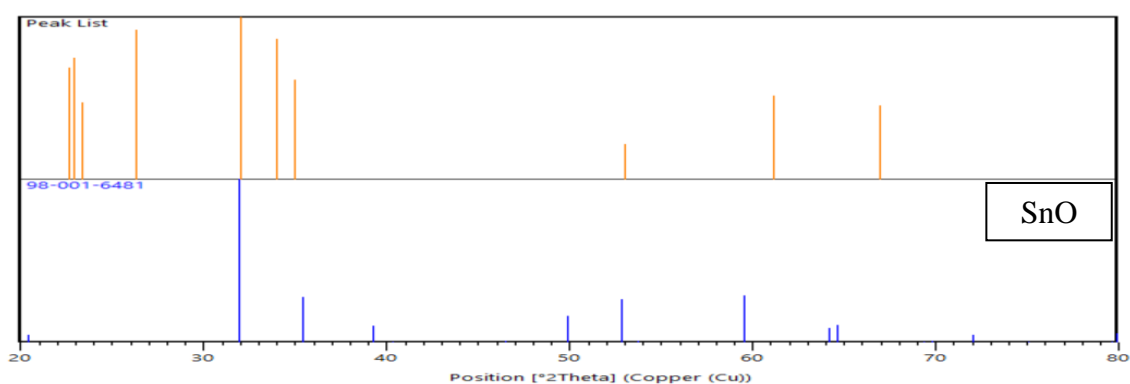


Figure III. 4 : Diffractogramme des rayons X de SnO₂ pour T=300°C comparé avec la fiche 98-001-6481.

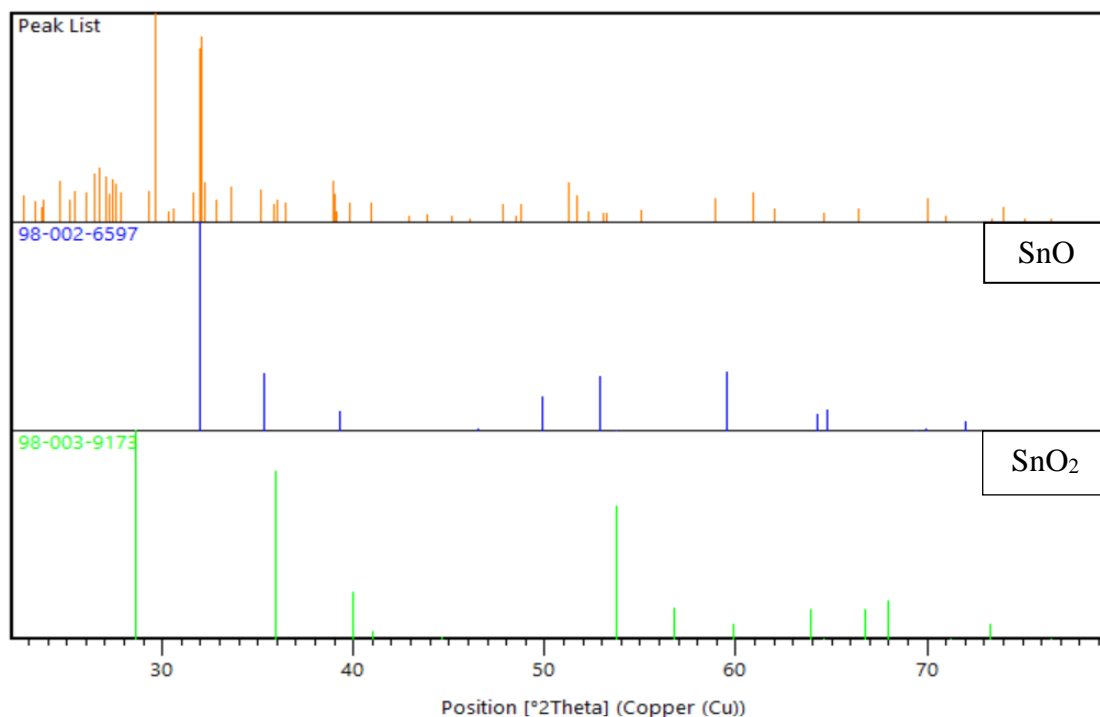


Figure III. 5 : Diffractogramme des rayons X de SnO₂ pour T= 400°C comparé avec la fiche 98-002-6597 pour SnO et 98-003-9173 pour SnO₂.

III.2.2.1. Taille des cristallites

Le calcul de la taille des cristallites est déterminé en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer mentionnée précédemment dans le chapitre II à partir du spectre DRX. Le tableau III.1 montre les valeurs des tailles des grains de couches obtenues à différentes températures de recuit.

Tableau III.1: Les valeurs de tailles des grains en fonction de la température de recuit pour 5 dip

Température de recuit (°C)	Largeur mi-hauteur (β)	D (nm)	Phase
200	0.2172	61.41	SnO
300	0.324	44.36	SnO
	0.95837	14.86	SnO ₂
400	0.24998	57.68	Sn ₂ O ₃
	0.23319	61.48	SnO
	1.33209	10.69	SnO ₂

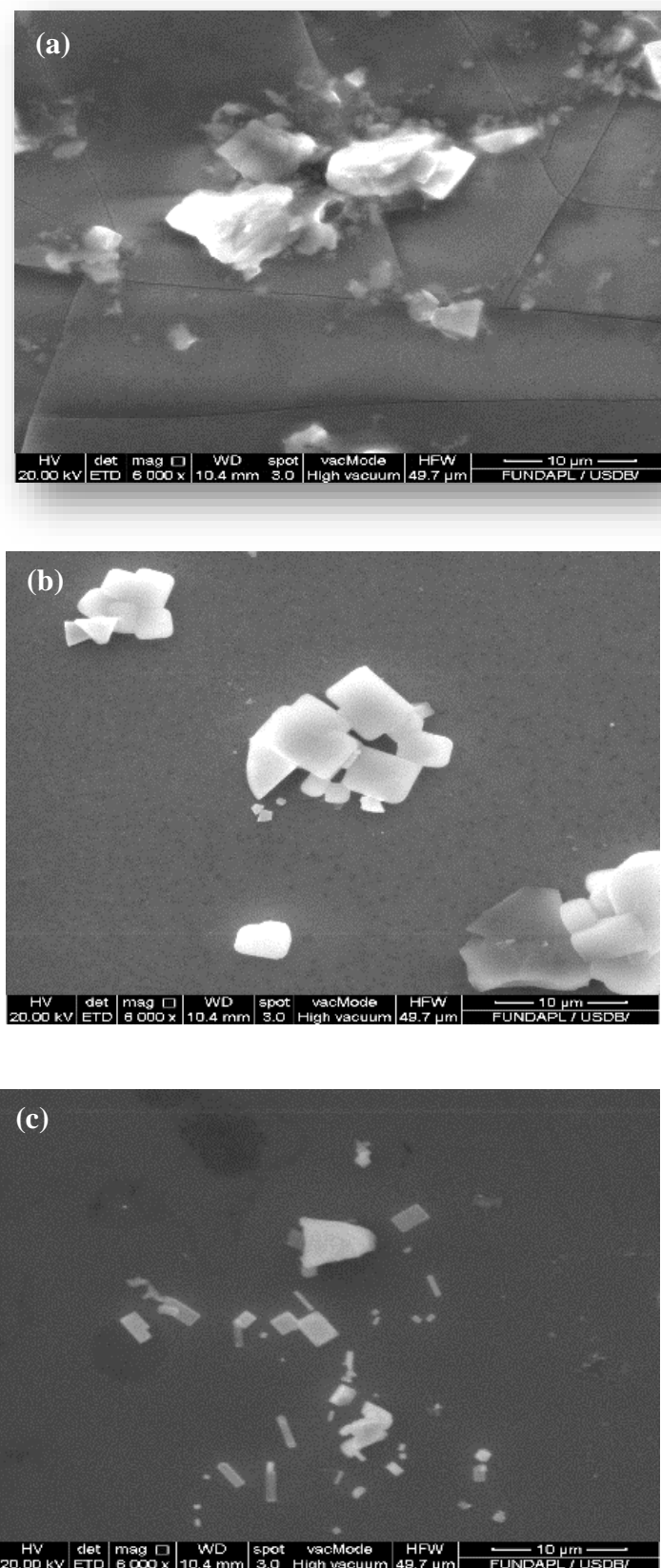
On remarque que la taille des cristallites diminue en fonction de la température pour le dioxyde d'étain SnO₂ par contre pour le cas du SnO la taille des grains augmente. Ceci qui peut être expliqué par la présence de déficit en oxygène

III.3. Analyse morphologique de la surface :

L'étude morphologique de la surface des couches élaborées est très importante pour la croissance des films elle a une influence sur la géométrie de la surface.

III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figures III.6 représente les images MEB de nos couches SnO₂ pour différentes températures de recuit de 200°C ; 300°C et 400°C respectivement. A cause d'une panne du mode low vacuum Les images sont obtenues en mode high vacuum ce qui nous a limités d'avoir une résolution des images qui ne peut dépasser 10 μ m.



FigureIII. 6: Image MEB des échantillons recuits à températures (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C

Les micrographies MEB des couches recuites à 200°C, 300°C et 400°C sont représentées sur la figure (III.6) montrent que la température de recuit influe sur la morphologie des couches

Sur l'image obtenus pour l'échantillon recuit à 200°C on observe des grains de forme aléatoire tandis que pour les échantillons recuit à 300°C et 400°C il y a des grains de forme tétragonale mais puisque on est limité par la résolution de l'appareil MEB à une résolution de 10 µm (on a travaillé en mode High Vacuum) on ne peut pas dire que ces grains correspondent au matériau oxyde d'étain ou à des impuretés du a la contamination des échantillons.

III .4. Analyse par Spectroscopie à énergie dispersive (EDS) :

Nous avons analysé l'ensemble de nos composés pour différentes températures de recuit par la Spectroscopie à énergie dispersive qui permet de connaître quantitativement les fractions en poids des constituants de chaque échantillon. Les résultats obtenus au moyen de la spectroscopie EDS sont représentés par des spectres d'intensités en fonction de canaux d'énergie Figure (III.9, III.10 et III.11). Les tableaux III.2 représentent les pourcentages molaires et massiques pour l'ensemble des matériaux synthétisés.

On observe la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux d'oxygène et d'étain. Les autres pics observés, c'est-à-dire les pics de Si et de çà sont dû au substrat sur lequel l'échantillon a été déposé. La petite quantité d'oxygène signifie qu'il y a un déficit d'oxygène.

Tableau III. 2: Composition élémentaires en pourcentage massique de SnO₂ recuit à 200°C, 300°C, 400°C

Spectrum: 200

Element	Series	Net un.	C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
silicium	K-series	126327	25.29	40.76	32.91	3.46
étain	L-series	17815	6.22	10.03	1.92	0.65
calcium	K-series	32198	8.18	13.18	7.46	0.81
oxygène	K-series	717	2.98	4.80	6.81	2.30
sodium	K-series	4785	2.44	3.93	3.87	0.61
chlore	K-series	5386	1.33	2.15	1.37	0.23
magnésium	K-series	2310	0.79	1.28	1.19	0.23
aluminium	K-series	1473	0.37	0.59	0.50	0.14
carbone	K-series	1682	14.46	23.30	43.98	8.64
Total:		62.05	100.00	100.00		

Spectrum: 300

Element	Series	Net un.	C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
silicium	K-series	25459	23.89	40.59	36.57	3.33
étain	L-series	4855	6.82	11.59	2.47	0.78
calcium	K-series	6634	6.65	11.30	7.14	0.73
oxygène	K-series	159	2.83	4.81	7.61	3.61
chlore	K-series	3874	3.91	6.65	4.75	0.54
sodium	K-series	1688	3.95	6.71	7.39	1.02
magnésium	K-series	379	0.63	1.07	1.12	0.25
aluminium	K-series	263	0.31	0.53	0.50	0.16
azote	K-series	141	5.52	9.39	16.96	7.32
carbone	K-series	113	4.33	7.36	15.50	6.26
Total:		58.85	100.00	100.00		

Spectrum: 400

Element	Series	Net un.	C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
silicium	K-series	21001	25.02	45.27	39.86	3.50
étain	L-series	3306	6.53	11.81	2.46	0.78
calcium	K-series	5254	7.38	13.35	8.23	0.82
sodium	K-series	696	2.14	3.88	4.17	0.66
magnésium	K-series	341	0.70	1.27	1.29	0.28
aluminium	K-series	261	0.39	0.70	0.64	0.19
oxygène	K-series	108	2.61	4.73	7.31	3.87
carbone	K-series	96	4.71	8.53	17.56	7.28
azote	K-series	110	5.79	10.47	18.48	8.43
Total:		55.27	100.00	100.00		

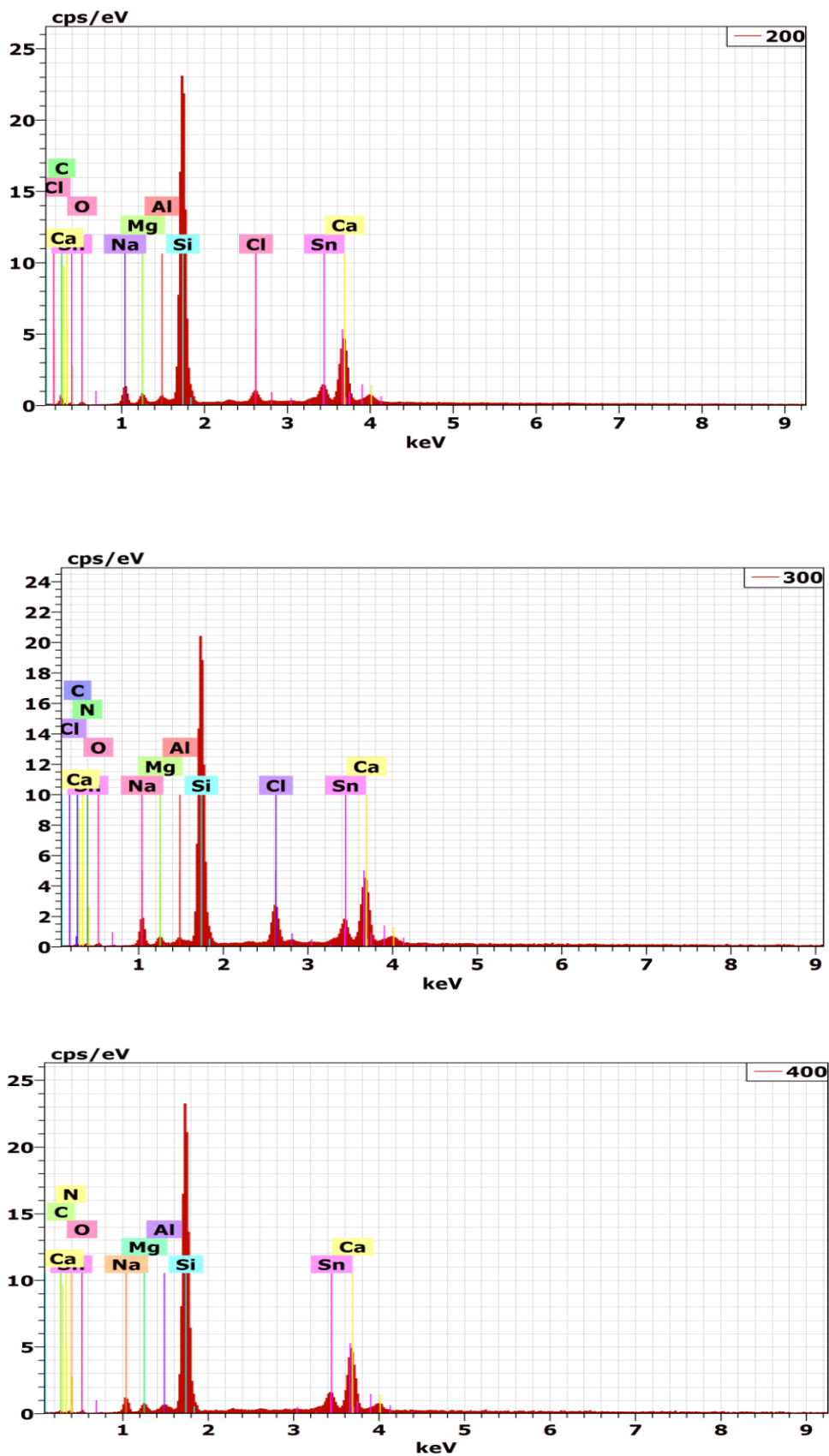


Figure III. 7: Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDS des couches minces d'oxyde d'étain déposées à 200°C, 300°C et 400°C.

III.5. Analyse Spectroscopique FTIR-ATR :

Les couches minces de SnO₂ déposées à différentes températures ont été analysées par la spectroscopie infrarouge FTIR en mode ATR, afin d'identifier les différentes molécules existantes et les fréquences de vibration de ses liaisons. Les spectres obtenus des trois échantillons recuits à température 200°C, 300°C et 400°C sont représentés par la figure III.7.

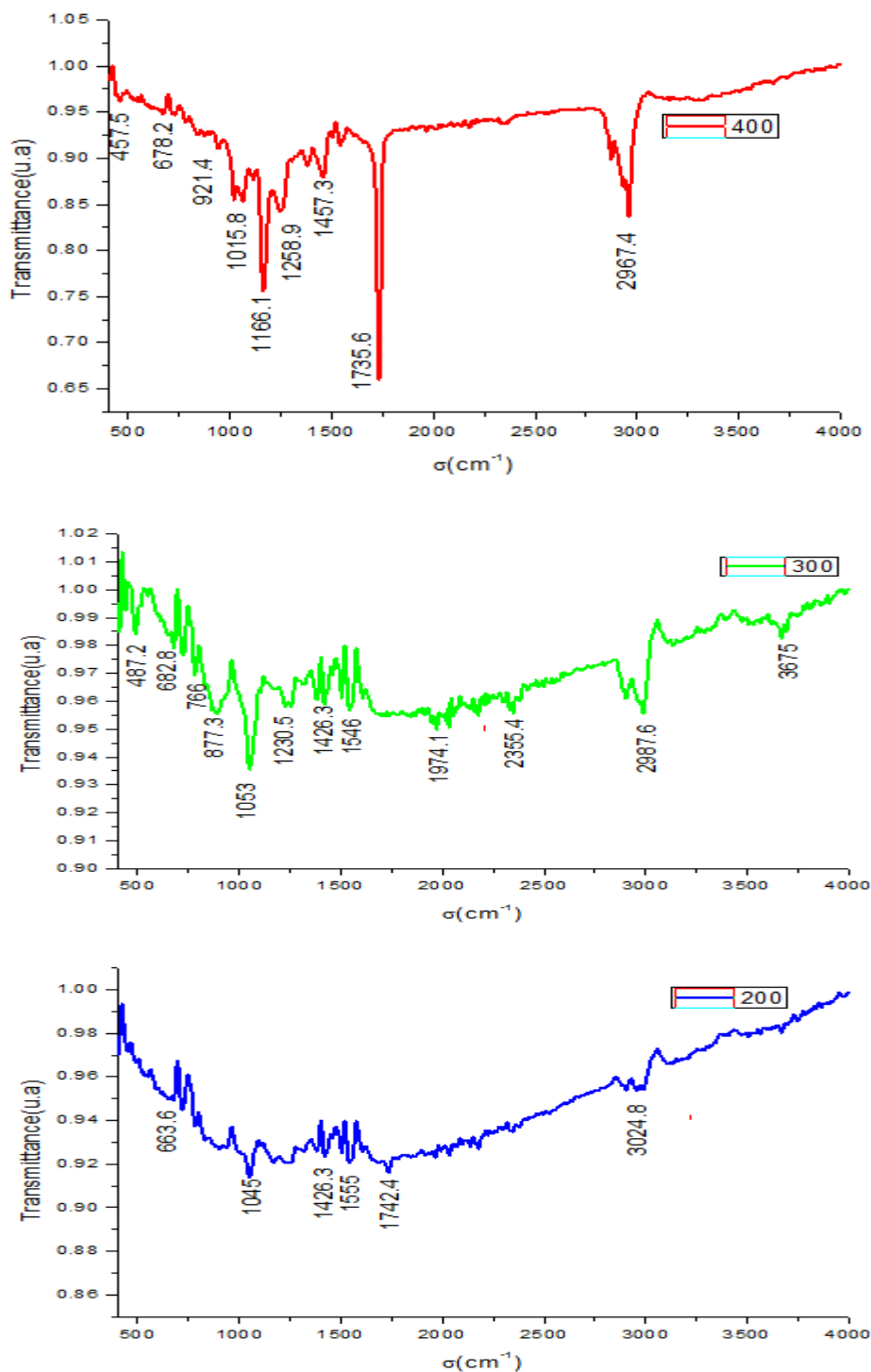


Figure III.8: Spectres FTIR des échantillons recuit 200°C, 300°C et 400°C.

L'analyse des spectres de la figure III.7 montre l'existence de plusieurs bandes caractérisant les vibrations d'élongation et de déformation des groupements O-H et C-H. La majorité de ces bandes proviennent des produits organiques utilisés dans la synthèse. Les spectres des échantillons recuits à 200°C et 300°C présentent des pics de faible intensité comparé à celui recuit à 400°C. On peut remarquer aussi qu'il y a des liaisons qui sont reproductible dans les trois spectres les autres disparaissent avec l'augmentation de la température.

Par ailleurs, Le pic existant au voisinage de 625 cm^{-1} est attribué au mode de vibration des liaisons Sn - O ou Sn = O selon [45] tandis que dans [53] elle est affectée à la vibration d'élongation antisymétrique de la liaison O-Sn-O dans notre cas (678.2) pour 400°C, (682.8) pour 300°C et (663.6) pour 200°C. Les pics présents à (921.4 et 1015) pour 400°C, (1053) pour 300°C et (1045) pour 200°C sont caractéristique de la vibration de déformation OH dans la liaison Sn-OH. On peut constater qu'en augmentant la température de recuit, le rapport d'intensité des pics $I(\text{O-Sn-O})/I(\text{Sn-OH})$ augmente et cela est vraisemblablement dû à la cristallisation de SnO_2 ou à la déshydroxylation de la surface par effet thermique.

Il serait aussi important de voir, qu'à 400°C, l'intensité de la bande SnO-H vers 3675 cm^{-1} devient très faible présageant une surface de SnO_2 moins hydratée.

Les bandes situées entre 1600-1700 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de la liaison OH de la molécule d'eau (H_2O) qui sont présentes.

Le tableau III.3 regroupe les principales bandes d'absorption et leurs attributions et illustre une comparaison de nos résultats avec d'autres travaux expérimentaux trouvé dans la littérature.

Tableau III. 3 : Comparaison de nos résultats avec d'autres travaux expérimentaux trouvés dans la littérature.

Type de liaison	Nos spectres (cm^{-1})			Expérimentale (Cm^{-1})	Référence
	200°C	300°C	400°C		
Sn=O		766, 877.3	921.4	[700-970]	
Sn-O	457.5, 678.2	682.8	663.6	[420-700]	

Sn-O-Sn	678.2	682.8	663.6	680	[45]
O-H	2967.4	2987		2977	
C-H		2355.4		2380	
O-Sn-O	678.2	682.8	663.6	624	[46]
O-H	1735	3675	1555	3413, 1642	
C-H	2967.4	2987		2923, 2854, 1468	
Sn-O-Sn	678.2	682.8	663.6	615	[47]
C-H					
O-H					
Sn-O-Sn				[400-700]	[48]
O-H				3000,3500	
Sn-O	678.2	682.8	663.6	620	[49]
Sn-O-Sn					
Sn-O-Sn	678.2	682.8	663.6	[500-700]	[50]
Sn-O				548, 644	
O-H				3455	
H-OH				1628	
O-Sn-O				[430-620]	[51]
Sn-O	678.2	682.8	663.6	563.43, 614.26	
O-H	475	487		1623	
Sn-O	475	487		514	[52]
O-Sn-O	678.2	682.8	663.6	615	
O-H				3460,1628	
C=H		1974		1629, 1923	

III.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés structurales de nos échantillons de SnO₂ en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique Trempage-Tirage. L'étude structurale par la diffraction des rayons X a montré que tous les dépôts obtenus sont polycristallin avec existence de différentes phases. La croissance préférentielle ainsi que la taille des cristallites dans les couches élaborées est en fonction de la température. La caractérisation spectroscopique par FTIR-ATR a montré l'existence des toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels avec une amélioration de la cristallisation des échantillons avec l'augmentation de la température de recuit.

L'existence de la liaison Sn-OH montre que nos échantillons sont de bonne qualité pour application dans la détection.

Conclusion générale

Conclusion Général

Nous avons étudié dans ce travail les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de SnO₂ déposés sur des substrats en verre par la technique Trempage-Tirage. Nous avons focalisés notre travail à l'étude des propriétés structurales et morphologique

Pour ce faire nous avons préparé des couches minces de SnO₂ sans recuit. On a constaté que la qualité des couches n'était pas satisfaisante donc le traitement thermique est indispensable.

Dans une deuxième étape nous avons changé la température de séchage pour avoir des xérogels de SnO₂ de bonne qualité et on a varié les températures de recuit 200°C, 300°C et 400°C. Après l'étape d'élaboration des couches minces, nous avons passé à leur caractérisation par les techniques (DRX, MEB, EDS et FTIR). Les résultats obtenus montrent que : L'étude structurale par la diffraction des rayons X a montré que tous les dépôts obtenus sont polycristallines avec existantes des phases instables d'oxyde d'étain celles obtenus pour les recuit 200°C et 300°C ont données une structure tétragonal de SnO tandis que celui recuit à 400°C a montré une structure tétragonal type rutile SnO₂.

Les paramètres de maille sont comparables avec ceux de la littérature. La taille des grains varie avec la température de recuit. Ces résultats montrent qu'à des températures de recuit supérieurs à 300 on peut avoir la structure rutile SnO₂.

L'analyse EDX nous a confirmé que les couches obtenues correspondent à la formation d'oxyde d'étain avec existence du déficit en oxygène.

Les caractérisations spectroscopiques par FTIR-ATR ont montré l'existence des différentes liaisons chimiques (Sn-O, Sn-O-Sn) caractéristiques à la formation oxydes SnO pour 200°C et 300°C et SnO₂ pour 400°C, de groupement hydroxyle OH et H₂O et présence des bandes caractéristiques de la vibration de déformation OH de la liaison Sn-OH en surface ce qui confirme la qualité du matériau vis-à-vis de la détection.

La température de recuit a un rôle important dans la cristallisation des couches minces Comme perspective de ce travail une optimisation d'autre paramètres de dépôt et envisageable.

Références

- [1] O. Mryasov et A. Freeman, « Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 23, p. 233111, déc. 2001.
- [2] H.-C. Lee et W.-S. Hwang, « Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO₂/TiO₂ thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 4, p. 1889-1897, déc. 2006.
- [3] A. Boumediene « Etude théorique des propriétés structurales et électronique de la surface de couches minces d'oxyde d'étain SnO_x contenant des impuretés antimoine (Sb³⁺, Sb⁵⁺ cluster Sby) » Thèse de doctorat, université de blida1. 2014
- [4] Souad LAGHRIB, « Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif,
- [5] A. Seko, A. Togo, F. Oba, et I. Tanaka, « Structure and Stability of a Homologous Series of Tin Oxides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 4, p.045702, janv. 2008, doi:10.1103/PhysRevLett.100.045702.
- [6] W. Hamd, Y.C. Wu, A. Boule, E. Thune, R. Guinebretière “Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol–gel dip-coating” *Journal Thin Solid Films* 518 (2009) 1–5
- [7] athman ben haoua « Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires » thèse doctorat université de Ouargla.
- [8] Abdelkader ELAZIOUTI, « Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photo catalyse pour la dépollution », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf Oran, 2014.
- [9] J. Savioli, A. L. Gavin, A. K. Lucid, et G. W. Watson, « The structure and electronic structure of tin oxides », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 11-39.
- [10] H. T. Girao, « Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO₂ », phdthesis, Université de Lyon, 2018.
- [11] S. S. Mali *et al.*, « Hierarchical SnO₂ microspheres prepared by hydrothermal process for efficient improvement of dye-sensitized solar cell properties », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, n° 12, p. 496, déc. 2015, doi: 10.1007/s11051-015- 3260-6.
- [12] Xiatao. Hao, Jin. Ma, Deheng. Zhang, Yingge. Yang, Xiangang. Xu, Feng. Chen, Honglei. Ma, *Applied Surface Science* 189(2002)157-161

Références

- [13] V. Mauchamp Université de Nantes, 2006. Français
- [14] M. Bourahla, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », Université Mohamed Bougera Boumerdès.
- [15] K. C. Mishra, K. H. Johnson, et P. C. Schmidt, « Electronic structure of antimony-doped tin oxide », *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 20, p. 13972- 13976, mai 1995, 10.1103/PhysRevB.51.13972.
- [16] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258
- [17] Jun Bo han, Hui Jun Zhou, QuQuan Wang, *Materials Letters* 60 (2006) 252 -254
- [18] Tawous KACEL, « Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [19] Chourouk NASSIRI, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat , 2017
- [20] S. Haireche these de doctorat « ELABORATION ET CARACTERISATION DE L'OXYDE D'ETAIN EN COUCHES MINCES CONTENANT DES IMPURETES DE Sb³⁺, Sb⁵⁺ ».
- [21] Benelmadjat Hanane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [22] Chourouk Nassiri, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor) », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, 2017.
- [23] S. Ebrahimi-Koodehi, F. E. Ghodsi and J. Mazloum, "Optical, electrical, and electrochemical behavior of p-type nanostructured SnO₂: Ni (NTO) thin films", 2018.
- [24] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar and S. Umamaheswari, *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 143 (2015) 172.

Références

- [25] D.S. Ghosh, et al., Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, *Optics Letters*, 2009, 34(3), p. 325-327.
- [26] Rabaste SEBASTIEN, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2003.
- [27] Mourad ATTALLAH, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [28] Caroline DESFOURS, Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2009.
- [29] El-hachmi BENYAHIA, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [30] Salim CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas– Setif, 2012.
- [31] H. Sefardjella, « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », Thèse de doctorat en science, université 20 août Skikda, 2015
- [32] V. Sharma, « Optical properties of tin oxide nanomaterials », in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, p. 61-99.
- [33] http://www.efunda.com/processes/plastic_molding/molding_dip.cfm.
- [34] Azizi Houda “ Effet de l'irradiation laser sur les propriétés des films mince d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel”, mémoire de master, Université Larbi ben mhididi oum El bouagha (juin 2013)
- [35] https://www.holmarc.com/dip_coating_unit_IR.php.
- [36] B.Benrabah et al “Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process” *Superlattices and Microstructures* 50 (2011) 591–600 C.
- [37] Frédéric SERNA (1), Jean LAGNEAU (1), Jean-Marc CARPENTIER “La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ” Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS.

Références

- [38] Yacine BENLATRECHE, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat, institut des sciences et technologies, Paris, 2011.
- [39] Abdellah MOUSTAGHFIR, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [40] Cherlotte C. Gervillie, « composite carbone SnO₂ fluoré comme matériau d'électrode négative pour accumulateur Lithium-ion », Thèse de Doctorat, université paris 2020.
- [41] Khaled Zhou « Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel » mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.
- [42] J. P. Eberhart, "Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons", (1991).
- [43] : I. CHADOU Thèse de Magister « Etude des Propriétés Electriques des Couches Mincees de SnO₂ Obtenues par Sol-Gel » université de setif 2007.
- [44] B. BENRABAH thèse de doctorat « Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating » » Université USTO Oran 2010.
- [45] N.C. Horti "Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles: Effect of solvents", Optik international journal for Light and Electron optics 169, 314-320, (2018).
- [46] S. Gnanam V. Rajendran "Luminescence properties of EG-Assisted SnO₂ nanoparticles by Sol-Gel process" Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 5, No 3, July-September 2010, p. 699-704.
- [47] Karzan Abdulkareem Omar "Tin Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Study their Particle Size at Different Current Density" Department of Chemistry, University of Dr. Babasaheb Ambedkar Marathwada, Aurangabad 431 004, Maharashtra State – India.
- [48] A.N. Banerjee et al "Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method" Department of Physics, Jadavpur University, Calcutta 700 032, India.
- [49] Pawan Chetri et al, "Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles" physica E 47 257-263 (2018).

Références

- [50] Gemate-Leen et al, "Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂ /SiO₂" Materials Research. 2015; 18(3): 639-643 Nanocomposite.
- [51] Jasneet Kaur et al, "Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO₂ nanoparticles" Department of Physics, Eternal University, Baru Sahib, Sirmour, HP 173101, India.
- [52] Zeba Nasir et al, "Co-precipitation synthesis and characterization of Co doped SnO₂ NPs, HSA interaction via various spectroscopic techniques and their antimicrobial and photocatalytic activities" Department of Chemistry, Aligarh Muslim University, Aligarh 202 002, UP, India.
- [53] A. GHEDDARI thèse de doctorat « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des Couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ 2013.