

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Faculté des sciences et techniques

Laboratoire Science des procédés céramiques et de traitement de surface

Thèse N° 74.2009

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Wael Hamd

Le 14 décembre 2009

Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2

Directeur de Thèse : René Guinebretière

co-encadrants de thèse : E. Thune et A. Boulle

Jury

Rapporteurs

A. AYRAL

Professeur à l'Université de Montpellier 2, IEM

F. BERNARD

Professeur à l'Université de Bourgogne, ICB

Examineurs

Ch. LEROUX

Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var, IM2NP

A. BOULLE

Chargé de Recherches CNRS, SPCTS Limoges

E. THUNE

Maître de Conférences, ENSCI, SPCTS Limoges

R. GUINEBRETIERE

Professeur, ENSCI, SPCTS Limoges

A mes parents ...

YA RAB ...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été mené au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS n°6638, à Limoges, grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier les directeurs successifs du SPCTS, Monsieur JEAN-FRANCOIS BAUMARD et Monsieur THIERRY CHARTIER, de m'y avoir accueilli.

Messieurs ANDRE AYRAL, Professeur à l'Université de Montpellier II, et FREDERIC BERNARD, Professeur à l'Université de Bourgogne, ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime ma plus vive gratitude pour avoir accepté la charge de juger ce travail.

Je remercie vivement Madame CHRISTINE LEROUX, Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury, en tant que présidente.

Monsieur RENE GUINEBRETIERE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) a dirigé ce travail. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses précieux conseils et sa disponibilité. Ses qualités professionnelles et humaines ont été toujours présentes pour me motiver durant cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Monsieur ALEXANDRE BOULLE, Chargé de Recherche CNRS qui a co-encadré ce travail. Il m'a transmis tout au long de cette thèse, son esprit scientifique, sa méthodologie pour analyser les résultats, ainsi que son caractère pragmatique. Je le remercie pour l'aide précieuse qu'il m'a consentie lors de la préparation des publications et de la rédaction du manuscrit. Qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude.

Madame ELSA THUNE, Maître de Conférences à l'ENSCI, a également co-encadré ce travail. Je tiens à la remercier pour la rigueur dont elle a fait preuve à chaque instant ainsi que pour son aide précieuse en matière de microscopie électronique en transmission et de microscopie à force atomique. Je la remercie également pour l'aide qu'elle m'a apportée,

toute au long de cette thèse et notamment lors de l'impression et de la correction du manuscrit. Je lui suis très reconnaissant.

Je tiens également à remercier sincèrement Monsieur CYRILLE ROCHAS, directeur de recherche au CERMAV, pour son aide remarquable lors des expériences de diffusion centrale des rayons X sur la gélification des sols sur la ligne BM02 à l'ESRF.

Mes remerciements vont également à tous les personnels du laboratoire et de l'ENSCI. En particulier, je remercie Monsieur BERNARD SOULESTIN pour la préparation des échantillons de microscopie électronique en transmission, Monsieur ANDRE LECOMTE pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues durant ces trois années et Monsieur PIERRE-MARIE GEFFROY pour son soutien et ses conseils.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble de mes collègues et amis thésards durant ces quelques années : FRANCOIS LALLET, FLORINE CONCHON, HASSAN SAOUD ROMAIN BACHELET, AHMAD FAKIH et DEBORAH DOMPOINT. Je remercie également les différents étudiants ayant réalisé leur stage de PFE/Master en lien avec mon sujet de thèse, ainsi que tous mes amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables autour de soirées franco-libanaises entre LYON et LIMOGES. Je n'oublierai jamais ton aide amicale ATTIA, lors de mon arrivée à LYON.

Enfin, j'adresse mes remerciements à ma « *belle* » famille, à ceux qui ont toujours répondu présents lorsque le moral n'était pas au rendez vous. Mes parents, votre lumière qui vient de la Méditerranée m'a toujours accompagné, elle a envoyé en moi beaucoup d'ambition et d'espoir, à chaque fois que j'ai eu à surmonter un problème. A mon père SAID, ma mère LEILA, mes frères WISSAM, NEMR, NADER, et ma sœur WISSAL, un grand « CHOKRAN » du fond du cœur à vous, mais aussi à EMILIE et à son Sweety.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

I	Le dioxyde d'étain.....	3
I.1	Applications.....	3
I.2	Structure cristalline et électronique de SnO ₂	4
	<i>I.2.1 Structure cristalline.....</i>	<i>4</i>
	<i>I.2.2 Structure électronique.....</i>	<i>7</i>
II	La méthode sol-gel.....	7
II.1	La réactivité des alkoxydes.....	9
II.2	Modification des alkoxydes.....	10
II.3	Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel.....	11
II.4	Avantages du procédé sol-gel.....	12
III	Les techniques de dépôts des couches minces.....	13

CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION

I	Spectroscopie Infra Rouge.....	22
II	Diffusion centrale des rayons X.....	23
II.1	Principe général.....	24
II.2	Dispositif utilisé.....	26
III	Diffraction des rayons X.....	28
III.1	Montage dédié à l'étude des échantillons polycristallins d'orientation aléatoire.....	28
III.2	Montage dédié à l'étude des couches minces.....	29
IV	Microscopie à force atomique.....	31

IV.1	Instrumentation.....	32
IV.2	Traitements des images.....	35
V	Microscopie électronique en transmission.....	36
V.1	Caractéristiques du microscope.....	36
V.2	Formation des images.....	37
V.3	Préparation des échantillons.....	38
	V.3.1 <i>Les coupes planes</i>	38
	V.3.2 <i>Les coupes perpendiculaires</i>	39

CHAPITRE III : ELABORATION ET ETUDE MICROSTRUCTURALE DE SOLS ET DE GELS DE SnO₂

I	Préparation des sols et étude de la gélification.....	44
I.1	Synthèse à partir de SnCl ₂ .2H ₂ O modifié dans l'éthanol.....	45
	I.1.1 <i>Procédure expérimentale utilisée</i>	46
	I.1.2 <i>Analyse par spectroscopie Infra Rouge</i>	48
I.2	Synthèse à partir de Sn(O-i-Pr) ₄ .iPr-OH commercial, gélification dans un solvant mixte toluène/isopropanol.....	50
	I.2.1 <i>Etude de l'influence de la quantité de toluène, de la concentration en étain et du taux de complexation sur le temps de gel</i>	51
	I.2.2 <i>Analyse par spectroscopie Infra Rouge</i>	58
II	Etude par diffusion centrale de rayons X de la gélification de sols précurseurs de SnO₂.....	59
II.1	Cinétique de gélification et temps de gel.....	60
II.2	Taille des agrégats polymériques et structure interne des gels.....	62
	II.2.1 <i>Croissance des agrégats polymériques</i>	62
	II.2.2 <i>Structure interne des gels</i>	64
III	Cristallisation et croissance granulaire dans les xérogels.....	69
III.1	Caractérisation par DRX : méthodologie.....	69
	III.1.1 <i>Correction de l'élargissement instrumental</i>	69
	III.1.2 <i>Détermination des paramètres microstructuraux</i>	70
III.2	Evolution microstructurale des xérogels en fonction de la température.....	71

CHAPITRE IV : EVOLUTION DES COUCHES MINCES DE SnO₂ ET CREATION DES NANO-ILOTS

I	L'alumine.....	80
I.1	Structure en volume.....	80
I.2	Description de la surface (001).....	81
II	Étude de la croissance par traitement post dépôt au sein des couches minces.....	83
II.1	Cristallisation et croissance cristalline au sein des couches minces élaborées par voie sol-gel.....	84
II.2	Mise en îlots.....	84
III	Etude microstructurale de couches de SnO₂ en fonction des conditions de traitements thermiques.....	85
III.1	Considérations expérimentales.....	85
III.2	Croissance granulaire	87
III.3	Texturation.....	93
IV	Réalisation de couches de faibles épaisseurs et organisation des îlots.....	95
IV.1	Approches de synthèse.....	96
IV.2	Les surfaces vicinales.....	97
	<i>IV.2.1 Morphologie des surfaces vicinales d'alumine (001).....</i>	<i>98</i>
	<i>IV.2.2 Rassemblement de marches sur une surface vicinale (0001) de saphir.....</i>	<i>99</i>
	<i>IV.2.3 Stabilisation des surfaces vicinales nanostructurées.....</i>	<i>100</i>
IV.3	Réalisation de nano-îlots de SnO ₂	102
	<i>IV.3.1 Cas des sols concentrés (0,5 et 0,3M).....</i>	<i>102</i>
	<i>IV.3.2 Cas des sols de faible concentration (10⁻² et 10⁻³ M).....</i>	<i>105</i>
	Conclusion générale.....	114

INTRODUCTION GENERALE

L'engouement actuel pour l'étude des nanomatériaux est lié à l'émergence de nouvelles propriétés, à l'exacerbation ou au contraire à la disparition de certaines propriétés physiques (optiques, électroniques,...) ou chimiques (réactivité, catalyse,...) lorsque les dimensions des particules sont de l'ordre de quelques nanomètres. L'étude des nanomatériaux et de leurs propriétés fait appel à des disciplines issues de tous les domaines des sciences (physique, chimie, biologie, médecine...) et il est aujourd'hui courant de qualifier cette «nouvelle» science de nanoscience. Dans le domaine de la science des matériaux, toutes les familles sont concernées par cet intérêt : les métaux, les alliages semi-conducteurs du groupe IV ou III-V, les oxydes, carbures, nitrures, etc.

Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de nanomatériaux. Parmi ces techniques, la voie sol-gel présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés. Depuis une vingtaine d'années, le groupe «nanostructures et précurseurs céramiques» du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (CNRS UMR 6638) travaille sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux céramiques (poudres, massifs, couches minces) synthétisés par voie sol-gel. L'étude des processus chimiques et physiques qui conduisent à la gélification des solutions et les mécanismes de cristallisation et de croissance des nanoparticules formées, constitue une activité historique de l'équipe. Parallèlement, une activité importante est dédiée à l'analyse quantitative de la microstructure de ces matériaux nanostructurés, au moyen de la diffusion et de la diffraction des rayons X. A l'occasion de ce travail de thèse, nous avons porté notre attention sur la synthèse par voie sol-gel du dioxyde d'étain (SnO_2) sous forme nanométrique. Ce choix a été conduit par les propriétés chimiques (notamment en terme de détection gazeuse) mais également physiques de SnO_2 , puisqu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur à grand gap. L'utilisation effective de SnO_2 en tant que semi-conducteur impliquera toutefois la synthèse de couches minces, voire de couches épitaxiales. A ce jour, il existe peu d'études faisant état de l'élaboration de couches de SnO_2 texturées ou épitaxiées par voie sol-gel. La croissance granulaire au sein des couches minces de SnO_2 , ainsi que la réalisation de nano-îlots texturés seront discutées au cours de ce travail.

Ce travail s'articule autour de deux grandes thématiques. La première partie consiste à définir les conditions de synthèse permettant une mise en solution optimale des précurseurs organométalliques et menant à une gélification effective des sols. La seconde partie consiste à mettre en application le procédé sol-gel préalablement optimisé afin de synthétiser des couches minces nanostructurées de SnO₂. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de déposer SnO₂ sur des substrats de saphir orientés (001).

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre rappelle les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude, un accent particulier étant mis sur la description de SnO₂ et de la méthode sol-gel. Nous présenterons dans le deuxième chapitre les techniques utilisées pour la caractérisation des gels et des couches élaborées, avant d'aborder dans le troisième chapitre, la gélification des précurseurs à base de SnO₂. Pour la première fois, en ce qui concerne les précurseurs d'oxyde d'étain, cette gélification a été menée et étudiée dans des sols élaborés à partir d'un solvant mixte constitué d'un mélange de toluène et d'isopropanol. Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude de la croissance granulaire et de la formation de nano-îlots au sein de couches minces de SnO₂. Nous discuterons également dans ce chapitre de l'auto-organisation de nano-îlots déposés sur des surfaces vicinales nanostructurées de saphir.

CHAPITRE I : CONTEXTE

BIBLIOGRAPHIQUE

L'amélioration des propriétés des matériaux nécessite un contrôle précis de leur microstructure à une échelle nanométrique. Un tel contrôle peut être réalisé en optimisant les paramètres de synthèse. Dans ce contexte, la technique sol-gel est attrayante car elle permet de synthétiser à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux massifs et couches minces tout en garantissant un contrôle rigoureux de la stœchiométrie.

Le but de ce chapitre est donc de présenter le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous décrirons dans la première partie le dioxyde d'étain, SnO_2 , ses propriétés et ses applications. La deuxième partie sera consacrée à la méthode sol-gel que nous utiliserons pour la synthèse des gels et des couches minces.

I Le dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

I.1 Applications

L'ajout de petits cristaux opacifiant à une matrice vitreuse est l'un des modes de fabrication des verres opaques. Parmi ces cristaux, l'oxyde d'étain, ajouté dans une proportion de 5-15 % en masse, est abondamment utilisé dans la production des lustres opaques et glacés. Bien que la zircone puisse être une bonne alternative, sa quantité doit être deux fois plus grande que la quantité d'oxyde d'étain pour produire le même degré d'opacité.

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats [1]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [2].

Dans le domaine de la catalyse, l'oxyde d'étain facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C et il est actif dans la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone à des températures inférieures à 150°C. Il semble être également un composant actif intéressant pour la réduction des gaz NOx. Il est actif et stable dans la réduction catalytique sélective de NO par les hydrocarbures tels que CH₄, C₂H₄ et C₃H₈, en excès d'oxygène à 400°C [3]. Les performances catalytiques de SnO₂ sont optimales lorsqu'il est dispersé sur un support d'alumine. Le système SnO₂/Al₂O₃ étudié par Kung et al. [4,5] est actif pour la réduction de NO par le propène à 475-700°C en présence d'un excès d'oxygène et d'eau. Plusieurs articles de références [6,7] résument les différentes propriétés de SnO₂, ses structures, ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz.

I.2 Structures cristalline et électronique de SnO₂

I.2.1 Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [8] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est P4/mnm. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn⁴⁺, est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O²⁻, tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure 1.

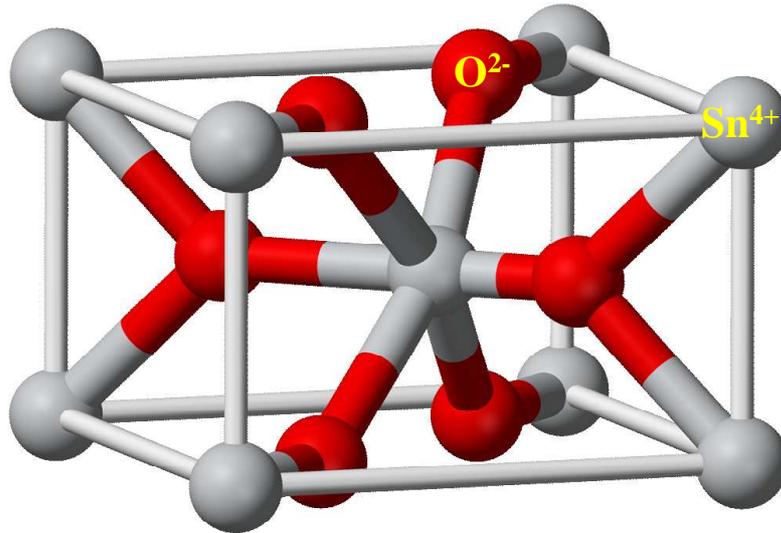


Figure 1: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [9]

I.2.1.1 Polymorphisme de SnO₂ en fonction de la pression

Le comportement à haute pression des dioxydes métalliques MO₂, où M est un des cations des groupes IVA et IVB tel que le Si, Ge, Sn, Ti, Zr a été très étudié. Ces matériaux montrent sous pression un polymorphisme étendu et une variété de processus de transformation menant à des structures de forte coordination. Les dioxydes du groupe IV B (Ge, Sn, Pb) montrent les mêmes transitions de phases que celles observées dans le cas de la silice mais à des pressions plus basses [8].

Différentes observations expérimentales montrent que SnO₂ subit des changements de phases à des pressions élevées [10,11]. Une transition de type rutile au type CaCl₂ s'effectue à 11,8 GPa. Une deuxième transition vers une structure de type α -PbO₂ commence à apparaître à partir de 12 GPa. Les deux phases α -PbO₂ et CaCl₂ se transforment en phase cubique de type fluorine à une pression supérieure à 21 GPa et à température ambiante. Lors de la diminution de la pression, une transformation inverse a été observée et l'échantillon récupéré dans les conditions ambiantes se compose d'un mélange de deux phases, rutile et α -PbO₂.

Pour des pressions inférieures à 50 GPa, l'ordre de transition de phases en fonction de la pression appliquée est donc le suivant :

rutile (P4₂/mm) → type CaCl₂(Pnm) → type α -PbO₂(Pbcn) → phase cubique de type Pa $\bar{3}$.

La structure cristalline des phases obtenues après la transformation de la phase rutile est représentée à la figure 2.

Notons finalement que pour des pressions supérieures à 50 GPa et allant jusqu'à 117 GPa, il apparaît deux autres phases du type zircon orthorhombique I (Pbca) et du type cotunnite (Pnam) [12].

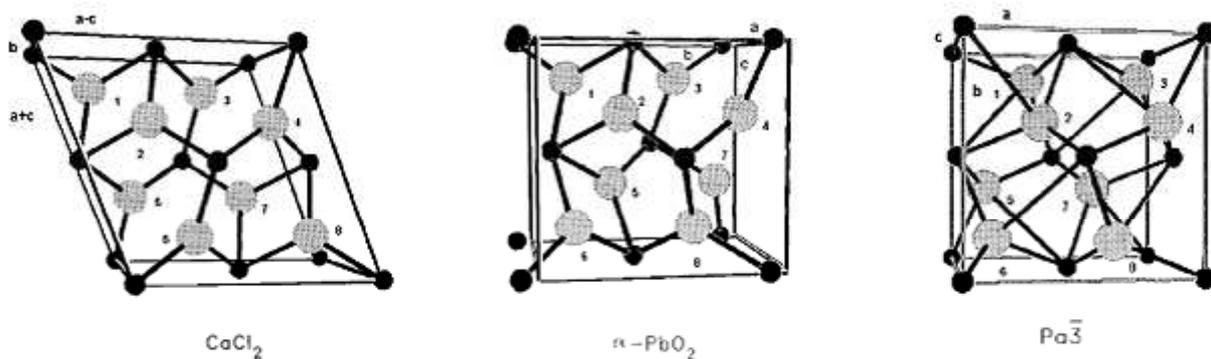


Figure 2 : structures cristallines des trois polymorphes de SnO₂ à des pressions inférieures à 50 GPa [12]

I.2.1.2 Influence de la taille des cristaux

Les transitions de phase dans un nanocristal ne sont pas les mêmes que dans un cristal plus volumineux. Classiquement, la pression critique d'une transition de phase solide-solide, à partir d'une structure faiblement coordonnée à une autre structure plus dense, augmente avec la réduction de la taille du cristal [13,14]. Par exemple, pour un massif de CdSe, la pression de transition est de 2,5 GPa, mais lorsque la taille est réduite à 1,3 nm de diamètre, la pression de transition augmente à 5 GPa. Dans le cas de Fe₂O₃, la pression de transition entre la phase γ -Fe₂O₃ (maghemite) et α -Fe₂O₃ (hématite) varie également de la même manière. Elle est égale à 27 GPa quand la taille des nanocristaux est de 7 nm ; elle augmente à 34 GPa puis 37 GPa quand la taille devient 5 nm puis 3 nm respectivement.

Les comportements à haute pression des échantillons nanocristallins et des échantillons massifs de SnO₂ ont été étudiés in-situ par diffraction des rayons X à l'aide du rayonnement synchrotron jusqu'à environ 40 GPa à température ambiante. En considérant la transition du rutile à la phase cubique, plus le nanocristal de SnO₂ est petit, plus la pression de transition nécessaire pour réaliser cette transformation est élevée. Pour un cristal volumineux, elle est égale à 22,3 GPa. Elle est égale à 29 GPa, 31 GPa et 43 GPa quand la taille du cristal est réduite de 14 nm à 8 nm et 3 nm respectivement. Tandis que dans le cas d'un massif, la valeur de la pression responsable de cette même transition, (rutile-phase

cubique) est égale à 22,3 GPa. L'accroissement de la pression de transition est principalement dû à la différence des énergies de surface entre la phase rutile et la phase cubique et/ou à l'accroissement du gap lorsque la taille des cristaux de SnO₂ devient plus petite [10].

I.2.2 Structure électronique

Sous sa forme stœchiométrique, SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stœchiométrie dans SnO₂ est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels [15].

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al. [16] ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at. La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène [17].

II La méthode sol-gel

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [18]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux

dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [19,20]. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas où le précurseur utilisé est un alkoxyde de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans le cas des autres alkoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques. De plus, ces gels se différencient des gels préparés par le procédé de Pechini [21]. Dans cette méthode, on utilise l'aptitude de certains acides hydroxycarboxyliques pour former des solutions stables « chélates-ions métalliques ». Ces solutions conduisent par chauffage, en présence de polyol, comme l'éthylène glycol, à des gels par la polyestérification.

D'une manière générale, deux voies principales sont possibles pour la synthèse sol-gel : la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires. Les solutions colloïdales sont obtenues par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution initialement polymérique. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si l'on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque, sous l'effet des forces attractives, les particules s'agglomèrent de façon à former un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou « gels physiques » sont réversibles. Les liaisons interparticulaires de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation. La deuxième voie, est une polymérisation des espèces moléculaires qui conduit suite à des réactions d'hydrolyse et de condensation, à la production des gels ; on parle alors des gels chimiques qui sont, eux, irréversibles.

L'utilisation de l'une ou de l'autre de ces méthodes dépend essentiellement du matériau final que l'on désire obtenir. Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute les alkoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [22].

Dans ce travail, la préparation des gels et des couches minces de SnO₂ a été conduite à partir des sols précurseurs à base d'alkoxydes. Nous décrirons ci-dessous les principales

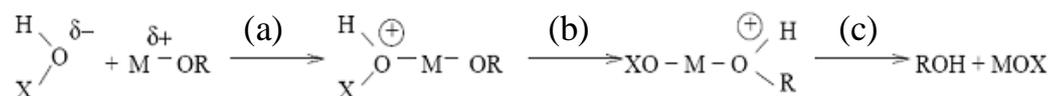
caractéristiques des alkoxydes métalliques et plus particulièrement les alkoxydes à base d'étain.

II.1 La réactivité des alkoxydes

Les alkoxydes, de formule générale $M(OR)_n$ [M désigne un atome métallique de valence n et R désigne une chaîne alkyle = (C_nH_{2n+1})] ont été largement étudiés dans les années 1960 et 1970 par Bradley et Mehrotra [23]. Les réactions des alkoxydes sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile [20] d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X représente soit H (réaction d'hydrolyse), soit M (réaction de condensation), ou L (réaction de complexation ; L étant un ligand de complexation organique ou inorganique) (réaction (1)).



Le mécanisme réactionnel de cette réaction S_N2 (substitution nucléophile de type 2) est décrit ci-dessous [22]:



- (a) addition nucléophile d'un groupe $\text{HO}^{\delta-}$ sur un centre métallique $\text{M}^{\delta+}$. Cette première étape augmente le nombre de coordination du métal dans l'état de transition.
- (b) transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe -OR chargé négativement.
- (c) départ du groupe ROH chargé positivement.

Dans le cas où $\text{X} = \text{H}$, les réactions d'hydrolyse et de condensation se présentent sous cette forme :



Cette substitution nucléophile, du fait qu'elle réduit la fonctionnalité du précurseur, favorise le découplage entre l'hydrolyse et la condensation. Les ligands, les moins électronégatifs, sont les premiers à partir durant l'hydrolyse tandis que les plus électronégatifs

partent durant la condensation. Par conséquent, la croissance des polymères devient anisotrope ce qui favorise la formation des gels polymériques.

II.2 Modification des alkoxydes

A l'exception des alkoxydes de silicium, la plupart des alkoxydes de métaux sont très sensibles à l'hydrolyse. Leur réactivité chimique dépend essentiellement de l'électronégativité du métal ainsi que de sa coordinence [24]. Cette réactivité augmente avec la charge positive de l'atome métallique δ_M et avec son aptitude à augmenter sa coordinence N et donc à former des oligomères.

Afin d'éviter des précipitations non contrôlées lors de l'hydrolyse, ces précurseurs doivent être manipulés dans une atmosphère sèche. De plus, leur réactivité doit être diminuée via une modification chimique (ou complexation) par des agents complexants comme les glycols, les acides organiques ou les β -dikétones. L'alkoxyde modifié obtenu présente un nombre de coordination plus élevé, une structure moléculaire différente et une fonctionnalité réduite [25]. Plusieurs travaux, portant sur l'ajout d'agents complexants, ont démontré que les meilleurs ligands complexants qui sont largement utilisés pour limiter la réactivité des alkoxydes sont les β -dikétones. L'acétylacétone (acacH) est un agent appartenant aux β -dikétones qui a fait l'objet de plusieurs brevets [26,27]. Ce ligand, moins hydrolysable que les groupes alkoxy et fortement complexant, modifie significativement la réactivité des alkoxydes.

En plus du rôle important que joue le taux de complexation (moles d'acétylacétone rajoutées par moles de métal) ($R = \text{acétylacétone} / M$) dans la modération des réactions, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alkoxydes sont également affectées par le nombre de moles d'eau ajoutées par mole de métal, appelé taux d'hydrolyse ($W = H_2O/M$) [28]. La quantité d'eau influe donc sur la structure des produits condensés. Ainsi, un sol polymérique se formera si la quantité d'eau ajoutée produit un nombre suffisant de liaisons hydrolysables ($W > 1$), alors qu'un très faible taux d'hydrolyse ($W < 1$) conduira à la formation de groupes oxo-alkoxydes modifiés. Les principaux paramètres qui modifient les cinétiques de gélification et par la suite la structure des polymères obtenus sont décrites dans le paragraphe II.3.

II.3 Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel

La structure finale des polymères dépend essentiellement de l'état chimique et physique du sol de départ. Parmi les paramètres qui ont une influence directe sur la qualité du sol on peut citer :

- **La nature chimique du métal et la structure de l'alkoxyde en cause** : ces paramètres déterminent la cinétique de réaction d'hydrolyse. Bien que l'électronégativité de Sn soit encore plus importante que celle de Si, les isopropoxydes d'étain s'hydrolysent très vite du fait de leur nombre de coordination égal à 6. Les vitesses d'hydrolyse de quelques alkoxydes en fonction de l'électronégativité de chaque métal et de leur nombre de coordination sont reportées dans le tableau 1 [24].

Alkoxyde	Electronégativité	Nombre de coordination N	Vitesse d'hydrolyse
Ti(O-i-Pr) ₄	1,32	6	Rapide
Zr(O-i-Pr) ₄	1,33	6	Rapide
VO(O-i-Pr) ₄	1,56	6	Rapide
Si(O-i-Pr) ₄	1,74	4	Lente
Sn(O-i-Pr)₄	1,89	6	Rapide
PO(O-i-Pr) ₄	2,11	4	Pas d'hydrolyse

Tableau 1 : vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant [24]

- **La nature du groupe alkyl (-C_nH_{2n-1})** : lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [29,30]. En général, la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [31].

- **Le taux d'hydrolyse W (moles d'eau rajoutées par mole de métal)** : ce paramètre est l'un des plus importants, ceux ayant une influence sur l'aspect final du matériau. La quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées :

- W < 1 : formation de clusters. La condensation est gouvernée par la formation de ponts μOR et μ-oxo.

- $W \gg 10$: tous les groupes alkoxy sont substitués et un réseau d'oxyde est ainsi formé. De plus, la constante électrique élevée du milieu aqueux conduit à une dissociation acide ou basique des groupes OH de surface ce qui favorise la formation de gels identiques à ceux qui sont obtenus à partir des solutions aqueuses.
- Entre ces deux extrêmes, les groupements alkoxy ne sont pas complètement hydrolysés. Ils restent fixés au réseau oxyde formé conduisant à la formation des oxopolymères. Ces espèces polymériques sont des précurseurs souhaitables pour le dépôt des films minces. Une bonne adhésion aux substrats oxydes est obtenue par la condensation entre les ligands -OR restants et les groupements hydroxyl à la surface des substrats.

- **Les solvants** permettent de définir la concentration en alkoxyde dans le sol et d'obtenir une solution homogène. Outre les alcools parents, des solvants polaires et miscibles à l'eau ont été utilisés : formamide, diméthylformamide DMF, tétrahydrofurane THF et dioxanne. Il est même possible d'élaborer des gels dans des solvants hydrophobes, tels que le dibutylformamide à condition que l'hydrolyse libère suffisamment d'alcool pour permettre la gélification. L'utilisation de solvants possédant des constantes diélectriques faibles, tels que le toluène, accélère la gélification [32,33]. Le contrôle du temps de gélification dans ce cas est possible via l'addition d'un alcool. La gélification dans un système mixte de solvants (toluène-alcool) sera détaillée dans le chapitre 3.

II.4 Avantages du procédé sol-gel

Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons. Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme (Figure 3). Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie [23,34,35]. En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs

organométalliques ou de sels inorganiques. Enfin il faut ajouter que cette technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux tels que la zircone ZrO_2 [36].

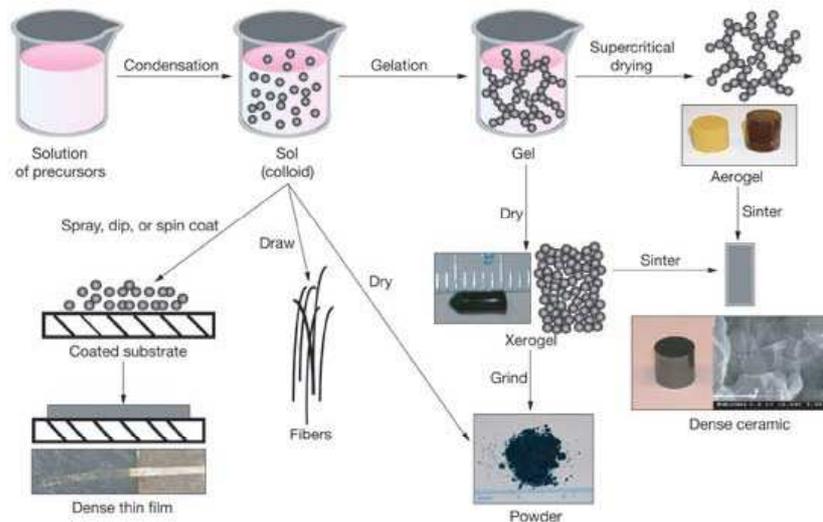


Figure 3 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [37]

III 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 [38].

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.

➤ 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" (Figure 4) et du "dip coating".

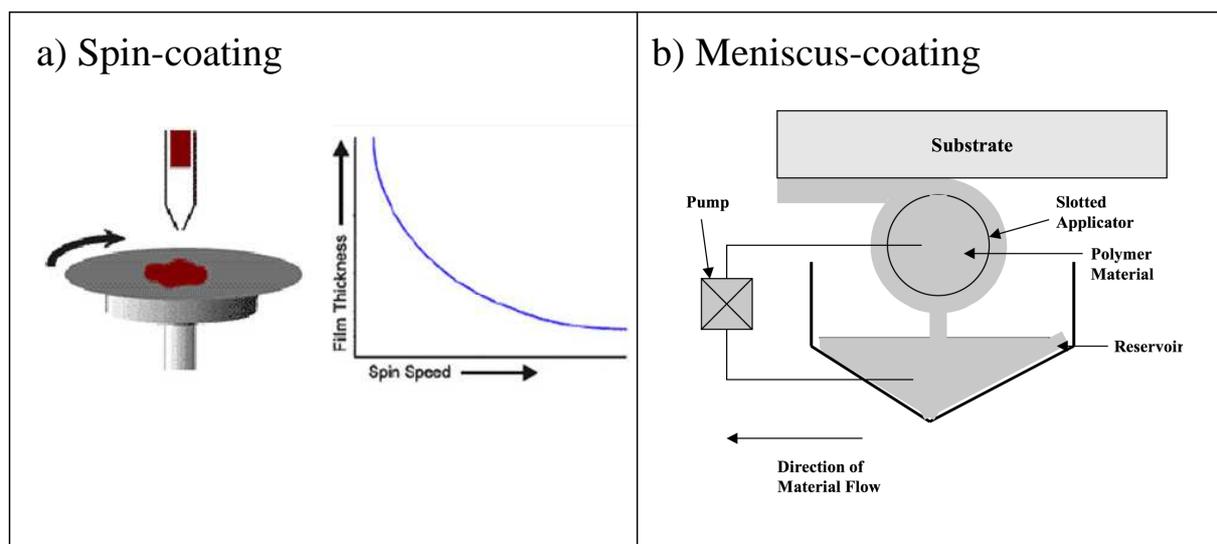


Figure 4 : techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel : a) spin-coating, b) meniscus-coating

Dans la technique du "spin-coating" (Figure 4a), un excès de la solution préparée est placé sur un substrat. Ensuite, le substrat subit une rotation à grande vitesse dans le but d'étaler le fluide à la surface par centrifugation. La rotation est maintenue pendant un certain temps jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée de la couche. Simultanément, il se produit une évaporation due à la volatilité des solvants.

Le "meniscus-coating" (Figure 4b) est une méthode de préparation de revêtements sur des surfaces courbes ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par

l'intermédiaire d'un applicateur poreux sur la surface de l'objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l'applicateur poreux et la surface de l'objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l'objet. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue. Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour le revêtement d'objets tels que écrans plats, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides. L'intérêt et les avantages de chacune de ces méthodes sont détaillés dans l'ouvrage de référence [39].

La technique utilisée dans ce travail est le dip-coating appelée aussi méthode de trempage-retrait, son principe est schématisé à la figure 5.

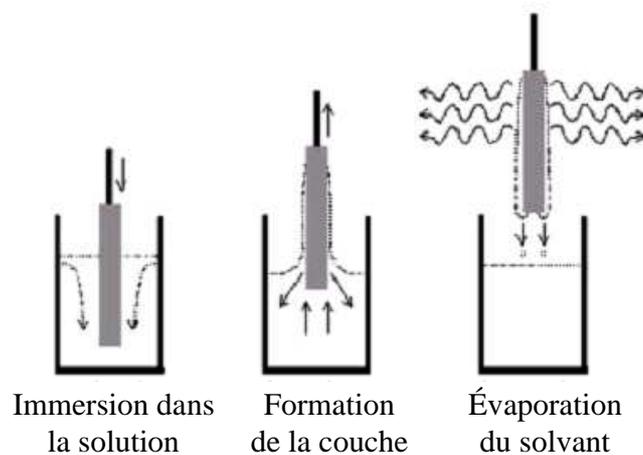


Figure 5 : méthode de trempage-retrait (dip-coating)

La réalisation des couches par dip-coating s'effectue en trois temps :

- 1- la préparation des substrats
- 2- le dépôt du film par "dip-coating"
- 3- le séchage et le traitement thermique

L'obtention des couches minces dépourvues de fissures et d'amas nécessitent la préparation d'un sol clair et stable. La première étape de la préparation consiste à dissoudre le précurseur dans les solvants organiques appropriés. Dans notre cas, deux précurseurs différents ont été utilisés. Il s'agit du dichlorure d'étain (II) déshydraté : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de l'isopropoxyde d'étain(IV) isopropanol : $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. La préparation des sols et des gels de SnO_2 à partir de ces deux précurseurs sera détaillée au chapitre 3.

- **Choix et préparation des substrats**

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Les substrats utilisés dans ce travail sont des monocristaux d'alumine α (saphir) taillés selon la famille de plans (0001). Les températures élevées subies par les couches afin de créer les nano-îlots nécessitent en effet d'utiliser des substrats qui ont des températures de fusions élevées.

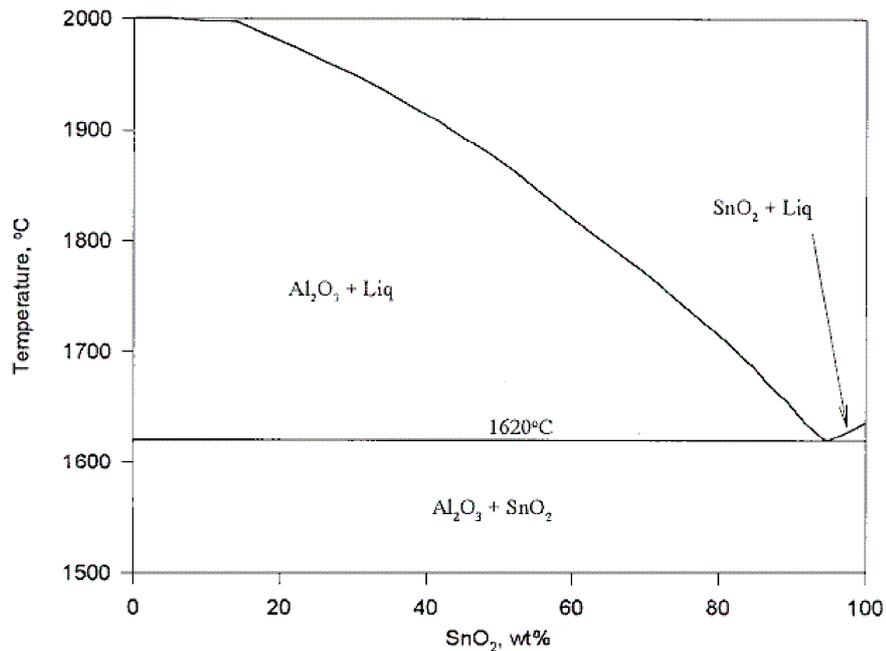


Figure 6 : diagramme de phase SnO₂-Al₂O₃ [40]

Leur coefficient de dilatation thermique doivent, de plus, être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter l'apparition de contraintes lors de la procédure de recuit. Il est également nécessaire que le substrat et le matériau déposé ne forment pas une solution solide ou d'eutectique. D'après le diagramme de phase [40] de la figure 6, il est clair que le dioxyde d'étain et l'alumine ne forment ni solution solide ni eutectique avant 1620 °C. Cette température est largement supérieure à la température maximale utilisée dans ce travail.

Pour assurer une bonne mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur une large partie de la surface, les substrats vierges ont été préalablement nettoyés par un simple traitement thermique pendant 1 heure à 1500 °C.

- **Dépôt par “dip-coating” : méthode de trempage – retrait**

Les substrats sont trempés dans la solution et retirés à vitesse constante. Le film liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant. Dans ce cas, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat. Ainsi, le sol préparé dans lequel on trempe le substrat ne contient pas d'eau pour éviter une éventuelle condensation dans le sol. Les principaux aspects physiques du dip-coating sont illustrés à la figure 7.

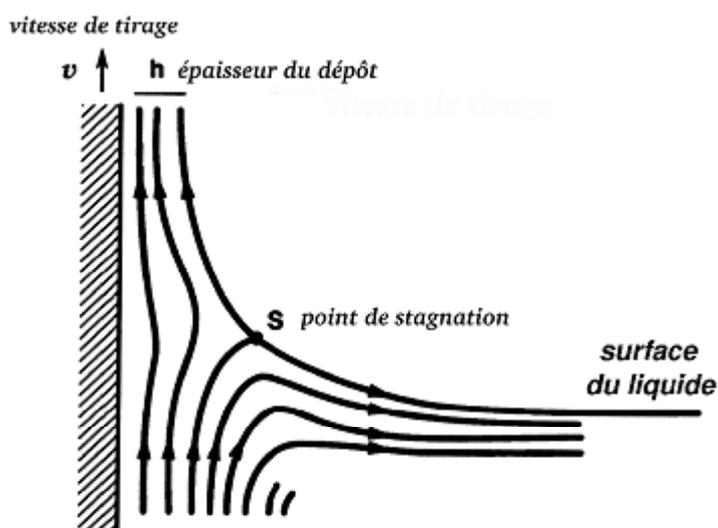


Figure 7 : processus de dépôt par la méthode de trempage [20]

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée [20]. L'épaisseur des couches s'accroît avec la viscosité, la concentration en précurseur dans le sol et la vitesse de tirage.

- **Le séchage et le traitement thermique**

Lors du dépôt sur un substrat par dip-coating, l'évaporation du solvant est un aspect important. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs. Le séchage utilisé pour l'ensemble film/substrat est de 15 min à 100 °C. Le séchage correspond à l'évaporation des solvants les plus volatils contenus dans les pores. Ensuite, un traitement thermique permet l'élimination simultanée des composés organiques résiduels par pyrolyse et oxydation lors d'un recuit à haute température (> 300 C°).

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de SnO₂ dans de nombreux domaines. L'optimisation de la réponse de ce semi-conducteur est directement reliée à la taille de particules qui le constituent. Afin d'améliorer, les performances associées à la dimension des particules, le contrôle de la microstructure de matériaux fins est donc une étape primordiale. Le choix de la voie sol-gel est intéressant, du fait que cette technique permet à faible température un contrôle rigoureux de la stoechiométrie dans les sols de départ. Par conséquent, les gels ou les couches minces préparés auront une composition parfaitement connue.

Nous exposerons au cours des chapitres suivants les processus que nous avons suivis depuis la chimie moléculaire jusqu'à la formation du matériau final de SnO₂ par la voie sol-gel. Cette préparation s'accompagne de caractérisations précises des produits élaborés à chaque étape de synthèse. La description de ces techniques de caractérisation fait l'objet du chapitre 2.

Références

- ¹ 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).
- ² K. Takahata, *In chemical sensors technology*, edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1,39 (1988).
- ³ 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).
- ⁴ M. C. Kung, P; W. Park, D. W. Kim, H. H. Kung, *Lean NOx catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts*, J. Catal. 181, 1 (1999).
- ⁵ P. W. Park, H. H. Kung, D. W. Kim, M. C. Kung, *Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean Nox catalysts*, J. Catal. 184, 440 (1999).
- ⁶ N. Yamazoe, N. Miura, *Some basic aspects of semiconductor gas sensors*, Chemical Sensor Technology 4, 30 (1992).
- ⁷ M. Batzill, U. Diebold, *Review The surface and materials science of tin oxide*, Prog. Surf. Sci. 79, 47 (2005).
- ⁸ S. R. Shief, *High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa*, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- ⁹ www.iu.fr/dif/3D8crystals
- ¹⁰ Y. He, J. F. Liu, W. Chen, Y. Wang, *High pressure behavior of SnO₂ nanocrystals*, Phys. Rev. B 72, 212102 (2005).
- ¹¹ E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, *The structural, elastic, and electronic properties of the pyrite-type phase for SnO₂*, J. Phys. Chem. Sol. 69, 859 (2008).
- ¹² J. Haines, J. M. Leger, *X-Ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationship between structure types and implications for other rutile type dioxides*, Phys. Rev. B 55, 11144 (1997).
- ¹³ S. M. Clark, S. G. Prilliman, C. K. Erdonmez, A.P. Alivisatos, *Size dependence of the pressure-induced γ to α structural phase transition in iron oxide nanocrystals*, Nanotechnology 6, 2813 (2005).
- ¹⁴ S. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Size dependence of a first order solid-solid phase transition: The wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals*, Science 265, 373 (1994).

- ¹⁵ K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, *Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂*, J. Phys. Chem. C 113, 439 (2009).
- ¹⁶ J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki, K. Fueki, *High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO₂*, J. Solid. State Chem 88, 443 (1990).
- ¹⁷ J. Maier, W. Gopel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide, J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- ¹⁸ J. J. Ebelmen, C. R. Acad. Sci. 19, 398 (1844).
- ¹⁹ D. L. Segal, *Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates*, J. Non-Cryst. Sol. 63, 183 (1984).
- ²⁰ J. Brinker, G. W. Scherer, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Sol-gel science Academic Press, (1990).
- ²¹ M. P. Pechini, US Pat., 3 330, 697 (1967).
- ²² J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Progr. In Sol. State Chem. 18, 259 (1988).
- ²³ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- ²⁴ 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).
- ²⁵ C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, J. Non-Cryst. Sol.100, 65 (1988).
- ²⁶ J. H. Haslam. Patent. Adv. Chem. Ser. ACS Washington D. C. 23 (1959).
- ²⁷ G. Montchartre. Patent. L'actualité chimique, 1984.
- ²⁸ P. Toledano, P. Griesmar C. Sanchez, *Better Ceramics through Chemistry VI*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 271, 669 (1992).
- ²⁹ G. Winter. J. Oil, Color Chemist's Association 30, 34 (1953).
- ³⁰ E. Bistan , I. Gomory. Chem. Zvesti 10, 91 (1956).
- ³¹ R. C. Mehrotra. *Synthesis and reactions of metal alkoxides*, J. Non-Cryst. Solids 100, 15 (1988).
- ³² K. T. Ranjit, I. Martyanov, D. Demydov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde, *A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures*, J Sol-Gel Sci Techn 40, 335 (2006).

- ³³ Y. Diao, W. P. Walawender, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, T. Ricker, *Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry*, Chem. Mat. 14, 362 (2002).
- ³⁴ A. Pierre, *Introduction aux procédès Sol-gel*, Kluwer Academic Publishers (1992).
- ³⁵ L. Klein, *Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, P. Ridges, NJ, Part II (1988).
- ³⁶ René Guinebretière, *Elaboration d'un matériau composite Cordierite-Zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel*. Thèse de l'université de Limoges (1991).
- ³⁷ www.llnl.gov/str/May05/gifs/Satcher1.jpg
- ³⁸ D. Carlac'h, Y. Hemery, *Etude prospective sur les nanomatériaux*, Etude réalisée par Developpement & Conseil (2004).
- ³⁹ L. C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and Applications*, Kluwer Academic Publishers, London, (1994).
- ⁴⁰ V. J. Barczak, R. H. Insley, *Phase Equilibria in the System Al_2O_3 — SnO_2* , J. Amer. Ceram. Soc. 45, 144 (1962).

CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION

Nous allons dans ce chapitre décrire les principes de base des techniques utilisées : la spectroscopie Infra Rouge (IR) et la diffusion centrale des rayons X pour caractériser les gels humides et les xérogels. La diffraction des rayons X en haute résolution associée à la cartographie de l'espace réciproque, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique en transmission (MET) techniques que nous avons utilisées en particulier pour la caractérisation des couches minces.

I Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [1].

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ($15600\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400\text{ cm}^{-1} - 40\text{ cm}^{-1}$). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Cette région sera particulièrement analysée dans ce travail.

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge permet l'identification de composés à partir de tables de référence [2, 3, 4] comme c'est le cas par exemple de l'oxyde d'étain synthétisé par voie sol-gel [5, 6, 7].

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) FTIR, Perkin-Elmer Spectrum one, USA. La méthode utilisée pour la préparation de poudres sol-gel séchées est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 2 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (100 mg KBr / 2 mg poudre) est ensuite comprimé

sous forte pression afin de former une pastille translucide. Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission ($43\ 500\ \text{cm}^{-1} - 400\ \text{cm}^{-1}$). Les pastilles sont stockées avant analyse dans un dessiccateur car elles sont fortement hygroscopiques.

La caractérisation microstructurale des gels et des xérogels nécessitent l'utilisation d'autres techniques afin d'obtenir des informations sur la forme des hétérogénéités. Parmi ces techniques, la diffusion centrale des rayons X est l'une des plus performante. Cette technique est décrite dans le paragraphe II.

II Diffusion centrale des rayons X

Les expériences de diffusion centrale de rayons X consistent à mesurer l'intensité diffusée au voisinage du faisceau direct suite à l'interaction entre les photons X et la matière, afin d'étudier des systèmes de taille caractéristiques de quelques Angströms (\AA) à quelques microns. Cette interaction fournit des informations sur les fluctuations de densité électronique dans la matière.

Cette méthode de caractérisation a été développée à partir de 1937 [8,9] et depuis elle est devenue une technique de choix pour étudier les fluctuations locales de densité électronique et cela aussi bien dans les liquides que dans les solides, dans les matériaux amorphes ou cristallisés. Elle a été employée avec succès sur une très large gamme de systèmes tels que les polymères, les colloïdes et suspensions colloïdales, les alliages métalliques, les verres et les vitrocéramiques, les précurseurs céramiques ou encore les systèmes biologiques. Les techniques de diffusion aux petits angles fournissent l'ensemble des informations structurales dans le domaine $1 - 100\ \text{nm}$, ce qui permet de caractériser complètement un échantillon contenant des hétérogénéités qu'il s'agisse, aussi bien, de leur nombre, de leur forme que de leur taille ou encore des interactions entre elles. Néanmoins, lorsque ces hétérogénéités se situent en surface, dans une couche superficielle d'un échantillon épais ou encore dans une couche mince déposée sur un substrat, cette technique de diffusion en transmission ne peut plus être utilisée. En effet, l'intensité diffusée est atténuée par le parcours des rayons X dans le matériau sous-jacent ou dans le substrat, même s'il est aminci. De plus, le volume irradié et analysé est insuffisant, le rapport signal sur bruit est faible et la courbe de diffusion prend aussi en compte la diffusion intrinsèque du matériau sous-jacent ou du substrat. Pour pallier ces inconvénients, une nouvelle géométrie en réflexion avec une incidence rasante a été développée à partir de 1989 [10,11]. Dans cette

géométrie sensible aux hétérogénéités de densité électronique très proches de la surface, l'incidence du faisceau n'est plus 90° mais quelques dixièmes de degré seulement. Les chemins parcourus dans la couche superficielle du matériau à analyser augmentent considérablement, conduisant à un volume utile irradié satisfaisant et permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les effets du support sont ainsi notablement réduits. Expérimentalement, toute la difficulté de cette méthode réside dans le choix de l'angle d'incidence, son contrôle permettant de faire varier la pénétration des rayons X dans l'épaisseur du matériau. Selon que les entités diffusantes sont déposées sur sa surface ou incrustées sous celle-ci, l'angle d'incidence α sera respectivement très proche de l'angle critique, α_c , du matériau considéré ou supérieure à α_c .

Dans notre cas, la diffusion centrale des rayons X en transmission sera la technique adoptée pour étudier l'évolution microstructurale depuis la formation des sols jusqu'à la création des réseaux polymériques de SnO_2 et l'élaboration des gels finaux.

Cette technique est de surcroît couramment employée lors de l'étude de systèmes sol-gel, car c'est la seule qui permette de fournir des informations sur l'organisation spatiale des hétérogénéités au sein du matériau et de caractériser, à une échelle nanométrique, leur évolution à toutes les étapes, c'est-à-dire depuis les premiers instants du sol précurseur jusqu'au matériau final.

II.1 Principe général

Un signal de diffusion centrale des rayons X est observé lorsque des hétérogénéités de densité électronique de dimension nanométrique existent dans la matière. Lorsqu'on irradie par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ un objet solide (Figure 1) de densité électronique uniforme $\rho(r)$ de forme quelconque, de volume V et surface extérieure S , chaque électron réémet des ondes secondaires sphériques.

Toutes les ondes diffusées sont cohérentes et ont la même intensité donnée par la formule de Thomson :

$$I_e(\theta) = I_0 (e^2 / mc^2)^2 \cdot 1/D^2 \cdot (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (1)$$

où I_0 est l'intensité incidente, $(e^2/mc^2)^2$, le carré du rayon de l'électron ou encore la section de diffusion de l'électron, D la distance séparant l'objet du point d'enregistrement de l'intensité diffusée.

Dans le domaine angulaire considéré ($< 3^\circ$), le terme de polarisation $1 + \cos^2 2\theta / 2$ est pratiquement égal à 1 et la diffusion incohérente (Compton) est négligeable. Pour des raisons de clarté, ce facteur sera omis dans les relations suivantes.

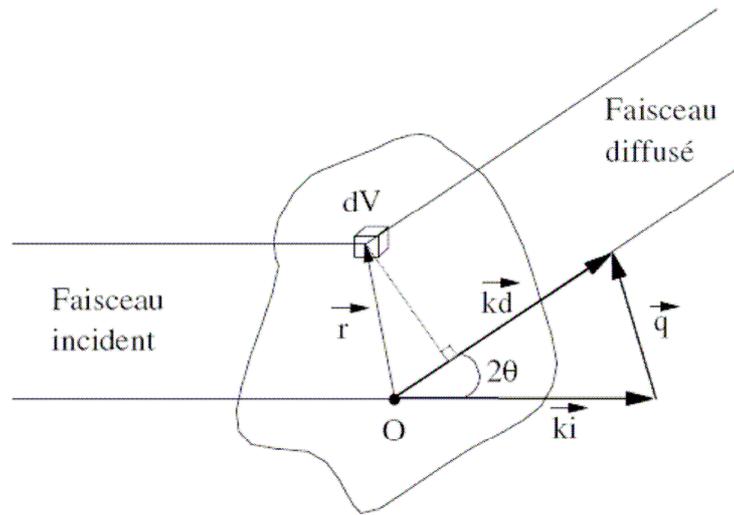


Figure 1 : schéma de principe de la diffusion centrale des rayons X

Ces ondes diffusées sont cohérentes et ne diffèrent que par leur déphasage φ , fixé par la position géométrique des électrons dans l'objet :

$$\varphi = \vec{r} \cdot (\vec{K}_d - \vec{K}_i) \quad (2)$$

où \vec{K}_d et \vec{K}_i sont les vecteurs d'ondes (de module $2\pi/\lambda$) décrivant respectivement l'onde incidente et diffusée, r est le vecteur positionnant l'élément de volume considéré par rapport à une origine arbitraire O et λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

Il est usuel d'exprimer φ sous la forme $\varphi = \vec{r} \cdot \vec{q}$ ce qui permet la définition du vecteur q dont le module vaut :

$$\|\vec{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3)$$

L'amplitude totale diffusée $A(\vec{q})$ dans la direction définie par \vec{q} est la somme de toutes les amplitudes diffusées par tous les électrons contenus dans le volume élémentaire dV considéré.

L'intensité totale diffusée s'obtient en multipliant l'amplitude diffusée par son complexe conjugué. Cette intégrale de Fourier fait en particulier intervenir le vecteur $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ de toutes les paires de points du milieu.

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \times A^*(\vec{q}) = \iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (4)$$

Pour simplifier cette expression, on introduit la fonction de corrélation $G(\vec{r})$ avec $r = r_1 - r_2 = \text{constante}$. Cette fonction est liée à la structure des objets diffusants et rend compte des fluctuations de densité électronique. L'approximation des « petits angles » permet d'introduire l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'ordre à longue distance, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de corrélation entre deux points suffisamment éloignés.

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (5)$$

Théoriquement, la connaissance de $G(\vec{r})$ permet le calcul de $I(\vec{q})$ et, inversement la mesure de $I(\vec{q})$ permet par transformée de Fourier inverse de remonter à $G(\vec{r})$. Cependant dans la pratique, la forme de la courbe de diffusion est très variable et son exploitation complète nécessite l'emploi de nombreux modèles suivant la taille, le nombre et la structure interne des particules diffusantes.

II.2 Dispositif utilisé

Toutes les manipulations de diffusion centrale des rayons X ont été réalisées sur la ligne de lumière BM02 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Le montage utilisé sur cette ligne de lumière est représenté à la figure 2.

Cette ligne de lumière est dédiée à la fois à la cristallographie des protéines et à la diffusion aux petits et grands angles (diffusion/diffraction) des matériaux. Ce montage offre la possibilité de travailler à des températures et des pressions variables et il est conçu pour faciliter l'étude de la diffusion anormale.

La ligne BM02 présente les caractéristiques suivantes : un point de focalisation du faisceau à une position choisie, un domaine d'énergie de 5 à 25 keV, une haute résolution en énergie $\delta E/E \sim 10^{-4}$, une haute résolution en q , 10^{-4} nm^{-1} , un changement rapide de l'énergie dans le mode channel-cut du monochromateur pour faciliter la mesure de la diffusion/diffraction. Cette ligne présente une optique pseudo-symétrique, composée de deux miroirs recouverts de Pt à l'entrée et à la sortie d'un monochromateur double de Si (111). Le faisceau incident est parallélisé grâce au premier miroir afin d'obtenir une monochromatisation excellente par le cristal de silicium. Le deuxième monochromateur est courbé de manière à focaliser horizontalement le faisceau [12]. Une vue schématique du chemin parcouru par le faisceau est présentée à la figure 3.

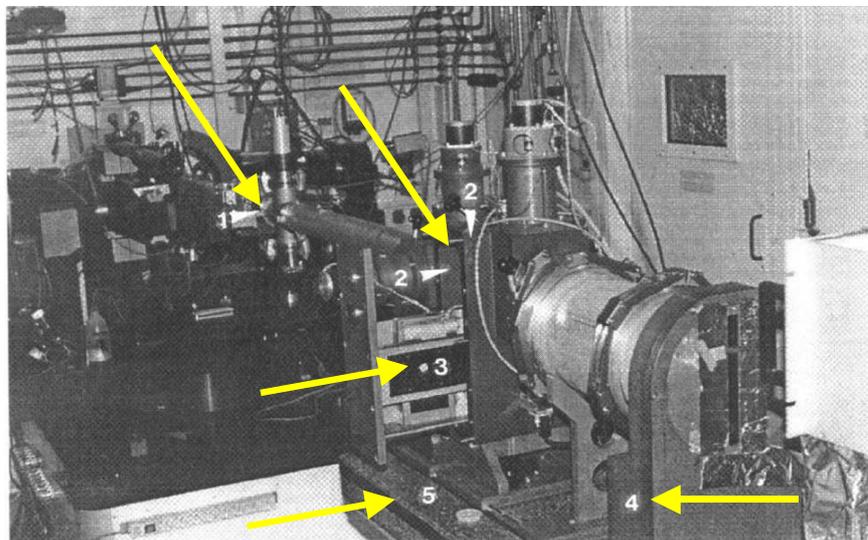


Figure 2 : équipement de la ligne de lumière BM02 de l'ESRF. Les fentes sont indiquées par les flèches 1 et 2, le porte échantillon par 3, le puits permettant d'absorber le faisceau transmis par 4, et la table en granit par 5 [12]

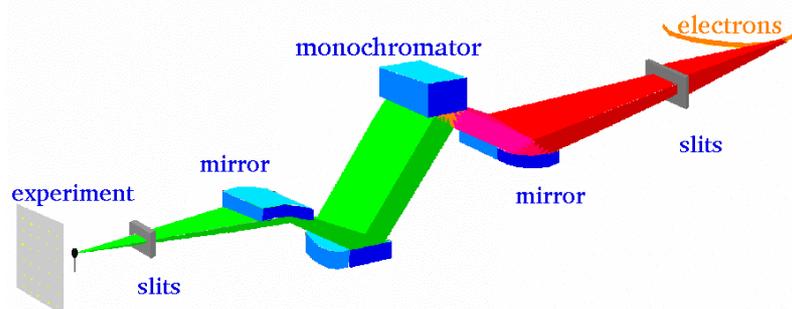


Figure 3 : principaux éléments optiques sur la ligne BM02 [12]

Trois séries de fentes (verticales et horizontales) sont incorporées dans le trajet optique. Ce grand nombre de fentes est nécessaire pour minimiser l'influence des aberrations [13]. La détection du signal se fait grâce à un détecteur CCD plan.

III Diffraction des rayons X

Du fait de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, la diffraction des rayons X est une méthode particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des propriétés micro et nanostructurales des xérogels et des couches minces. En plus de la détermination des phases en présence, cette méthode non destructive permet par l'analyse de la distribution de l'intensité autour des pics de Bragg de diffraction de déterminer la taille, la forme des grains et les microdéformations. Nous présenterons ci-dessous les deux montages utilisés respectivement pour l'étude des xérogels et des couches polycristallines d'une part, et d'autre part, la caractérisation des couches texturées.

III.1 Montage dédié à l'étude des échantillons polycristallins d'orientation aléatoire

Ce diffractomètre a été développé au laboratoire. Il est basé sur une géométrie Debye – Scherrer et est équipé d'un détecteur courbe à localisation au centre duquel est positionné l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diagrammes de très bonne qualité [14,15, 16, 17, 18].

Le principal inconvénient de ce type de montage par rapport aux diffractomètres classiques est l'absence de focalisation. Ceci implique que la largeur des raies dépend essentiellement de la taille du faisceau au niveau de l'échantillon ainsi que de la valeur de l'angle de diffraction. En contre partie, il permet l'enregistrement de diagrammes de diffraction en un temps très court : quelques minutes au lieu d'une dizaine d'heures dans le cas d'un diffractomètre classique de type Bragg – Brentano. Le diffractomètre utilisé est donc adapté pour étudier des échantillons polycristallins plans aussi bien que pour la caractérisation des poudres, des massifs ou encore des couches minces polycristallines [16,17].

Le diffractomètre se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé utilisant une anode en cuivre et opérant sous 37,5 kV et 28 mA, d'un monochromateur asymétrique à

lame de quartz courbe permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120). Les caractéristiques de ce détecteur seront mentionnées dans le paragraphe III.2.

L'échantillon plan se situe au centre du cercle de détection et est étudié en réflexion sous incidence fixe. Les diffractogrammes sont ainsi obtenus en réflexion asymétrique [18]. Le porte-échantillon de ce montage possède deux mouvements de rotation et un de translation. La première rotation permet l'ajustement de l'angle d'incidence α . La deuxième rotation, motorisée, entraîne l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Ceci permet d'augmenter la statistique d'échantillon et de s'affranchir d'une partie des problèmes d'orientation préférentielle. La translation permet pour sa part de positionner la surface de l'échantillon de manière à ce qu'elle intercepte le faisceau de rayons X sur l'axe de la première rotation.

III.2 Montage dédié à l'étude des couches minces

Bien que le montage précédent permette l'acquisition rapide d'un diagramme de diffraction de bonne qualité, la présence de quelques inconvénients techniques tels que l'absence de focalisation, et le positionnement imparfait de l'échantillon limitent son utilisation dans le cas des couches minces. Ces deux problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'un diffractomètre spécialement conçu pour l'étude des couches minces. Celui-ci est également basé sur une géométrie Debye – Scherrer mais les deux problèmes cités plus haut ont été corrigés.

Le parallélisme du faisceau issu de l'utilisation d'un monochromateur de type Bartels [19] permet de supprimer les effets d'élargissement des raies de diffraction. Le porte échantillon comporte cinq mouvements motorisés au millième de degré ou de millimètre permettant d'orienter la surface plane de l'échantillon. De plus, ce porte-échantillon est placé dans une enceinte sous vide primaire ce qui permet de limiter fortement la contribution de la diffusion des rayons X par l'air.

Ce diffractomètre conçu et développé au laboratoire a largement été décrit par le passé [20,21]. Il est schématiquement représenté à la figure 4.

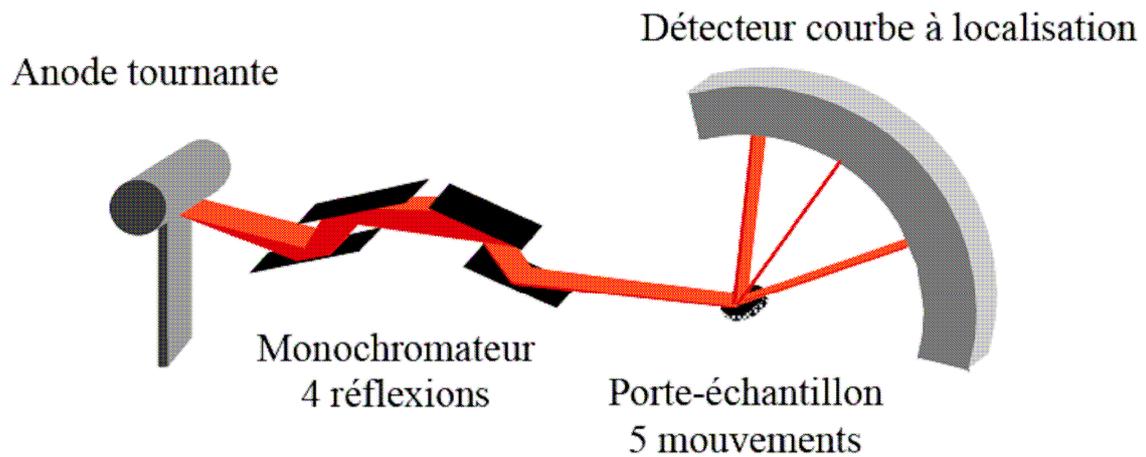


Figure 4 : schéma du montage dédié à l'étude des couches minces

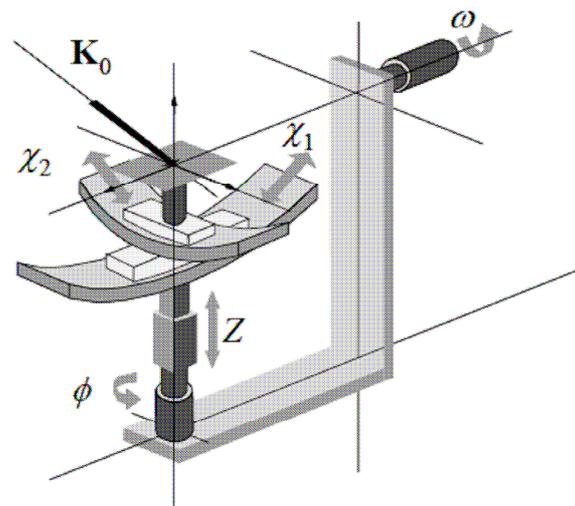


Figure 5: schéma du porte-échantillon équipé de 5 mouvements

Le plan (x,z) , dit plan équatorial, contient les faisceaux incident et diffractés ainsi que le détecteur. Le faisceau de rayons X est produit par un générateur à anode tournante de cuivre fonctionnant sous une puissance de 15 kW ($50 \text{ kV} \times 300 \text{ mA}$). Celui-ci délivre un faisceau linéaire de $100 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10 mm de longueur. Le faisceau divergent issu de cette source irradie un monochromateur de type « Bartels » à quatre réflexions sur des cristaux de

germanium (220). Il est réglé de façon à sélectionner la composante $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ du doublet K_{α} du cuivre. Finalement, le faisceau issu du monochromateur présente une divergence équatoriale ($\Delta\theta = 12 \text{ arcsec}$) et une dispersion spectrale ($\Delta\lambda/\lambda = 1,4.10^{-4}$) très faibles.

Les échantillons sont positionnés sur un porte-échantillon de grande précision comportant cinq mouvements (Figure 5). Il est placé sur une équerre équipée d'une rotation ω définissant l'angle d'incidence. Sur cette rotation, une translation Z permet d'amener l'échantillon sur l'axe du montage. La translation Z est montée sur la rotation ϕ , d'axe perpendiculaire au plan de l'échantillon. Enfin, deux berceaux χ_1 et χ_2 permettent d'amener n'importe quelle famille de plans perpendiculairement à l'axe ϕ .

Les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation de rayon de courbure 250 mm et d'ouverture axiale (perpendiculairement au plan de diffraction) 8 mm [22,23,24]. L'anode est constituée d'une lame métallique courbée entre deux blocs isolants. La cathode est composée de fines bandelettes de cuivre. L'enceinte du détecteur est remplie d'un mélange gazeux d'argon (85%) et d'éthane (15%) sous une pression de 6,5 bars. L'événement ionisant est localisé à l'aide d'une ligne à retard. Le détecteur fonctionne en mode 8192 canaux. Compte tenu de la longueur de la ligne à retard, chaque canal couvre une zone angulaire en 2θ voisine de $0,015^\circ$.

A l'aide de ce montage, nous avons réalisé des mesures sur les couches minces sous des angles d'incidence spécifiques égaux aux angles de Bragg de familles de plans denses de SnO_2 , afin de mettre en évidence l'existence ou non d'une relation de texturation ou d'épitaxie entre la couche et le substrat.

IV Microscopie à force atomique

Alors que le microscope électronique à balayage permet d'étudier la topographie des surfaces, une nouvelle famille de microscopes dits à champ proche est apparue dans les années 1980. Avec ce nouveau type de microscope, la surface à étudier est sondée avec une pointe, au lieu d'être soumise à un rayonnement comme avec un microscope électronique à balayage classique. Dans le cas du microscope à force atomique (en anglais, Atomic Force Microscopy, AFM) (un type particulier de microscope à champ proche), une force

d'interaction existe entre la pointe et l'échantillon. Cette force est d'abord attractive à longue distance pour devenir ensuite très fortement répulsive lors du contact entre la pointe et la surface [25, 26, 27]. En déplaçant la pointe par rapport à la surface et en maintenant cette force d'interaction à une valeur fixée par l'utilisateur, on peut construire une image topographique de la surface à l'échelle atomique [28]. Le capteur de force est constitué d'une fine pointe placée à l'extrémité d'un levier flexible, dont la force F d'interaction donne une mesure de la déflexion en tout point de la surface balayée.

IV.1 Instrumentation

Dans le cas du microscope à force atomique, la pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever). Un tube en céramique piézoélectrique assure à la fois le balayage de la surface x-y et le contrôle de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. La très grande sensibilité de ces céramiques offre une précision en z meilleure que 10^{-2} nm (Figure 6). Le principe de fonctionnement est fondé sur la force d'interaction à courte distance entre la pointe connectée au micro-levier et l'échantillon. Cette force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force, F , est donnée par la loi de Hooke :

$$d = K_c F \quad (6)$$

avec K_c , est la raideur du micro-lévier.

La déflexion du micro-lévier est mesurée par une détection optique. Un faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci puis réfléchi dans une photodiode séparée en deux ou quatre quadrants. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les différentes parties du photodétecteur.

Historiquement, le premier mode de fonctionnement développé pour la microscopie à force atomique est le mode contact [29]. La pointe fixée au bout du bras de levier balaye la surface, tout en restant en contact permanent avec celle-ci. Dans ce mode de fonctionnement, le principal inconvénient réside dans les importantes forces de friction. Ces forces peuvent conduire à l'endommagement de la pointe ou de l'échantillon observé.

Si la pointe génère uniquement une force attractive avec l'échantillon sans qu'elle le touche, on parle alors de mode non-contact.

Le mode tapping (ou contact intermittent), développé après le mode contact, permet de remédier aux problèmes de forces de friction. Dans ce mode, la pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier soumis à un régime d'oscillations forcées à une fréquence proche de la fréquence de résonance (300 kHz) propre de l'assemblage levier-pointe (donc bien supérieure à la fréquence de balayage). L'amplitude des oscillations est ajustée pour réaliser un contact pointe-échantillon intermittent [30] (Figure 7). La mesure et la régulation des caractéristiques de cette oscillation (amplitude, phase) permettent de donner une image de la topographie et des variations locales des forces d'adhésion liées à la composition chimique en surface.

L'utilisation de l'un de ces modes dépend de plusieurs paramètres tels que la taille de scan, la résolution désirée et l'usure de la pointe et/ou de l'échantillon. Par exemple, le mode contact est utilisé pour des faibles tailles de scan parce que la pointe et/ou l'échantillon risquent d'être endommagés avec les grands changements de hauteur sur la surface ce qui produira une grande déviation du micro-levier. D'autre part, dans le mode non-contact l'échantillon et la pointe ne sont pas facilement endommagés parce que la pointe est toujours dans une région de faible attraction. Il existe un autre mode non-contact utilisé sous vide appelé le mode de la fréquence de modulation dynamique [31]. Ce mode a une plus grande sensibilité dans la région attractive d'environ un ordre de grandeur.

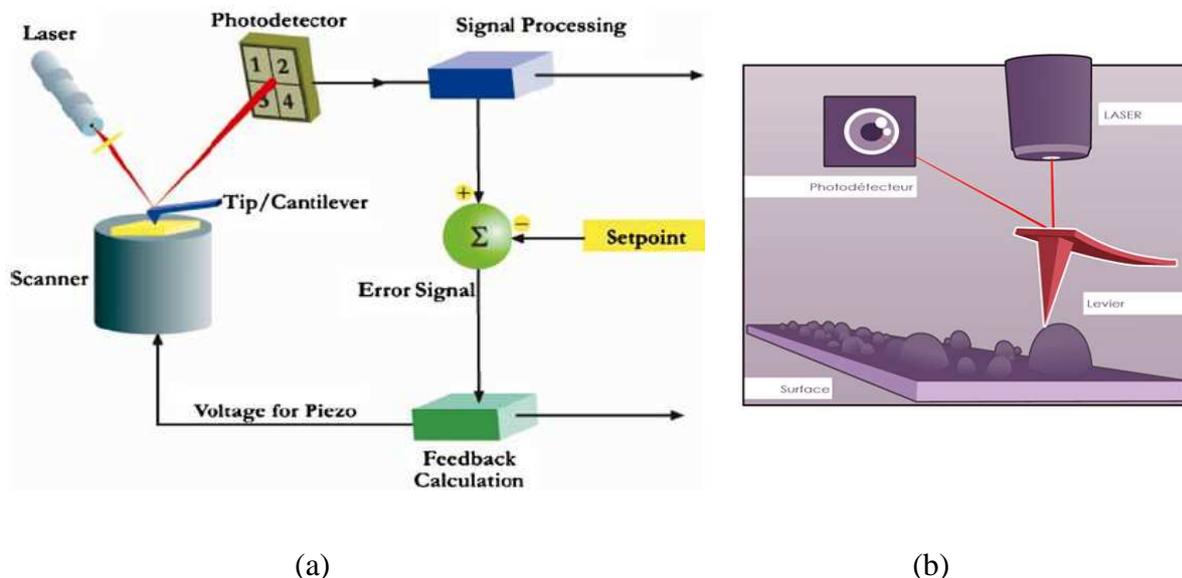


Figure 6 : (a) principe de fonctionnement d'un AFM [32], (b) détail de la zone d'interaction pointe-échantillon [33]

Quel que soit le mode de fonctionnement utilisé, deux images de la surface peuvent être obtenues. En associant des niveaux de gris à l'amplitude du signal recueilli au niveau du bras de levier, on obtient une image en mode dit de signal d'erreur. Ce type d'image ne permet pas de remonter à une information quantitative en z mais restitue un contraste important au niveau des brusques variations de relief. L'image en mode signal d'erreur présente donc avant tout un intérêt visuel et peut être considérée comme la dérivée de la surface réelle. Le second type d'image est obtenu par intégration du signal d'erreur.

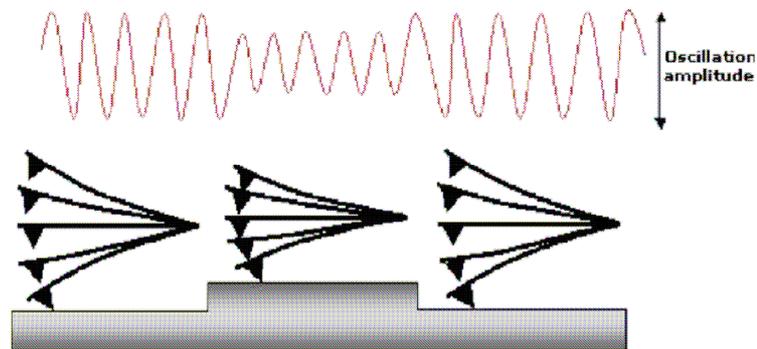


Figure 7: représentation schématique d'une pointe d'AFM dans le mode intermittent

Le signal ainsi obtenu est en fait le signal de contre réaction qui contrôle le déplacement vertical du tube piézoélectrique, nécessaire pour répondre à la consigne d'asservissement fixée par l'utilisateur (force d'interaction pointe-surface en mode contact et amplitude d'oscillation en mode tapping). Cette dernière image, appelée image de hauteur, traduit l'exacte topographie de la surface et permet d'accéder à une information quantitative en z .

La qualité de l'image obtenue en AFM n'est pas reliée simplement à la faible valeur du rayon de courbure de la pointe mais elle dépend également du type d'échantillon à observer. Même si la vraie résolution atomique a été obtenue par AFM sur des échantillons en couches [34], ce niveau de résolution n'est possible que dans des cas particuliers. En règle générale, plus l'échantillon est dur et plat, plus la résolution spatiale est élevée. Le contrôle précis de l'interaction entre la pointe et l'échantillon en mode dynamique en équilibrant la contribution des forces attractives et répulsives peut améliorer fortement la résolution [35].

IV.2 Traitements des images

Si la technique d'AFM semble relativement simple à mettre en œuvre, l'analyse et l'interprétation des images obtenues requièrent une attention toute particulière.

A partir des images topographiques d'AFM traitées par le logiciel WSX4 [36], l'extraction des dimensions des objets est directe. Cependant, l'accès à des valeurs quantitatives moyennes reste difficile. Pour cela, des outils mathématiques, tels que les fonctions d'auto-corrélation, ont été employés. Les dimensions latérales des objets peuvent ainsi être mesurées [37,38]. La fonction d'auto-corrélation peut être écrite simplement sous la forme :

$$C(r) = \langle h(r_0)h(r+r_0) \rangle \quad (7)$$

où r est une distance de décalage par rapport au centre de l'image, $h(r_0)$ est la hauteur à la distance r_0 relative à la hauteur moyenne.

Des profils extraits de cette fonction montrent un pic principal correspondant virtuellement au déplacement d'un objet par rapport à lui-même. La largeur totale à mi-hauteur du maximum principal correspond donc à la dimension latérale de l'objet considéré.

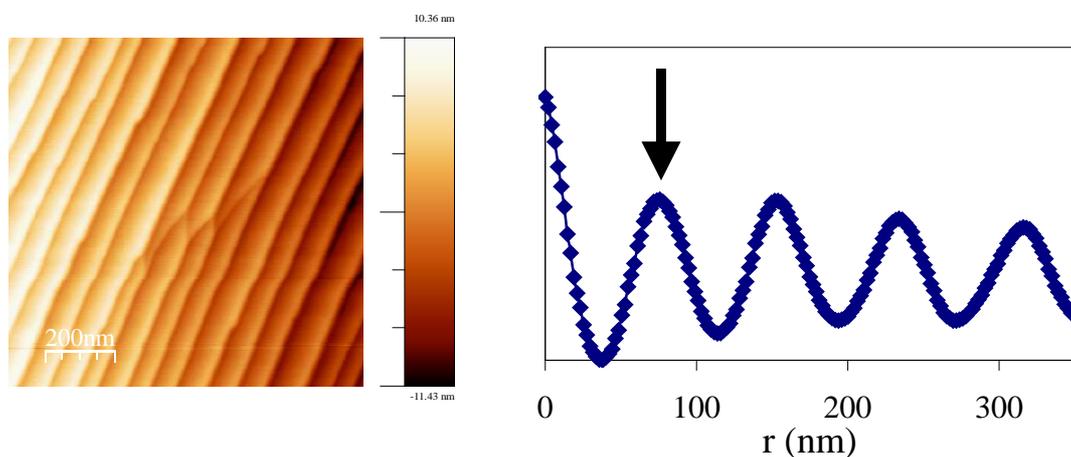


Figure 8 : (a) image AFM topographique d'une surface vicinale d' Al_2O_3 présentant des marches périodiques, (b) fonction d'auto-corrélation mesurée perpendiculairement aux marches [39]. La flèche indique la position de la première harmonique révélant la période du motif de surface.

Des profils extraits des fonctions d'auto-corrélation peuvent contenir des oscillations provenant directement de l'ordre intrinsèque aux microstructures. Le degré d'ordre spatial ainsi que les dimensions de séparation des objets peuvent donc se mesurer avec ces fonctions par la position des maxima secondaires, leur nombre (ou leur amortissement en fonction de la distance) ainsi que par leur largeur à mi-hauteur [38,40]. La largeur des pics secondaires est une mesure directe de la distribution en ordre spatial [37]. Lorsque les objets sont ordonnés spatialement à longue distance, on s'attend à observer de nombreux maxima secondaires de même intensité distants entre eux de nd_1 , où n est un entier et d_1 la distance entre premiers voisins.

Un exemple d'une fonction d'auto-corrélation appliquée à une surface vicinale d'alumine présentant des marches périodiques à longue distance est présenté à la figure 8.

L'AFM s'avère donc être une méthode d'observation non destructive très performante pour l'observation des surfaces, d'autant plus que la préparation des échantillons est très rapide.

V Microscopie électronique en transmission

Les observations en microscopie électronique en transmission (MET) réalisées conjointement en vue plane et transverse constituent un outil indispensable pour la caractérisation des couches minces. En combinant les différents modes d'imagerie, conventionnel et haute résolution (METHR), la MET permet de sonder la microstructure des échantillons de l'échelle micrométrique à l'échelle atomique.

V.1 Caractéristiques du microscope

Le microscope JEOL 2010 a été utilisé pour effectuer toutes nos caractérisations. Il permet l'observation des échantillons en mode analytique et en mode haute résolution.

Le microscope JEOL 2010 de tension d'accélération 200 kV ($\lambda = 0,0025$ nm) est muni d'un filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6). La divergence du faisceau est de 0,6 mrad. L'ensemble des lentilles constituant le condenseur permet en outre d'éclairer l'échantillon en faisceau parallèle pour une utilisation en METHR. Le constituant principal de l'objectif est une pièce polaire haute résolution ARP d'un coefficient d'aberration de sphéricité de 1,1 mm et autorisant une inclinaison de l'échantillon de plus ou moins 30° . Selon les applications, la tension d'accélération des électrons peut être choisie entre 100 et 200 kV. L'emploi des tensions accélératrices élevées, s'il permet d'augmenter la résolution spatiale (0,23 nm à

200 kV) en diminuant la longueur d'onde des électrons, n'est pas sans poser quelques problèmes.

Le microscope possède :

- ✓ Un système d'illumination qui est composé de deux condenseurs dont le réglage change le mode d'éclairage de l'échantillon. De plus, le réglage de la lentille objectif assure la mise au point dont la qualité détermine la résolution. Cette lentille objectif permet d'obtenir deux informations : soit une image agrandie de l'échantillon, soit un diagramme de diffraction, formé dans son plan focal image.
- ✓ Un système de projection d'images composé de plusieurs lentilles dont le réglage change le grandissement et qui transfère l'image ou le diagramme de diffraction donné par la lentille objectif sur l'écran.

Tous les éléments des microscopes électroniques admettent un axe de révolution et les axes de chaque élément sont alignés pour former l'axe optique des microscopes. L'échantillon (objet transparent aux électrons de 3 mm de diamètre) est placé près de la face d'entrée de l'objectif. L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'images (écran fluorescent, film photographique, caméra). L'ensemble est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

V.2 Formation des images

En microscopie électronique, l'interaction électron-matière est décrite en considérant l'aspect ondulatoire des électrons (de Broglie 1927). Pour une tension accélératrice de 200 kV compte tenu des effets relativistes, la longueur d'onde qui leur est associée est de $\lambda = 0,0025\text{nm}$. Un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques peut donc être décrit par une onde plane de longueur d'onde λ . En pénétrant dans l'échantillon, les électrons interagissent avec les atomes qui constituent autant de centres diffusants. Dans un solide cristallin (périodique à trois dimensions), étant donné la distance interatomique (quelques dixièmes de nanomètre) et la longueur d'onde λ , des interférences constructives entre des rayons diffusés par les atomes se produisent lorsque la loi de Bragg est vérifiée, donnant ainsi lieu au phénomène de diffraction.

Le diagramme de diffraction se formant dans le plan focal image de l'objectif, l'obtention de contrastes dits conventionnels consiste à reconstituer une image de l'échantillon, en ne laissant passer les électrons issus que d'un seul et unique spot de ce diagramme. Ceci est réalisé en plaçant un diaphragme de petites dimensions dans le plan focal

image de l'objectif. Le contraste résultant traduit alors les variations d'épaisseur et les déformations dans l'échantillon [41]. Ce contraste conduit à la réalisation d'images en fond clair, formées en sélectionnant le spot central (faisceau transmis), dans lesquelles les régions qui diffractent apparaissent sombres (Figure 9).

Pour les échantillons cristallins, l'obtention de l'image, et du diagramme de diffraction correspondant, permet de caractériser les différentes phases cristallines en présence, de connaître finement l'accord ou le désaccord paramétrique des zones épitaxiées et d'identifier les zones amorphes.

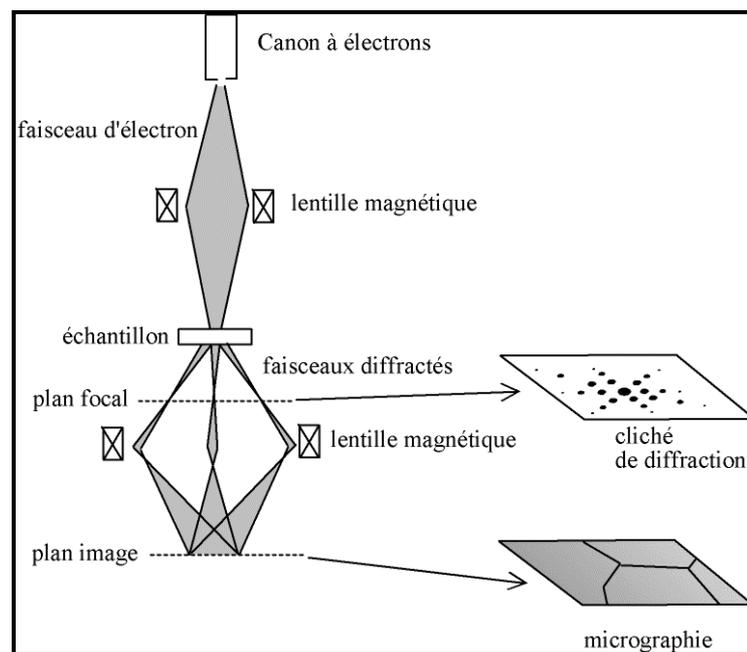


Figure 9 : schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission [42]

V.3 Préparation des échantillons

Du soin apporté à la préparation des échantillons dépend la qualité des observations. Nous allons illustrer ici la préparation des échantillons dans le cas des couches minces. Deux types de préparations complémentaires ont été réalisés :

- ✓ des coupes planes,
- ✓ des coupes perpendiculaires ou coupes transverses.

V.3.1 Les coupes planes

Ce type de préparation permet de placer la surface perpendiculairement au faisceau d'électrons. Cette préparation comporte plusieurs étapes :

- *Découpe de l'échantillon* : des lamelles de 2*2 mm sont découpées dans les substrats d'alumine de 1 cm², à l'aide d'une scie à fil diamantée.
- *Amincissement* : sur la face opposée à la couche, les échantillons sont polis mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à une épaisseur d'environ 70 µm.
- *Réalisation d'une cuvette* : à la fin de cette étape, l'épaisseur restante au fond de la cuvette est comprise entre 20 et 30 µm. Elle est faite par abrasion mécanique à l'aide d'un appareillage adapté (GATAN « dimple grinder 656 »).
- *Amincissement ionique* : la dernière étape se fait par *bombardement ionique*. L'appareil utilisé est le PIPS GATAN. Les conditions d'irradiation ont été fixées de manière à minimiser les risques d'endommagement : ions argon, tension d'accélération = 5 keV, angle d'incidence : de 10 à 2°.

V.3.2 Les coupes perpendiculaires

Ce type de préparation, beaucoup plus délicat à réaliser que le précédent, permet de caractériser les échantillons parallèlement à la surface et, de ce fait, de caractériser la couche mince et l'interface couche/substrat. Les différentes étapes sont les suivantes :

- Deux lamelles de 2*5 mm sont découpées dans les substrats d'alumine de 1cm². Celles-ci sont collées couche contre couche avec de la colle epoxy Mbond 610.
- Après cette étape, ces lamelles sont redécoupées en tranche d'environ 500 µm, perpendiculairement à la surface.
- Les échantillons obtenus sont polis mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à une épaisseur d'environ 80 µm.
- Suite à la phase d'aminçissement mécanique, l'échantillon est collé sur une grille de microscopie.
- La dernière étape se fait par bombardement ionique, avec des conditions identiques à celles utilisées dans le cas des coupes planes.

Les observations de nos échantillons par la technique de MET ont permis d'extraire un certain nombre d'informations. La morphologie des couches et la forme des grains ont été observées à travers les coupes planes et les coupes transverses. De plus, les observations sur

coupes transverses ont permis de mesurer l'épaisseur des couches et de visualiser l'interface couche-substrat. La diffraction par les électrons, quant à elle, a permis d'observer les nœuds du réseau réciproque du monocristal de saphir, ainsi que les anneaux correspondants à la phase rutil de SnO₂ donnant ainsi une information sur les relations entre la couche et le substrat. Le traitement des images MET et des clichés de diffraction électronique a été fait à l'aide du logiciel DigitalMicrograph.

Les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons de décrire, sont ceux que nous avons mis en oeuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet des prochains chapitres.

Références

- ¹ D. Skoog, *Analisis Instrumental*, Mc Graw Hill, México, (1989).
- ² L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley, New York, (1960).
- ³ L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, (1968).
- ⁴ G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Table and Charts. John Wiley, New York, (1980).
- ⁵ D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂*, *Catal. Today* 70, 139 (2001).
- ⁶ H.-W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance, *Fluorine-doped nanocrystalline SnO₂ powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for Li-ion batteries*, *J. Solid State Chem.* 179, 702 (2006).
- ⁷ C. Ararat Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodriguez-Paez, *Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route*, *Mater. Chem. Phys.* 101, 433 (2007).
- ⁸ A. Guinier, *La diffusion centrale des rayons X sous très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et de suspensions colloïdales*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 206, 1374 (1938).
- ⁹ A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, New-York: John Wiley & Sons, Inc. (1955).
- ¹⁰ J. R. Levike, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *Grazing incidence small angle X-ray scattering: new method for studying thin film growth*, *J. Appl. Cryst.* 22, 528 (1989).
- ¹¹ A. Naudon, D. Thiaudière, *Grazing incidence small angle scattering. Morphology of deposited cluster, and nanostructure of thin films*, *J. Appl. Cryst.* 30, 822 (1997).
- ¹² J. P. Simon, S. Arnaud, F. Bley, J. F. Berar, B. Caillot, V. Comparat, E. Geissler, A. D Geyer, P. Jeantey, F. Livet, H. Okuda, *A New Small-Angle X-ray Scattering Instrument on the French CRG Beamline at the ESRF Multiwavelength Anomalous Scattering/Diffraction Beamline (D2AM)*, *J. Appl. Cryst.* 30, 900 (1997).
- ¹³ F. Livet, F. Bley, A. Letoublon, J. P. Simona, J. F. Berar, *Coherent Small-Angle Scattering on a Bending-Magnet Beamline at the ESRF*, *J. Synchrotron Rad.* 5, 1337 (1998).
- ¹⁴ M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*, *J. Appl. Cryst* 26, 563 (1993).
- ¹⁵ K. Stahl, R. Thomasson, *Using CPS 120 Curved Position Sensitive detector covering 120° powder diffraction data in Rietveld analysis*, *J. Appl. Cryst.* 25, 251 (1992).

- ¹⁶ R. Guinebretiere, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure*, ed. Hermès Science publishing (2006).
- ¹⁷ R. Guinebretiere, A. Boulle, O. Masson, A. Dauger, *Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*, *Powder Diffraction* 20, 294 (2005).
- ¹⁸ O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dauger, *Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a Curved Position-Sensitive detector (INEL CPS 120)*, *J. Appl. Cryst.* 29, 540 (1996).
- ¹⁹ W. J. Bartels, *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer*, *J. Vac. Sci. Tech. B* 1, 338 (1983).
- ²⁰ R. Guinebrière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, *Sol gel fabrication of heteroepitaxial zirconium films on MgO (001) substrates*, *Phil. Mag.* A79, 1517 (1999).
- ²¹ A. Boulle, O. Masson, R. Guinebrière, A. Lecomte, A. Dauger, *A high resolution x-ray diffractometer for the study of imperfect materials*, *J. Appl. Cryst.* 35, 606 (2002).
- ²² J. Ballon, V. Comparat, J. Pouxé, *The blade chamber: a solution for curved gaseous detector*, *Nucl. Instr. Meth.* 217, 213 (1983).
- ²³ P. Deniard, M. Evain, J. M. Barbet, R. Brec, *The Inel X-ray position sensitive detector: a study of d-spacing accuracy and exposure time*, *Mater. Sci. For.* 79682, 363 (1991).
- ²⁴ M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*, *J. Appl. Cryst.* 26, 563 (1993).
- ²⁵ F.O. Goodman, N. Garcia, *Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy*, *Phys. Rev. B* 43, 4728 (1991).
- ²⁶ N.A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock, *Interpretation issues in force microscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9, 2548 (1991).
- ²⁷ A.L. Weisenhorn, P. Mailvald, H.J. Butt, P.K. Hansma, *Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope*, *Phys. Rev. B* 45, 11226 (1992).
- ²⁸ F. Ohnesorge, G. Binnig, *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*, *Science* 260, 1451 (1993).
- ²⁹ G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Correlation between domain boundaries and surface steps: A scanning-tunneling-microscopy study on reconstructed Pt(100)*, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- ³⁰ Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, *Surf. Sci.* 290, 688 (1993).

- ³¹ T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. 69, 668 (1991).
- ³² G. Zavala, *Atomic force microscopy, a tool for characterization, synthesis and chemical processes* Colloid. Polym. Sci. 286, 85 (2008).
- ³³ http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02_4_2/img/11.htm
- ³⁴ F. Ohnesorge, G. Binnig, *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*, Science 260, 1451 (1993).
- ³⁵ A. San Paulo, R. Garcia, *High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: attractive and repulsive tip-sample interaction regimes*, Biophys. J. 78, 1599 (2000).
- ³⁶ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. 78, 013705 (2007).
- ³⁷ C. Teichert, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitax*, Phys. Rep. 365, 335 (2002).
- ³⁸ M. Raible, S.J. Linz, P. Hänggi, *Amorphous thin film growth: Minimal deposition equation*, Phys. Rev. E 62, 1691 (2000).
- ³⁹ E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures*, App. Surf. Sci. 256, 924 (2009).
- ⁴⁰ F. Sánchez, I.C. Infante, U. Lüders, Ll. Abad, J. Fontcuberta, *Surface roughening by anisotropic adatom kinetics in epitaxial growth of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃*, Surf. Sci. 600, 1231 (2006).
- ⁴¹ P. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pshley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Huntington, New York, (1997).
- ⁴² <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html>

CHAPITRE III : ELABORATION ET ETUDE MICROSTRUCTURALE DE SOLS ET DE GELS DE SnO₂

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre la gélification des sols précurseurs de SnO₂ préparés à partir de chlorure d'étain modifié dans l'éthanol, ainsi qu'à partir de l'isopropoxyde d'étain (IV) commercial. La réalisation de gels clairs et homogènes a nécessité l'optimisation des paramètres suivants : la concentration en étain dans le sol C, le taux de complexation R, le taux d'hydrolyse W, le rapport volumique entre les solvants présents P, ainsi que la température T. Cette étude a été réalisée en particulier par spectroscopie Infra Rouge et diffusion centrale des rayons X à l'ESRF. La deuxième partie concerne l'étude de l'évolution microstructurale des xérogels synthétisés sous l'effet de traitements thermiques. Cette étude, menée par diffraction des rayons X, a permis d'identifier les mécanismes de croissance au sein des poudres SnO₂ préparées par voie sol-gel. Une comparaison entre les mécanismes observés dans le cas des xérogels et ceux dans le cas des couches minces sera discutée dans le quatrième chapitre.

I Préparation des sols et étude de la gélification

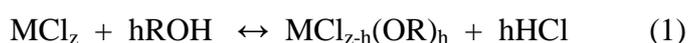
Deux types de précurseurs ont été utilisés au cours de ce travail : un sel métallique à base d'étain, le chlorure d'étain (II) hydraté, de formule chimique SnCl₂·2H₂O et de masse molaire M = 225,63 g/mol et un alkoxyde d'étain (IV), l'isopropoxyde d'étain (IV) isopropanol de formule chimique Sn(OⁱPr)₄·iPrOH et de masse molaire M = 355,05 g/mol. Le choix entre un sel métallique et un alkoxyde est généralement guidé par la nature du matériau. Grâce à leur structure, les alkoxydes métalliques favorisent la formation des gels polymériques, tandis que la formation des gels colloïdaux est souvent réalisée à l'aide de sels métalliques. En outre, la transformation d'un sel en alkoxyde via une réaction de substitution nucléophile dans un alcool est aussi une méthode utilisée abondamment pour préparer les sols précurseurs de certains oxydes.

La première étape qui précède la formation des gels ou des xérogels est celle de la préparation des sols. Afin d'obtenir des gels limpides, des sols stables et clairs dépourvus d'agrégats doivent être préparés. La préparation de l'oxyde d'étain par la méthode sol-gel en

utilisant des sels inorganiques d'étain, et plus spécialement à partir de SnCl₂ et SnCl₄ a été rapporté dans la littérature [1,2,3]. Toutefois, la présence des anions inorganiques peut avoir une influence sur le produit final. La liaison de ces anions avec les cations métalliques peut donner un nouveau précurseur moléculaire qui a une réactivité différente vis-à-vis de l'hydrolyse et de la condensation. De plus, après la formation des colloïdes, la présence des anions change la force ionique dans la solution, ce qui modifie le processus d'agrégation. Dans la plupart des cas, les anions affectent fortement la morphologie des particules et la stabilité des colloïdes. Afin d'éviter ces problèmes, l'utilisation des alkoxydes d'étain est fortement recommandée [4]. Néanmoins, les alkoxydes des métaux présentent également quelques inconvénients, tels que leur forte sensibilité à l'humidité et leur coût élevé. De plus, certains d'entre eux sont très peu solubles dans les alcools. Comme ces précurseurs présentent tous les deux un certain nombre d'avantages et d'inconvénients, nous avons décidé de les utiliser sans préférence dans un premier temps pour préparer les sols.

I.1 Synthèse à partir de SnCl₂.2H₂O modifié dans l'éthanol

Des travaux précédents ont démontré la possibilité de préparer des couches minces polymériques de SnO₂ à partir de sels métalliques dissous dans certains alcools [5]. Cette méthode consiste à synthétiser un alkoxyde via la réaction entre un chlorure métallique et un alcool. Une réaction exothermique est obtenue lorsqu'un chlorure réagit avec un alcool aliphatique selon la réaction :



Cette réaction appelée solvolysse ou alcoolysse est décrite comme étant une réaction de substitution nucléophile. Ce processus est initialisé par une solvation qui affaiblit la liaison O-H, suivit par la déprotonation de la molécule ROH. Des chloroalkoxydes et finalement des alkoxydes M(OR)_z sont obtenus lorsque la réaction est complète.

Le proton étant associé au groupe Cl⁻ partant, la stabilité des chlorures des métaux dans les solutions alcooliques dépend essentiellement de la polarité de la liaison M-Cl. Les réactions d'alcoolysse dépendent généralement de l'électronégativité de l'atome métallique et de l'encombrement stérique du groupement alkoxy : dans le cas des éléments peu électronégatifs tels que La, Ce, Th le chlorure de métal n'est pas dissocié et il y a uniquement formation d'espèces solvatées (La Cl₃ . 3ⁱPrOH, CeCl₃ . 3ⁱPrOH ou ThCl₄ . 4EtOH) [6]. Pour les éléments les plus électronégatifs comme le silicium ou le phosphore la réaction

d'alcoolyse est complète. D'autre part, l'encombrement stérique du groupement alkoxy de l'alcool, dans le cas d'une utilisation d'un alcool tertiaire, par exemple, empêche à son tour aussi la formation de l'alkoxyde. En outre, la préparation d'un alkoxyde pur par cette méthode nécessite l'ajout de tri-éthylamine jusqu'à l'obtention du précipité 2(C₂H₅)₃NHCl. Le précipité ainsi formé est ensuite éliminé par filtration et l'alkoxyde pur est alors récupéré. L'alkoxyde d'étain (II) pur a été préparé [7] avec un bon rendement à partir de SnCl₂·2H₂O déshydraté dissous sous reflux dans un alcool selon la réaction suivante :



Etant donné que l'électronégativité de l'étain (1,96) est plus importante que celle du silicium (1,9) la première étape de la réaction qui consiste à dissocier le chlorure de métal est alors assurée. De plus, l'utilisation d'un alcool primaire tel l'éthanol favorise la réaction de substitution nucléophile.

Dans le cas des couches minces, il est quelquefois souhaitable de produire une hydrolyse partielle dans le sol pour accélérer la gélification à la surface du substrat afin d'assurer une bonne adhésion avec le substrat. Pour cette raison SnCl₂·2H₂O a été choisi comme sel de départ. Notons finalement que l'utilisation de l'éthanol et la présence de (H⁺, Cl⁻) générée par cette réaction évite une éventuelle agglomération ou la formation d'un polymère par une hydrolyse immédiate de Sn²⁺. La préparation des sols et des gels précurseurs de SnO₂ à partir de chlorure d'étain modifié dans l'éthanol est détaillée dans le paragraphe I.1.1.

I.1.1 Procédure expérimentale utilisée

Des solutions de précurseurs de SnO₂ ont été préparées à partir des alkoxydes obtenus par alcoolyse des chlorures d'étain dans l'éthanol : 50 mmol (11,28 g) de SnCl₂·2H₂O ont été dissous dans 100 ml d'éthanol pur. La solution a été mise sous reflux pendant 24 heures à 80 °C puis maintenue quelques heures à température ambiante avant d'être utilisée. Un sol transparent et stable a été obtenu. Les ions Cl⁻ semblent jouer un rôle important dans la stabilité des sols et dans le ralentissement de leur gélification. La présence de ces anions peut empêcher l'arrivée de l'eau au centre métallique d'étain et ralentir par la suite l'étape d'hydrolyse. L'élimination de ces ions est alors indispensable dans certains cas avant de préparer les gels. Pour ce faire, deux méthodes sont envisageables. La première comporte

deux étapes et consiste à évaporer complètement le solvant et à récupérer un alkoxyde sous forme d'une poudre. L'alkoxyde obtenu est ensuite dissous de nouveau dans l'alcool. Cette démarche permet la formation de gels après addition d'une quantité convenable d'eau. La deuxième méthode ne compte qu'une seule étape et consiste à exposer le sol préparé à l'air sous une faible température. Dans ce cas, les molécules d'eau présentes dans l'air sous forme de vapeur sont capables d'hydrolyser l'alkoxyde dissous dans la solution. Cette gélification « imparfaite » coïncide avec l'évaporation continue de l'alcool, ce qui augmente la viscosité du sol et sa concentration en étain. Une illustration schématique de ce mode opératoire est présentée à la figure 1. Les gels et les xérogels préparés par cette méthode sont présentés à la figure 2.

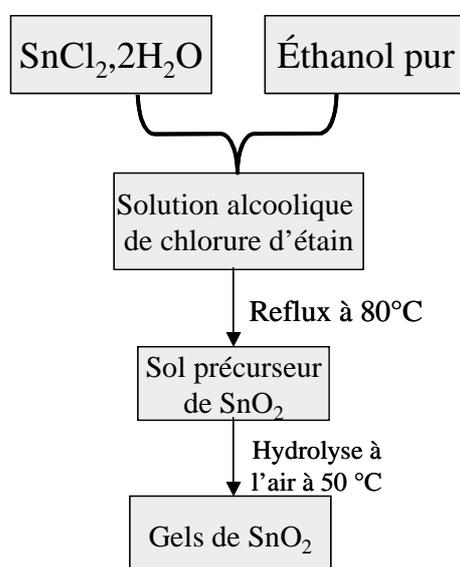


Figure 1 : mode opératoire utilisé pour la préparation des gels à partir de SnCl₂,2H₂O



Figure 2 : gels et xérogels de SnO₂ obtenus à partir d'un sol de SnCl₂,2H₂O modifié dans l'éthanol pur (C = 0,5M)

I.1.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge

La formation de l'alkoxyde (II) à partir de SnCl₂·2H₂O modifié dans l'éthanol a été suivie par spectroscopie Infra Rouge. Le sol, obtenu après reflux pendant un jour, a été chauffé jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Une poudre blanche jaunâtre a été récupérée. La comparaison des spectres infrarouges de SnCl₂·2H₂O brute et de la poudre obtenue confirme que le sel a été transformé en un composé différent. En effet, il n'y a plus de vibrations communes entre les deux spectres à l'exception de la vibration à 1610 cm⁻¹ qui correspond à δ_{OH}(H₂O) de l'eau adsorbée (spectres (3) et (2) de la figure 3). D'autre part, le spectre de cette poudre obtenue est similaire à un spectre d'alkoxyde d'étain commercial (Alpha Aesar) (spectres (2) et (1) de la figure 3). Cette similitude entre les deux spectres montre que le sel initial a été transformé en alkoxyde. De plus, les valeurs des vibrations observées sont identiques aux valeurs trouvées dans la littérature [8] et qui correspondent bien aux liaisons Sn-O et Sn-OH [$\nu(\text{Sn-O})\text{T} = 544 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-OH}) = 863 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})\text{T} = 1252 \text{ cm}^{-1}$], ce qui prouve la création de la liaison Sn-OR dans le sol.

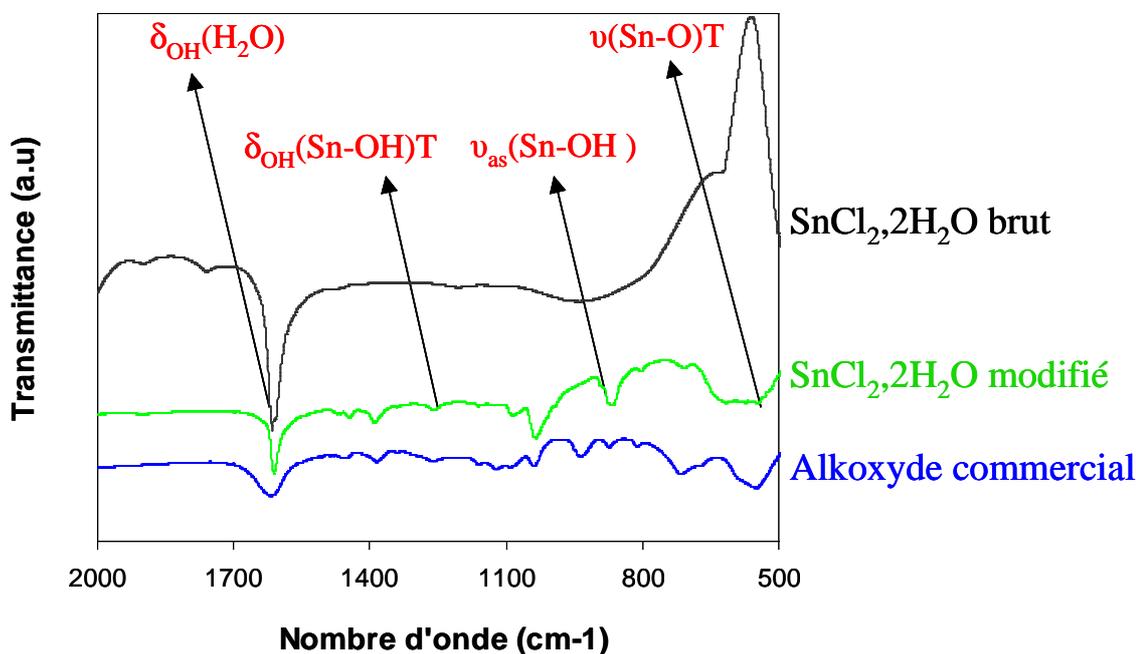


Figure 3: spectres IR d'un alkoxyde commercial (1), de l'alkoxyde (II) obtenu (2) et de SnCl₂·2H₂O brut (3)

L'évolution des types de liaisons au sein de cette poudre en fonction de la température a également été examinée par spectroscopie Infra Rouge (Figure 4). La comparaison entre un

alkoxyde commercial (spectre 1) et la poudre traitée jusqu'à 100°C (spectre 2 et 3) ne révèle pas de différences importantes à l'exception de la diminution de l'intensité de la bande à 1610 cm⁻¹. Cette diminution d'intensité est due à l'évaporation de l'eau adsorbée après chauffage. A partir de 200 °C (spectre 4) un changement important est observé, ce qui se traduit par une diminution de nombre de bandes de vibrations. Cette réduction du nombre de bandes est due à la décomposition des organiques et à l'évaporation complète du solvant. Le traitement de la poudre à des températures plus élevées induira la formation d'oxyde d'étain. Après un traitement à 300 °C (spectre 5), la bande correspondante à l'eau adsorbée est presque inexistant, l'eau est donc complètement évaporée. En parallèle, deux autres bandes à 863 et 1252 cm⁻¹ associés aux liaisons Sn-OH ont également disparu. En revanche, la persistance de la bande à 544 cm⁻¹ et l'apparition d'une bande à 610 cm⁻¹ associés au réseau SnO₂ sont nettement visibles. Comparé à la poudre non traitée, on peut constater qu'après calcination, les pics associés à la vibration du réseau de dioxyde d'étain sont mieux définis et cela est vraisemblablement dû au début de la cristallisation de SnO₂.

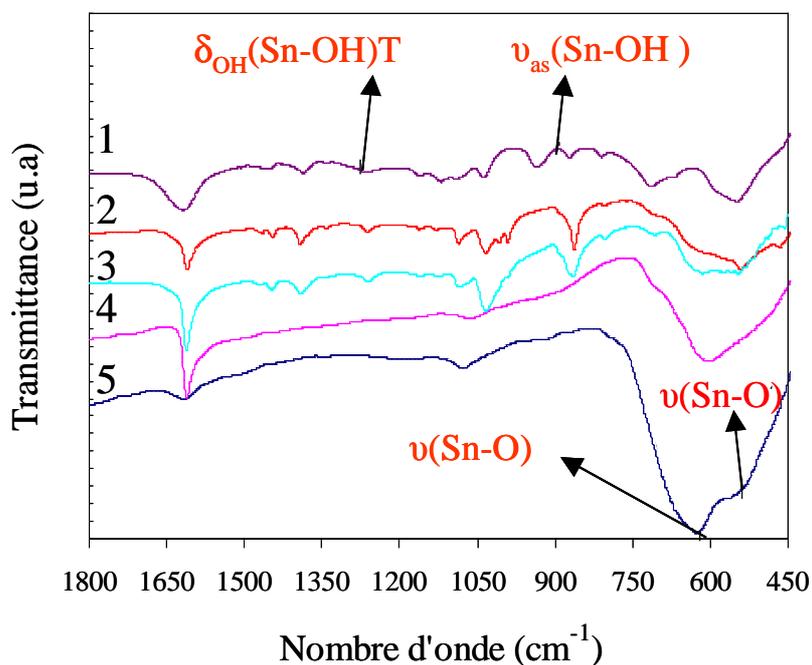


Figure 4 : évolution de l'alkoxyde (II) élaboré en fonction de la température. (1) : alkoxyde d'étain commercial; (2,3,4,5) : alkoxyde élaboré et traité successivement à 75 , 100, 200 et 300 °C

En conclusion, la réaction entre le dichloro étain (II) et l'éthanol a formé un alkoxyde d'étain qui peut être utilisé ensuite pour élaborer des sols et des gels de SnO₂. Néanmoins, comme nous l'avons déjà mentionné ce processus induit la présence d'ions comme l'ion chlorure qui peuvent influencer les processus de gélification. Nous avons donc poursuivi par une étude complète, l'évolution de la gélification de SnO₂ à partir d'un alkoxyde commercial, l'isopropoxyde d'étain (IV).

I.2 Synthèse à partir de Sn(O-i-Pr)₄.iPr-OH commercial, gélification dans un solvant mixte toluène/isopropanol

Dans plusieurs études, les alkoxydes d'étains (IV) ont été caractérisés afin de déterminer leur structure [9,10]. Il a été remarqué que, comme pour les autres alkoxydes de métaux, leur complexité moléculaire augmente quand l'encombrement stérique autour du métal devient moins important. Par exemple, l'éthoxyde d'étain (IV) est tétramère, l'isopropoxyde d'étain (IV) est trimère et le tertio butoxyde d'étain (IV) (TTBO) est monomère. La nature oligomérique des alkoxydes conduit à une diminution substantielle de leur solubilité et de leur réactivité [11], ce qui peut expliquer l'utilisation de TTBO de structure monomérique sans l'ajout de catalyseurs comme précurseurs de départ, par plusieurs auteurs [12,13]. Notons finalement que dans notre cas nous avons observé que l'isopropoxyde d'étain (IV) fourni par deux sociétés différentes (Alfa Aesar et ABCR GmbH & Co.KG) montre une faible solubilité dans différents solvants alcooliques (isopropanol, éthanol,...) à chaud comme à froid, ce qui est peut être dû à sa structure trimérique. Par ailleurs, le degré de complexité des alkoxydes est modifié en présence d'alcools. Les alcools (bases de Lewis) entrent en compétition avec les autres groupements alkoxy au sein de la solution pour occuper le site vacant de l'acide de Lewis. Par exemple le Sn(O-i-Pr)₄ est un trimère en absence de l'isopropanol mais forme un complexe 1 : 1 (alkoxyde : isopropanol) en présence de l'alcool [Sn(O-i-Pr)₄.HO-i-Pr]₂. Ce complexe est dinucléaire à l'état solide ou en solution.

Afin de pallier la faible solubilité de Sn(O-i-Pr)₄.iPr-OH dans l'isopropanol, nous proposons d'utiliser un mélange de deux solvants (toluène/isopropanol). Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont plus rapides dans ce mélange de solvants que dans l'alcool seul du fait de l'incompatibilité entre l'eau et le toluène, d'où la nécessité de ralentir la vitesse de ces réactions afin d'éviter la précipitation et de permettre la formation de sols et de gels. Un tel contrôle peut être atteint par l'utilisation de l'acétylacétone qui est un

complexant appartenant à la famille des β -déketonates. Il a été montré que l'alkoxyde d'étain (IV) réagit avec l'acétylacétone pour donner Sn(OR)₂(acac)₂ pour un taux de complexation $R = [\text{acac}]/[\text{Sn}] > 2$ [14]. Le complexe Sn(acac)₄ ne pourra jamais se former [15], mais la substitution de deux groupements alkoxy par l'acétylacétone semble être suffisante pour stabiliser les sols. Le deuxième facteur qui pourra jouer un rôle important sur la stabilité des sols et la vitesse des réactions est le rapport volumique entre les solvants ($P = V_{\text{toluène}}/V_{\text{total}}$). Nous détaillerons dans le paragraphe I.2.1 la préparation des sols et des gels à partir de l'isopropoxyde d'étain (IV) dissous dans un mélange isopropanol/toluène, ainsi que l'évolution de la gélification en fonction des différents paramètres chimiques et physiques qui peuvent contribuer à la modification des gels.

I.2.1 Etude de l'influence de la quantité de toluène, de la concentration en étain et du taux de complexation sur le temps de gel

□ Procédure expérimentale

L'isopropoxyde d'étain Sn(OⁱPr)₄.ⁱPrOH a été dissous dans le toluène pur sous air sec. Une solution mère de concentration maximale en alkoxyde de 0,3 M est formée (9 mL de toluène sont utilisés pour 1 g d'isopropoxyde d'étain). L'isopropanol est ensuite ajouté à cette solution et des sols de concentrations qui varient entre 0,03 à 0,15 M sont préparés. Enfin, l'acétylacétone (acac) est ajouté sous agitation magnétique pour atteindre un taux de complexation $R = [\text{acac}]/[\text{Sn}]$ qui varie entre 1 et 10. Après l'agitation du mélange réactionnel à température ambiante durant quelques heures, l'étape d'hydrolyse est réalisée par l'addition d'eau diluée dans l'isopropanol. Cet ajout se fait en plusieurs fois jusqu'à atteindre un taux fixe d'hydrolyse $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}]$ égal à 4. L'état des sols préparés avant l'étape d'hydrolyse est présenté à la figure 5.

La dissociation complète d'un gramme de Sn(OⁱPr)₄.ⁱPrOH dans le toluène libère 0,215 mL d'isopropanol. Autrement dit, après la dissolution d'un gramme d'alkoxyde le rapport P est égal à $9/(9+0,215) = 0,97$. Cette valeur sera notée P₀.

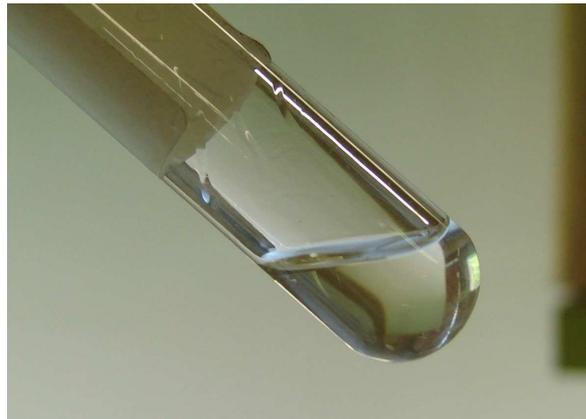


Figure 5 : sol précurseur de SnO₂ avant hydrolyse

Avant l'addition de l'isopropanol (c'est à dire à $P = P_0$), l'introduction de l'eau nécessaire à l'hydrolyse provoque une précipitation immédiate, ceci même lorsque les sols ont été stabilisés au préalable par une large quantité d'acétylacétone (Figure 6). Cette précipitation est due à l'attaque vigoureuse de H₂O au centre métallique d'étain, l'eau étant insoluble dans le toluène.

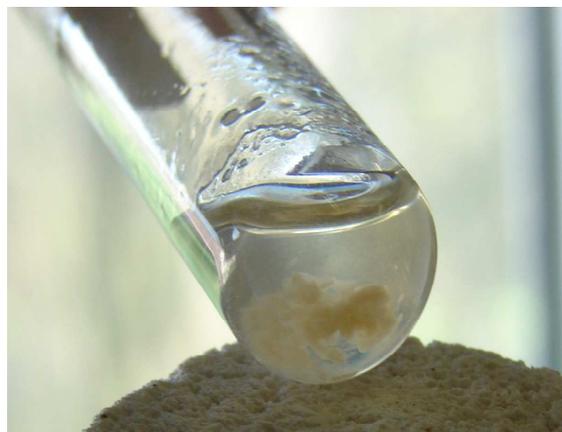


Figure 6 : précipitation immédiate lors de l'hydrolyse d'un sol (constitué d'isopropoxyde d'étain dilué dans le toluène) et stabilisé par l'ajout d'acétylacétone ($R > 2$)

Par ailleurs, l'ajout de seulement quelques gouttes d'eau ($W < 1$) aux sols de départ (à $P = P_0$) fait apparaître des gels troubles. Il semble, à partir de ces résultats, que l'étape d'hydrolyse est l'étape décisive et que le rôle de l'acétylacétone, dans un système qui ne contient que du toluène comme solvant, est considérablement réduit. Par conséquent,

l'utilisation d'un solvant de faible constante diélectrique modifie le système réactionnel en poussant l'étape d'hydrolyse à être très rapide. Pour empêcher ce type de précipitation, il faut diminuer le pourcentage de toluène dans le sol. Autrement dit, il faut diluer la solution par l'ajout d'un autre solvant qui est miscible à la fois dans l'eau et dans le toluène. L'addition d'isopropanol semble être une bonne alternative pour résoudre ce problème.

La figure 7 montre la zone étudiée dans laquelle la gélification est supposée possible. Rappelons qu'au-delà d'une concentration de 0,3 M, nous avons remarqué que l'alkoxyde d'étain est insoluble dans le toluène pur ($P = 1$). De plus, pour des concentrations supérieures à 0,15 M ($0,15 < C < 0,3$), des gels ou bien des précipités ont été obtenus en quelques secondes. Ce résultat nous a permis de définir la concentration maximale pour laquelle la gélification reste réalisable. De plus, lorsque la concentration en étain devient inférieure à 0,03 M, les sols ne gélifient plus. Sur la base de ce bilan, nous nous sommes limités à un intervalle de concentration qui varie entre 0,03 et 0,15 M. Plus particulièrement, lorsque $0,03 < C < 0,06$, la gélification se produit après plus de deux semaines. L'étude de la gélification dans ces conditions est limitée cette fois par la longue durée nécessaire à un sol pour atteindre l'état gel, mais surtout par la faible marge dans laquelle la concentration peut être modifiée pour une valeur fixe de P (voir tableau de la figure 7). Par ailleurs, lorsque P dépasse 0,7 (et $C > 0,06$), une gélification ou une précipitation se produira instantanément. Afin d'avoir un temps de gel de l'ordre de quelques heures, nous avons travaillé dans les conditions suivantes : $0,3 < P < 0,7$ et $0,1 < C < 0,15$.

La formation des gels de SnO₂ a donc été étudiée en fonction des paramètres cités précédemment : le taux de complexation R qui modifie les vitesses relatives de différentes réaction, la concentration en étain dans le sol qui détermine le nombre de sites actifs et le rapport $P = \text{volume de toluène} / \text{volume total}$ qui modifie considérablement le temps de gélification et qui pourra changer éventuellement le mécanisme de croissance des entités présentes.

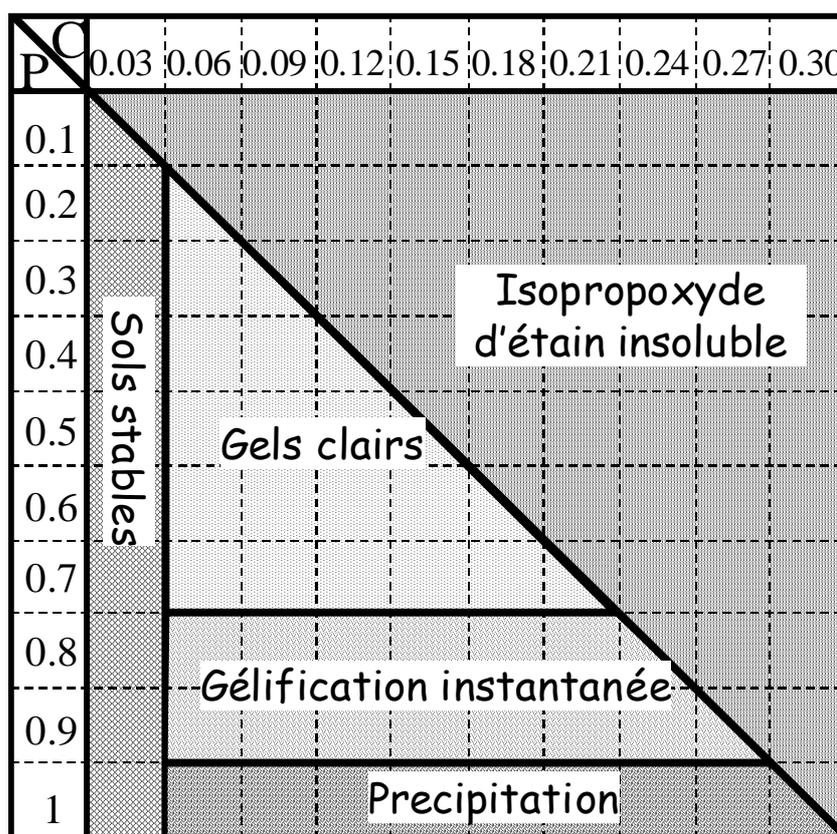


Figure 7 : zones de gélification possibles en fonction de la concentration C et du rapport P. $P = \text{Volume du toluène} / \text{Volume total}$; $\text{Volume total} = v(\text{toluène}) + v(\text{isopropanol}) + v(\text{acétylacétone}) + v(\text{H}_2\text{O})$

□ Influence de taux de complexation R

Considérons une concentration fixe en précurseur de 0,1 M par exemple. Lorsque le rapport P est inférieur à 0,7, l'acétylacétone joue un rôle important dans la stabilisation des sols. Fixons la valeur de P à 0,4. On remarque une augmentation de temps de gel quand le taux de complexation augmente (Figure 8). A partir d'une certaine valeur de R, la gélification devient impossible parce que l'encombrement créé par l'acétylacétone empêche les polymères formés de croître pour atteindre la taille macroscopique des gels, on reste alors à l'état sol. Lorsque $R < 1$, il y a formation immédiate de précipités. Cette précipitation est due à l'hydrolyse rapide et non contrôlée des précurseurs du fait de la faible quantité d'acétylacétone présente qui est alors incapable de substituer un nombre suffisant de groupements alkoxy. Pour R compris entre 1 et 2, la substitution d'un nombre important de

groupements alkoxy induit une diminution des cinétiques d'hydrolyse. Cette décroissance des vitesses de réactions se traduit par la formation de gels opaques. Autrement dit, à ce niveau, il y a eu formation d'un gel et d'un précipité simultanément. Pour R compris entre 2 et 5, le taux de complexation est maintenant suffisant pour remplacer deux groupements alkoxy par l'acétylacétone. On obtient des gels clairs et le temps de gel augmente avec R.

Pour $R > 5$, le taux d'acétylacétone est largement suffisant pour transformer $\text{Sn}((\text{O}^i\text{Pr})_4)$ en $\text{Sn}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$. La présence d'un excès important d'acétylacétone dans le sol crée un encombrement stérique autour des précurseurs et empêche l'hydrolyse et simultanément ralentit et bloque la croissance tridimensionnelle des polymères créés. Dans ce cas, le sol préparé ne gélifie pas. L'évolution macroscopique de l'état des gels formés en fonction de R est présentée à la figure 9.

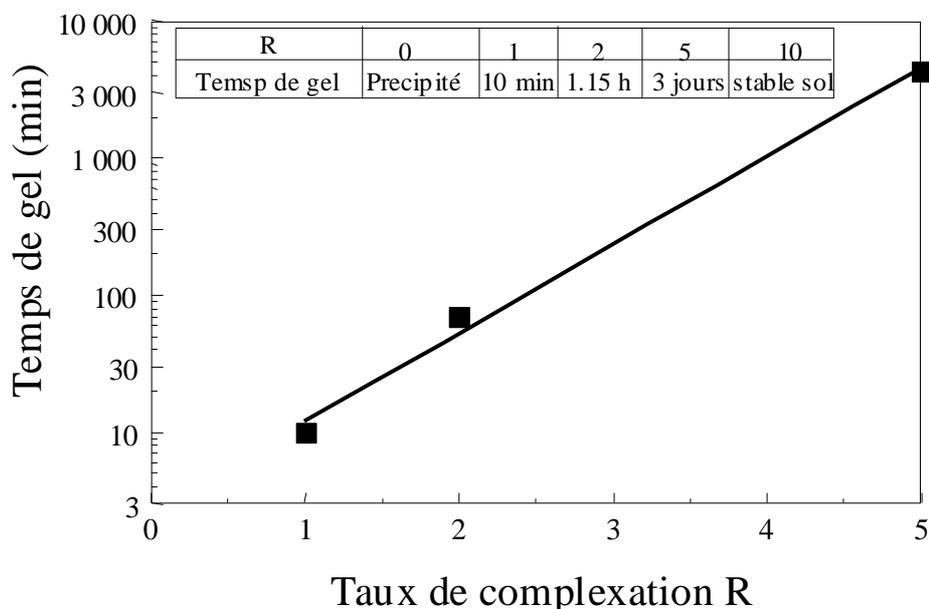


Figure 8: variation du temps de gel en fonction de taux de complexation R à $C = 0,1$; $P = 0,4$ et $W = 4$

Bien que l'acétylacétone joue un rôle majeur dans le contrôle de la gélification, cette dernière dépend étroitement d'autres paramètres qui peuvent avoir un effet opposé à celui de l'acétylacétone tels que la concentration en alkoxyde et le volume de toluène. La gélification sera donc possible avec des valeurs de R importante dans le sol à condition que la concentration en précurseur ou le volume de toluène soit suffisamment élevé. Cette gélification à de grandes valeurs de R ($R = 10$ par exemple) est possible parce que le complexe $\text{Sn}(\text{acac})_4$ n'est jamais formé. De plus, les molécules d'acétylacétone sont en

mouvement libre et continu dans le sol. Autrement dit, leur présence en grande quantité ralentit l'hydrolyse sous l'effet de l'encombrement stérique. D'autre part, pour travailler dans ces conditions, nous sommes limités par la valeur de P qui doit être strictement < 1 pour éviter une précipitation immédiate. Dans ce cas ($P = 0,65$, $C = 0,1M$, $R=10$), des gels ont été obtenus au bout d'une journée à température ambiante. Bien qu'il y ait eu formation de gels dans ces conditions extrêmes, ces gels sont troubles et moins clairs que ceux obtenus pour de faible valeur de P, notamment parce que le grand volume de toluène utilisé ici accélère l'hydrolyse et favorise la formation locale de précipités. Par conséquent, il est préférable de travailler à des valeurs moyennes de R et de P pour obtenir des gels clairs exempts de précipités avec un temps de gel raisonnable d'où le choix de $P = 0,4$ et $R = 2$.

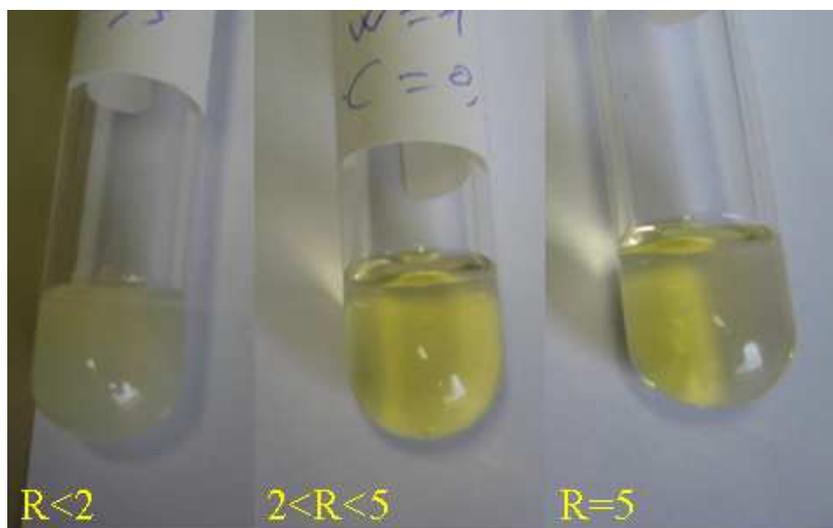


Figure 9 : évolution de l'état de gels en fonction de R à $C = 0,1M$; $P = 0,4$ et $W = 4$

□ Influence de la concentration et de la quantité du toluène

L'effet du rapport P et de la concentration C a été étudié en mesurant le temps de gel en fonction de ces deux paramètres. Quand P ou C augmente, une diminution remarquable de temps de gel est observée. La figure 10 montre comment une faible augmentation de la concentration modifie considérablement la durée nécessaire à la gélification. Cette réduction du temps de gel est due à l'augmentation de nombres de sites actifs (Sn-OR) qui peuvent créer rapidement le réseau de SnO₂. De la même façon, la vitesse de gélification augmente rapidement quand la valeur de P augmente. Pour $0,33 < P < 0,7$ et $C = 0,1 M$, des gels ont été obtenus en moins de 4 heures (Figure 11). Cette diminution du temps de gel est due cette fois à la vitesse élevée des réactions d'hydrolyse encouragées par la présence de toluène. Ce

résultat est en bon accord avec des travaux antérieurs. Ranjit et al. expliquent par le modèle de charge partielle comment l'utilisation de solvants de faible constante diélectrique pousse les réactions d'hydrolyse à être plus rapide dans le cas d'alkoxydes à base de magnésium, de zirconie ou de titane [16]. De façon analogue, Diao et al. montrent que la présence du toluène accélère l'hydrolyse, diminue le temps de gel et cause également un changement au niveau du mécanisme de croissance des polymères préparés à partir du méthoxyde de magnésium [17].

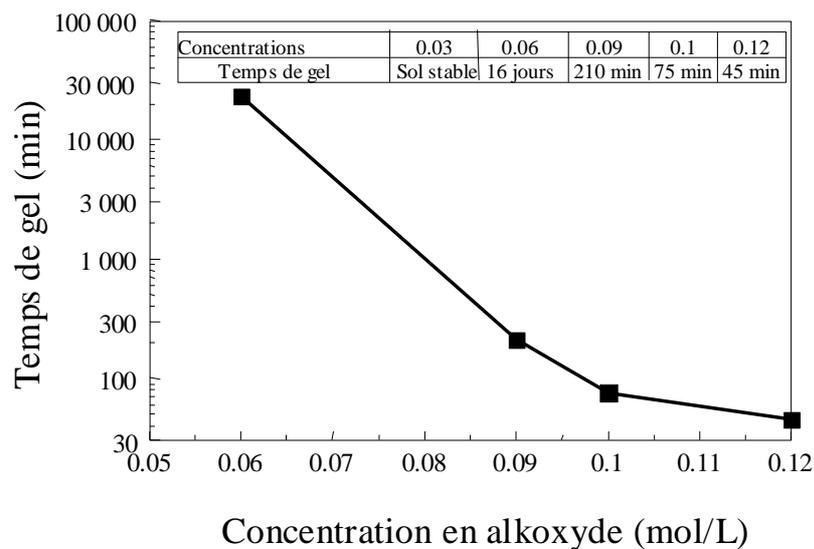


Figure 10 : variation du temps de gel en fonction de la concentration du précurseur (C) dans le sol à R = 2 ; P = 0,4 et W = 4

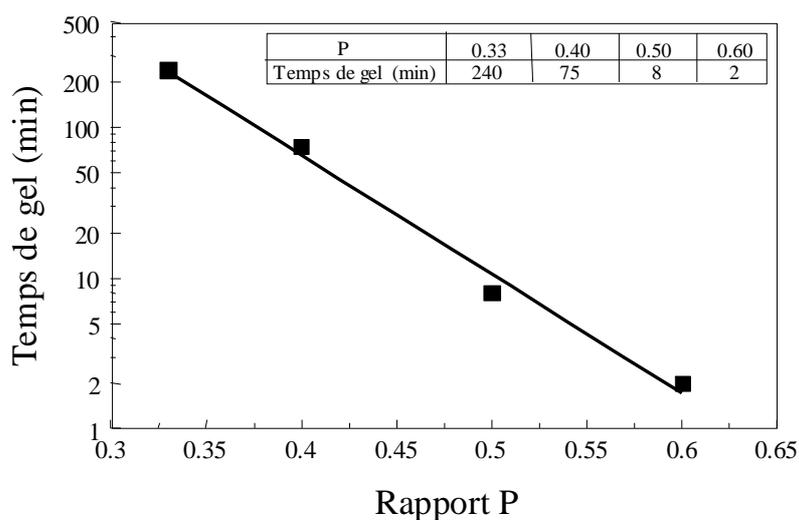


Figure 11 : variation du temps de gel en fonction du rapport P à R = 2 ; C = 0,1M et W = 4

I.2.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge

La formation du réseau SnO₂ a été mise en évidence par FTIR (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) (Figure 12). Les spectres Infra Rouge des gels obtenus et séchés à 100°C avec un taux de complexation dans le sol de départ R = 2 ou bien R = 10 montrent les vibrations caractéristiques des ligands d'acétylacétone coordonné à l'étain à 1567 et 1540 cm⁻¹ ($\nu_{\text{sym}}(\text{C-O}) + \nu_{\text{asym}}(\text{C-C})$), 1424 et 1363 cm⁻¹ ($\delta(\text{CH}_3)$), 1287 cm⁻¹, 1025 et 938 cm⁻¹ ($\rho(\text{CH}_3)$), et deux larges bandes à 670 et 560 cm⁻¹ associées à des vibrations d'élongation de Sn-O-Sn et Sn-O (appartenant aux groupes Sn-OH).

Ces valeurs de fréquences sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [18]. Le pic à 1705 cm⁻¹ est associé à l'élongation des cétones (Figure 12a). Ceci montre la présence d'acétylacétone libre vraisemblablement piégée dans le gel. Après traitement à 500°C, il n'y a plus de vibrations correspondant à l'acétylacétone reliée à l'étain. De plus, l'intensité de la bande correspondant à Sn-OH diminue et une nouvelle bande associée à une élongation antisymétrique du Sn-O-Sn formée par la condensation entre deux hydroxyles d'étain adjacents apparaît à 610 cm⁻¹.

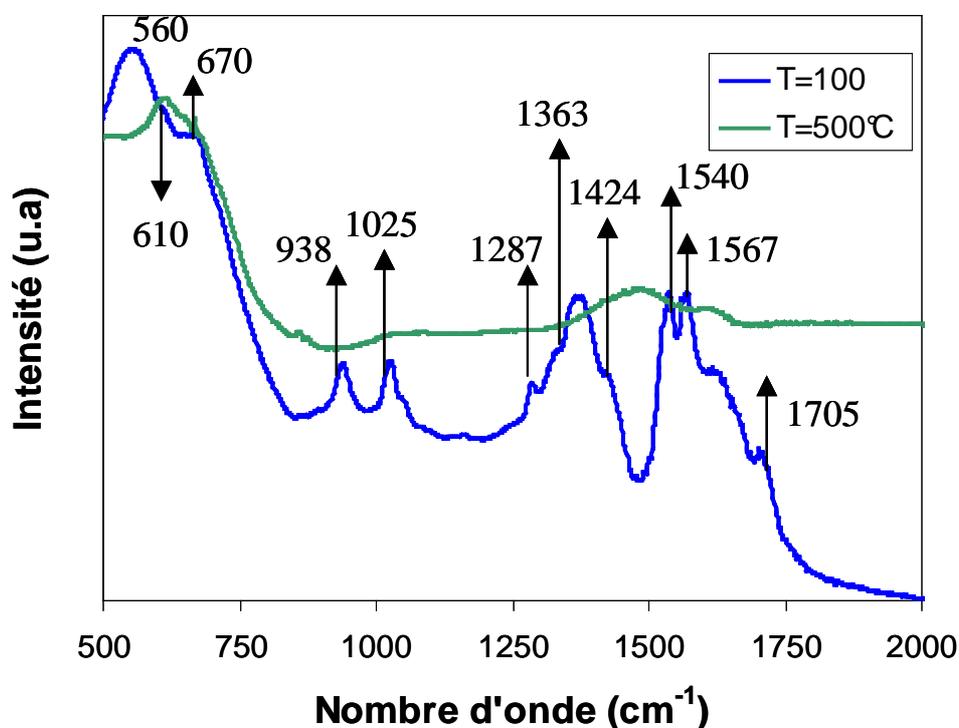


Figure 12 : spectres d'IR d'un gel de SnO₂ (C = 0,1 ; P = 0,4 ; W = 4 et R = 2 ou 10) recuit à 100°C et 500 °C

En conclusion, nous avons préparé avec succès des gels polymériques précurseurs de SnO₂ à partir de l'isopropoxyde d'étain (IV) en utilisant un solvant mixte alcool+ toluène. Les gels sont obtenus à température ambiante sans aucune catalyse. Il est important de noter aussi que la vitesse de gélification est considérablement augmentée par l'addition du solvant spectateur (toluène) et que l'ajout de l'acétylacétone aux sols préparés est indispensable pour modérer les réactions d'hydrolyse et éviter la précipitation.

L'étude de la transformation des sols en gels en fonction de différents paramètres a été réalisée par diffusion centrale des rayons X et est présentée au paragraphe II.

II Etude par diffusion centrale de rayons X de la gélification de sols précurseurs de SnO₂

L'influence de paramètres chimiques sur la cinétique de gélification a été étudiée macroscopiquement en mesurant les temps de gel. Le temps de gel (T_g) est défini comme étant la durée qui sépare le moment de l'introduction de l'eau dans un sol, du moment de la transformation de ce dernier en gel. Nous désignons par l'état gel, la situation dans laquelle la surface du solide créée s'arrête de bouger. Nous avons suivi par diffusion centrale des rayons X, le processus d'agrégation qui conduit des sols à la formation de gels. Cette technique, puissante et non destructive, a permis d'étudier « in-situ » et sans perturbation l'évolution de notre système. Toutes les mesures ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière BM02. Le dispositif utilisé a été décrit dans le chapitre 2.

Les échantillons analysés sont toujours issus de la même solution mère. Les fractions volumiques de sols sont placées dans des capillaires étanches qui absorbent peu les rayons X. Les durées globales de suivi de la gélification de chacun des sols étudiés ont été fixées entre 1 heure et une journée selon les conditions chimiques propres à chaque sol. La durée d'acquisition de chaque diagramme de diffusion a été fixée à 4 secondes avec une durée de lecture du détecteur CCD telle que le temps effectif de mesure d'un diagramme a été de 30 secondes. Toutes les courbes de diffusion présentées sont normalisées en intensité par rapport à l'absorption de l'échantillon et aux fluctuations de l'intensité du faisceau incident. Le signal brut global obtenu sur le détecteur plan est corrigé du bruit de fond du détecteur et la mesure bidimensionnelle est intégrée sur l'ensemble du détecteur et reportée en fonction de la norme du vecteur de diffusion. L'étalonnage en unité du réseau réciproque (nm⁻¹) est obtenu grâce à

la mesure dans les mêmes conditions expérimentales d'un diagramme de diffraction du bécénate d'argent [19].

II.1 Cinétique de gélification et temps de gel

Nous avons reporté figure 13 les courbes de diffusion présentées en échelle linéaires et réalisées sur un échantillon élaboré dans les conditions suivantes : $C = 0,1 \text{ M}$; $P = 0,4$; $R = 4$ et $W = 4$. Au début du processus de gélification et aux faibles valeurs de diffusion ($q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$), l'intensité observée est relativement faible. Cette intensité augmente au fur et à mesure de l'avancement de processus de polymérisation jusqu'à atteindre une valeur constante. L'augmentation de l'intensité diffusée est due à l'augmentation du volume total de particules diffusantes. A la fin du processus, les courbes de diffusion se superposent et n'évoluent plus de manière significative. A ce stade, la gélification est achevée.

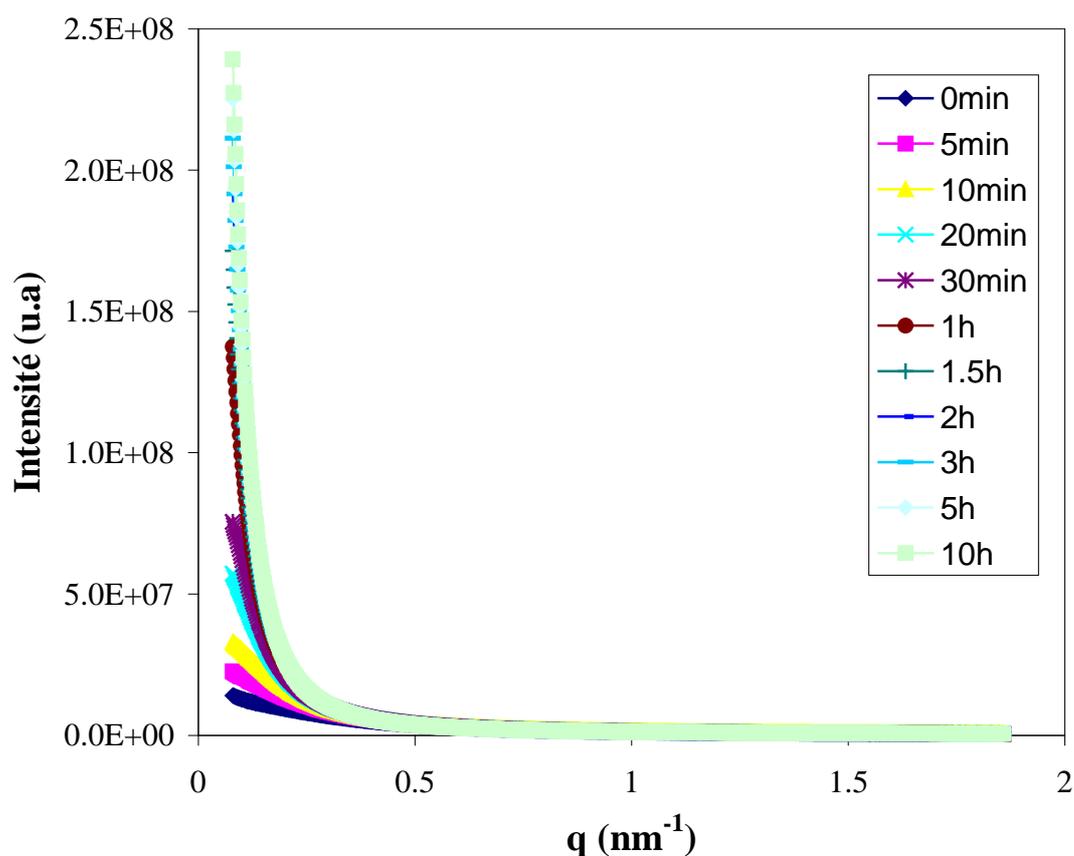


Figure 13 : courbes de diffusion en coordonnées linéaires, réalisées au cours de la gélification d'un sol précurseur de SnO₂ élaboré dans les conditions suivantes : $C = 0,1$; $P = 0,4$; $R = 4$ et $W = 4$

Le temps de gel estimé à partir de ces courbes de diffusion est du même ordre de grandeur que celui observé macroscopiquement. En effet, nous avons vu précédemment que dans ces conditions de synthèse le sol gélifie au bout de 15 heures. Nous voyons ici que les courbes de diffusion correspondantes n'évoluent plus beaucoup au bout de 10 heures de réaction.

Le paramètre qui affecte le plus fortement la durée nécessaire à la gélification est le taux d'acétylacétone. Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que lorsque R évolue de 2 à 4, le temps de gel passe d'environ 1 heure à 15 heures. Ce comportement est illustré par la figure 14 où sont reportées les évolutions des courbes de diffusion en fonction du temps pour ces 2 valeurs de R, les autres paramètres chimiques d'élaboration étant constants. Lorsque R est égal à 2, le signal de diffusion reste constant après environ 1 heure de réaction. A l'inverse dans le cas du sol élaboré avec R = 4, le signal de diffusion ne devient stable qu'après une dizaine d'heures de réaction.

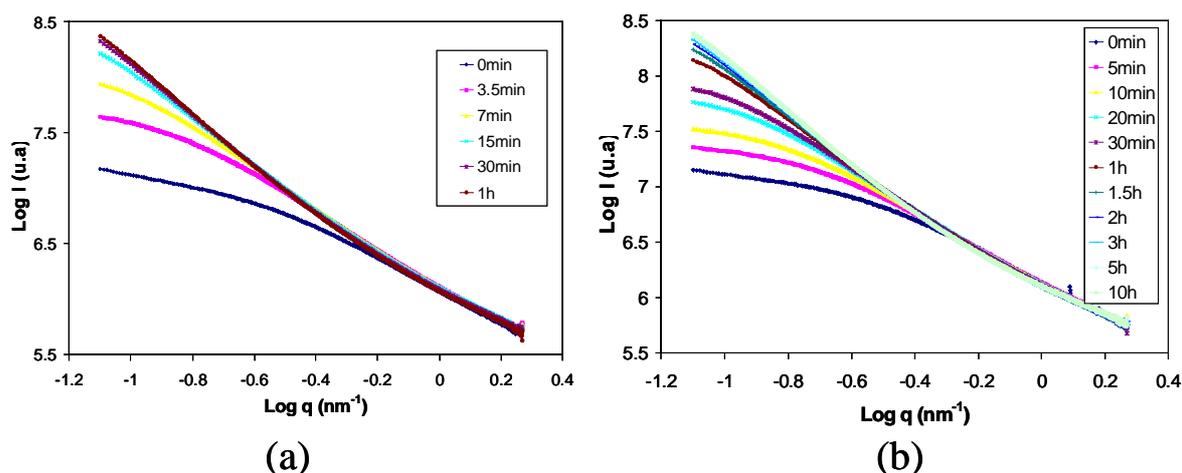


Figure 14 : illustration de l'influence du taux de complexant sur la cinétique de gélification

(a) $C = 0,1$; $P = 0,4$ et $R = 2$; (b) $C = 0,1$; $P = 0,4$ et $R = 4$

La vitesse de croissance de particules a été également discutée en traçant l'évolution du rayon de giration en fonction de temps. Cette partie est développée dans le paragraphe suivant.

II.2 Taille des agrégats polymériques et structure interne des gels

II.2.1 Croissance des agrégats polymériques

La structure des gels polymériques peut être assimilée à un ensemble d'agrégats fractals corrélés entre-eux. La dimension caractéristique moyenne des agrégats est donnée par le rayon de giration ou « rayon de Guinier [20]», tandis que la structure du gel est quant à elle caractérisée par la dimension fractale de cet objet [21]. Ces différentes grandeurs sont directement mesurables à partir du signal de diffusion centrale dont une représentation schématique est donnée à la figure 15.

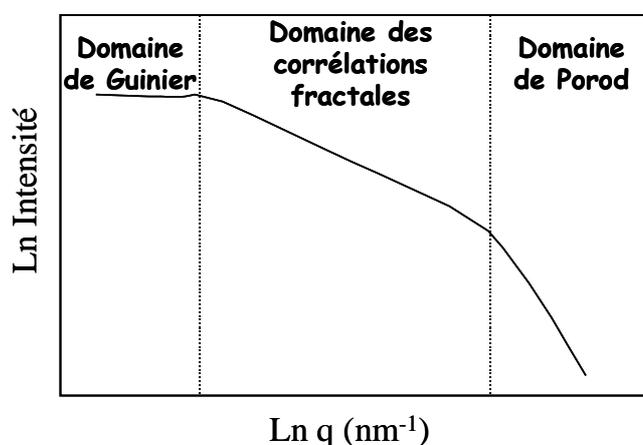


Figure 15 : représentation schématique de l'évolution de l'intensité diffusée par un gel polymérique en fonction du vecteur de diffusion

Dans le domaine des faibles valeurs du vecteur de diffusion, à l'intérieur du domaine de Guinier, l'intensité évolue en fonction de q selon l'équation suivante :

$$I(q) \propto e^{-\frac{q^2 R_G^2}{3}}$$

La mesure du rayon de giration, R_G , s'effectue donc facilement en traçant le logarithme de l'intensité diffusée en fonction de q^2 . Nous avons reporté à la figure 16, l'évolution de R_G en fonction du temps pour un échantillon de $C = 0,1$; $P = 0,4$ et $R = 2$. Ce rayon est de l'ordre de 5 nm au début du processus et atteint 11 nm au bout de 20 min. Au-delà de 20 minutes, le rayon de giration croît très lentement et atteint une valeur de 13,7 nm après 1 heure. Ce résultat montre que la croissance des particules est très rapide et se produit dans les premières minutes qui suivent l'ajout de l'eau. On peut d'ailleurs remarquer que malgré le fait que le temps nécessaire à la mesure soit très court, le rayon atteint déjà 5 nm lors de la première

mesure. En traçant la courbe en coordonnées bi-logarithmiques, nous avons pu constater que cette croissance suit une loi de puissance entre 0 et 30 minutes, et que la croissance devient très lente au bout d'une demi-heure.

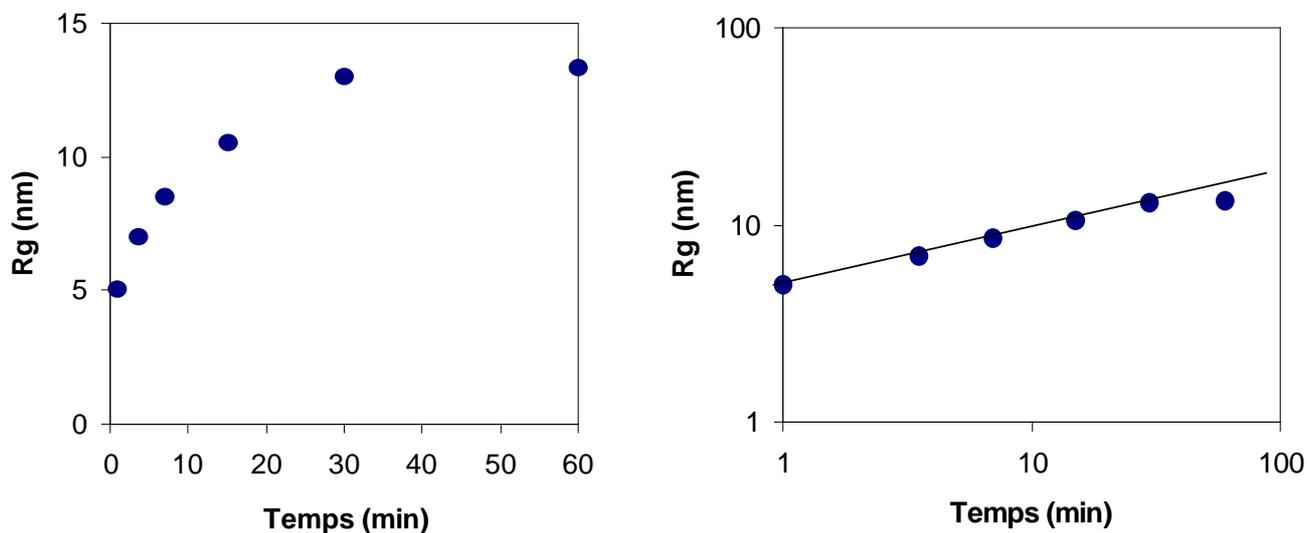


Figure 16: évolution du rayon de giration dans un sol précurseur de SnO₂

$$C = 0,1 ; P = 0,4 ; R = 2 \text{ et } W = 4$$

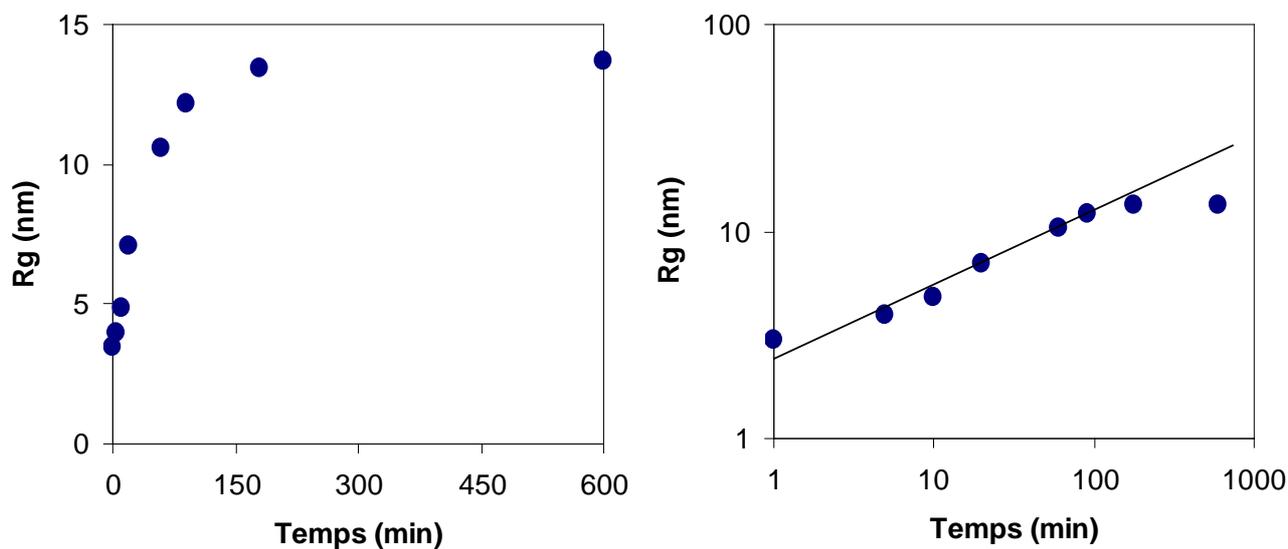


Figure 17 : évolution du rayon de giration dans un sol précurseur de SnO₂ de composition

$$C = 0,1 ; P = 0,4 ; R = 5 \text{ et } W = 4$$

Lorsque $R = 5$, nous remarquons (voir figure 17) que le rayon de giration est de 3 nm lors de la première mesure. La vitesse de croissance est plus lente que dans le cas précédent. Le rayon de giration n'atteint 11 nm qu'au bout de 100 min (20 min dans le cas précédent). Au-delà de 300 minutes on retrouve une croissance très lente.

La variation de la vitesse de croissance est reliée à la modification du taux d'acétylacétone dans le sol. Le fait d'avoir un taux de complexation plus important a permis de ralentir les cinétiques d'hydrolyse et de diminuer par la suite la vitesse de croissance de particules. Une diminution de la vitesse de croissance a également été observée lorsque la concentration de l'alkoxyde ou le volume de toluène dans le sol est diminué.

II.2.2 Structure interne des gels

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'organisation interne des gels polymériques est souvent décrite à l'aide de la géométrie fractale. Les structures correspondantes sont caractérisées par leur autosimilarité. Si on évalue par exemple la masse contenue dans une sphère de rayon R centrée sur un point de l'objet, alors cette masse varie comme R^{D_f} : $M(R) \propto R^{D_f}$, où D_f est la dimension fractale en volume qui dans le cas général est comprise entre 1 et 3. Bien que la dimension fractale donne des informations sur la répartition moyenne de la masse d'un objet dans l'espace, elle ne donne aucune information sur ses différentes interconnexions. Afin de comprendre la croissance de particules polymériques, deux modèles ont été développés. Ces deux modèles sont présentés succinctement ci dessous.

➤ *Agrégation particule-amas*

Dans ce modèle, à partir d'une collection de particules élémentaires réparties aléatoirement, on choisit une particule que l'on nomme germe. Les autres particules sont animées d'un mouvement aléatoire et se collent de manière irréversible au germe lorsqu'elles le rencontrent. L'étape limitante est la diffusion des particules élémentaires : modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation). Dans le cas d'un système tridimensionnel, on assiste dans ce cas à la formation d'un agrégat fractal dont la dimension est 2,5.

➤ *Agrégation amas-amas*

Bien que le modèle particule-amas proposé par Witten et Sander en 1981 [22] rende compte de façon simple des phénomènes aléatoires irréversibles, il admet tout de même quelques limites. En particulier, ce modèle DLA ne tient pas compte du fait que les particules peuvent

non seulement se coller à l'agrégat en croissance mais aussi se coller entre elles et ainsi former de nouveaux agrégats. Les amas en mouvement diffusent donc et se collent entre eux. La théorie et les expériences montrent que les processus d'agrégation présentent deux régimes limites que sont le DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) et le RLCA (Reaction Limited Clusters Aggregation). Leur différenciation est liée à la probabilité de collage supposée égale à 1 pour le DLCA et inférieure à 1 pour le RLCA. Selon que l'un ou l'autre de ces mécanismes est activé, la morphologie ainsi que la dimension fractale des agrégats peuvent être modifiées. La dimension fractale est de 1,8 et de 2,1 respectivement pour un mécanisme de DLCA et de RLCA [23,24].

A l'intérieur du domaine des corrélations fractales, l'intensité diffusée évolue en fonction du vecteur de diffusion selon une loi en puissance qui peut s'écrire :

$$I(q) \propto q^{-D_f}$$

Le tracé du logarithme de l'intensité en fonction du logarithme de la norme du vecteur de diffusion donne donc une mesure directe de la dimension fractale D_f . L'ajout de l'eau au sol précurseur de SnO₂ induit la création de particules élémentaires, animées d'un mouvement aléatoire, qui se collent lorsqu'elles se rencontrent deux à deux. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à la formation des agrégats qui à leur tour diffusent et s'agrègent. A l'état gel, les agrégats de géométrie fractale sont en contact. Lorsque le gel n'évolue plus, il est caractérisé par un empilement dense d'agrégats fractals. Afin de comprendre l'influence de paramètres chimiques sur la structure de gels, nous avons étudié la variation de la dimension fractale en fonction de R, C et P.

II.2.2.1 Influence de la concentration en alkoxyde et du taux de complexation

Lorsque P est fixe, la dimension fractale obtenue sur les gels est proche de 1,6 quel que soit le taux de complexation et la concentration en alkoxyde. Nous avons vu qu'en absence d'acétylacétone, c'est à dire pour R = 0, il n'est pas possible d'obtenir un gel : la solution précipite dès l'introduction de l'eau. Ce comportement conduit effectivement à une structure interne du produit spécifique caractérisé par une pente égale à -3. Ce qui peut être associée à la formation d'amas denses et lisses. Lorsque le taux de complexation varie de 2 à 5, et si l'on conserve C = 0,1 et P = 0,4, la dimension fractale reste pratiquement constante. Notons que le temps de gel est, comme nous l'avons déjà dit, d'autant plus long que le taux de

complexation est plus élevé, à C et P fixés. Cette augmentation de la durée nécessaire à la gélification ne conduit pas à une modification de la structure finale des gels.

La variation de la concentration n'a également pas d'influence sur cette structure, une dimension de l'ordre de 1,6 est observée quelle que soit la concentration. Au contraire de l'effet de R sur la gélification, le temps de gel est d'autant plus court que la concentration est élevée, à R et P fixés. Les courbes de diffusion en coordonnées bi-logarithmiques, pour différentes valeurs de R et C, sont reportées respectivement sur la figure 18 et la figure 19.

De ce bilan, nous pouvons conclure que la structure de ces gels résulte d'un processus d'agrégation de particules élémentaires de 3 à 5 nm, créées suite aux réactions d'hydrolyse et de condensation selon un mécanisme de type DLCA. Ces structures sont formées d'un ensemble d'agrégats fractals dont la dimension fractale est égale à 1,6.

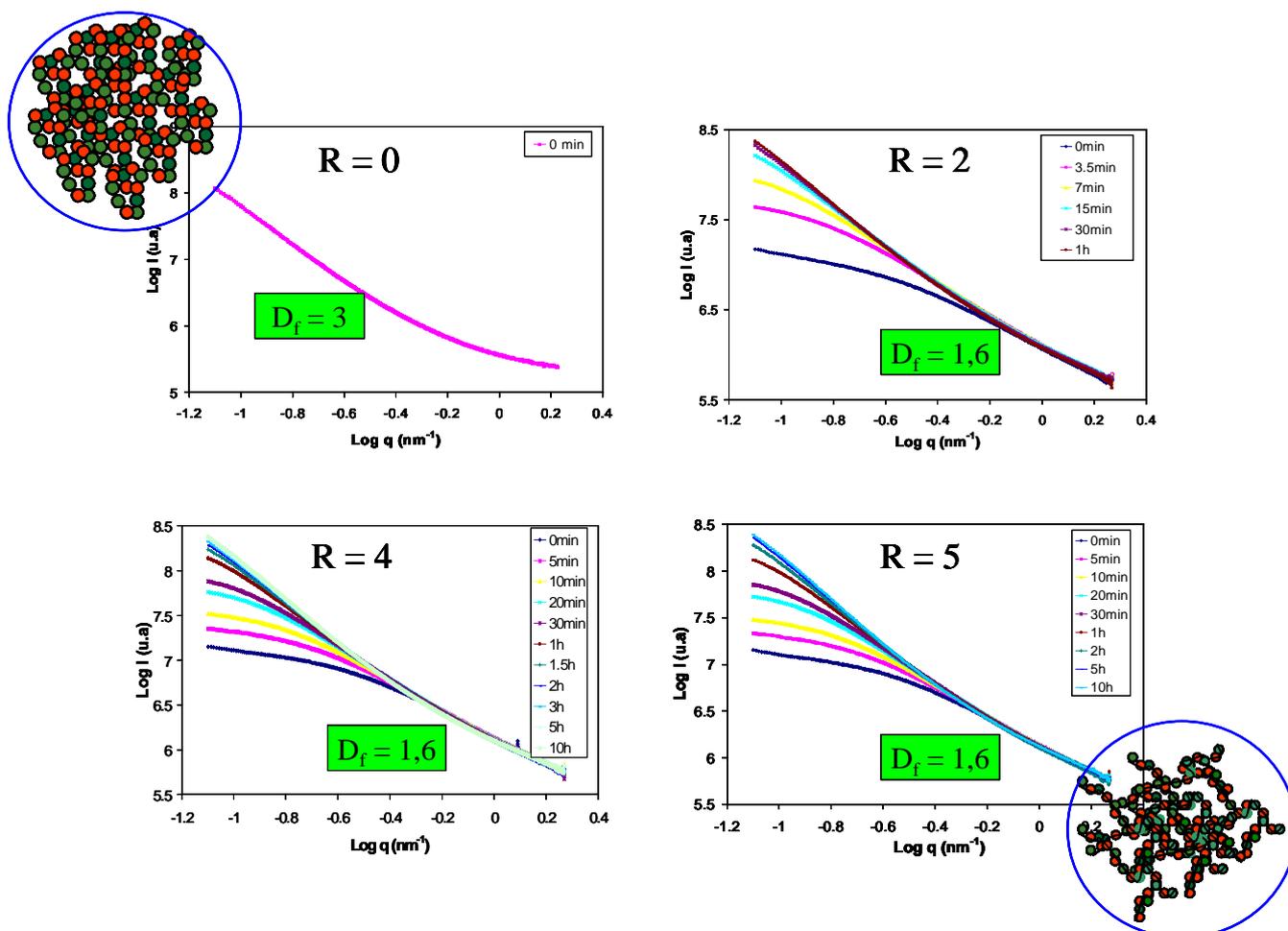


Figure 18 : courbes de diffusion en coordonnées bi-logarithmiques, réalisées au cours de la gélification de 4 sols précurseurs de SnO₂. Etude de l'influence du taux d'acétylacétone à C = 0,1 ; P = 0,4 et W = 4

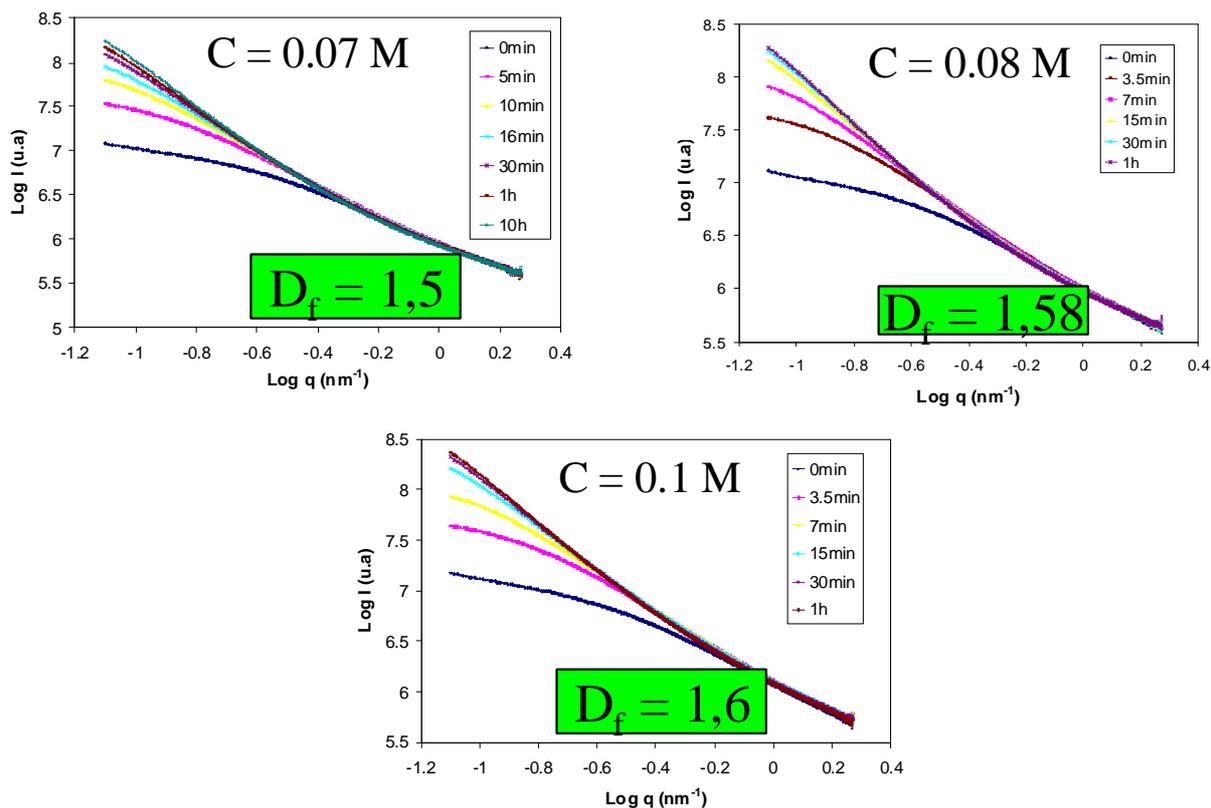


Figure 19 : courbes de diffusion en coordonnées bi-logarithmiques, réalisées au cours de la gélification de 3 sols précurseurs de SnO₂. Etude de l'influence de la concentration en alkoxyde à R = 2 ; P = 0,4 et W = 4

II.2.2.2 Influence du taux de toluène

Nous avons déjà mentionné à plusieurs reprises que les difficultés de solubilisation de l'alkoxyde dans son alcool parent ne nous ont pas permis de réaliser des sols en l'absence de toluène. Il n'est en conséquence pas possible de mettre en évidence le rôle du toluène en comparant des sols réalisés avec et sans ce solvant. Très peu d'auteurs ont réalisé ce type d'étude, on peut signaler les travaux de Y. Diao et al. [17] qui ont synthétisé des précurseurs de magnésie à partir de solution d'alkoxyde de magnésium dans un solvant mixte contenant du toluène. Selon ces auteurs, la présence de toluène conduit à une diminution de la dimension fractale des gels obtenus.

En faisant varier le taux de toluène dans nos sols, nous avons noté que l'augmentation du facteur P de 0,3 à 0,6 conduit à une accélération très nette du processus de gélification. Afin de suivre correctement ce processus de gélification, nous avons diminué la cinétique des

réactions en modifiant les conditions externes. Dans cette série de mesures les échantillons ont été étudiés à une température de 5°C. Nous présentons dans la figure 20, l'évolution des courbes de diffusion en fonction du temps et du rapport P dans une durée globale de 12 heures de mesure. Lorsque $P = 0,3$, nous avons calculé une dimension fractale égale à 1,3. Cette valeur faible (proche de 1) peut être interprétée comme étant due à la formation de polymères sous forme de filaments. Lorsque le rapport P augmente à 0,4 puis 0,5, la dimension fractale atteint respectivement 1,6 et 1,7. On retrouve la structure qui a été discutée dans les paragraphes précédents et l'on peut noter que la diminution de la température de réaction n'a pas induit de modification de la structure finale. Lorsque P augmente encore ($P = 0,6$), la dimension fractale est 2,1.

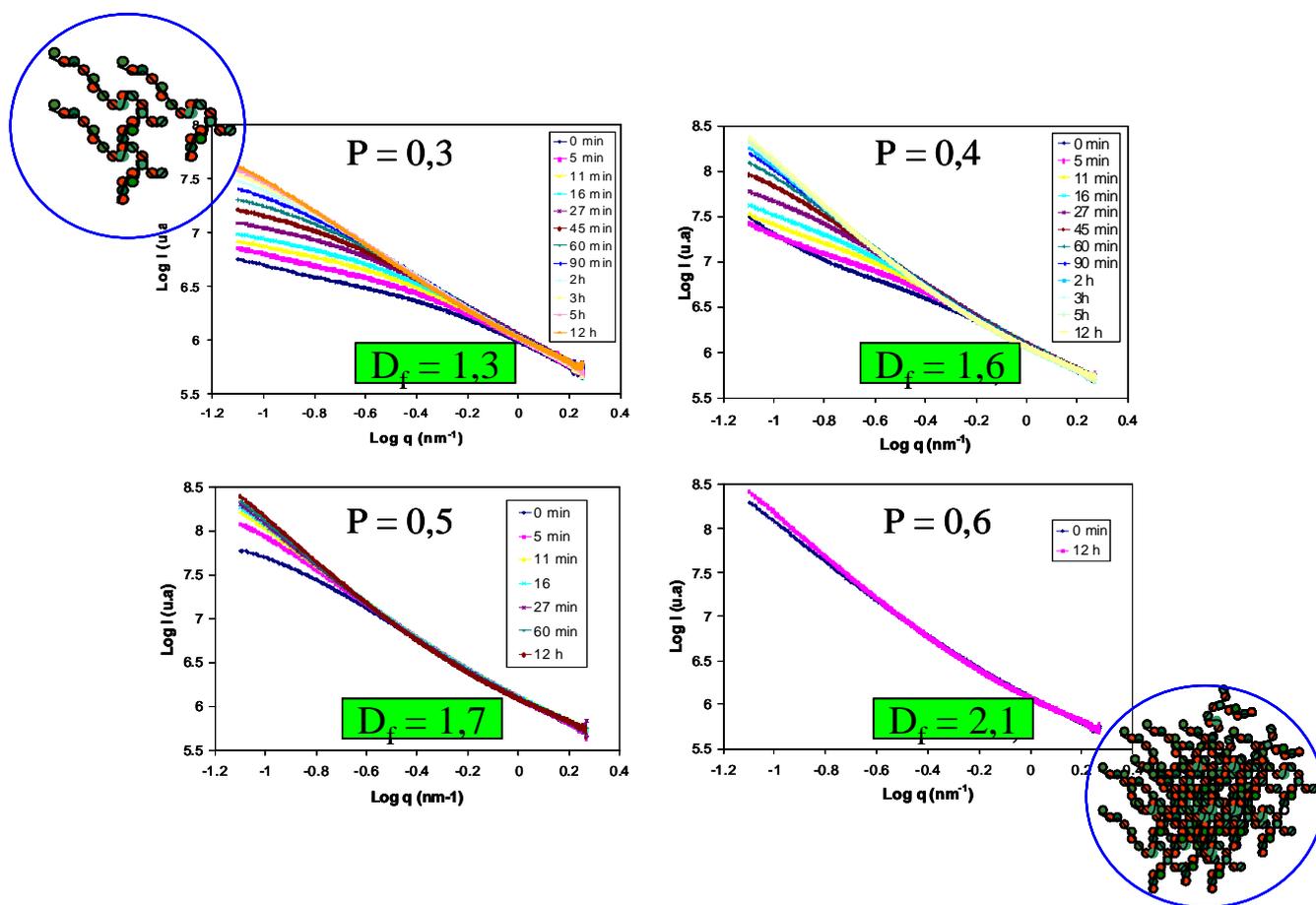


Figure 20 : courbes de diffusion en coordonnées bi-logarithmiques, réalisées au cours de la gélification de 4 sols précurseurs de SnO₂ de P variables à $C = 0,1$; $R = 2$ et $W = 4$

Il apparaît donc que la présence de toluène modifie notablement la structure des gels obtenus. Le caractère hydrophobe du toluène conduit à penser que son introduction induit

certainement une modification de la cinétique d'hydrolyse. L'accroissement du taux de toluène conduirait alors à un accroissement de la cinétique d'hydrolyse. La conséquence finale étant une évolution du processus de formation du gel et l'obtention de structures finales plus compactes. Le peu de résultats antérieurs dans ce domaine rend un peu délicate l'interprétation de cette influence du toluène qui doit certainement être confirmée par des mesures complémentaires.

III Cristallisation et croissance granulaire dans les xérogels

A partir des gels humides, des gels secs ont été obtenus. Ces xérogels sont ensuite soumis à des recuits successifs sur une plage de température allant de 300°C à 1400°C avant d'être analysés par DRX après chaque recuit. Le but de cette étude est de déterminer l'évolution de la microstructure dans les poudres formées et de préciser les mécanismes présidant à la croissance granulaire.

Cette étude a été réalisée sur des gels préparés à partir de l'isopropoxyde d'étain (IV) dissous dans un mélange mixte de solvants (toluène + isopropanol). En respectant les paramètres menant à la formation de gels transparents (taux de complexation $R = 3$, taux d'hydrolyse $W = 4$, et rapport $P = 0,4$), l'étude des xérogels a été réalisée avec trois concentrations différentes : 0,07, 0,1 et 0,13 M. La valeur la plus faible correspond à un minimum en dessous duquel les sols ne gélifient qu'après plusieurs jours.

III.1 Caractérisation par DRX : méthodologie

III.1.1 Correction de l'élargissement instrumental

L'analyse des diagrammes obtenus a permis de déterminer une taille moyenne de grains pour chaque température. L'obtention de ces résultats a fait appel à plusieurs outils, explicités au cours du paragraphe II.1.2. Les diagrammes de diffraction obtenus ont été traités en simulation pic par pic à l'aide du logiciel *Peakoc* [25]. Les raies ont été simulées en utilisant une fonction Voigt qui correspond à la convolution d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne [26]. Nous avons déterminé la contribution de l'appareil à l'élargissement des raies en utilisant une poudre standard de LaB₆ (Standard Reference Material 660a, NIST).

Le tracé des largeurs intégrales des pics de LaB₆ en fonction de l'angle de diffraction est reporté à la figure 21. Les relations $\beta_G = f(2\theta)$ et $\beta_L = f(2\theta)$ ont été déterminées par interpolation polynomiale.

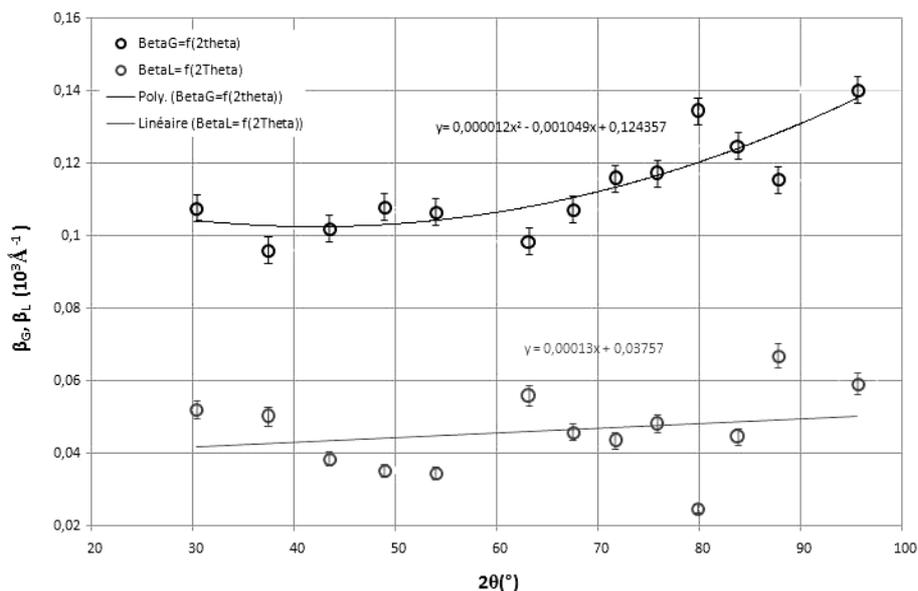


Figure 21 : évolution en fonction de l'angle de diffraction des largeurs gaussienne et lorentzienne de la fonction d'appareil

III.1.2 Détermination des paramètres microstructuraux

Généralement, après extraction du profil pur (c'est à dire après déconvolution de la fonction instrumentale), la réalisation d'un tracé de Williamson et Hall permet de détecter si les effets d'élargissement ont pour origine la taille et/ou les distorsions, de façon simple. Le tracé de β^* en fonction de d^* donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de la taille et la pente à la valeur des microdéformations. Le tracé de tels diagrammes permet donc, en principe, la séparation des effets de taille et de micro-déformations, à partir des profils purs [26].

Dans notre cas, le tracé de Williamson et Hall ne forme pas une droite. En particulier, l'évolution de β^* en fonction de d^* dépend fortement des indices de Miller. Ce comportement est caractéristique d'une anisotropie de forme des cristallites, ou bien encore d'une distribution anisotrope des micro-déformations. Une analyse de l'élargissement en fonction de hkl n'a pas permis de mettre en évidence un comportement simple pouvant être relié, par

exemple, à une anisotropie dimensionnelle des cristaux. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes donc contentés d'analyser le pic de diffraction susceptible d'être le moins sujet à un élargissement induit par les micro-déformations (c'est à dire le pic au plus faibles angles), puis d'en déduire la taille des cristallites en négligeant ces micro-déformations.

Pour un angle d'incidence ω et une réflexion de Bragg 2θ , la largeur des raies donne la taille des cristallites dans une direction orientée d'une valeur $\omega - \theta$ par rapport à la normale au plan de la surface. Par conséquent, ayant utilisé la raie (110) de SnO₂ la dimension obtenue est celle correspondante à la direction [110] des cristaux de SnO₂.

La taille moyenne des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer : $D = \lambda / \beta_f \cos\theta$, où β_f est la largeur de raie corrigée de la contribution de l'appareil (en utilisant une procédure de déconvolution standard) [27]. L'incertitude sur la taille des cristallites σ_D est obtenue à partir de la déviation standard estimée de la largeur σ_β , comme $\sigma_D = D\sigma_\beta / \beta_f$, σ_β résultant de la procédure d'ajustement usuelle des moindres carrés.

III.2 Evolution microstructurale des xérogels en fonction de la température

Les diagrammes DRX ont été mesurés sous une incidence de 10° et pendant une durée d'acquisition de 1 heure pour chaque échantillon analysé. La variation de la concentration des sols de départ ne semble pas avoir un effet significatif sur l'évolution de la taille des cristallites. Par exemple, pour un traitement à 1000°C pendant 1 heure, les diagrammes de DRX de trois xérogels de concentrations 0,07, 0,1 et 0,13 sont parfaitement identiques. La largeur de la raie (110) correspond à une taille de cristallites de l'ordre de 10 nm dans les trois cas. Les raies observées sont indexées par rapport à la structure rutile de SnO₂ donnée par la fiche JCPDS correspondante [28]. Ces trois diagrammes de diffraction sont présentés à la figure 22.

Du fait du peu d'influence de la concentration sur l'évolution de la microstructure au sein des xérogels, nous détaillerons ci-dessous le cas d'une seule concentration celle égale à 0,07 M. Les diagrammes de diffraction de rayons X pour un xérogel de cette concentration calciné à différentes températures durant 1 heure sont donnés à la figure 23.

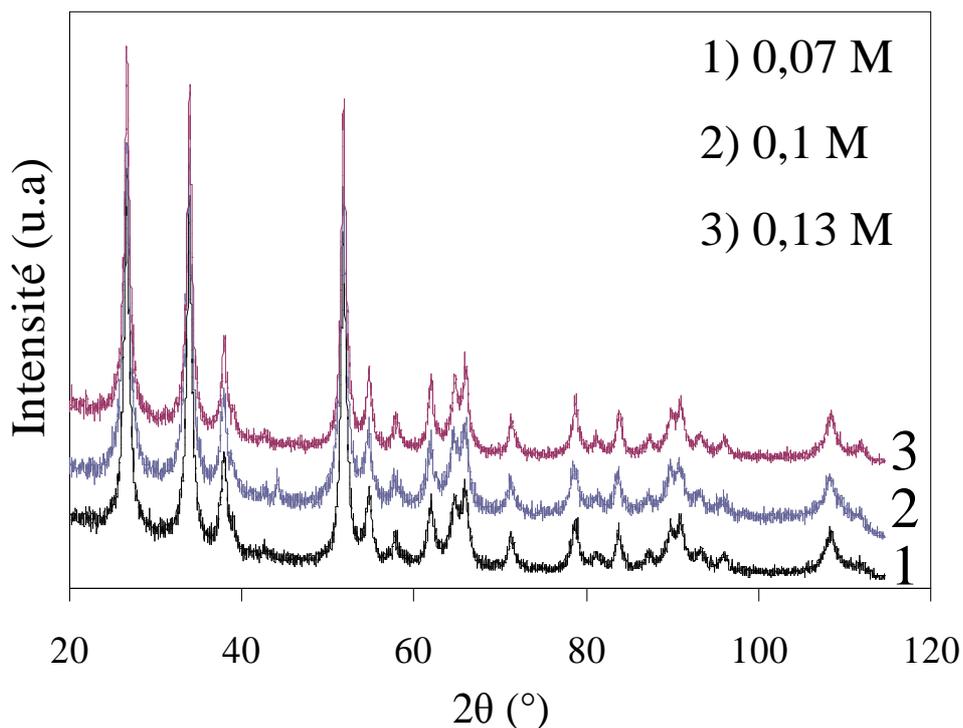


Figure 22 : diagrammes de diffraction des rayons X de trois xérogels de SnO₂ de concentration 0,07 ; 0,1 ; et 0,13 M, (R = 3 ; P = 0,4 et W = 4) traités pendant 1 heure à 1000°C

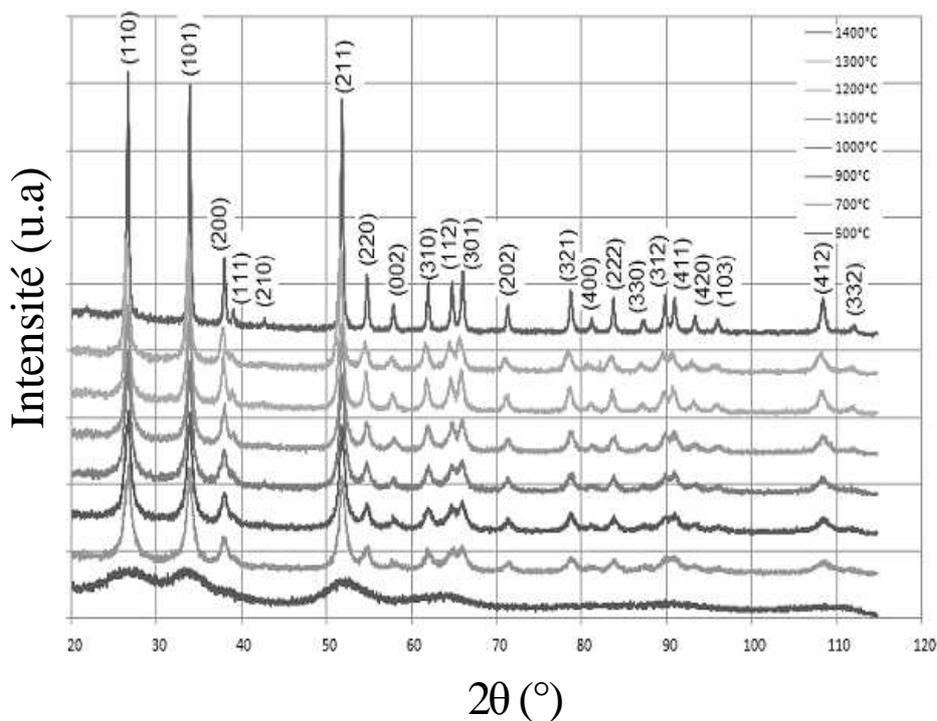


Figure 23 : diagrammes de DRX de xérogels de SnO₂ traités entre 500 et 1400°C

(C = 0,07 M ; R = 3 ; P = 0,4 et W = 4)

L'analyse de la raie (110) a permis d'estimer une taille moyenne des grains de l'ordre de 5 nm à 500°C. L'évolution de la taille des cristallites, en fonction de la température est présentée à la figure 24. On peut distinguer deux régimes de croissance : l'un entre 500°C et 1100°C, et l'autre entre 1100°C et 1400°C. Plus particulièrement, pour les températures inférieures à 1200 °C, la croissance est très lente et la taille moyenne des cristallites augmente de 5 (1) à 12 (5) nm lorsque la température passe de 500 à 1200°C, par contre pour des températures supérieures à 1200°C la croissance des grains est beaucoup plus importante et la taille des cristallites est cette fois de 55 (2) nm lorsque la température du traitement thermique est de 1400 °C.

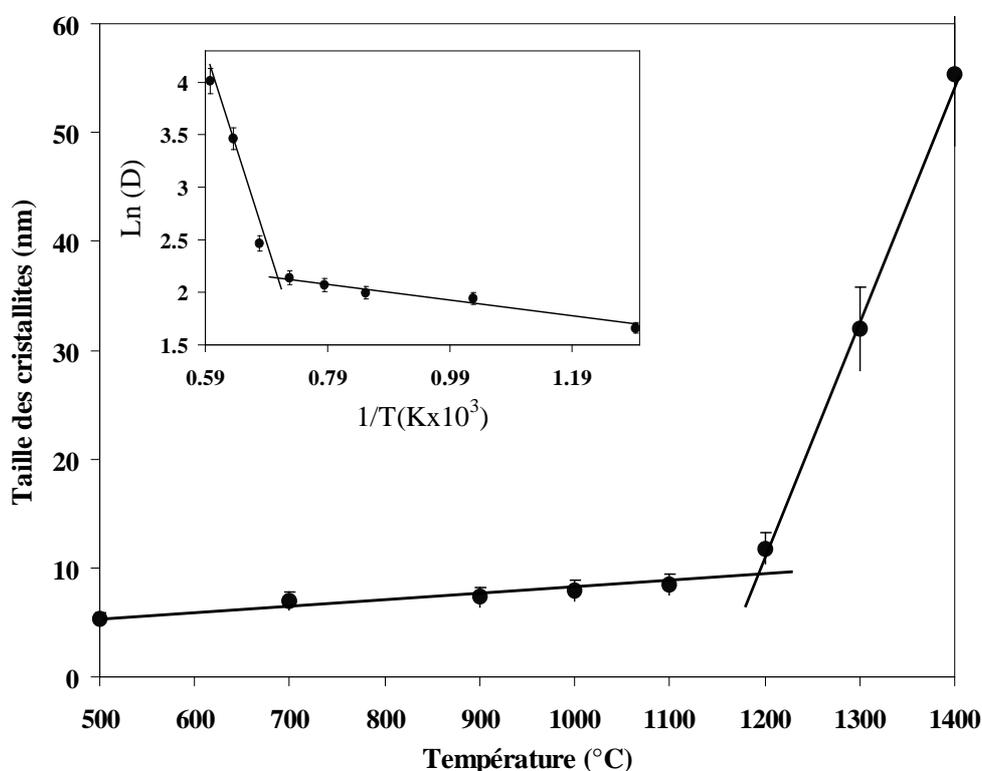


Figure 24 : évolution de la taille des cristallites en fonction de la température

L'origine de ce comportement peut être étudiée à l'aide d'un tracé d'Arrhenius (insert figure 24). Pour une loi d'Arrhenius $D = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$, on a en effet $\ln(D) = \ln A - E_a/RT$. La valeur de la pente correspond donc à $-E_a/R$. Une interpolation linéaire pour chaque régime donne les pentes de droite et par conséquent les énergies d'activation correspondantes à chacun de ces mécanismes de croissance. Pour le premier régime ($T < 1200^\circ\text{C}$), l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 10 kJ mol^{-1} . Cette faible valeur est due au fait que la croissance a lieu par diffusion de surface. Pour des températures supérieures à 1200°C , nous

avons mesuré une énergie d'activation de l'ordre de 152 (3) kJ.mol⁻¹. Cette forte énergie d'activation à haute température correspond à un processus de croissance par évaporation-condensation. La vitesse de croissance dans ce cas est largement plus élevée. Ces valeurs des énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues dans la littérature [29,30].

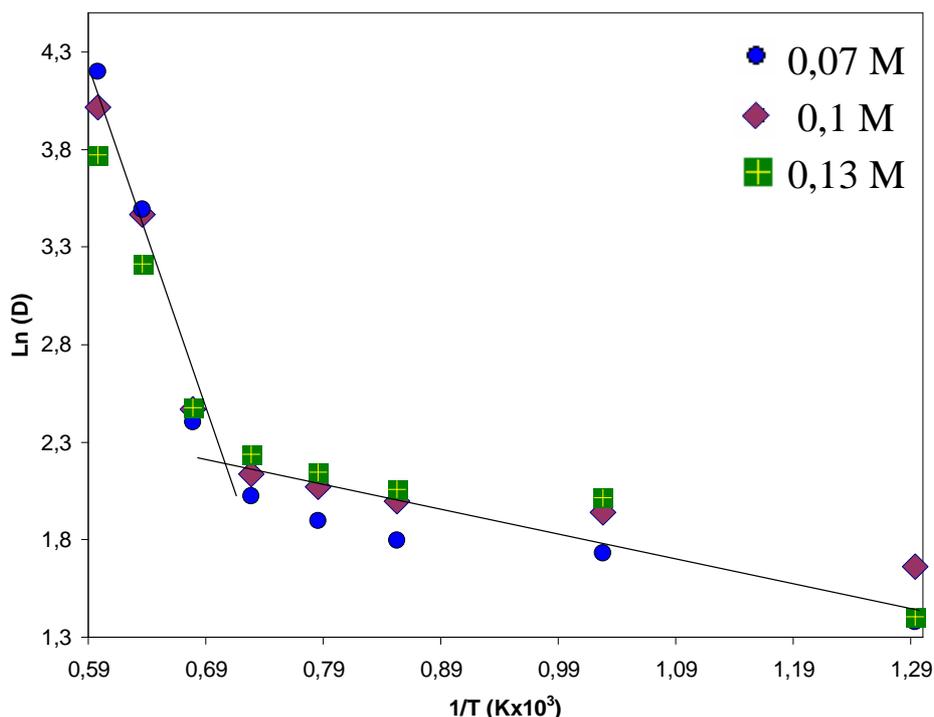


Figure 25 : tracés d'Arrhenius de l'évolution de la taille moyenne des cristaux des xérogels calcinés durant 1 heure à des températures comprises entre 500 et 1500 °C

En comparant l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température pour les trois xérogels, nous avons pu remarquer que quelle que soit la concentration des xérogels, les mécanismes de croissance sont les mêmes. On signale un changement de mécanisme de croissance à 1100 °C dans les trois cas. Ces constatations se déduisent à partir des tracés d'Arrhenius (Ln(D) en fonction de 1/T) des trois xérogels. Ces tracés, reportés figure 25, ont permis de calculer les énergies d'activations correspondantes à chaque régime de croissance et de révéler ensuite l'origine de ces comportements.

Nous avons détaillé au cours de ce chapitre, toutes les étapes qui conduisent à partir de deux sols précurseurs à la formation de gels et de xérogels de SnO₂. Nous avons démontré également que la vitesse de croissance dans les gels est considérablement affectée par la modification des paramètres chimiques. Néanmoins la structure finale des gels ne semble être dépendante que de la quantité du toluène. Quant aux xérogels, la croissance granulaire est gouvernée par deux mécanismes différents. A des faibles températures ($500\text{ °C} < T < 1200\text{ °C}$), la croissance granulaire est dominée par un mécanisme de diffusion de surface caractérisé par une faible vitesse de croissance, tandis qu'au delà de 1200 °C la croissance granulaire est gouvernée par l'évaporation-condensation, avec une vitesse de croissance largement plus importante.

En se basant sur ces résultats, nous avons réussi, à élaborer des couches minces de SnO₂. L'étude microstructurale menant à la création des nano-îlots à partir de ces couches sera l'objet du chapitre 4.

Références

- ¹ C. Ray, S. Karanjai, MK. DasGupta, *Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique*, Surf. Coat. Technol. 102, 73 (1998).
- ² M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, *Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating*, Ceram. Int. 33, 625 (2007)
- ³ NL. Wu, LF. Wu, YC. Yang, SJ Huang, *Spontaneous solution-sol-gel process for preparing tin oxide monolith*, J. Mater. Res. 11, 4 (1996).
- ⁴ S. Mihaiu, L. Marta, M. Zaharescu, *SnO₂ and CeO₂-doped SnO₂ materials obtained by sol-gel alkoxide route*, J. Eur. Ceram. Soc. 27, 551 (2007).
- ⁵ J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger, *Morphology of SnO₂ thin films obtained by the sol-gel technique*, Thin Solid Films 247, 162 (1994).
- ⁶ J. Livages, C. Sanchez, et F. Babonneau, *Molecular precursor routes to inorganic solids*, chemistry of Advanced materials: an overview ISBN 0471185906, (1998).
- ⁷ R. Gsell, M. Zeldin, *Synthesis and spectroscopic properties of tin(II) alkoxydes*, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1133 (1975).
- ⁸ D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂*, Catalysis Today 70, 139 (2001).
- ⁹ M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, *The solid state and solution structures of tin(IV) alkoxide compounds and their use as precursors to form tin oxide ceramics via sol-gel-type hydrolysis and condensation*, Coordination Chemistry Reviews 112, 81 (1992).
- ¹⁰ C. D. Chandler, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, *Structural investigation of tin(IV) alkoxide compounds—II. Solid state and solution structural characterization of [Sn(O-*i*-Bu)₄·HO-*i*-Bu]₂*, Polyhedron.14, 2491 (1995).
- ¹¹ N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yanovskaya, AI. Yanovsky, V. G. Kessler, D. E. Tcheboukov, *Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides*, Pergamo 17, 899 (1998).
- ¹² M. Ionita, G. Cappelletti, A. Minguzzi, S. Ardizzone, C. Bianchi, S. Rondilini, A. Vertova, *Bulk, surface and morphological features of nanostructured tin oxide by a controlled alkoxide-gel path*, J. Nano. Res. 8, 653 (2006).
- ¹³ N. Chiodini, F. Morazzoni, A. Paleari, R. Scotti, G. Spinolo *Sol-gel synthesis of monolithic tin-doped silica glass I*, J. Mater. Chem. 9, 2653 (1999).

- ¹⁴ CD. Chandle, GD. Fallon, AJ. Koplick, BO. West, *The structures of mono and bis B-diketonate tin(IV) alkoxide complex*, Aust. J. Chem. 40, 1427 (1987).
- ¹⁵ S. Monredon, A. Cellot, F. Ribot, C. Sanchez, L. Armelao, L. Gueneau, L. Delattre, *Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles*, J. Mater. Chem. 12, 2396 (2002).
- ¹⁶ KT. Ranjit, I. Martyanov, D. Demydov, S. Uma, S. Rodrigues, KJ. Klabunde, *A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures*, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 40, 335 (2006).
- ¹⁷ Y. Diao, WP. Walawender, CM. Sorensen, KJ. Klabunde, T. Ricker, *Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry*, Chem. Mater. 14, 362 (2002).
- ¹⁸ T. Toupance, O. Babot, B. Jousseau, G. Vilaça, *Nanocrystalline, Mesoporous Tin Dioxide Prepared by the Sol-Gel Route from a Dialkoxidi(β -Diketonato)tin Complex*, Chem. Mater. 15, 4691(2003).
- ¹⁹ R. Gilles, U. Keiderling, A. Wienenmann, *Silver behenate powder as a possible low angle calibration standard for small angle neutron scattering*, J. Appl. Cryst., 31, 957 (1998).
- ²⁰ A. Guinier, F. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, New-York: John Wiley & Sons, Inc. (1955).
- ²¹ B. Mandelbrodt, *The fractal geometry of nature*, San Francisco: Freeman (1982).
- ²² T.A. Witten, L.M. Sander, *Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon*, Phys. rev. let 47, 1400 (1981).
- ²³ T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, 2nd ed.; World Scientific Publishing: Singapore, (1992).
- ²⁴ P. Meakin, *Simulations of Aggregation Processes. In The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers*; Avnir, D., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 131 (1989).
- ²⁵ O. Masson, *Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres - Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*, Thèse de l'Université de Limoges (1998).
- ²⁶ J.I. Langford, *A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function*, J. Appl. Crystallogr. 11, 10 (1978).
- ²⁷ J.I. Langford, D. Louër, *Powder diffraction*, Rep. Prog. Phys. 59, 131 (1996).
- ²⁸ Fiche JCPDS n° 41-1445, International Centre for Diffraction Data, USA.

²⁹ E.R. Leite, J.A. Cerri, E. Longo, J.A. Varela, C.A. Paskocima, *Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder*, J. Eur. Ceram. Soc. 21, 669 (2001).

³⁰ A. Maître, D. Beyssen, R. Podor, *Modelling of the grain growth and the densification of SnO₂-based ceramics*, Ceram. Int. 34, 27 (2008).

CHAPITRE IV : EVOLUTION DES COUCHES MINCES DE SnO₂ ET CREATION DE NANO-ILOTS

L'étude détaillée de la gélification de SnO₂ à partir de deux précurseurs différents a permis d'optimiser les paramètres nécessaires à l'élaboration des couches minces. Néanmoins, la qualité des couches dépend non seulement des sols préparés mais également de la surface sur laquelle elles vont être déposées. Par conséquent, le choix du substrat et l'étude de son évolution en fonction du traitement thermique avant ou après dépôt deviennent des points cruciaux pour la compréhension de la croissance au sein des couches.

Dans ce travail, les substrats utilisés sont des surfaces planes ou vicinales d'alumine α taillées selon le plan (001). L'utilisation des surfaces planes a été indispensable pour comprendre l'évolution microstructurale des couches. Tandis que, l'utilisation des surfaces vicinales a essentiellement servi pour organiser les nanoparticules obtenues le long des marches.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre les surfaces planes de l'alumine α considérées comme des substrats de référence avant d'étudier la croissance des cristaux au sein des couches polycristallines menant à la création et à la texturation des nano-îlots. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'évolution des surfaces vicinales de l'alumine α taillées selon le plan (001), menant à une morphologie auto-ordonnée des nanoparticules élaborées.

Cette structure peut être décrite comme un empilement de dix-huit plans le long de l'axe c, douze de ces plans contiennent seulement des ions aluminium et les six autres ne sont constitués que d'ions oxygène (Figure 1) [6]. Chaque ion aluminium est lié à six ions oxygène voisins dans un octaèdre distordu, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre ions aluminium [7]. On considère usuellement que les couches d'ions oxygène suivent un empilement AB de type hexagonal compact tandis que les couches d'atomes d'aluminium suivent un empilement abc de type cubique à faces centrées [8]. La distance entre deux plans d'oxygène consécutifs est $c/6 = 2,16 \text{ \AA}$ [9].

I.2 Description de la surface (001)

Dans l'alumine α , la surface (001) peut être en principe terminée, selon les conditions de préparation, soit par une couche d'anions oxygène, soit par une monocouche de cations d'aluminium ou encore par une double couche de cations aluminium [10]. La figure 2 montre les trois terminaisons possibles de cette surface.

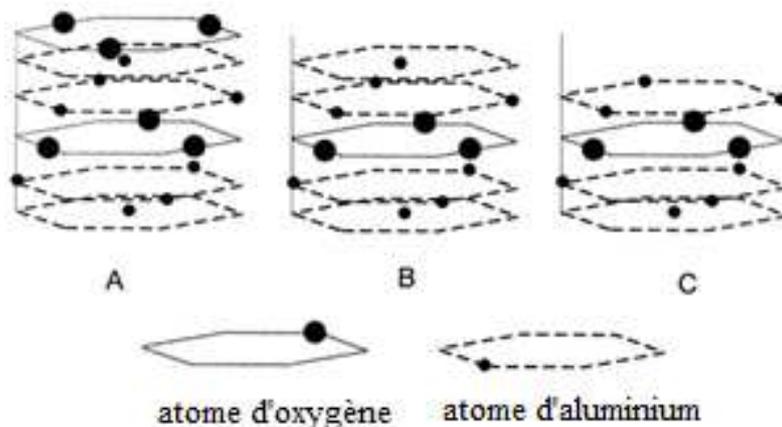


Figure 2: trois terminaisons possibles de la surface d'alumine (001), A: terminaison O, B : terminaison 2 plan Al, C: terminaison Al [10]

La nature du plan terminal (Al ou O) détermine le type de la surface. Lorsque la surface se termine par des atomes oxygène (terminaison A), la séquence est 3O/Al/Al/3O/Al/Al, et la surface, dans ce cas, est polaire [11]. La suppression de ce plan d'oxygène donne une autre terminaison, B, qui se termine par deux plans consécutifs d'Al avec une séquence Al/3O/Al/Al/3O/Al. Dans ce cas, la surface est chargée mais elle est non

polaire. D'après divers expériences [12,13] et des calculs théoriques [14,15] sur la structure atomique de la surface, la terminaison C semble être la plus stable [16,17].

La stabilité de la surface peut être assurée par la modification des positions relatives des atomes de la surface par rapport à celles qu'ils occuperaient si la surface était idéale [18]. Il y a donc une évolution de la structure cristalline de la surface à travers les phénomènes suivant : la relaxation, l'ondulation et la reconstruction.

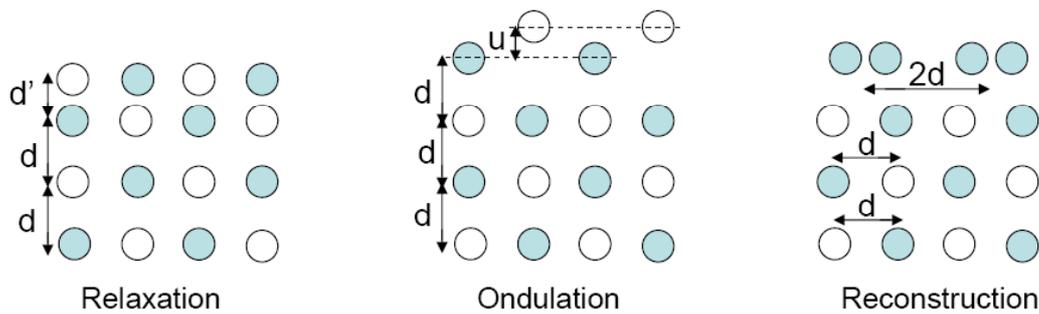


Figure 3: phénomène de relaxation, ondulation et reconstruction. Dans les deux premiers cas, la périodicité du plan de surface reste inchangée, mais les distances entre les atomes du plan externe et ceux du plan sous-jacent sont modifiées. Au cours d'une reconstruction, la taille de la maille de surface change [19]

La relaxation de surface correspond à un changement de distance entre les atomes du plan externe et ceux du plan sous-jacent, cela se traduit par une variation du paramètre de maille c dans la direction normale à la surface.

L'ondulation peut être décrite par une relaxation spécifique des anions et des cations, due à la dissymétrie des forces qui s'exercent sur les deux espèces.

La reconstruction, quant à elle, correspond à un déplacement des atomes parallèlement à la surface, formant alors un nouveau réseau bidimensionnel de paramètres différents de ceux du réseau volumique. Ces trois phénomènes sont présentés à la figure 3.

Dans le cas du saphir, une forte relaxation de surface du plan terminal d'aluminium peut être observée selon l'axe c . Des résultats issus de modélisations *ab-initio* ont en effet montré que ce plan terminal peut être relaxé de 0,4 à 0,7 Å selon l'axe c . Il serait donc pratiquement coplanaire au plan d'oxygène inférieur, ce qui donnerait une hybridation en sp^2

des atomes d'aluminium [7]. Enfin, on peut noter que cette surface (0001) Al₂O₃ est également sujette à une stabilisation par reconstruction dans le plan [20,21].

II Étude de la croissance par traitement post-dépôt au sein des couches minces

Expérimentalement, dans le cas des couches minces élaborées par apport continu de matière, trois modes de croissance sont observables lorsque l'on dépose un matériau sur un support donné : le mode de croissance bi-dimensionnel Frank-Van der Merwe, où le matériau se dépose couche atomique après couche atomique sur le substrat, le mode de croissance tri-dimensionnel Volmer-Weber, où le matériau croît en îlots sur le substrat, et un mode mixte Stranski-Krastanov qui commence par une croissance 2D puis 3D pour une certaine épaisseur critique.

L'origine principale qui détermine le mode de croissance provient des énergies de surface du substrat et du matériau (γ_S et γ_M), mais également de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau (γ_{SM}) et de l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré comme :

$$\beta = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{SM} \quad (1)$$

Les relations de Wulff généralisées nous permettent de prédire dans quel état le matériau va se déposer sur la surface du substrat. Une nucléation en phase gazeuse aura lieu si la surface du substrat est inerte pour le matériau ($\beta = 0$). Par contre, si la surface du substrat est réactive sur le matériau ($\beta > 0$), la nucléation aura lieu à la surface. Quant aux modes de croissance, le matériau déposé croît en 3D si $\beta < 2\gamma_M$ et en 2D si $\beta > 2\gamma_M$.

Le cas des couches minces élaborées par voie sol-gel est totalement différent du fait que toute la matière est déposée en une fois à l'état de précurseur, puis subit des recuits. Pour de telles couches, parallèlement à la cristallisation, la croissance et l'orientation progressive des cristaux constituant la couche mince, il est fréquemment observé plusieurs instabilités morphologiques successives, comme un creusement aux joints de grain et jonctions triples des grains, conduisant au découvrage du substrat, puis à la formation d'îlots. Les phénomènes qui se produisent lors du traitement thermique post-dépôt sont détaillés ci-dessous.

II.1 Cristallisation et croissance cristalline au sein des couches minces élaborées par voie sol-gel

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 [22] 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 [22] et du couple couche/substrat [23] 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 [24]. 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 polycristallines de matériaux déposés selon d'autres procédés [25,26].

II.2 Mise en îlots

Les instabilités morphologiques au sein de couches oxydes d'épaisseur faible, élaborées par voie sol-gel, peuvent conduire à la formation d'îlots [27,28,29]. Une discontinuité dans la couche peut être alors observée en parallèle de la croissance granulaire due aux tensions interfaciales et à l'énergie de déformation élastique stockée dans les grains. Cette énergie qui est due au désaccord paramétrique ϵ_m couche /substrat s'écrit [30] :

$$E = 2 \mu (1 + \nu / 1 - \nu) \epsilon_m^2 t \quad (2)$$

où ν et μ sont respectivement les modules de poisson et de cisaillement, et t , l'épaisseur de la couche. L'insertion de dislocations interfaciales peut être une solution pour dissiper cette

énergie. La déformation est alors réduite à $\varepsilon_m - b/d$ où b est le module du vecteur de Burgers et d est l'espace des dislocations. Dans le cas des forts désaccords de réseau, les déformations peuvent également être relaxées par l'apparition d'une fluctuation d'épaisseur [31]. Ce mécanisme, pouvant également conduire à une mise en îlots, est favorisé par un désaccord compressif, par la rugosité du substrat ou encore, par la présence de joints de grains. En l'absence de déformations élastiques, les tensions interfaciales suffisent à rompre la continuité des couches. En minimisant l'énergie surfacique totale :

$$E = A_s \gamma_s + A_{jg} \gamma_{jg} + A_i \gamma_i + A_{sub} \gamma_{sub} \quad (3)$$

Ce phénomène est d'autant plus prononcé que l'énergie d'interface γ_i est grande et que les couches sont minces [27,28]. (A_s est l'aire de l'interface couche-vapeur, A_{jg} l'aire du joint de grain, A_i l'aire d'interface couche-substrat, A_{sub} l'aire de l'interface substrat-vapeur et γ les énergies d'interface respectives).

La croissance granulaire au sein des couches minces de SnO₂ menant à la formation d'îlots est très rarement rapportée dans la littérature. Cette absence d'informations est due à deux types de contraintes. La première est reliée à la faible quantité de matière obtenue dans les couches minces, ce qui rend leur caractérisation difficile à réaliser par rapport au cas des poudres. La deuxième contrainte concerne plus particulièrement le matériau SnO₂ qui montre une dissociation à haute température.

III Etude microstructurale de couches de SnO₂ en fonction des conditions de traitements thermiques

III.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 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 [32,33].

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. D'un 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 [34]. Si la présence de tels ions avant dépôt est favorable en raison de leur rôle stabilisateur, leurs persistance après dépôt n'est plus souhaitable. L'obtention de SnO₂ pur implique alors l'élimination de l'élément Cl.

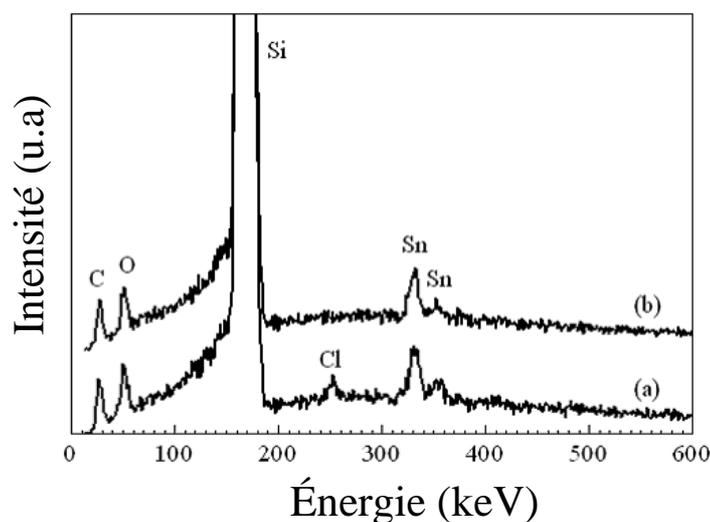


Figure 4 : analyse par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de la surface des couches: a) couche non recuite, b) couche recuite à 500 °C

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 4). 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.

III.2 Croissance granulaire

La figure 5 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].

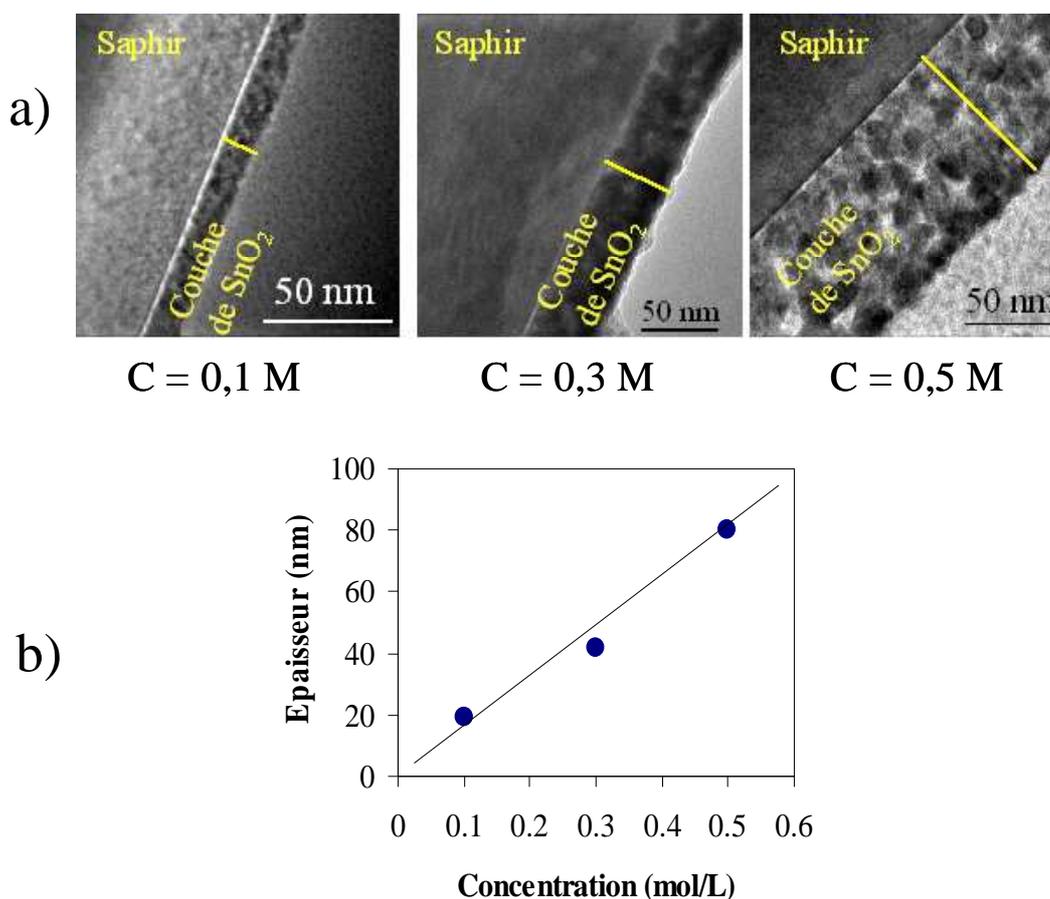


Figure 5 : a) micrographies de MET de trois couches de SnO₂ de concentrations différentes et recuites pendant 1 heure à 500 °C , b) évolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de [Sn]

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.

Une étude par DRX a été menée dans le but de comprendre le processus de croissance granulaire en fonction de la température (Figure 6). Dans un souci de concision, nous ne détaillerons que le cas C = 0,5 M (Figure 7).

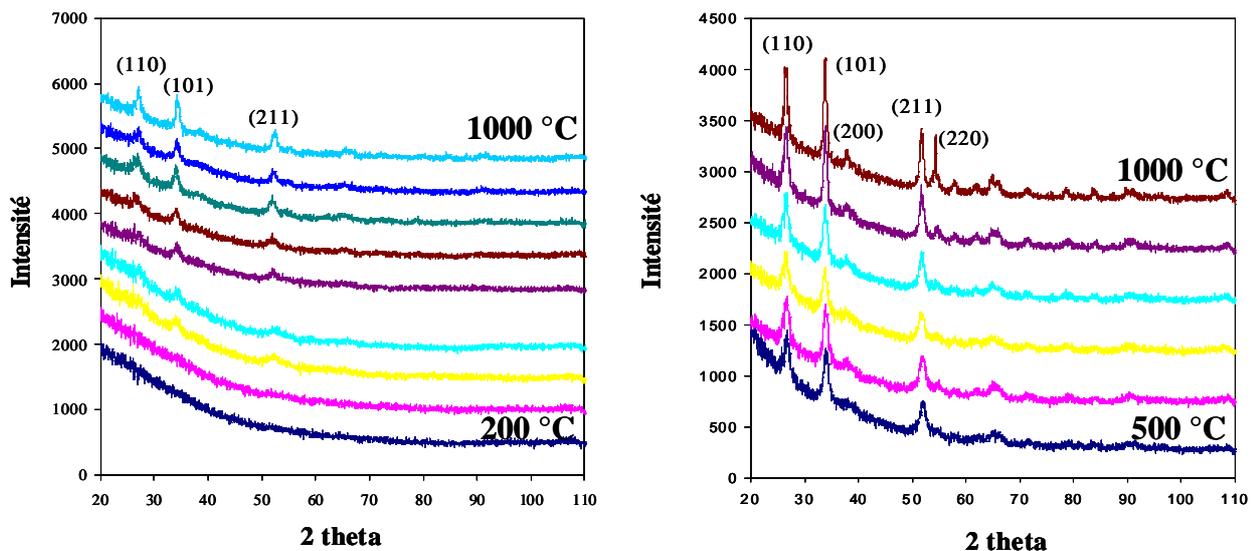


Figure 6 : diagrammes de DRX de deux couches de 0,1 et 0,3 M successivement

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 SnO₂ donnée par la fiche JCPDS correspondante [35]. La largeur 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.

En appliquant la formule de Scherrer, selon la même méthodologie que celle détaillée dans le chapitre 3, 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 observées en microscopie à transmission électronique pour la même couche (Figure 8).

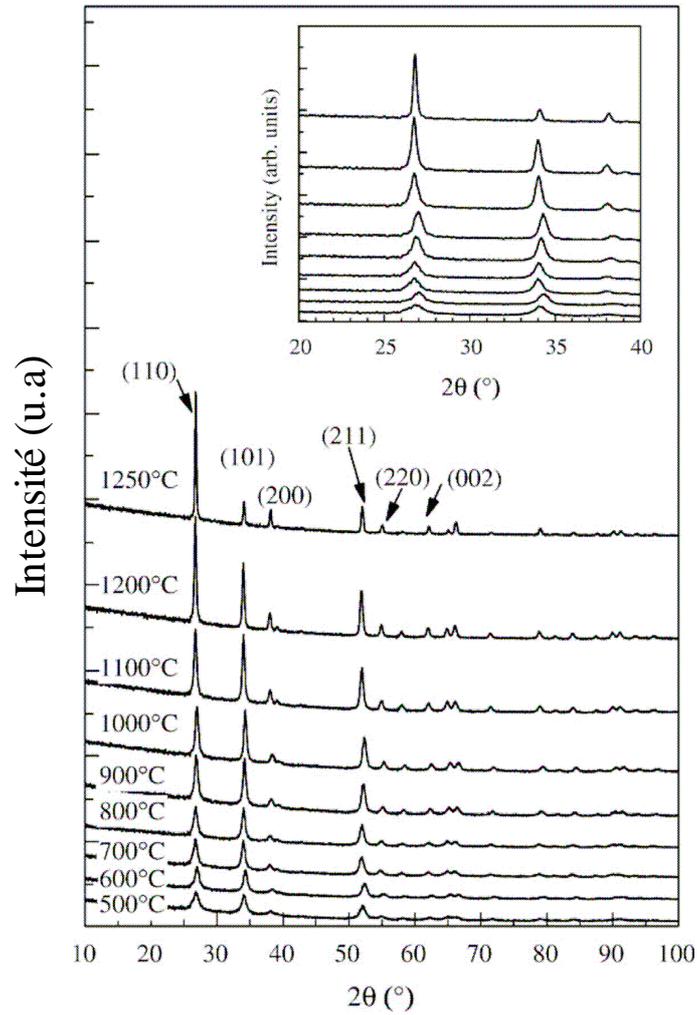


Figure 7 : diagrammes de DRX d'une couche de 0,5M traitée entre 500 et 1250 °C

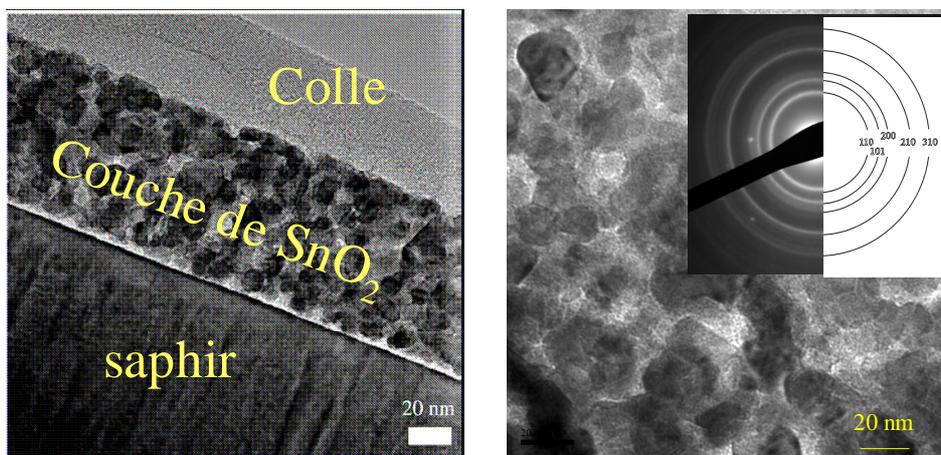


Figure 8 : observation MET d'une couche élaborée avec un sol de concentration en alkoxyde de 0,5 et traitée durant 1h à 500 °C. a) coupe transverse, b) coupe plane et SAED

L'évolution de la taille des cristallites, en fonction de la température, est présentée dans la figure 9. Nous pouvons clairement distinguer deux régimes de croissance : pour les températures inférieures à 1100°C, la vitesse de croissance est très faible et la taille des cristallites augmente de 6,1 (5) à 14,5 (6) nm entre 500 et 1100°C, par contre pour des températures supérieures à 1100°C la croissance des grains est beaucoup plus importante et la taille des cristallites augmente cette fois de 14,5 (6) nm à 45,7 (2) nm entre 1100 et 1250°C. Un tracé d'Arrhenius est donné en insert de la figure 9. Pour des températures < 1100°C, on a obtenu une énergie d'activation $E_A = 12,5 (2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que la valeur obtenue dans le cas des poudres. Pour des températures supérieures à 1100°C, on a obtenu une énergie d'activation $E_A = 143 (3) \text{ kJ mol}^{-1}$ légèrement plus faible que celle observée dans le cas des xérogels ($\sim 152 \text{ kJ mol}^{-1}$). Cette valeur correspond à un mécanisme d'évaporation-condensation, caractérisé par une vitesse de croissance importante. Nous pouvons conclure que les mécanismes de croissance au sein des couches minces de SnO₂ sont identiques à ceux observés dans les xérogels. Autrement dit, ces couches relativement épaisses se comportent comme des massifs.

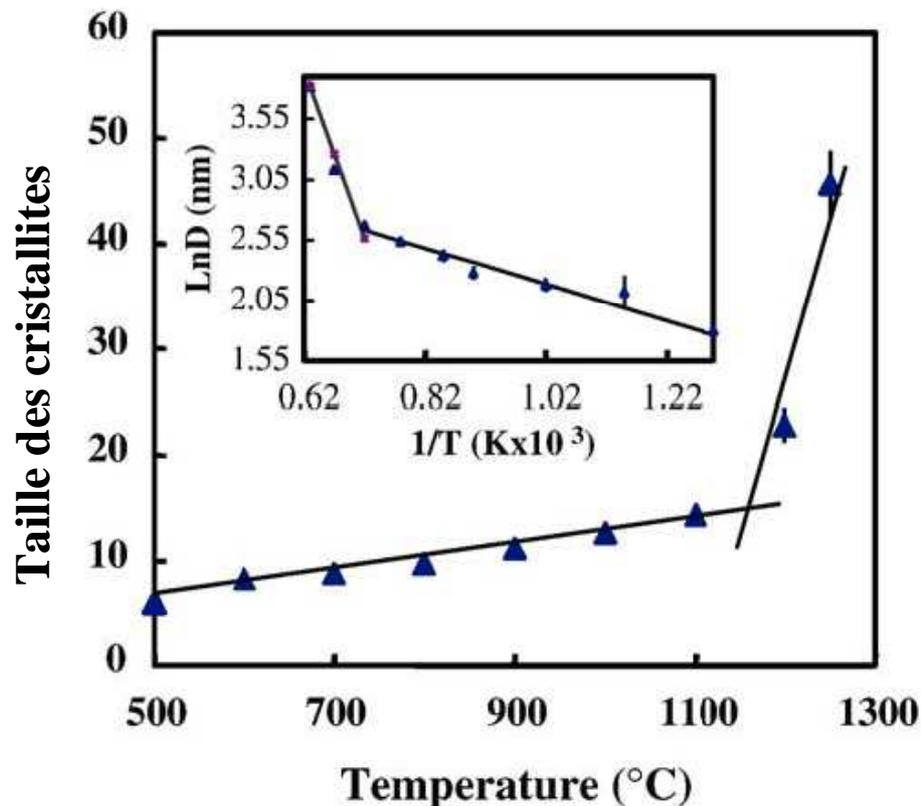


Figure 9 : évolution de la taille des cristallites en fonction de la température

Concernant le calcul de la taille des cristallites, il faut souligner qu'en raison de la géométrie des couches minces, la croissance granulaire est souvent anisotrope (croissance anormale). Pour un angle d'incidence ω et une réflexion de Bragg de 2θ , la largeur des raies donne la taille des cristallites dans une direction inclinée d'une valeur $\theta-\omega$ par rapport à la normale à la surface. Par conséquent, nous avons utilisé la raie (110) de SnO₂ dans le diagramme de DRX (localisée à $2\theta = 26,6^\circ$), nous explorons donc la taille des cristallites dans une direction $\sim 10^\circ$ par rapport à la normale. Il s'agit essentiellement de la croissance selon la normale à l'interface couche-substrat.

L'évolution de la morphologie des couches a également été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Les observations par AFM et MET (Figures 10 et 11) montrent que la taille des grains varie très peu entre 500 et 1000 °C et devient beaucoup plus importante à partir de 1100°C. Pour une température de 1250 °C, la couche est composée de larges grains qui ont cru latéralement. Néanmoins, malgré la grande vitesse de croissance, la couche reste continue, et ce n'est qu'à partir de 1300 °C que la couche se fragmente en îlots isolés.

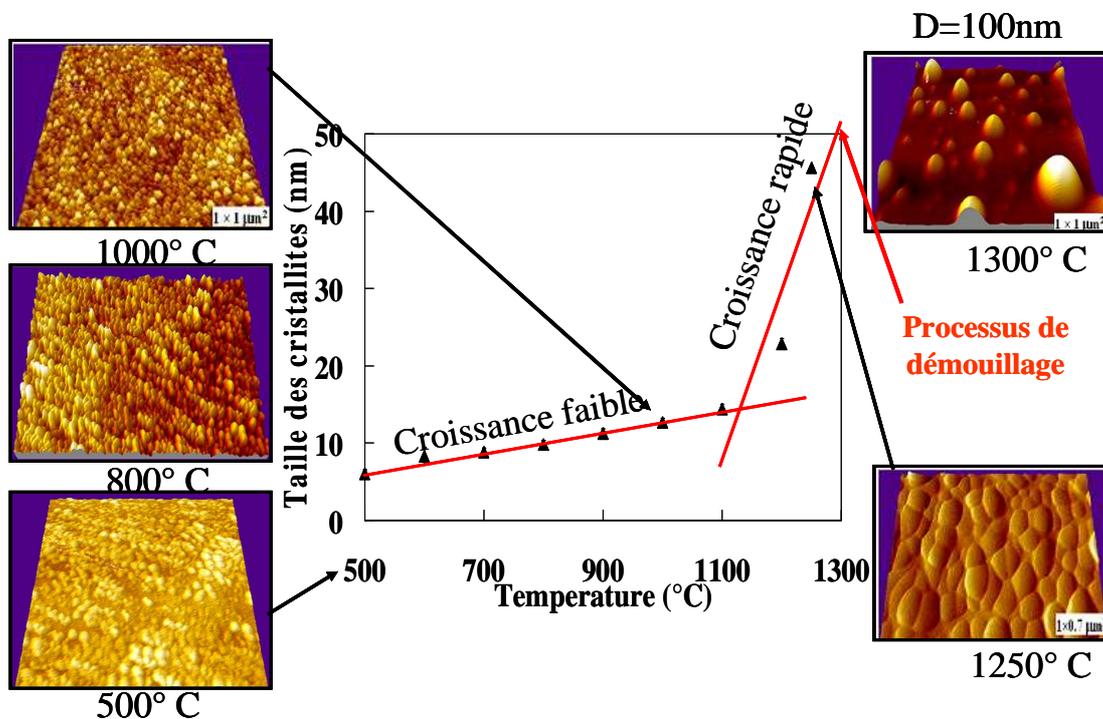


Figure 10 : observations AFM associées aux différents phénomènes de croissance identifiés

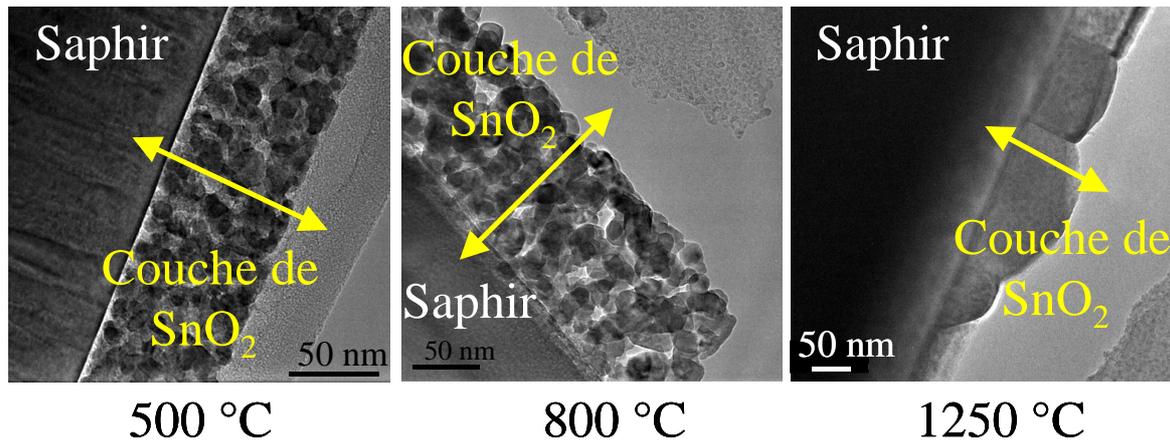


Figure 11 : évolution de la morphologie et de la taille des grains en fonction de la température (C = 0,5M)

Jusqu'à 800 °C, la porosité dans les couches reste inchangée. Autrement dit, les pores créés au sein des couches, suite à la décomposition des organiques et à l'évaporation des solvants, ne sont pas encore comblés. Cette situation est vraisemblablement liée au mécanisme de croissance dominant dans cette zone de traitement thermique, qui ne permet pas la densification des grains. Néanmoins, à 1250 °C, les images MET montrent une juxtaposition des grains et une apparition des joints de grains. Ce changement de morphologie est peut être dû à un changement de mécanisme de croissance au sein de la couche. La taille des grains dans la direction parallèle au plan du substrat est de l'ordre de 100 nm. Ce résultat est en bon accord avec la taille mesurée en AFM à la même température.

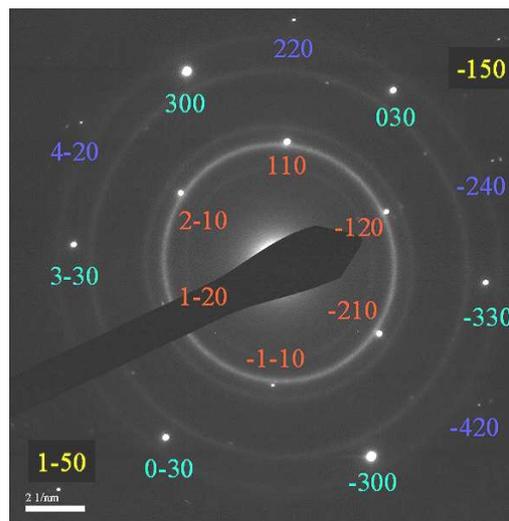


Figure 12 : cliché de diffraction électronique d'une couche traitée pendant 1 heure à 800 °C révélant les anneaux de SnO₂ et les nœuds du monocristal d'alumine α

Quant à l'orientation cristallographique de ces grains, nous avons remarqué que les cristaux conservent une orientation aléatoire entre 500 °C et 1250 °C. Les clichés de diffraction obtenus révèlent un certain nombre d'anneaux de diffraction. Ces anneaux correspondent parfaitement aux différentes familles de plans du SnO₂ données par la fiche JCPDS [35]. Une visualisation d'un cliché de diffraction d'une couche traitée pendant 1 heure à 800 °C est présentée à la figure 12.

III.3 Texturation

Jusqu'à 1200 °C, les diagrammes de DRX obtenus sous incidence faible (3°) montrent en accord avec les observations en microscopie électronique que les cristaux au sein des couches ont une orientation aléatoire. L'intensité des raies correspond clairement aux intensités données par la fiche JCPDS. Après un traitement à 1300°C, les diagrammes de DRX montrent un changement significatif dans les intensités des raies qui ne correspondent alors plus aux intensités données par la fiche JCPDS. Cela indique le début de la texturation des couches. Dans le but de confirmer et de quantifier cette texturation, nous avons enregistré une carte de l'espace réciproque comprenant les réflexions (110), (101), (200) de SnO₂ et la réflexion (006) du saphir (Figure 13). L'intensité diffractée est représentée dans le plan (Q_x , Q_z) de l'espace réciproque. Q_x et Q_z sont les composantes du vecteur de diffusion Q dans le plan de la couche et perpendiculaire à ce dernier respectivement.

Dans le cas présent, l'échantillon a été orienté de telle sorte que Q_x et Q_z soient parallèles aux directions [010] et [001] du saphir. Quatre réflexions sont clairement distinguées dans la carte reportée en figure 13. La réflexion localisée à $Q_z = 2,9 \text{ \AA}^{-1}$ correspond aux plans (006) du saphir. Les réflexions situées à $Q_z = 2,65, 2,37$ et $1,88 \text{ \AA}^{-1}$ respectivement correspondent aux plans (200), (101) et (110) de SnO₂. La distribution d'intensité correspondant à la réflexion (006) du saphir est confinée dans une région très réduite dans l'espace réciproque. Ce comportement correspond à ce qui est attendu pour la diffraction d'un monocristal. À l'inverse, les réflexions de SnO₂ s'étendent sur des régions beaucoup plus larges de l'espace réciproque. Une observation plus attentive des réflexions de SnO₂ révèle qu'elles sont constituées de deux composantes d'intensité : une composante sous forme d'un arc très large et de faible intensité et une autre composante étroite et intense. La première provient de cristaux désorientés dans la couche, tandis que la seconde provient de cristaux ayant une orientation très bien définie. Les taches intenses correspondant aux plans

(200), (101) et (110) sont alignées avec la réflexion (006) du saphir, ce qui nous permet de déduire les relations d'orientations suivantes entre la couche et le substrat : (100)SnO₂ || (001)Al₂O₃, (101)SnO₂ || (001)Al₂O₃ et (110)SnO₂ || (001)Al₂O₃. Ceci implique nécessairement l'existence de trois types de cristaux dans le film, chaque espèce ayant une orientation déterminée.

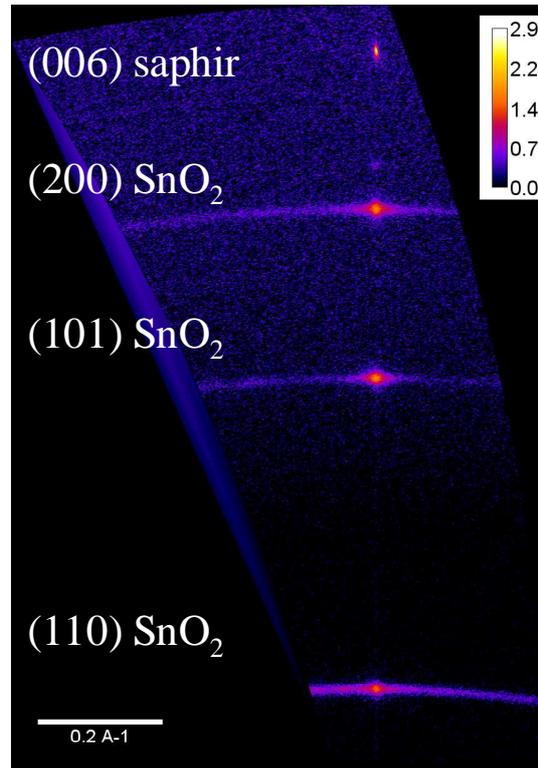


Figure 13 : cartographie du réseau réciproque montrant les nœuds de trois familles de plans (110), (101) et (200) de SnO₂

La texturation et l'épitaxie ont été rapportées plusieurs fois dans la croissance des couches minces préparées par voie sol-gel [36,37,38,39]. Ces deux phénomènes sont dus à la croissance exagérée des grains ayant l'énergie interfaciale la plus faible [39,24]. La formation de trois orientations distinctes suggère par conséquent que les énergies interfaciales correspondantes sont voisines les unes des autres. Les mêmes orientations ont été observées pour des dépôts de SnO₂ sur du saphir (001) en utilisant différentes techniques. Les orientations (101) et (100) dans les couches de SnO₂ ont été obtenues par Dominguez et al. [40] et plus récemment par Tien et al. [41] (l'orientation (100) étant largement dominante) en élaborant dans les deux cas les couches par ablation laser. L'orientation (100) a été également observée dans les couches de SnO₂ élaborées par dépôt chimique en phase vapeur [33].

Simultanément à la croissance exagérée des grains, une instabilité morphologique se produit et conduit la couche à se scinder en îlots isolés [38]. C'est effectivement ce que l'on a observé par AFM (Figure 10). La fraction volumique des îlots ayant une orientation spécifique peut être obtenue en analysant l'intensité intégrée des réflexions correspondant à chaque orientation. En effet, l'intensité intégrée est proportionnelle à $L(\theta)P(\theta)k_S(\theta)|F_{hkl}|^2V_{hkl}$, avec $L(\theta)$ le facteur de Lorentz ($L(\theta) = 1/\sin 2\theta$), $P(\theta)$ est le facteur de polarisation (qui pour le diffractomètre à haute résolution utilisant les 4 réflexions s'écrit $P(\theta) = (1 + \cos^8 \theta_{Ge(220)} \cos^2 \theta)/2$), $k_S(\theta)$ la variation relative de la surface irradiée en fonction de l'angle d'incidence ($k_S(\theta) = 1/\sin \theta$), V_{hkl} la fraction volumique des îlots ayant une orientation (hkl) et F_{hkl} est le facteur de structure de la réflexion (hkl). La fraction volumique de chaque orientation peut donc être déduite de l'intensité observée en utilisant les équations précédentes. Il s'avère que $V_{(100)} = 57\%$, $V_{(101)} = 28\%$ and $V_{(110)} = 15\%$. Il semble que l'orientation (100) est l'orientation majeure (ce qui correspond à l'orientation la plus fréquemment rencontrée dans la littérature pour le cas de SnO₂/(001)Al₂O₃) et elle correspond donc probablement à l'orientation la plus stable. Inversement, l'orientation (110) rarement mentionnée dans la littérature correspond probablement à une orientation moins stable.

IV Réalisation de couches de faibles épaisseurs et organisation des îlots

Le contrôle de la taille des grains ainsi que la mise en îlots à la surface du substrat sont directement liés à l'épaisseur initiale de la couche ainsi qu'à la température de recuit. La vitesse de croissance des cristaux est très faible lorsque la température de recuit est inférieure à 1100°C, les couches préparées doivent donc être très minces pour que l'on observe la création d'îlots. A des températures supérieures à 1100 °C, nous avons observé un début de dissociation de SnO₂ en SnO (g) et ½ O₂. Autrement dit, les couches traitées longtemps à des températures supérieures à 1100 °C tendent à disparaître. La création d'îlots dans cette gamme de température pour des traitements entre 1100 et 1400°C nécessite d'avoir des couches épaisses et un temps de recuit court.

Nous avons montré au sein de notre équipe que l'utilisation des surfaces vicinales de saphir taillées avec de grands angles par rapport aux plans (001) permet d'organiser les îlots le long des marches espacées périodiquement [42]. Néanmoins, lors du dépôt des couches, la température utilisée pour la création des nano-îlots peut modifier la morphologie des substrats

et influencer le phénomène d'auto-organisation [39]. Par conséquent, la stabilisation de la surface des substrats est un point important dans le processus de formation des îlots ordonnés. Cela nécessite une connaissance de l'évolution de la morphologie des substrats en fonction du traitement thermique.

IV.1 Approches de synthèse

La réalisation de nanostructures organisées est possible en utilisant différentes techniques d'élaboration. Ces diverses techniques peuvent se regrouper en deux approches distinctes dites « top-down » et « bottom-up »[43]. Bien que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes, l'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique. Une illustration schématique de ces deux approches est représentée à la figure 14 [44].

La technique sol-gel utilisée au cours de ce travail est l'une des méthodes qui fait partie de l'approche « bottom-up ». Cette approche consiste à synthétiser des nanomatériaux de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la microstructure est complètement maîtrisée.

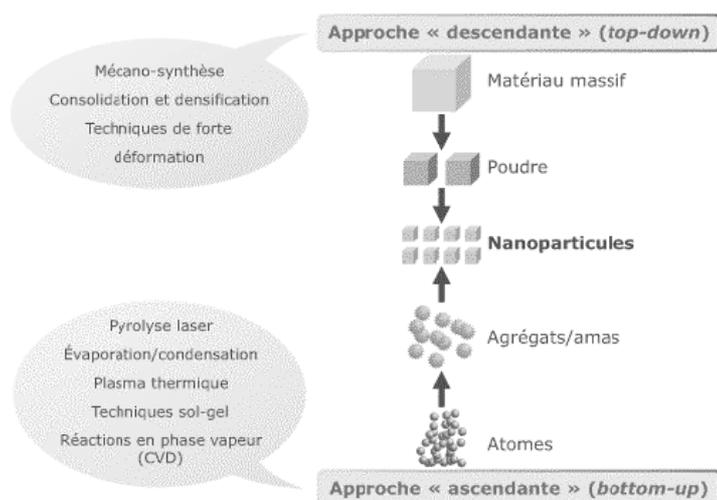


Figure 14 : les deux approches d'élaboration de nanomatériaux manufacturés [44]

Les travaux concernant l'auto-organisation des couches minces semi-conductrices ont été largement développés [45,46,47], mais on trouve beaucoup moins d'études concernant les couches d'oxydes. Les mécanismes d'auto-assemblage au sein d'une couche oxyde peuvent également donner lieu à un ordre à courte distance [48,49]. L'utilisation de surfaces nanostructurées peut induire un ordre à plus longue distance dans les particules déposées. A cet effet les surfaces vicinales semblent particulièrement intéressantes.

IV.2 Les surfaces vicinales

Une surface vicinale est une surface qui a des indices de Miller élevés et présente une succession périodique de terrasses avec des marches de hauteur atomique [50]. Cette surface est créée par la découpe d'un monocristal selon un plan désorienté par rapport à des plans cristallographiques denses (Figure 15). L'une des caractéristiques d'une surface vicinale est l'angle de désorientation m (angle de miscut) qui représente l'angle entre le plan cristallographique dense le plus proche et la surface vicinale. La surface réelle, résultante d'une surface vicinale, comporte des marches élémentaires de hauteur (h) et des terrasses parallèles aux plans cristallographiques de longueur (L).

L'étude de ces surfaces a été le sujet de plusieurs publications puisqu'elles peuvent servir de substrats appropriés pour la croissance de différentes nanostructures telles que les fils quantiques [51] ou bien des îlots alignés le long des marches [52,53]. Elles sont utilisées également pour éliminer des défauts (dislocations d'interface et fautes d'empilement) au sein d'une couche épitaxiée [54,55], ou encore pour sélectionner une orientation préférentielle dans le plan [56].

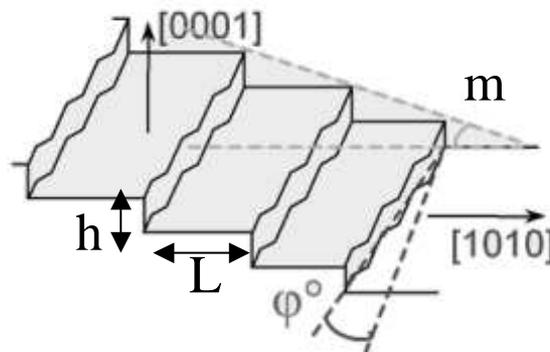


Figure 15 : schématisation d'une surface vicinale définition des différents paramètres [57]

IV.2.1 La morphologie des surfaces vicinales d'alumine (001)

Les interactions entre les marches voisines jouent un rôle crucial sur la morphologie de la surface [58,59,60,61]. Il est généralement considéré que les marches se repoussent entre elles et que la distance créée par cette répulsion assure la stabilité de la surface. Mais cette distance qui est dépendante de l'énergie d'interaction entre les marches dans de nombreux de métaux est en réalité instable. La stabilité observée de ces surfaces résulte donc entièrement de la contribution entropique des vibrations des marches et de l'énergie libre de surface [62].

Pour des surfaces vicinales d'oxydes, il est connu que la microstructure de la surface après traitement dépend fortement de l'orientation cristallographique de la surface étudiée [63,64] ainsi que de la direction selon laquelle est taillée le monocristal [65]. Lorsque la taille n'est pas réalisée selon une direction cristallographique dense dans le plan, un réseau de marches désordonnées et ondulées est observé [66]. La figure 16(a) montre une surface d'alumine taillée selon les plans (001) avec un angle de taille non nul, mais mal défini par rapport à une direction cristallographique de bas indices. L'image AFM de cette surface dévoile de nombreuses marches ondulées, au contraire de la figure 16(b) qui montre une surface d'alumine taillée selon les plans (001) avec un angle de taille non nul et parallèle à la direction [110]. Dans ce cas des marches quasi-rectilignes sont apparues.

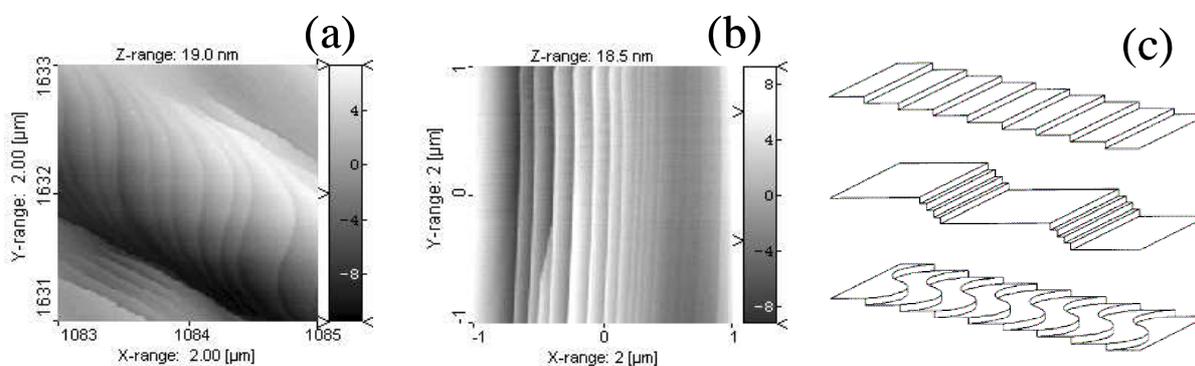


Figure 16 : surfaces d'alumine α (001). (a) surface taillée non parallèlement à une direction dense, (b) surface taillée parallèlement à [110]. (c) Récapitulation schématique des différentes surfaces vicinales observées. *i* : surface contenant des marches de hauteur mono-atomique régulièrement espacées; *ii* : surface vicinale comportant des paquets de marches élémentaires ; *iii* : surface vicinale comportant des marches élémentaires ondulées [66].

D'autre part, le traitement d'une surface (10 $\bar{1}$ 0) du saphir donne après un traitement thermique une structure en monts et vallées [63], tandis que le traitement d'une surface (0001) fait apparaître de larges terrasses par mise en paquets de marches (step-bunching) [67]. En plus de l'orientation cristallographique de la surface et de la direction selon laquelle est taillé le monocristal, la morphologie du saphir peut varier également en fonction de la température du traitement thermique appliquée et de la valeur de l'angle de taille. Le phénomène conduisant à la formation des facettes et des larges terraces, appelé « rassemblement de marches » est décrit dans le paragraphe suivant.

IV.2.2 Rassemblement de marches sur une surface vicinale (001) de saphir

Les phénomènes de rassemblement des marches sur une surface vicinale de saphir taillée selon les plans (001) ont été étudiés abondamment dans la littérature [68,69,70]. La hauteur des paquets de marches formés par diffusion de surface augmente avec la température au-delà de ~1100°C. Ce regroupement de marches peut donner lieu à une structure périodique en partie à cause des interactions élastiques à longue distance [71]. Selon Heffelfinger et al. [63,64,69], ce rassemblement passe par une série d'étapes distinctes. Il commence par le regroupement des marches atomiques de hauteur $c/6$ et il se termine par une coalescence qui conduit à la formation d'un large domaine de facettes. Ces facettes se fusionnent pour recouvrir toute la surface.

Yoshimoto et al. [72] montrent que le rassemblement de marches est plus prononcé lorsque la température du traitement est plus importante. Une surface traitée jusqu'à 1000°C ne présente que des marches élémentaires et uniformes de hauteurs $c/6$ (~0,22 nm). Quant à l'effet de l'angle de taille, ils montrent que la diffusion des marches pour une courte durée de recuit (1h à 1400°C) est plus importante quand l'angle de miscut est plus petit. Une surface vicinale de $m = 0,06^\circ$ présente des marches de hauteur moyenne de 2,2 nm, tandis que celle ayant un $m = 0,4^\circ$ présente des marches ne dépassant pas 1,2 nm.

En conclusion, l'évolution de la microstructure d'une surface vicinale dépend de plusieurs paramètres tels que la température, l'angle de désorientation, la direction selon laquelle le monocristal est taillé, mais aussi d'autres paramètres (l'angle d'azimut (angle entre le bord des marches et la direction cristallographique dense la plus proche) et l'atmosphère sous laquelle se font les recuits). Une étude approfondie fait l'objet d'une autre thèse commencée en octobre 2008 au sein du groupe (A. Fakh).

Au cours de ce travail, nous avons donc essayé de définir les meilleures conditions pour obtenir des surfaces ordonnées à longue distance et stables dans le but de diriger ultérieurement la croissance des couches nanostructurées. Les premiers résultats de formation d'une surface périodique et stable d'alumine sont présentés au paragraphe IV.2.3

IV.2.3 Stabilisation des surfaces vicinales nanostructurées

Les substrats utilisés sont des substrats de saphir taillés à 10° par rapport aux plans (0001) le long de la direction [110]_{Al₂O₃} et traités à 1000, 1250 et 1500 °C pour une durée qui varie entre 30 min et 64 heures. Les échantillons ont été placés dans un creuset d'alumine clos lors des recuits pour les protéger des contaminations. L'évolution de la morphologie des surfaces a été visualisée après chaque recuit par AFM en mode tapping. Ces images ont été prises sous atmosphère et température ambiantes.

Jusqu'à 1000°C, l'évolution de la morphologie des surfaces est très peu prononcée. Les échantillons traités pendant une ou 16 heures à 1000 °C présentent sensiblement la même morphologie. En revanche, les échantillons traités à 1500 °C pendant 2 heures (Figure 17a) présentent quant à eux une nanostructure périodique de période latérale $\Lambda = 80$ nm, et une hauteur de marche de 8 nm. Cette surface, qui semble présentée une morphologie propre pour l'organisation des nano-îlots, est en réalité instable. En effet, un traitement thermique prolongé jusqu'à 8 heures et 64 heures à 1500°C fait apparaître une structure non périodique avec une largeur de terrasse qui peut atteindre 280 nm (voir figure 17).

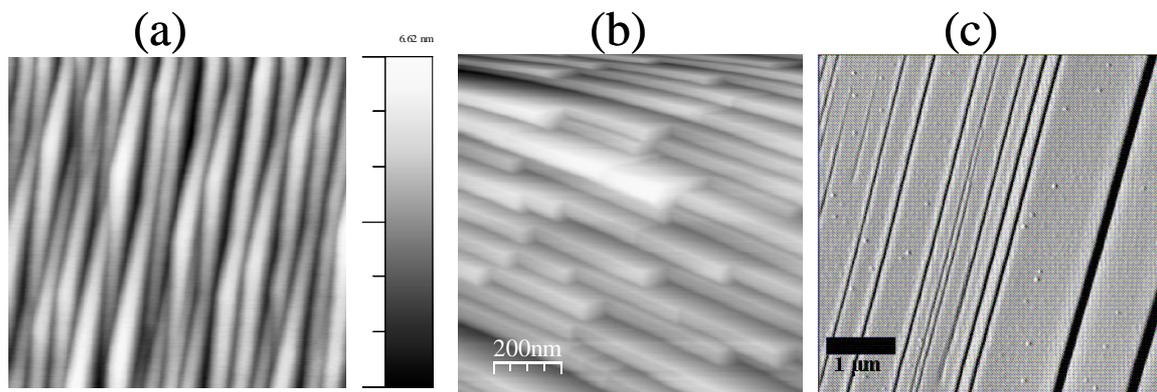


Figure 17: images AFM d'un substrat de saphir de miscut 10° traité à 1500 °C, a) pendant 2 heures ; b) pendant 8 heures; c) pendant 64 heures

A partir de ces résultats, nous avons pu conclure que la nanostructuration d'une surface vicinale par rassemblement des marches élémentaires ne démarre pas avant une certaine température (supérieure à 1000°C). Par ailleurs, un traitement thermique à 1500°C crée une structure instable et non périodique à longue distance. Nous avons donc choisi de travailler à une température intermédiaire, soit 1250 °C.

La figure 18 montre l'évolution de la périodicité des nanostructures ainsi que les images AFM correspondantes en fonction du temps de recuit à 1250°C. Il est clair d'après les images AFM que la morphologie de la surface évolue rapidement avant de se stabiliser après 8 heures de traitement. Cette observation est confirmée par la mesure de la périodicité des marches après chaque recuit. Au bout d'une heure de traitement, une périodicité $\Lambda \approx 30$ nm est mesurée. Cette périodicité augmente au cours du temps et se stabilise à 80 nm après 8h. Il a donc été choisi d'utiliser des substrats recuits pendant 40 heures à 1250 °C puisque ceci apparaissent stables et présentent une périodicité de l'ordre de 80 nm.

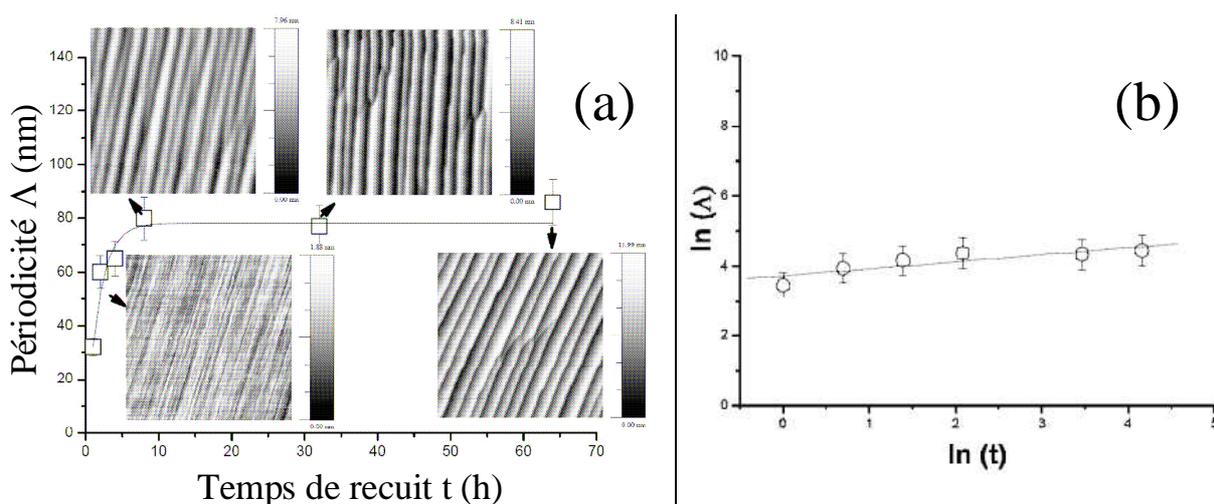


Figure 18 : a) évolution de la périodicité des marches du saphir en fonction de la durée du traitement thermique à 1250 °C, b) évolution de la périodicité des marches en fonction de $\ln(t)$

[42]

La fonction d'auto-corrélation appliquée à une image AFM d'une surface traitée pendant 32 heures à 1250°C montre l'existence de cinq harmoniques à $n \times 80$ nm (Figure 19), où n est un entier naturel, démontrant que la surface est ordonnée à longue distance selon une dimension. Le non-amortissement de ces harmoniques ainsi que la stabilité de leur largeur montre que cet ordre est presque parfait.

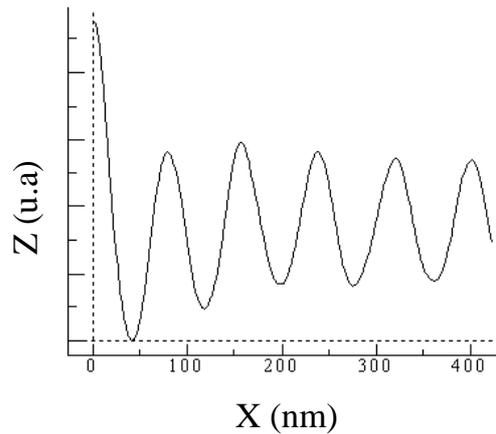


Figure 19 : fonction d'auto-corrélation révélant un ordre à longue distance (5 harmoniques quasi sans amortissement) avec une période 80 nm

IV.3 Réalisation des nano-îlots de SnO₂

La dernière partie de ce chapitre concerne la synthèse de nano-îlots de SnO₂. L'étude des surfaces vicinales de saphir présentée dans le paragraphe précédent a permis de définir la température et la durée du traitement thermique pour lesquelles la surface présente des marches périodiques et stables. A partir de ces résultats, et avant de réaliser les dépôts, nous avons recuit les substrats pendant 40 heures à 1250°C. La deuxième étape a consisté à revêtir ces substrats par trempé dans des sols de différentes concentrations.

La création des îlots a été possible dans les deux zones de températures discutées au cours de ce chapitre, c'est à dire dans les deux régimes de croissance étudiés ($T < 1100^{\circ}\text{C}$ et $T > 1100^{\circ}\text{C}$). Pour les valeurs de température élevées, nous avons choisi de travailler avec deux sols assez concentrés de 0,5 et 0,3 M, tandis que pour les températures inférieures à 1100°C, nous avons opté pour des concentrations plus faibles (10^{-2} et 10^{-3} successivement).

Pour cette étude, la caractérisation par DRX a été conduite sur la ligne BM2 de l'ESRF (Grenoble) en configuration haute résolution (faisceau parallèle et monochromatique)

IV.3.1 Cas des sols concentrés (0,5 et 0,3M)

Pour les couches préparées à partir des sols concentrés, il a été nécessaire de traiter les dépôts à 1400 °C pendant 1 heure pour observer la formation d'îlots. Pour une concentration

d'étain dans le sol de 0,5 M, des îlots de 70 nm de diamètre, répartis d'une manière homogène à la surface des substrats plats (Figure 20 a) ont pu être synthétisés. Le cas d'un dépôt sur une surface vicinale est représenté à la figure 20 b. Etant donné que la taille de ces îlots (70 nm) est du même ordre de grandeur que la périodicité des marches (80 nm) à la surface du substrat, l'alignement n'est pas parfait, même si la plupart d'entre eux sont localisés dans les tranchées de la surface (insert figure 20 b).

Le traitement pendant 1 heure d'une couche préparée à partir d'un sol de concentration plus faible (0,3 M) à 1400°C (Figure 21) pendant 1 heure crée des îlots de 50 nm de diamètre.

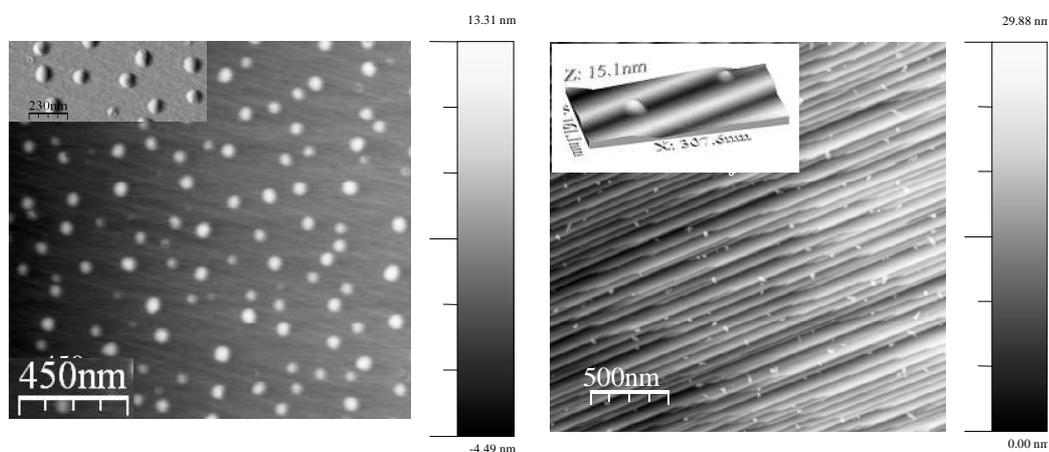


Figure 20 : nano-îlots de SnO₂ à la surface des substrats de saphir. a) sur une surface plane, b) sur une surface vicinale traitée pendant 40 heures à 1250 °C (C = 0,5)

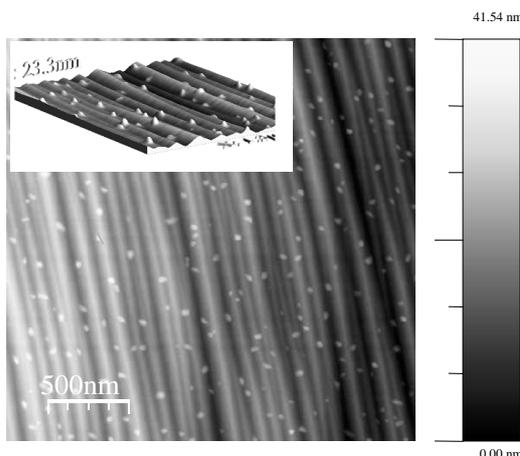


Figure 21 : nano-îlots de SnO₂ préparés sur une surface vicinale de saphir (001)
(C = 0,3 M)

➤ Orientation cristalline des îlots

Un balayage $\theta-2\theta$ réalisé sur des couches traitées à 1300 °C est représentée figure 22. Ce balayage montre la présence des familles de plans suivantes (110), (200) et (101). Ces trois mêmes orientations ont déjà été observées dans le cas d'une couche plus épaisse (Figure 13). Ici encore, l'orientation (110) est majoritaire. Un agrandissement de la raie (110) est donné en figure 22 b.

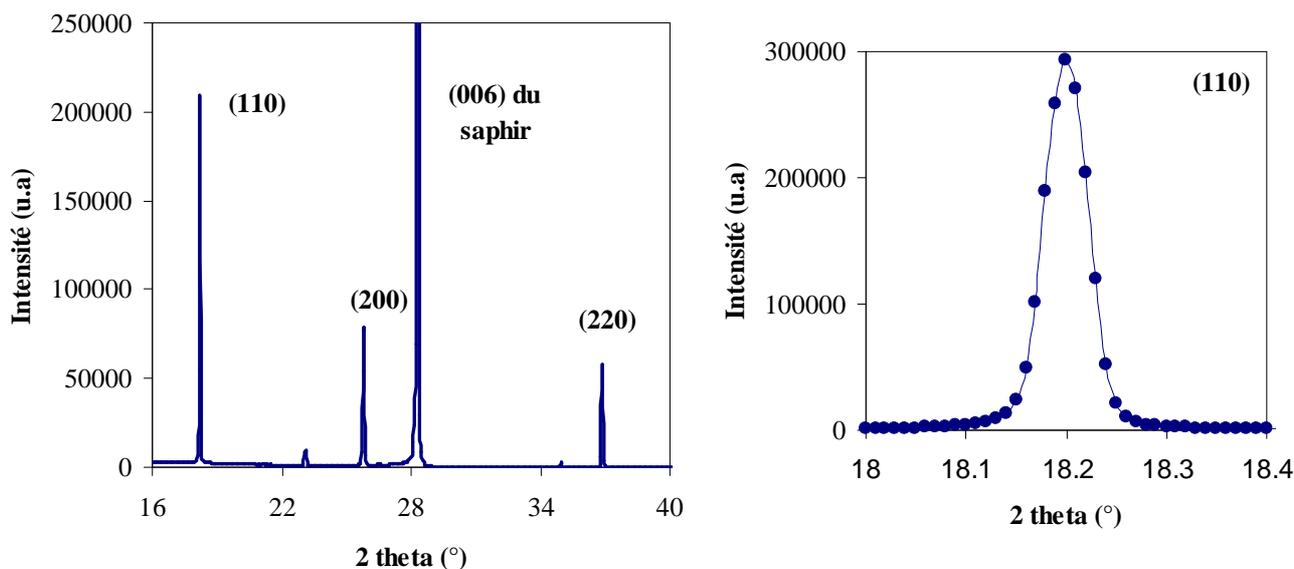


Figure 22 : a) balayage $\theta-2\theta$ d'une couche de SnO₂ recuite à 1300°C, b) zoom au voisinage de la raie (110)

➤ Influence de la température de traitement

L'influence de la température est donnée en figure 23. Cette figure représente deux balayages transverses (ou balayages ω) réalisés sur les îlots orientés (110). Pour ce faire, le compteur a été placé sur la position 2θ correspondant à la diffraction par les plans (110) (18,2° d'après la figure 22), puis l'angle d'incidence sur l'échantillon (ω) varie de manière à faire diffracter les plans (110). Ce type de balayage est uniquement sensible à la microstructure dans le plan de l'interface et nous renseigne donc essentiellement sur la mosaïcité des couches élaborées [73]. Après 1300 °C, les balayages (représentés en échelle semi-logarithmique) présentent une largeur à mi-hauteur de 0,23°. Après un traitement à 1400°C, la mosaïcité des couches est considérablement améliorée, la mosaïcité passant à 0,022°. Dans le même temps, l'intensité diffractée est réduite de plus d'un facteur 100 ce qui correspond à un départ de matière lié à la sublimation de SnO₂.

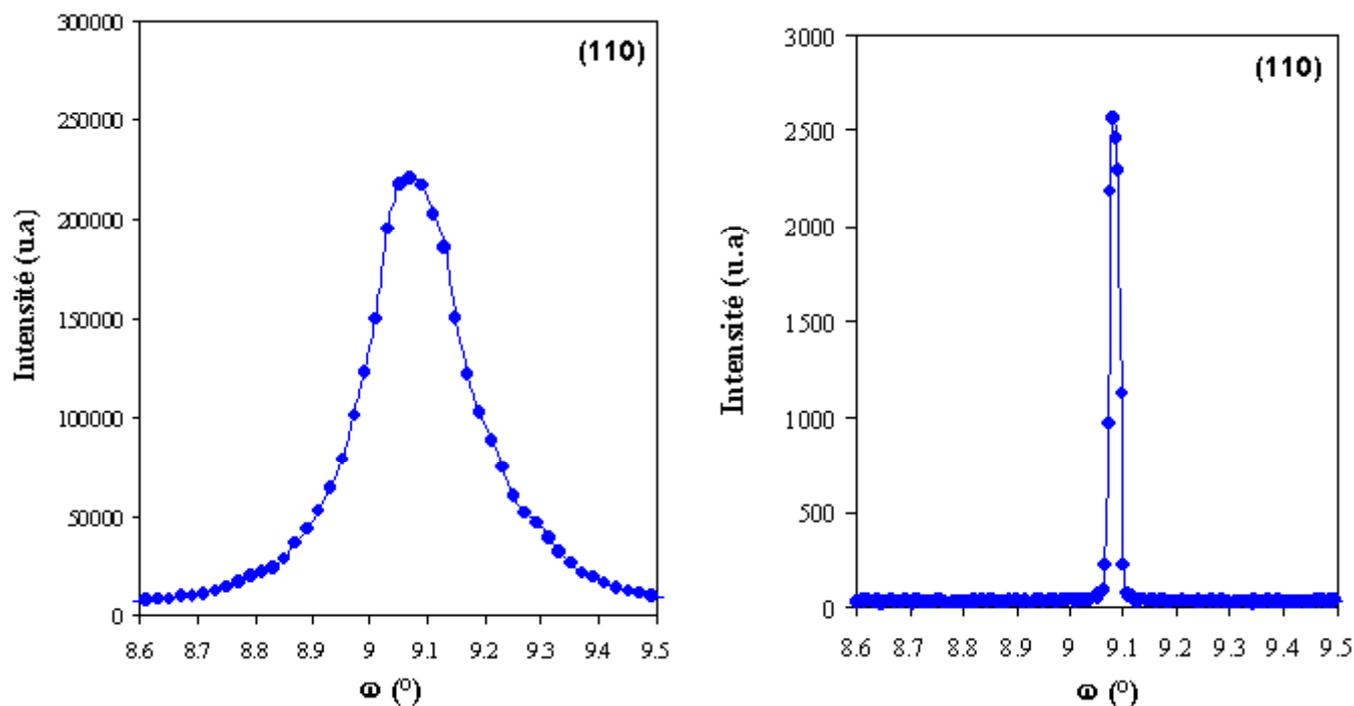


Figure 23 : profils « ω -scan » correspondants au nœuds (110). a) couche traitée 1 heure à 1300 °C, b) couche traitée 1 heure à 1400 °C

IV.3.2 Cas des sols de faible concentration (10^{-2} et 10^{-3} M)

Etant donné que la vitesse de décomposition du SnO₂ en SnO(g) et $\frac{1}{2}$ O₂ (g) augmente radicalement lorsque la température dépasse 1200 °C, la formation des îlots entre 1100 et 1400 °C dépend essentiellement de l'épaisseur initiale des couches. Autrement dit, si on diminue la concentration du sol à moins de 0,3 M, il y a un risque important de sublimer toute la couche. De ce fait, il nous a semblé intéressant de travailler à des températures inférieures à 1100°C. Cette diminution de la température doit nécessairement être accompagnée par une diminution très importante de l'épaisseur des couches pour induire la formation d'îlots.

En diminuant la concentration des sols à 10^{-2} M et la température de recuit à moins de 1000°C, nous avons pu suivre par AFM la formation des îlots (les cinétiques de croissance étant plus lentes dans ce régime de température). La figure 24 montre les étapes de création d'îlots entre 700 et 900°C, à partir d'une couche très fine.

La couche est pratiquement continue pour des températures de recuit inférieures à 700 °C. Après un traitement d'une heure à 700°C, nous avons observé des grains plus au moins séparés (Figure 24 a). La poursuite du traitement jusqu'à 800°C (Figure 24 b), induit un découvrement significatif du substrat accompagné d'une croissance des grains. Finalement, un traitement à 900°C durant 1 heure produit des îlots nettement séparés à la surface du substrat.

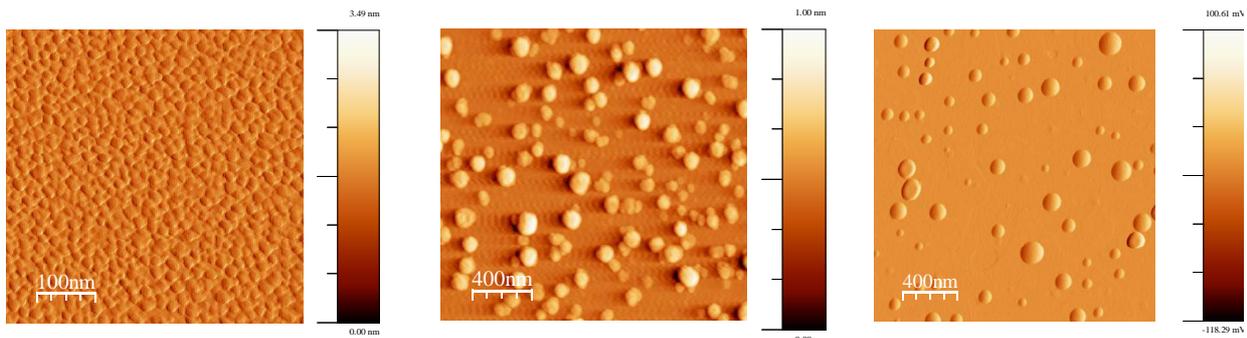


Figure 24 : images AFM d'une couche préparée à partir d'un sol de $C=10^{-2}$ M et traitée à 700, 800 et 900°C successivement pendant 1 heure

Bien que la concentration du sol ait été radicalement diminuée, la taille finale des îlots (60 nm de diamètre et 8 nm de hauteur) est du même ordre de grandeur que la taille des îlots obtenus dans le cas des plus fortes concentrations. Afin de réduire plus significativement les dimensions des îlots formés, nous avons réduit la concentration en précurseur dans le sol d'un facteur 10 ($C = 10^{-3}$ M). Pour une telle concentration l'observation est nettement plus délicate du fait de la faible quantité de matière déposée. Le découvrement du substrat est observé dès 700 °C (et probablement même avant, mais la qualité de la photo de l'échantillon traité à 500°C ne permet pas de l'affirmer). Finalement, dans ces conditions des nano-îlots de 15 nm de diamètre et 4 nm de hauteur ont pu être élaborés. Il est cependant probable que, du fait des faibles températures mises en jeu, l'orientation de ces nano-îlots soit aléatoire (la trop faible quantité de matière a interdit toute analyse par DRX ; des observations complémentaires par MET sont donc nécessaires pour confirmer cette hypothèse) (Figure 25).

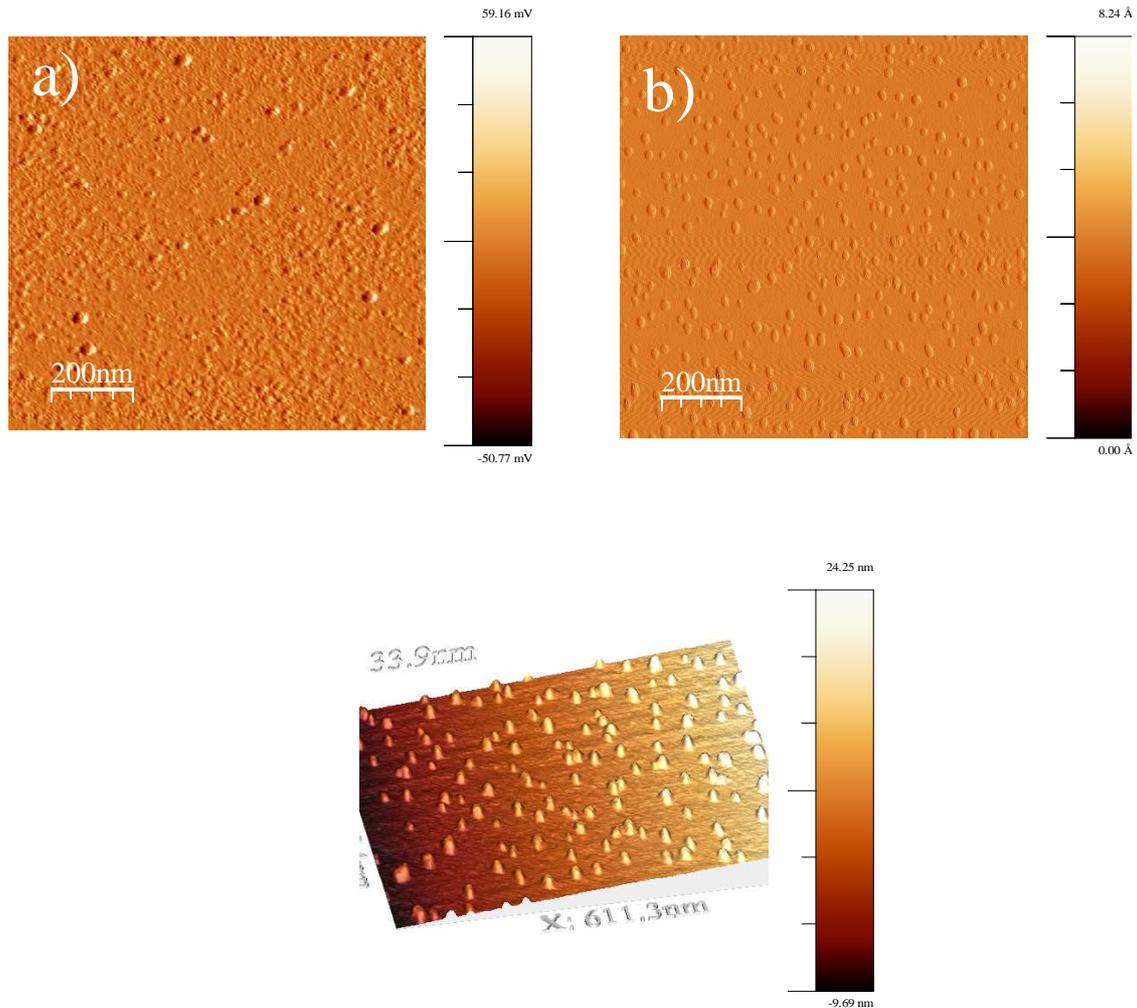


Figure 25 : : images AFM d'une couche préparée à partir d'un sol de $C = 10^{-3}$ M et recuite pendant 1 heure à : a) 500 °C, b) 800 °C. L'image en 3D correspond à la même couche après traitement à 800 °C. (L'échelle en z a été exagérée d'un facteur 3 pour plus de clarté).

Nous avons mis en évidence au cours de ce chapitre la possibilité de réaliser des couches minces de SnO₂ de bonne qualité à partir de deux sols précurseurs différents. Les évolutions de la microstructure de ces dépôts, en fonction du traitement thermique, sont très semblables à celles des massifs étudiés précédemment. La croissance de particules de dioxyde d'étain se fait suivant un mécanisme de diffusion de surface dans le domaine des faibles températures (<1100°C) et par évaporation-condensation au delà de 1100 °C. D'autre part, nous avons observé une texturation progressive des grains de SnO₂ selon trois familles de plans (110), (101) et (200) parallèlement à la surface du saphir. Cette étude sur les couches a été précédé par une étude préliminaire de l'évolution de la morphologie de surfaces vicinales de saphir en fonction du traitement thermique. Finalement, nous avons présenté les premiers

résultats d'auto-organisation de nano-îlots de SnO₂ sur une surface vicinale nanostructurée de saphir. La maîtrise de ce dernier point fera l'objet de prochaines thèses au sein de notre équipe.

Références

- ¹ S.B. Sinnott, E.C. Dickey, *Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and mesoscale properties*, Mat. Sci. Eng. R 43, 1 (2003).
- ² D.J. Siegel, L.H. Hector Jr, J.B. Adams, *Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface: a first principles study*, Phys. Rev. B 65, 854151 (2002).
- ³ N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui, *Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 59, 2251 (1991).
- ⁴ D. Lu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh, E.A. Armour, *Sapphire substrate misorientation effects on GaN nucleation layer properties*, J. Cryst. Growth. 272, 353 (2004).
- ⁵ Fiche JCPDS n° 46-1212, International Centre for Diffraction Data, USA.
- ⁶ E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters and K. F. McCarty, *Structure of the α -Al₂O₃ (0001) surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations*, Phys. Rev. B 65 (195405), 1 (2002).
- ⁷ T.J. Godin, J.P. Lafemina, *Atomic and electronic structure energie of low index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃*, Phy. Rev. B 49 (11), 7691 (1994).
- ⁸ Y. Kim, T. Hsu, *A reflection electron microscope (REM) study of α -Al₂O₃ (0001) surfaces*, surf. Sci. 258, 131 (1991).
- ⁹ Ribic, P. R., Bratina, G. *Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing*, Surf. Sci. 601, 44 (2007).
- ¹⁰ J. Toofan, P.R. Watson, *The termination of the α -Al₂O₃ (0001) surface: a LEED crystallography determination*, Surf. Sci. 401, 162 (1998).
- ¹¹ P.W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 4977 (1979).
- ¹² P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, *Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods*, Surf. Rev. and Lett. 5 321 (1997).
- ¹³ T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, R. Souda, *Structure of α -Al₂O₃(0001) surface and Ti deposited on α -Al₂O₃ (0001) substrate; CAICISS and RHEED study*, Surf. Sci. 437, 289 (1999).
- ¹⁴ T.J. Godin, J.P. LaFemina, *Atomic and electronic structure of the corindum (α -alumina) (0001) surface*, Phys. Rev. B 49, 7691 (1994).

- ¹⁵ J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, *Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1-102) surfaces*, Phys. Rev. B 45, 13647 (1992).
- ¹⁶ P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface*, Science 288, 1029 (2000).
- ¹⁷ J. Ahn, J.W. Rabalais, *Composition and structure of the Al₂O₃{0001}-(1×1) surface*, Surf. Sci. 388, 121 (1997).
- ¹⁸ A. Cornet, J. P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces, Monographie de Matérialogie*, EDP Sciences 9 (1998).
- ¹⁹ T. T. T NGUYEN, *structure et cinétique de mise à l'équilibre d'une surface vicinale (1-102) de saphir étudiée par microscopie à force atomique*, thèse au Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCI) au CEA Saclay (2008).
- ²⁰ C. Noguera, *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles, 1995.
- ²¹ G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret, *Atomic structure of the α -Al₂O₃(0001) (31 × 31) R ± 9° reconstruction*, Phys. Rev. Lett. 73, 1825 (1994).
- ²² L. Falter Francis, *Sol-gel methods for oxide coatings*, Mater. Manuf. Processes. 12, 963 (1997).
- ²³ K. T. Miller, C. J. Chan, M. G. Cain, F. F. Lange, *Epitaxial zirconia thin films from aqueous precursors*, J. Mater. Res. 1, 169 (1993).
- ²⁴ C. V Thompson, *Grain growth in thin films*, Annu. Rev. Mater. Sci. 20, 245 (1990).
- ²⁵ C. V. Thompson, *Secondary grain growth in thin films of semiconductors: theoretical aspects*, J. Appl. Phys. 58, 763 (1985).
- ²⁶ C. V. Thompson, *Epitaxial grain growth in thin metal films*, J. Appl. Phys. 67, 4099 (1990).
- ²⁷ K.T. Miller, F.F. Lange, D.B. Marshall, *The instability of polycrystalline thin films: experiment and theory*, J. Mater. Res. 5, 151 (1990).
- ²⁸ A. Seifert, A. Vojta, J.S. Speck, F.F. Lange, *Microstructural instability in single-crystal thin films*, J. Mater. Res. 11, 1470 (1996).
- ²⁹ P.A. Langjahr, T. Wagner, M. Rühle, F.F. Lange, *Thermally induced structural changes in epitaxial SrZrO₃ films on SrTiO₃*, J. Mater. Res. 14, 2945 (1999).
- ³⁰ S. C. Jain, A. H. Harker, R. A. Cowley, *Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems*, Phil. Mag. A 75, 1461 (1997).
- ³¹ D. J. Srolovitz, *On the stability of surfaces of stressed solids*, Acta Metall. 37, 621 (1989).

- ³² Xianjin Feng, Jin Ma, Fan Yang Ji, Fujian Zong, Caina Luan, Honglei Ma, *Transparent conducting SnO₂:Sb epitaxial films prepared on α -Al₂O₃ (0001) by MOCVD*, Mater. Lett. 62, 1779 (2008).
- ³³ Young-Woon Kim, Sang W. Lee, Haydn Chen, *Microstructural evolution and electrical property of Ta-doped SnO₂ films grown on Al₂O₃(0001) by metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solids Films 405, 256 (2002).
- ³⁴ M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route*, J. Non-Cryst. Solids. 303, 270 (2002).
- ³⁵ JCPDS Card n° 41-1445, International Centre for Diffraction Data, USA.
- ³⁶ F.F. Lange, *Chemical solution routes to single-crystal thin films*, Science 273, 903 (1996).
- ³⁷ R. Guinebretière, B. Soulestin, A. Dauger, *XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal*, Thin Solid Films 319, 197 (1998).
- ³⁸ R. Guinebretière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, *Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO(001) substrates*, Philos. Mag. A 79, 1517 (1999).
- ³⁹ R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahélou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, *Nanotechnology* 18, 015301 (2007).
- ⁴⁰ J.E. Dominguez, L. Fu, X.Q. Pan, *Epitaxial nanocrystalline tin dioxide thin films grown on (0001) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 5, 79 (2001).
- ⁴¹ L.C. Tien, D.P. Norton, J.D. Budai, *Epitaxial growth of transparent tin oxide films on (0001) sapphire by pulsed laser deposition*, Mater. Res. Bull. 44, 6 (2009).
- ⁴² E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures*, App. Surf. Sci. 256, 924 (2009).
- ⁴³ Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.
- ⁴⁴ [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject%20Nano/$FILE/print.html) accesParReference/Dossier
- ⁴⁵ D.J. Eaglesham, M. Cerullo, *Dislocation-Free Stranski-Krastnow growth of Ge on Si(100)*, Phys. Rev. Lett. 64, 1943 (1990).
- ⁴⁶ C. Piester, M. Lannoo, *Origin of self-assembled quantum dots in highly mismatched heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. 75, 93 (1995).
- ⁴⁷ J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally, *Self-organization in growth of Quantum Dot superlattices*, Phys. Rev. Lett. 76, 1675 (1996).

- ⁴⁸ A. Boule, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers*, in *Diffraction analysis of the microstructure of materials*, E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag 68, 505 (2004).
- ⁴⁹ J.C. Nie, H. Yamasaki, Y. Mawatari, *Self-assembled growth of CeO₂ nanostructures on sapphire*, Phys. Rev. B 70, 195421 (2004).
- ⁵⁰ F. Raouafi, C. Barreteau, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, *Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations*, Phys. Rev B 66, 454101 (2002).
- ⁵¹ M. Hernández-Vélez, *Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview*, Thin Sol. Films 495, 51 (2006).
- ⁵² H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, *Ordering of Si_{0.55}Ge_{0.45} islands on vicinal Si(001) substrates: Interplay between kinetic step bunching and strain-driven island growth*, Appl. Phys. Lett. 86, 131919 (2005).
- ⁵³ R.F. Dou, J.F. Jia, M.J. Xu, M.H. Pan, K. He, L.J. Zhang, Q.K. Xue, *Growth of single-domain monatomic In chain arrays on the vicinal Si(001) surface*, Physica E 25, 660 (2005).
- ⁵⁴ Y. Garreau, A. Coati, A. Zobelli, J. Creuze, *"Magic" heteroepitaxial growth on vicinal surfaces*, Phys. Rev. Lett. 91, 116101 (2003).
- ⁵⁵ X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R.F. Davis, Y. Zhu, *Step-controlled relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides*, Phys. Rev. Lett. 95, 086101 (2005).
- ⁵⁶ F. Shulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Krost, *Influence of buffer layers on metalorganic vapor phase epitaxy grown GaN on Si(001)*, Appl. Phys. Lett. 84, 4747 (2004).
- ⁵⁷ http://iramis.cea.fr/ComScience/Phases/phases_25/p25article2.html
- ⁵⁸ J. W. M. Frenken, *Are Vicinal Metal Surfaces Stable?*, Phys. Rev. Lett. 82, 3500 (1999).
- ⁵⁹ E. D. Williams, *Surface steps and surface morphology: understanding macroscopic phenomena from atomic observations*, Surf. Sci. 299, 502 (1994).
- ⁶⁰ C. Jayakaprash, C. Rottman, W. F. Saam, *Simple model for crystal shapes: Step-step interactions and facet edges*, Phys. Rev. B 30, 6549 (1984).
- ⁶¹ C. Herring, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, edited by R. Gomer and C. S. Smith (University of Chicago Press, Chicago, 5 (1953).
- ⁶² P.R. Ribic, G. Bratina, *Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing*, Surf. Sci 601, 44 (2007).
- ⁶³ J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *On the faceting of ceramic surfaces*, Surf. Sci 343, 1161 (1995).

- ⁶⁴ J.R. Heffelfinger, C.B. Carter, *Mechanisms of surface faceting and coarsening*, Surf. Sci 389, 188 (1997).
- ⁶⁵ G.B. Cho, M. Yamamoto, Y. Endo, *Surfaces features of self-organized SrTiO₃(001) substrates inclined in [100] and [110] directions*, Thin Sol. Films 80, 464 (2004).
- ⁶⁶ T.S. Rahaman, A. Kara, S. Durukanoglu, *Structural relaxations, vibrational dynamics and thermodynamics of vicinal surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter 15, 3197 (2003).
- ⁶⁷ J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface*, Surf. Sci 370, 168 (1997).
- ⁶⁸ O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, *High temperature transformation of vicinal (0001) Al₂O₃-alpha surfaces: an AFM study*, Surf. Interf. Anal. 29, 608 (2000).
- ⁶⁹ J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface*, Surf. Sci. 370, 168 (1997).
- ⁷⁰ L. Pham Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, *Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α -alumina*, Surf. Sci. 411, 263 (1998).
- ⁷¹ V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys. 71, 1125 (1999).
- ⁷² M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, A. Miyamoto, *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication*, Appl. Phys. Lett. 67, 2615 (1995).
- ⁷³ A. Boule, *Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale*, Thèse de l'Université de Limoges (2002).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude concerne l'élaboration par la méthode sol-gel de matériaux nanostructurés d'oxyde d'étain. Elle s'articule autour de deux grands volets : l'un consiste à maîtriser la gélification des sols précurseurs de dioxyde d'étain, ceci essentiellement en utilisant un solvant mixte (toluène-isopropanol), l'autre concerne le suivi des évolutions microstructurales au sein des gels, des xérogels et des couches minces. Il s'agit de comprendre les processus qui conduisent à la formation des matériaux finaux.

L'élaboration des gels de SnO_2 a été réalisée à partir d'un précurseur d'alkoxyde d'étain dissous dans le toluène. Du fait de son caractère apolaire, le toluène influence fortement les processus de polymérisation. Lorsqu'il est le seul solvant utilisé, il conduit à la formation de précipités dès l'ajout des premières gouttes d'eau. Afin de contrôler les réactions d'hydrolyse, nous avons, d'une part, introduit dans la solution de l'isopropanol qui est miscible à la fois dans le toluène et dans l'eau et d'autre part complexé l'alkoxyde par ajout d'acétylacétone. Ce procédé d'élaboration a permis la réalisation de gels clairs avec des temps de gel bien maîtrisés.

Le suivi de la transition sol-gel des sols précurseurs de SnO_2 , effectué en diffusion centrale des rayons X, nous a permis d'étudier la cinétique de croissance des particules et, de déterminer la structure finale des gels. Le taux de complexation R et la concentration en alkoxyde influencent de façon opposée la cinétique de croissance mais l'effet de l'un et de l'autre de ces paramètres sur la structure de gels est modeste. Le toluène, considéré du point de vue chimique comme un solvant spectateur, accélère fortement la vitesse de gélification et modifie nettement la structure finale des gels. Le réseau solide s'établit par un mécanisme d'agrégation amas-amas limité par la diffusion et présente une dimension fractale située entre 1,3 et 2,1 selon le taux de toluène utilisé.

Nous avons réalisé, à partir de ces sols, des couches minces par trempé du substrat dans la solution (dip-coating). L'épaisseur des couches est aisément contrôlée et elle varie entre 10 et 100 nm suivant la concentration du précurseur dans le sol. L'application d'un traitement thermique post-dépôt à 500 °C transforme les couches amorphes en couches polycristallines qui évoluent elles-mêmes vers des couches texturées selon des familles de

plans bien particulières lorsque la température du traitement augmente jusqu'à 1300°C. Parallèlement à la formation des couches texturées, les traitements thermiques post-dépôt induisent la formation d'îlots de quelques nanomètres de hauteur et de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. L'organisation de ces îlots a été possible lorsque le dépôt est réalisé sur des surfaces nanostructurées de saphir et lorsque le diamètre des îlots était inférieur ou égal à la périodicité du motif de ces surfaces.

Concernant les mécanismes de croissance, nous avons pu distinguer deux régimes différents qui dépendent essentiellement de la température de recuit. Ce résultat a été observé dans le cas des xérogels comme dans le cas des couches minces relativement épaisses. Autrement dit, les couches minces préparées se comportent comme des massifs dans la gamme de température explorée (500-1400°C). Le premier mécanisme apparaît entre 500 et 1100°C. La croissance des grains est gouvernée essentiellement par la diffusion de surface. Le deuxième mécanisme débute à partir de 1100°C. Il s'agit de la croissance par évaporation-condensation. Ce mécanisme induit une croissance rapide des grains et la vitesse de croissance est alors reliée directement au nombre de défauts d'oxygène qui augmente radicalement lorsque la température dépasse 1200°C.

Nous avons réussi au cours de ce travail à définir les conditions expérimentales qui permettent d'élaborer des gels et des couches minces de SnO₂ par la méthode sol-gel. De plus, nous avons montré que l'on peut, sous certaines conditions de préparation des sols, et pour certaines températures de recuit, obtenir des couches constituées de nano-îlots texturés plus ou moins ordonnés à la surface d'un monocristal de saphir. Néanmoins, l'obtention de couches réellement épitaxiées n'a pas été possible en particulier à cause des limitations en température liées à la décomposition du dioxyde d'étain. Cet aspect reste à étudier en utilisant par exemple des équipements de traitement thermique permettant un contrôle très rigoureux de l'atmosphère du traitement thermique. De la même façon, des travaux complémentaires doivent être réalisés pour accroître la qualité des couches organisées et notamment pour diminuer la taille des îlots formés.

RESUME

Ce travail est consacré à l'élaboration par voie sol-gel de gels et de couches minces de SnO₂ à partir d'alkoxydes et de sels d'étain modifiés. L'étude de la gélification a concerné plus particulièrement les gels préparés dans un solvant mixte toluène/isopropanol. Bien que la cinétique de gélification soit considérablement influencée par le taux de complexation et par la concentration en alkoxyde, ces deux paramètres n'ont pas d'effet notable sur la structure finale des gels. Au contraire, cette dernière est remarquablement dépendante du taux de toluène.

Nous avons d'autre part étudié les processus de croissance granulaire et de texturation au sein des couches minces réalisées à partir de ces précurseurs. A basse température, la croissance granulaire est régie par un mécanisme de diffusion de surface alors qu'au-delà de 1100 °C c'est le processus d'évaporation-condensation qui prédomine. Parallèlement, à cette croissance granulaire, on observe une texturation progressive des couches.

Mots Clés

Sol-gel, SnO₂, microstructure, caractérisation

ABSTRACT

This work is devoted to the elaboration by sol-gel processing of SnO₂ gels and thin layers from alkoxides and modified tin salts. The study of gelation concerned more especially the gels prepared in a mixed solvent toluene/isopropanol. Although the kinetics of gelation are greatly influenced by the complexation ratio and the alcoxide concentration, these two parameters have no significant effect on the final structure of the gels. Instead, the gels structure strongly depends on the toluene amount.

Besides, we studied the grain growth process and the texturation in thin films made from these precursors. At low temperature the grain growth is governed by surface diffusion, while above 1100 °C, an evaporation-condensation mechanism predominates. In parallel to this grain growth, there is a progressive texturation of layers.

Keywords

Sol-gel, SnO₂, microstructure, characterization



Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol–gel dip-coating

W. Hamd, Y.C. Wu, A. Boule, E. Thune, R. Guinebretière*

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS, UMR CNRS 6638, ENSCI, 47 Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 May 2008

Received in revised form 23 May 2009

Accepted 28 May 2009

Available online 6 June 2009

Keywords:

Tin oxide

Microstructure

Sol–gel deposition

X-ray diffraction

Atomic force microscopy

Annealing

ABSTRACT

Tin oxide (SnO₂) films have been grown onto (006) sapphire substrates by sol–gel dip-coating using tin alkoxide solutions. It is shown, using grazing-incidence X-ray diffraction, reciprocal space mapping and atomic force microscopy, that thermal annealing at 500 °C induces the crystallization of SnO₂ in the rutile-type phase. Further annealing treatments at temperatures lower than 1100 °C give rise to slow grain growth controlled by surface diffusion, whereas rapid grain growth (controlled by an evaporation–condensation mechanism) takes place at temperatures higher than 1100 °C. Concomitantly, the film splits into isolated islands and a fibre texture occurs at higher temperatures.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The electrical and chemical properties of SnO₂ films have been extensively studied because of their application as gas sensors [1–3], as transparent electrodes in optoelectronic devices [4–6] and in field emission flat panel displays [7,8]. SnO₂ thin films can be obtained by different techniques like chemical vapor deposition [9,10], sputtering methods [3,11,12], spray pyrolysis [13,14], electron beam evaporation [15], pulsed laser ablation [16,17] or molecular beam epitaxy [18]. As compared to these techniques, the sol–gel dip-coating technique is able to produce homogeneous SnO₂ films with crystallites very regular in size and offers also advantages such as low cost, low temperatures processing and precise control of stoichiometry [1,6,8,19–24].

Two types of precursors are frequently used in sol–gel techniques: metal alkoxides or metal salts. In the case of tin oxide, it turns out that the use of tin alkoxide is hindered by its expensive price and its extreme reactivity towards hydrolysis [25]. In the present work, SnO₂ thin films were hence prepared on sapphire substrates using an alcoholic solution of tin salt as precursor. To date the elaboration of epitaxial films by sol–gel processing has never been demonstrated. A probable reason for this is that in general high annealing temperatures are required to promote epitaxial growth in sol–gel derived films [26]. At elevated temperatures (>1300 °C) SnO₂ dissociates into SnO_(g) and 1/2O_{2(g)}, which makes the synthesis of epitaxial SnO₂ through sol–gel processing a challenging task. In this paper, we report on the synthesis of SnO₂ thin films and the study of their evolution as a function of thermal treatments (a particular attention being paid to the micro/nano-structure and crystallographic orientation of the films). Indeed,

it has recently been shown that the knowledge of this evolution allows to elaborate thin films made of ordered nanosized islands [26]. This work is part of a broader study which aims at synthesizing ordered epitaxial SnO₂ nanostructures. This paper reports on the first steps on this way.

2. Experimental details

2.1. Elaboration of the SnO₂ thin films

The SnO₂ precursor solution was prepared from tin chloride by dissolving SnCl₂·2H₂O in 100 ml of pure ethanol [19]. The solution was stirred for 24 h in a reflux system at 78 °C. Transparent sols were obtained, which were used as precursors for deposition of the films. The thickness of the elaborated thin films is directly related to the concentration of Sn in the solution. In this work, the concentration is C = 0.5 M so that the film thickness (estimated by X-ray reflectivity and transmission electron microscopy) is about 75 nm. The SnO₂ thin films were deposited onto (006) sapphire substrates by dip-coating at a speed of 14 cm/min and then dried for 20 min at 100 °C and annealed at different temperatures from 500 °C to 1300 °C during 1 h.

2.2. Structural and microstructural characterization

X-ray diffraction (XRD) experiments both in grazing-incidence (GI-XRD) and high-resolution (HR-XRD) geometry have been carried out in order to obtain information concerning the micro- and nanostructure of the films. GI-XRD patterns were recorded using a home-made laboratory diffractometer [27] equipped with a curved quartz monochromator and a curved position sensitive detector with a 120° angular range. The analysis of the XRD peak broadening has been

* Corresponding author.

E-mail address: rene.guinebretiere@unilim.fr (R. Guinebretière).

used to determine the crystallite size. In general both crystallite size (size broadening) and heterogeneous strains (strain broadening) contribute to peak broadening [28]. However, in the present analysis it turned out that the crystallite sizes are extremely small (a few nanometers only), so that the peak broadening is largely dominated by size-broadening and strain broadening could be safely neglected. The peaks were fitted using Voigt functions (i.e. the convolution of Gaussian and a Lorentzian function) [29] and the so-called volume averaged crystallite size has been deduced using Scherrer's formula: $D = \lambda / \beta_f \cos \theta$, where β_f is the width of the XRD peak corrected for the contribution of the instrument (using the standard deconvolution procedure) [30]. The instrumental contribution was determined using a diffraction pattern of LaB₆ NIST standard powder recorded in the same experimental conditions. The uncertainty on the crystallite size σ_D , is obtained from the estimated standard deviation of the width, $\sigma\beta$, as $\sigma_D = D\sigma\beta / \beta_f$. $\sigma\beta$ results from the usual least-squares fitting procedure [31]. HR-XRD experiments have been conducted on a home-made high-resolution X-ray diffractometer described in detail elsewhere [32,33]. Briefly, the Cu K α_1 X-ray primary linear beam is supplied by a rotating anode operating at 15 kW and collimated by a four-reflection monochromator made of two channel-cut Ge (220) single crystals [34]. The divergence of the incident beam is $\Delta\theta = 12''$ and the full width at half maximum of the wavelength dispersion is $\Delta\lambda/\lambda = 1.4 \times 10^{-4}$. The sample holder is equipped with five motorized movements allowing the surface of the sample to be accurately positioned with respect to the incident beam [35]. Each movement is controlled by stepper motors equipped with optical encoders and the accuracy of each motor is 0.001°. The diffracted beams are collected over 120° using a curved position sensitive detector. This diffractometer allows to record reciprocal space maps in a very short time (a few hours only).

The morphology of the films has been investigated using a Molecular Imaging PicoScan Atomic Force Microscope (AFM) working in tapping mode. The observations were performed under ambient atmosphere at room temperature, with a silicon cantilever from nano world of about 2.2 N/m spring constant and around 76 kHz of resonance frequency.

Transmission electron microscopy (TEM) observations have been conducted on a JEOL 2010 electron microscope. Cross sectional samples were produced with a conventional sample preparation by gluing two portions of the coated sapphire together, face to face, and then cutting slices which were dimpled to about 30 μm and argon ion-beam milled with a Gatan PIPS apparatus.

The chemical composition of the films has been determined by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) of the emitted X-rays in a S260 Cambridge instruments Scanning Electron Microscope equipped with a tungsten filament electron gun and a PGT Synergie4 spectrometer with a germanium diode. The spectral resolution is of 112 eV at 15 KV on the line of manganese.

Finally, Fourier Transform Infra Red (FT-IR) spectroscopy has been used to analyze the formation of tin alkoxide solutions. The dried powders were mixed with an appropriate amount of anhydrous KBr powder. The FT-IR spectra were recorded on a spectrometer (Perkin Elmer Spectrum 1) in the range of 400–4000 cm^{-1} .

3. Results and discussions

3.1. Solution processing and film deposition

In this work, SnCl₂·2H₂O dissolved in pure ethanol has been used as SnO₂ precursor. Fig. 1(a) shows the FT-IR spectrum of the starting SnCl₂·2H₂O salt and Fig. 1(b) shows the FT-IR spectrum of the precursor obtained after 24 h refluxing in ethanol at 78 °C. Excepted at $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ (which corresponds to $\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$ of adsorbed water) there is no line in common between the precursors before and after the refluxing in ethanol, which unambiguously shows that the reflux

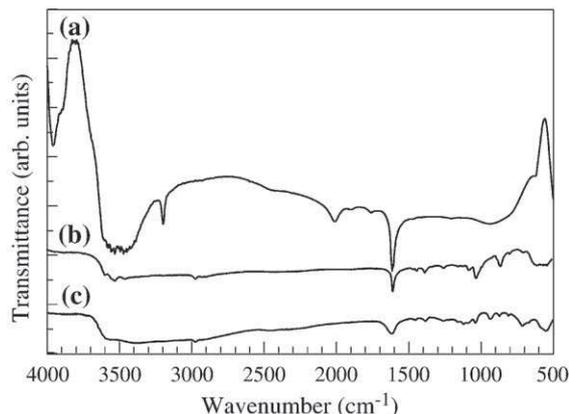


Fig. 1. FT-IR spectra of the dried powders made of tin precursors. (a) SnCl₂·2H₂O. (b) Powder obtained after 24 h reflux of tin chloride in alcohol solution. (c) Commercial tin isopropoxide powder.

process promotes the formation of a different compound. On the other hand, the spectrum Fig. 1(b) strongly resembles the FT-IR spectrum of a commercially available tin isopropoxide (Fig. 1(c)). This seems to indicate that the reflux process promotes the formation of tin alkoxide, in particular, the values of the observed vibration lines correspond fairly well to the Sn–O and Sn–OH bond vibrations [$\nu(\text{Sn–O})T = 544 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{Sn–OH}) = 863 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{OH}}(\text{Sn–OH})T = 1252 \text{ cm}^{-1}$] [36] which prove the creation of those bonds in the sol.

Indeed, in a humid atmosphere the hydroxylated surface of α -Al₂O₃ is generally favored in most ambient conditions [37]. It has for instance been shown [38] that the presence of hydroxyl groups at the surface of alumina crystals allows the grafting of alkoxide molecule at the surface of the crystals. The presence of hydroxyl groups at the surface of sapphire is hence expected to induce the formation of a chemical bond between the precursor and sapphire thereby releasing a water molecule. The presence of halogen elements, i.e. Cl, in the sol affects the condensation process and as a result slows down the film growth rate [39], which is favorable in order to avoid precipitation of the sol. In the present case, the stability of the sols for several months may also suggest that the presence of Cl[−] allows to diminish the reactivity of the precursor towards hydrolysis. After deposition of the film the persistence of Cl[−] ions is not desirable because of their reductor character. In order to make sure that Cl[−] ions are eliminated after thermal annealing at 500 °C, a chemical analysis was performed by EDS. Before thermal annealing the films contain the following chemical elements: O, Sn, Cl. After thermal annealing, the films are free of Cl. In the next section, we focus on the thermal evolution of the films.

3.2. Tin oxide crystallization and grain growth

The GI-XRD diagrams corresponding to thin films grown with a tin concentration [Sn] = 0.5 M and annealed 1 h at different temperatures are displayed in Fig. 2 (the inset is an enlarged view of the 20–40° region). XRD peaks are clearly visible right from 500 °C indicating that SnO₂ is crystallized at this temperature. All peaks could be indexed using the rutile-type SnO₂ structure as given by the JCPDS file [40]. The XRD peaks are rather broad which can be attributed to the nanometric size of the crystals building up the film. The Scherrer formula (see Section 2.2) yields a crystallite size of 6.1(5) nm. This value is in rather good agreement with the crystallite size observed by cross-section TEM (Fig. 3). Together with the crystallite size we also deduce the film thickness (~70 nm). We can also notice that film is porous, which can be ascribed to the evacuation of the solvent and organic species during thermal annealing.

As the temperature increases the XRD peaks are becoming narrower, which can be explained by an increase of the crystallite

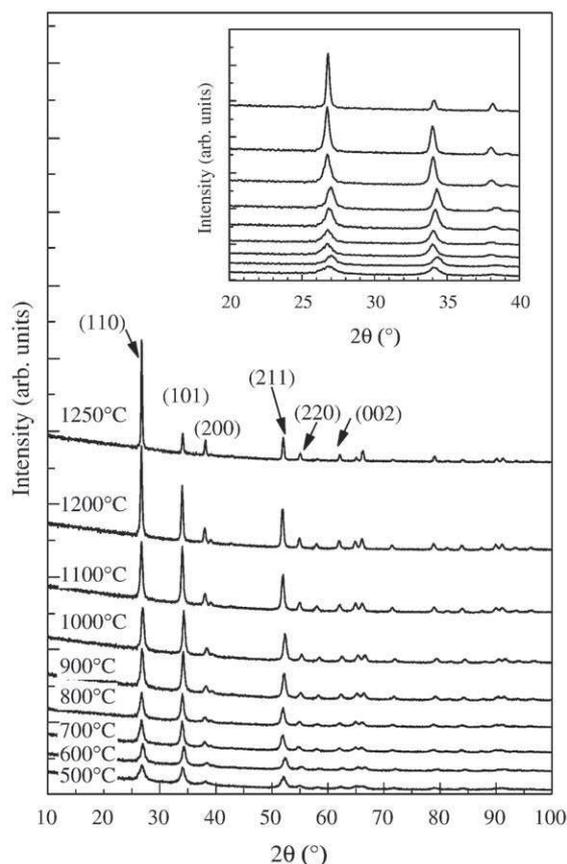


Fig. 2. GI-XRD patterns of thin films fired at different temperatures. In all the cases the initial tin concentration into the sol was equal to 0.5 M and the mean thickness of the films is roughly 70 nm. The diffraction patterns were recorded in asymmetric reflection mode and the incidence angle was equal to 3° .

size, i.e. grain growth. The evolution of the crystallite size (as deduced from the Scherrer formula) as a function of the temperature is plotted in Fig. 4. Two distinct growth regimes can be clearly distinguished. For temperatures lower than 1100 °C, the growth rate is rather low (the crystallite size increases from 6.1(5) to 14.5(6) nm between 500 and 1100 °C), whereas for temperatures larger than 1100 °C the growth rate is much more pronounced (the crystallite size increases from 14.5(6) nm to 45.7(2) nm between 1100 and 1250 °C). The origin of this behavior can be understood when plotting the data in the form of an Arrhenius plot, i.e. $\ln(D)$ vs. $1/T$ (inset Fig. 4). A weighted linear least-square fit of the data [31] yields the slopes of the lines in each regime

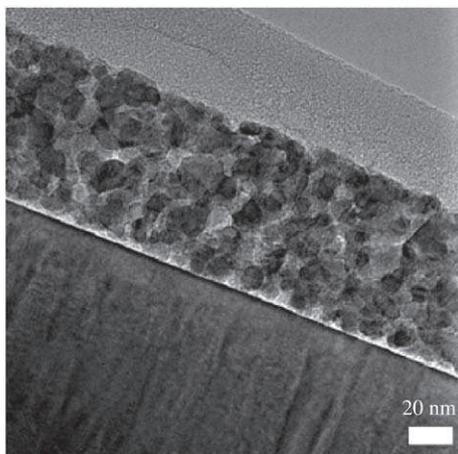


Fig. 3. Cross sectional TEM observation of a SnO_2 film heat treated for 1 h at 500 °C.

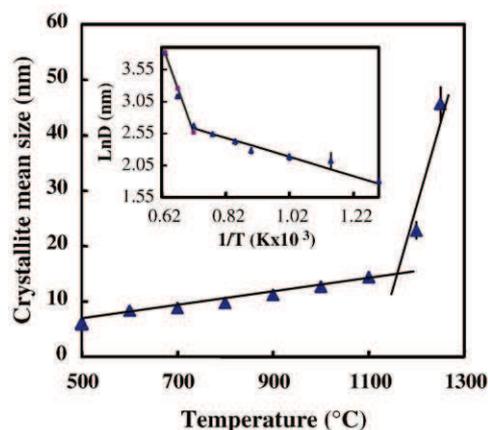


Fig. 4. Mean size of the SnO_2 crystals as the function of temperature of thermal treatment of the films. The samples were fired for 1 h at each temperature.

and, hence, the activation energy of the growth rate limiting mechanism. For temperatures lower than 1100 °C we obtain $E_A = 12.5(2) \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is of the same order of magnitude as the value obtained in powders [41,42] for surface diffusion – limited growth. For temperatures higher than 1100 °C we obtain $E_A = 143(2) \text{ kJ mol}^{-1}$, which is in turn very close to the values known for an evaporation–condensation – limited mass transport mechanism ($\sim 150 \text{ kJ mol}^{-1}$) which results in much higher growth rates [41,42].

It must be emphasized that because of the thin film geometry, anisotropic crystallite shapes are expected, so that the crystallite size

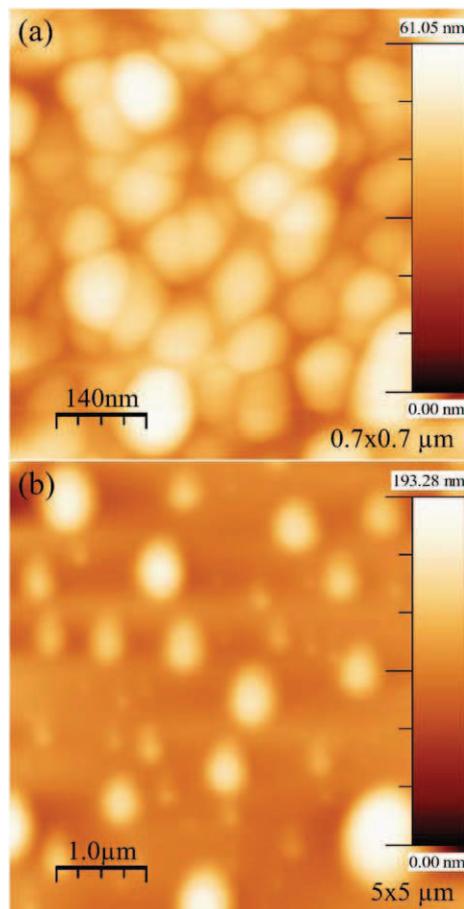


Fig. 5. AFM micrographs of the thin films after thermal treatment for 1 h at (a) 1250 °C and (b) 1300 °C.

determined from the Scherrer formula is strongly dependent on the choice of a particular reflection in the XRD diagram. For an incidence angle ω and a reflection with Bragg angle 2θ , the peak width is sensitive to the crystallite size in a direction rotated with respect to the surface normal by an amount $\theta - \omega$. Since we used the (110) peak of the SnO_2 XRD diagram (located at $2\theta = 26.6^\circ$) we probe the crystallite size in a direction $\sim 10^\circ$ off the surface normal, i.e. we are mainly sensitive to the out-of-plane crystallite size. On the contrary, if reflections with higher 2θ are used, the sensitivity to the in-plane crystallite size is increased.

Fig. 5a shows an AFM micrograph of a film annealed at 1250°C which reveals that the film is made of laterally large grains ($> 100\text{ nm}$, i.e. higher than in the out-of-plane direction). However, despite of the high growth rates, the film remains continuous. We show in the next section that for temperatures higher than 1250°C , the films break-up into large isolated islands (Fig. 5b).

3.3. Texturation of the films

Up to 1200°C the XRD diagrams recorded under grazing incidence show that the layers are polycrystalline and that the peak intensities correspond fairly well to the intensities given by the JCPDS card. This is indicative of a random crystallite orientation (i.e. powder-like sample). After a thermal treatment at 1300°C the XRD diagrams exhibit significant changes in the peak intensities which are no longer corresponding to the values reported in the JCPDS card. This indicates the onset of film texturation.

In order to confirm and quantify the film texturation we recorded a reciprocal space map (RSM) including the (110), (101), (200) reflections of SnO_2 and the (006) reflection of sapphire (Fig. 6). A RSM represents the diffracted intensity in a particular (Q_x, Q_z) plane of the reciprocal space, where Q_x and Q_z are the components of the scattering vector \mathbf{Q} ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) in the film plane and perpendicular to it, respectively. In the present case, Q_x and Q_z have been set parallel to the $[010]^*$ and $[001]^*$ directions of sapphire, i.e. normal to the (010) and (001) planes. Four reflections can be clearly distinguished in the RSM. The reflections located at $Q_z = 2.9\text{ \AA}^{-1}$

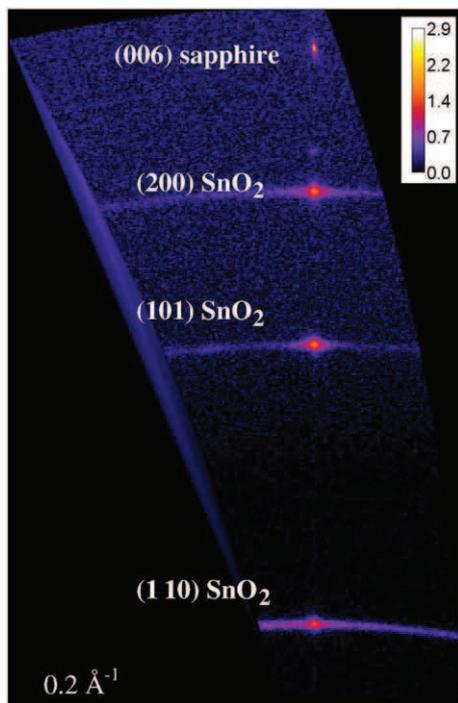


Fig. 6. Large reciprocal space map of a textured SnO_2 film fired for 1 h at 1300°C including the 006 sapphire RLP and the main SnO_2 RLPs.

corresponds to the (006) reflection of sapphire. The reflections located at $Q_z = 2.65, 2.37$ and 1.88 \AA^{-1} respectively correspond to the (200), (101) and (110) reflections of SnO_2 . The intensity distribution corresponding to the (006) reflection of sapphire is confined in a very narrow region of reciprocal space. This behavior corresponds to what is expected for the diffraction from single crystals. Conversely, the reflections of SnO_2 extend over much wider regions of the reciprocal space. A closer inspection of the reflections of SnO_2 reveals that they are composed of two intensity components: a very broad arc – shaped component with a weak intensity, and a narrow and intense component. The former originates from disoriented crystals in the film, whereas the latter originates from crystals with a very well defined orientation. The intense spots corresponding to the (200), (101) and (110) are aligned with (006) reflection of sapphire, which hence indicates the following out-of-plane orientations: $(100)_{\text{SnO}_2} \parallel (001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $(101)_{\text{SnO}_2} \parallel (001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ and $(110)_{\text{SnO}_2} \parallel (001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. This necessarily implies the existence of three types of crystals in the film, each type having a definite orientation.

The appearance of texture, and ultimately epitaxy, has been reported many times in sol-gel grown thin films [26,32,43,44] and is due to the exaggerated growth of those grains having the lowest interfacial energy [43,45]. The formation of three distinct orientations hence suggests that the corresponding interfacial energies are probably close to each other. The same orientations have been observed for SnO_2 deposited on (001) sapphire substrates using different techniques. The (101) and (100) orientations for SnO_2 films have been obtained by Dominguez et al. [46] and more recently by Tien et al. [47] (the (100) orientation being largely dominant) using both the pulsed laser deposition method. The (100) orientation was also encountered in SnO_2 films grown onto (001) sapphire by metal-organic chemical vapor deposition [48,49]. Concomitantly to the exaggerated grain growth, a morphological instability (originating from the polycrystalline nature of the film [50]) occurs that drives the film to split into isolated islands [44]. This is indeed what we observe on the AFM micrograph, Fig. 5b. The relative volume fraction of the islands having a specific orientation can be obtained by analyzing the integrated intensity of the reflections corresponding to each orientation. Indeed, the integrated intensity is proportional to $L(\theta)P(\theta)k_s(\theta)|F_{hkl}|^2V_{hkl}$, where $L(\theta)$ is the Lorentz factor ($L(\theta) = 1/\sin^2\theta$), $P(\theta)$ is the polarization factor (which for the high resolution diffractometer, using the 4-reflection monochromator, can be written $P(\theta) = (1 + \cos^8\theta_{\text{Ce}(220)}\cos^2\theta) / 2$), $k_s(\theta)$ is the relative change of the irradiated surface as a function of the incidence angle ($k_s(\theta) = 1/\sin\theta$), V_{hkl} is the volume fraction of the islands with orientation (hkl) and F_{hkl} is the structure factor of the reflection (hkl) . The relative volume fraction of each orientation can hence be deduced from the observed intensities using the previous equations. It turns out that $V_{100} = 57\%$, $V_{101} = 28\%$ and $V_{110} = 15\%$. It appears that the (100) orientation is the major orientation (which indeed correspond to the most frequently encountered orientation in the literature for the case of $\text{SnO}_2/(001)\text{Al}_2\text{O}_3$) and it hence probably corresponds to the most stable orientation. Conversely, the (110) orientation, which is rarely mentioned in the literature in the case of $\text{SnO}_2/(001)\text{Al}_2\text{O}_3$ films, probably corresponds to a less stable orientation.

4. Conclusion

SnO_2 thin films have been prepared by sol-gel dip coating on (006) sapphire substrate starting from chloride tin precursor. Dissolution in ethanol and refluxing for 24 h induces the formation of tin alkoxide in the solution. SnO_2 crystallizes at 500°C in the rutile phase and remains stable up to 1300°C . For temperatures lower than 1100°C grain growth takes place via a surface diffusion mechanism, whereas for temperatures higher than 1100°C grain growth takes place via an evaporation-condensation mechanism. For temperatures higher than 1250°C , the film breaks up into isolated islands with three different crystallographic orientations (110), (101) and (001). The (001)

orientation is the major orientation and probably corresponds to the most stable situation, whereas the (110) appears to be the less stable orientation.

Acknowledgment

One of us authors, W. H., would like to express his gratitude to the Region Limousin for financial support. B. Soulestin is gratefully acknowledged for the preparation of the TEM samples.

References

- [1] S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Sicilianon, L. Vasaneli, *Thin Solid Films* 391 (2001) 314.
- [2] A. Teeramongkonrasme, M. Sriyudthsak, *Sens. Actuators, B* 66 (2000) 256.
- [3] D.S. Lee, G.H. Rue, J.S. Huh, S.D. Choi, D.D. Lee, *Sens. Actuators, B* 77 (2001) 90.
- [4] H. Virola, L. Ninisto, *Thin Solid Films* 249 (1994) 144.
- [5] S. Ito, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 385.
- [6] A. Kurz, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4513.
- [7] Q. Wang, K. Yu, F. Xu, *Solid State Commun.* 143 (2007) 260.
- [8] S.F. Ahmed, P.K. Ghosh, S. Khan, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, *Appl. Phys. A* 86 (2007) 139.
- [9] D. Liu, Q. Wang, H.L.M. Chang, H. Chen, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1516.
- [10] A. Tarre, A. Rosental, J. Sundqvist, A. Harsta, T. Uustare, V. Sammelselg, *Surf. Sci.* 514 (2003) 532.
- [11] D.G. Rickerby, M.C. Horillo, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 357.
- [12] G.H. Rue, D.H. Yoo, Y.H. Hwang, H.K. Kim, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 2417.
- [13] A. Smith, J.M. Laurent, D.S. Smith, J.P. Bonnet, R. Clemente, *Thin Solid Films* 266 (1995) 20.
- [14] K. Murakami, K. Nakajima, S. Kaneko, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8632.
- [15] L.F. Chepik, E.P. Troshina, T.S. Mashchenko, D.P. Romanov, A.I. Maximov, O.F. Lutsкая, *Russ. J. Appl. Chem.* 74 (2001) 1617.
- [16] J. Sundqvist, J. Lu, M. Ottosson, A. Harsta, *Thin Solid Films* 514 (2006) 63.
- [17] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5052.
- [18] M. Batzill, J.M. Burst, U. Diebold, *Thin Solid Films* 484 (2005) 132.
- [19] J.P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J.A. Roger, *Thin Solid Films* 247 (1994) 162.
- [20] S.S. Park, J.D. Mackenzie, *Thin Solid Films* 258 (1995) 268.
- [21] T.M. Racheva, G.W. Critchlow, *Thin Solid Films* 292 (1997) 299.
- [22] K. Daoudi, B. Canut, M.G. Blanchin, C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, J.A. Roger, *Mater. Sci. Eng. C* 21 (2002) 313.
- [23] J. Puetz, M.A. Aegerter, G. Guzman, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 32 (2004) 125.
- [24] M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagamoto, *Ceram. Int.* 33 (2007) 625.
- [25] M. Verdenelli, S. Parola, L.G.H. Pfalzgraf, S. Lecocq, *Polyhedron* 19 (2000) 2069.
- [26] R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahélou, V. Coudert, A. Bouille, B. Soulestin, F. Rossignol, *R. Guinebretière, Nanotechnology* 18 (2007) 015301.
- [27] O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 540.
- [28] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1969.
- [29] J.I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 10.
- [30] J.I. Langford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 131.
- [31] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 2002.
- [32] R. Guinebretière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, *Philos. Mag. A* 79 (1999) 1517.
- [33] A. Bouille, O. Masson, R. Guinebretière, A. Lecomte, A. Dauger, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 606.
- [34] W.J. Bartels, *J. Vac. Sci. Technol.* 1 (1983) 338.
- [35] A. Bouille, O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 322.
- [36] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* 70 (2001) 139.
- [37] Z. Lodziana, J.K. Norskov, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 24.
- [38] P. Ruin, G. Melin, R. Guinebretière, A. Lecomte, A. Dauger, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2 (1994) 539.
- [39] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 270.
- [40] JCPDS Card n° 41-1445, International Centre for Diffraction Data, USA.
- [41] E.R. Leite, J.A. Cerri, E. Longo, J.A. Varela, C.A. Paskocima, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 669.
- [42] A. Maître, D. Beyssen, R. Podor, *Ceram. Int.* 34 (2008) 27.
- [43] F.F. Lange, *Science* 273 (1996) 903.
- [44] R. Guinebretière, B. Soulestin, A. Dauger, *Thin Solid Films* 319 (1998) 197.
- [45] C.V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 245.
- [46] J.E. Dominguez, L. Fu, X.Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 5 (2001) 79.
- [47] L.C. Tien, D.P. Norton, J.D. Budai, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 6.
- [48] Young-Woon Kim, Sang W. Lee, Haydn Chen, *Thin Solid Films* 405 (2002) 256.
- [49] Xianjin Feng, Jin Ma, Fan Yang Ji, Fujian Zong, Caina Luan, Honglei Ma, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1779.
- [50] D.J. Srolovitz, S.A. Safran, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 247.



Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol–gel process using alkoxide precursors

Y.C. Wu^a, W. Hamd^a, E. Thune^a, A. Boulle^a, C. Rochas^b, R. Guinebretière^{a,*}

^aScience des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 6638 ENSCI, 47 Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges, France

^bCentre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, UPR CNRS 5301, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 July 2008

Received in revised form 4 April 2009

Available online 4 May 2009

PACS:

81.05.Pj

87.07.–b

62.23.Pq

64.75.Jk

Keywords:

Glass ceramics

Nucleation

Nanocrystals

X-ray diffraction

Nano-composites

FTIR measurements

Sol–gels (xerogels)

Tin oxide

ABSTRACT

Materials made of tin oxide nanocrystals homogeneously dispersed into a silica glass matrix have been elaborated through sol–gel processing. Addition of strong acids was used to control the hydrolysis–condensation in tin and silicon alkoxides mixed alcoholic solutions. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Small angle X-ray scattering (SAXS) measurements show that the introduction of HCl allows to synthesize gels containing up to 50% of tin oxide precursor without significant modification of the pure silica gel network. Thermal treatments of slowly dried bulk gels induce the crystallization of tin oxide nanoparticles. After firing at 1000 °C, dense materials containing tin oxide nanocrystals (with a mean diameter close to 1–2 nm) are obtained. The crystal size distribution was estimated by X-ray diffraction line profile analysis. The narrowness of this distribution makes these materials interesting for optical applications.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tin dioxide (SnO₂) is known as an excellent catalytic material that has been largely studied for the applications of gas sensors [1–3] optical and electronic devices [4–6]. Silica is well known as an excellent host material that receives great attention for various optical applications due to its high transparency. It has been reported that SnO₂ allows enhancing the optical and sensing behaviors of SiO₂ based applications such as photosensitive optical fibers [7], electrochemical sensors [8] and fluorescent yield [9]. It is well known that many chemical and physical properties of materials are enhanced with decreasing the crystallite size down to nano-scale due to the strong surface effects, quantum confinement and so on. For example, nanometer-sized SnO₂ down to Bohr radius scale (2.4 nm) enables widening the energy gap prior to the bulk SnO₂ which is ideal for wide-band-gap quantum dot application [10]. Besides, the behavior of gas sensitivity and photorefractivity

were also found to be significantly enhanced by decreasing the SnO₂ crystalline size [11–14].

Sol–gel process is an effective method to fabricate homogeneous and nano-scaled mixed oxide materials. In most studies dealing with the fabrication of SnO₂–SiO₂, tetraethoxysilane (TEOS) and tin chloride (SnCl₂ or SnCl₄) are the most employed precursors [15–18]. Chiodini and coworkers have studied the sol–gel transition of Sn doped SiO₂ glasses by using dibutyl-tin-diacetate (DBTDA) and TEOS as precursors with low Sn doping concentration (≤4 mol%) [19–21]. They have demonstrated that the Sn ions were not segregated as SnO₂ clusters but were substitutionally located in the silica network in both the sol and gel phases [21]. In this work, we are interested in the SnO₂ clustering process in the silica matrix during sol–gel transition. Two alkoxides, i.e. TEOS and tin(IV)-isopropoxide were chosen as precursors for the preparation of solutions. Two different acids, HNO₃ and HCl, were respectively used as catalysts aiming, on the one hand, to accelerate the gelation process and, on the other hand, to modify the gel structures. In this work, the attention is focused on the nucleation and growth processes of SnO₂ nano-sized crystals in correlation with the initial gel structure. The structural evolutions

* Corresponding author. Tel.: +33 5 55 45 22 07; fax: +33 5 55 79 09 98.
E-mail address: rene.guinebretiere@unilim.fr (R. Guinebretière).

consequent to the thermal treatment are carefully studied. After drying and thermal treating at 300 °C, transparent monolithic glasses with Sn content up to 90% are successfully obtained. Subsequent thermal treatments at higher temperature induce the crystallization of tin oxide nanocrystals with a mean size of few nanometers.

2. Experimental

2.1. Preparation of SnO₂–SiO₂ gels and xerogel

Tin(IV) isopropoxide [Sn(OR)₄, Alfa Aesar] and tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich) were used as Sn and Si precursors. Solutions of Sn and Si were prepared separately and then mixed in different [Sn]/([Sn] + [Si]) molar ratio from 0.1 to 0.9. In order to promote the hydrolysis and condensation process, an acid catalyst, i.e. HNO₃ or HCl, was added in the mixed solution with [H⁺]/([Si] + [Sn]) molar ratio of 2.5 or 0.25. The amount of deionized water was fixed to [H₂O]/([Si] + [Sn]) = 10 for all samples. Transparent gels were obtained after aging in an oven holding at 60 °C from 1 to 78 days depending on the acid content but also on the molar ratio of Sn content. The gels were slowly dried at 60 °C in a water-saturated atmosphere in order to obtain monolithic xerogels as first proposed by Nogami and Tomozawa [22] and recently implemented in our group [23,24]. The sample labels and gelation time in relation to the preparation parameters are summarized in Table 1.

2.2. Chemical analysis

The formation of chemical bonds was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Xerogel samples were obtained by drying the gels at 60 °C for 24–48 h and then homogeneously mixed with infrared-absorption free KBr powder to form pellets. The FTIR spectra of the samples were recorded on a Perkin Elmer Spectrum I apparatus in the range from 2000 to 400 cm⁻¹.

2.3. Nanostructural investigation

Small angle X-ray scattering (SAXS) experiments were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France), on the BM02 beam line [25]. The as-gelified samples were filled into capillary with diameter of 1 mm. The SAXS intensities were recorded in the classical transmission mode as a function of the scattering vector $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$ from 0.05 to 5 nm⁻¹ using a CCD 2D-detector. The raw data were corrected from the scattering due to the capillary walls and the beam line kapton windows.

Samples of xerogels annealed at various temperatures from 200 to 1000 °C under air atmosphere were characterized by X-ray diffraction (XRD) in order to determine both the crystalline phase and the evolution of the size of the SnO₂ nanocrystals as a function of the temperature of the thermal treatment. All these experiments

were carried out on a home made Debye–Scherrer like diffractometer equipped with a copper sealed X-ray tube and a curved quartz monochromator. The flat plate samples were irradiated under a constant incidence angle equal to 10° and the patterns were recorded onto a curved position sensitive detector (PSD) in the asymmetric reflection mode [26].

Transmission electron microscopy (TEM) observations were realized at room temperature using a JEOL 2010 electron microscope.

3. Results

3.1. Hydrolysis and condensation processes

The FTIR spectra of xerogels of the SC samples series (see Table 1) are reported Fig. 1. The dried powder obtained from the hydrated Sn(OR)₄ solution ([H₂O]/[Sn] = 10) was prepared for comparison purposes with the mixed system. It is shown that the FTIR spectra of SC10 and SC50 represent similar features to that of pure SiO₂ xerogel (TEOS-C). The bands located at 470, 572 and 800 cm⁻¹ are assigned to the Si–O bonds in the three dimensional SiO₂ network [27–29]. The bands closed to 1078, 1215 and 960 cm⁻¹ correspond to bending and asymmetric stretching vibrations of Si–O–Si and Si–OH [27–30]. The IR spectrum of SC90 sample exhibits the same bands at 470, 1078 and 1215 cm⁻¹ associated to Si–O–Si and Si–O bonds showing that a silica network is formed even though the Si content in this sample is as low as 10%. The absorption band associated to the Sn–O–Sn bonds located at 670 cm⁻¹ [31–33] was appeared for the hydrated Sn(OR)₄. A band at around 700 cm⁻¹ shown in SC90 may be also attributed to the Sn–O–Sn and its shift to high frequency may be due to the influence of Si–O related bonding. The absence of Sn–O–Sn band in SC10 and SC50 indicates that the condensation process of Sn(OPr)₄ was hindered in the presence of TEOS. The bands located at 550 and 940 cm⁻¹ are assigned to Sn–OH bonding in agreement with other studies [1,31–33] where the later is partially overlapped with the band Si–OH for the sample SC10 and SC50.

One way to further understand the interaction between the alkoxide precursors is to investigate the formation of Sn–O–Si bonding. It has been reported that the FTIR absorption band of Sn–O–Si are located at 620 and 940 cm⁻¹ [34–36] where the former is not observed in all the cases. It is difficult to distinguish the bands of Si–OH (~960 cm⁻¹), Sn–OH (~945 cm⁻¹) and Sn–O–Si (~940 cm⁻¹). Nevertheless, the Si–OH band (~960 cm⁻¹) is found to be shifted towards lower frequencies due to the formation of Si–O–Sn bond with increasing the Sn content [8]. Meanwhile, the formation of Si–O–M hetero-linkage (M is second metal) may result in a shift for the Si–O band (~1080 cm⁻¹) towards lower wave numbers [37–40]. The same wave number shift was also observed in the Sn/Si mixed oxide [41]. In the present work, no shifts corresponding to the indicative bands mentioned above are observed. Thus, according to the FTIR characteristics, it is shown

Table 1
Sample labels according to the preparation parameters and their corresponding gelation time (total volume of the mixed solution = 10 ml).

Sample label	Sn content (at.%)	Acid catalysis	[H ⁺]/([Si] + [Sn])	Gelation time (days)
SC90	90	HCl	2.5	78 ± 8
SC50	50		2.5	11 ± 4
SC10	10		2.5	4 ± 1
TEOS-C	0		2.5	9 ± 3
SN90	90	HNO ₃	2.5	Precipitation after 30 days
SN50	50		2.5	3 ± 1
SN50b	50		0.25	26 ± 7
SN10	10		2.5	1 ± 0.5
TEOS-N	0		2.5	7 ± 3

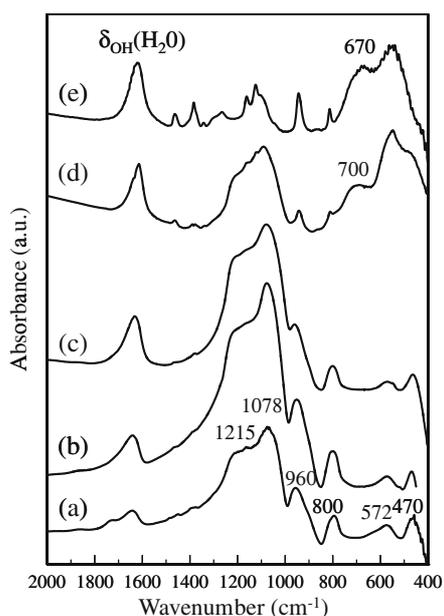


Fig. 1. FTIR spectra of TEOS-C (a) SC10 (b), SC50 (c), SC90 (d) and hydrated Sn-isopropoxide (e).

that the hydrolysis and condensation of TEOS are complete and form a SiO_2 gel network. Besides, the $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ precursor does not interact with TEOS, nor does it create a $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ network via condensation, but it is partially hydrolyzed and homogeneously dispersed within the SiO_2 gel. These observations indicate that the mixed solution forms a gel mainly constituted by a gelified SiO_2 network and tin precursor plays no significant role on the sol-gel transition of the initial solution.

From the FTIR investigation of SC samples, the tin precursor seems to exhibit a relatively stable hydrolysis and condensation behavior to TEOS. In order to understand the behavior of the $\text{Sn}(\text{OR})_4$ during the gelation process, samples made of pure tin isopropoxide diluted in isopropanol and hydrolyzed with various

amount of water were prepared. We report in Fig. 2 the FTIR spectra of $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ precursor without any treatment (Fig. 2(a)), of the xerosol obtained by drying the $[\text{Sn}(\text{OPr})_4/\text{isopropanol}]$ sol aged for 6 months with H_2O addition ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 10$) (Fig. 2(b)) and of the precipitates produced by large excess of H_2O addition ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}] = 100$) (Fig. 2(c)). The bands located at 1382 and 1460 cm^{-1} are assigned to CH_2 and CH_3 bending vibrations from isopropyl groups [42]. The bands appearing at 870, 1037, 1125 and 1160 cm^{-1} are attributed to C–C skeletal vibration and OR groups from isopropoxy groups [43–45] which represent the original chemical bonding of $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ precursor without hydrolysis nor condensation. This reveals that the hydrolysis of $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ is incomplete and a certain fraction of $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ remained non-reacted even after aging for 6 months. These bands may appear in the mixed gel of SC10 and SC50 but are hidden by the strong absorption bands of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bonds. The bands assigned to $\text{Sn}-\text{OH}$ around 945 and 552 cm^{-1} are observed for non-treated and hydrated-aged samples showing that the hydrolysis process occurred. It is worth mentioning that the FTIR measurements carried out in this work were performed under air atmosphere without further humidity control. In such a situation, the non-treated $\text{Sn}(\text{OR})_4$ was hydrolyzed by the humidity from air. This indicates a high hydrolysis rate of $\text{Sn}(\text{OR})_4$. However, the $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ bonds (bands at around 540 and 670 cm^{-1}) can not be formed unless sufficient water is added. As soon as a large quantity of H_2O is added (see Fig. 2(c)), the bands associated to $\text{Sn}-\text{OH}$ disappear and SnO_2 is produced as attested by the formation of $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ bands (540 and 670 cm^{-1}).

The introduction of nitric acid into the mixed $\text{Sn}(\text{OR})_4 - \text{TEOS}$ solution yields a completely different process. The obtained FTIR spectra with different Sn content are reported Fig. 3. The major absorption peak associated to the silica network ($\sim 1080\text{ cm}^{-1}$) appears in the sample TEOS-N, SN10 and SN50. The absorption peaks at 1405 cm^{-1} is assigned to NO_3 groups (1405 cm^{-1}) [46,47]. This band is also observed in the HNO_3 peptized Ti-isopropoxide [43] or Al-isopropoxide [45] which is similar to the HNO_3 -Sn-isopropoxide system studied in this work. The bands associated with N–O bonds in SN10 are less visible than in SN50 showing that the NO_3 group should be bonding with Sn but not with Si. Moreover, the transparent xerogels of SN system turn to yellow–brown color

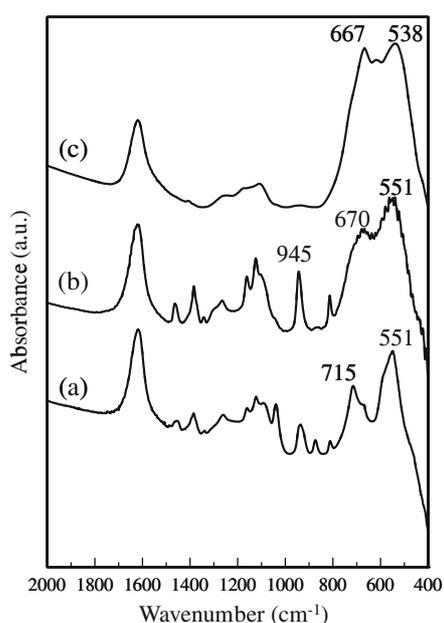


Fig. 2. FTIR spectra of $\text{Sn}(\text{OPr})_4$ precursor (a), hydrolyzed xerosol (b) and over hydrated precipitate (c).

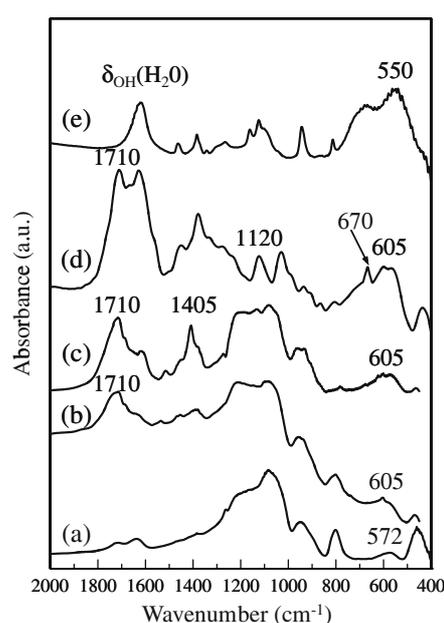


Fig. 3. FTIR spectra of TEOS-N (a) SN10 (b), SN50 (c), SN90 (d) and hydrated Sn-isopropoxide (e).

after drying under dried air at 60 °C and were partially cracked. XRD analysis indicates that a crystallized $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ phase was formed for those yellow–brown powders (will be discussed in the next section). Accordingly, the crack and color change are supposedly due to the precipitation of $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ which is more obvious as Sn content increases. All these observations confirm that the N–O bonding is indeed attributed to the formation of $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$.

The band at 1710 cm^{-1} is known as the C=O stretching vibration which is possibly due to the oxidation of isopropanol. In the range $900\text{--}980\text{ cm}^{-1}$, the SN10 and SN50 exhibit two distinct peaks at 934 and 960 cm^{-1} assigned to Sn–OH and Si–OH bonds. For the sample SN90, the major bands associated to Si–O and Si–O–Si are not detected indicating TEOS did not form a three-dimensional silica network. Instead the band associated to Sn–O–Sn at 670 cm^{-1} appears. Surprisingly, the band attributed to NO_3 groups ($\sim 1405\text{ cm}^{-1}$) does not appear in the SN90 sample. A further study has to be made to clarify this ambiguity.

The bands located at 600 and 1120 cm^{-1} are given by the cyclic Si–O groups [24,48], which were not observed in the SC system. The cyclic Si–O, i.e. fourfold siloxane rings, is considered as the early product of the hydrolysis–condensation of silicon alkoxide and will be transformed into open three-dimensional structures when the sol–gel process goes on [46,49]. The formation or retention of the fourfold siloxane rings has been correlated to the presence of unreacted alkoxy groups and is often observed in the hybrid silica material [49,50]. In the present case, the intensity of the two bands corresponding to cyclic Si–O increases with increasing Sn content. This implies that the existence of $\text{Sn}(\text{OR})_4$ in the HNO_3 catalyzed environment may hinder the polymerization of TEOS and thus hinder the formation of a three dimensional network. Besides, the HNO_3 catalyst is supposed to increase the hydrolysis–condensation rate of TEOS in comparison with HCl. This is in agreement with the observation that the gelation time in SN system is generally shorter than that in the SC system.

3.2. Wet gels structure

In this section the influence of the amount of strong acid on the gel microstructure is studied. SAXS curves obtained on the wet gels

are reported Fig. 4. In all cases, the SAXS measurements were carried out as soon as the solutions turn completely to gels.

First of all, one can see that whatever the acid we used, the SAXS curves of pure silica gels are very similar. It is well-known [51] that the slope of such log–log plot of the SAXS curve gives a direct value of the fractal dimension of the gel aggregates. In that case this slope is in both cases equal to 2.2 which is corresponding to the mass fractal exponent. Such a value is in agreement with previous results [52,53].

The presence of tin oxide precursor in the gels synthesized using HCl does not seem to drastically modify the structure of those gels since the different SAXS curves are very similar (see Fig. 4(a)). A large amount of studies dealing with the determination of the structure of pure tin oxide precursor gels and xerogels have been published (see for example [54,55]). A recurrent feature of the SAXS curves recorded from such samples is the presence of a more or less well defined peak in the low q -range. Such a behavior has also been observed in other inorganic gels [56]. This peak corresponds to a correlation length between nanosized density fluctuations. It can be related to the mean distance of pore in the porous network of the xerogel [54,55] as well as the mean inter-particle distance or to the mean diameter of the fractal aggregates [56]. The interesting result here is that even in the gels containing 50% of tin oxide precursor, such a peak is not observed. In all cases the gel network is roughly the same as in pure silica gels.

One can see that in the high q -range, the slope of the curve seems to decrease when the amount of tin increases. A rigorous investigation of this behavior would require measurements at higher q values. However, the scattered intensity in this q -range is extremely weak and the data after calibrating the scattering intensity by alcohol become unreliable. As a consequence, the evolution of the SAXS curves in the high q -range can only be commented on a qualitative point of view. The variation of the slope could be due to the formation of very small tin-rich regions with a typical diameter close to one nanometer. The absence of peaks in the low q -range simply indicates that those tin-rich regions would be randomly distributed in the silica gel network. We can conclude that those gels are constituted by a silica network containing randomly distributed tin species.

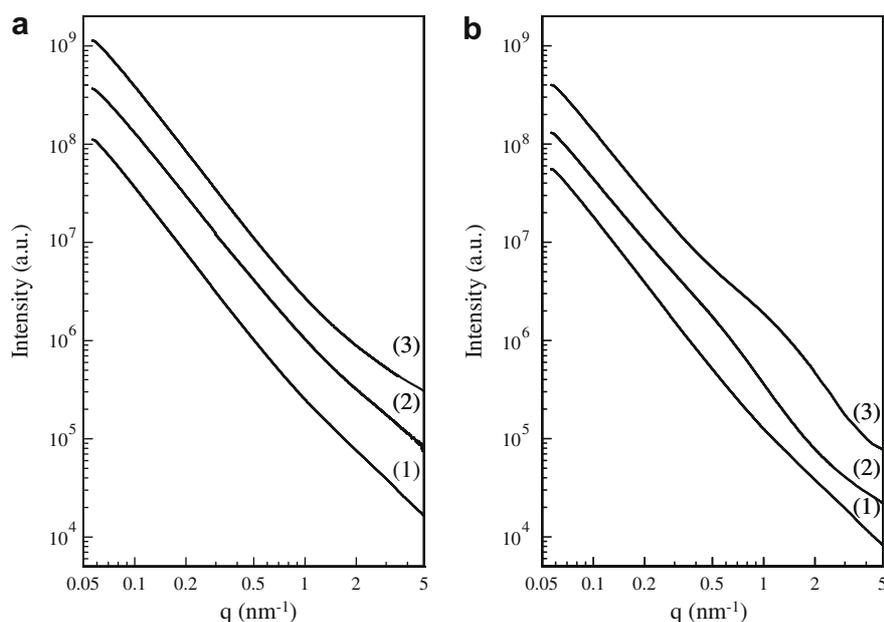


Fig. 4. SAXS study of the structure of the gels as a function of the amount of tin and the type of added acid. The labels (1), (2) and (3) are, respectively, corresponding to pure TEOS, 10% and 50% of tin containing gels. The SAXS spectra reported (a) were recorded for the HCl doped gels whereas those reported (b) are due to HNO_3 doped gels.

The gels synthesized using nitric acid exhibit a different behavior (see Fig. 4(b)). Indeed the presence of tin precursor into those gels induces the formation of a shoulder in the SAXS curve, the position of which evolves from 0.66 to 1.28 nm⁻¹ when the amount of tin varies from 10% to 50%. Such a shoulder must be associated to local and correlated density fluctuations. Schematically this can correspond to at least two types of microstructural features. As already said, others authors have observed the appearance of such shoulder in porous monolithic xerogels [54,55,57] or in not fully dense bulk nanostructured ceramics [58]. In those cases, the shoulder is roughly corresponding to the inter-porous mean distance. Nevertheless, the shoulders can also be attributed to the formation of tin-rich regions with a typical diameter of few nanometers. One way to separate those two effects is the analysis of the xerogels pore structure through nitrogen adsorption experiments (see for example [59,60]). Another approach is to follow the appearance of this shoulder during the gelation process through in-situ SAXS measurements. Such experiments have been done recently on the BM02 beamline at ESRF, and will be presented in a forthcoming article devoted to the analysis of the gelation process in such diphasic sols.

3.3. Microstructure of the xerogels

The microstructure of SC and SN xerogels was studied both qualitatively and quantitatively by TEM and XRD, respectively, for thermal treatments up to 1000 °C. The pure Sn(OPr)₄ xerosol annealed at 500 °C for 60 min was used as a tin oxide reference sample. The corresponding XRD pattern (see Fig. 5) was indexed as rutile-type SnO₂ (cassiterite, tetragonal phase) according to the JCPDS card no. 71-0652. The XRD patterns of SC50 are shown in Fig. 5. The diffuse scattering signal recorded from the sample treated at 300 °C originates from amorphous SiO₂. The crystallization of SnO₂ is observed after heating at 400 °C. At this stage the SnO₂ crystals are mainly in the rutile phase, although a weak amount of orthorhombic phase can be detected (the corresponding peaks are marked as * in Fig. 5 according to the JCPDS card 21-1250). The orthorhombic phase is almost non-existent after annealing at 500 °C and a pure rutile-type SnO₂ phase is observed above 600 °C. The nanostructural behavior of SC10 is similar to that

of SC50 except that the crystallization occurs after heating at 500 °C.

The mean size of the SnO₂ nanocrystals was determined by analyzing the shape of the XRD peaks. The sources of broadening of XRD peaks can be roughly classified into ‘size’ and ‘deformation’ broadening [61], where the former originates from the finite crystallite size and the latter from the root-mean-squared deformations of the crystal lattice. The size of the SnO₂ crystals is only a few nanometers, we can thus assume that the broadening of the Bragg peaks is mainly due to the size effect, i.e. we shall neglect the contribution of deformations to peak broadening. The validity of this assumption will be discussed below. The XRD peaks were hence fitted with Voigt functions [62] and the crystallite size was then estimated from the peak width according to the method introduced by Langford [63].

In addition to size and deformation broadening, the finite resolution of the diffractometer also contributes to the overall peak broadening. The instrumental contribution to the peak broadening was determined using a diffraction pattern recorded from a LaB₆ NIST standard powder. Finally the size of the tin oxide crystallites mean size was estimated to 3.5 and 5.9 nm, respectively, after heating at 600 and 1000 °C. It must be borne in mind the crystallite size obtained by the method of Langford (or any other method based on analyzing the integral breadth of the XRD peaks) is the so called *volume-averaged column length*, i.e. it corresponds (see for example [64]) to the ratio of the second and first moments of the column length distribution $\langle L^2 \rangle / \langle L \rangle$. L is the column length (a column is defined as a row of unit cells parallel to the diffraction vector), and the column length distribution is due to both the crystallite shape and the crystallite size distribution. This definition is not very intuitive so that the values obtained only give a rough estimate of the actual crystallite size. Since transmission electron microscopy reveals that the grains are spherical (see below), a far better indicator of the crystallite size would be the arithmetic mean of the crystals diameter $\langle D \rangle$.

An efficient way to extract the value of $\langle D \rangle$ from the XRD peak profiles is model these profiles on the basis of suitable assumptions regarding the nanostructure of the investigated samples. Another interesting feature of this method is that it allows to simultaneously determining the crystallite size distribution. The knowledge of the size distribution is of primary importance since it profoundly affects the properties of the materials, e.g. broad size distributions will give rise to a dispersion of the optical properties of the materials. The modeling of the XRD peaks has been performed using the approach proposed by Scardi and Leoni [65]. In this approach the XRD peak profile is simply given by the Fourier transform of the product of three terms, $A_1 \times A_S \times A_D$, corresponding, respectively, to the Fourier coefficients of the instrument-induced broadening, the size-induced broadening and the deformation-induced broadening. The A_1 term is given by the Fourier transform of a Voigt function whose Gaussian and Lorentzian components [62] have been determined from the LaB₆ reference material. As detailed above, we shall neglect the deformation-induced broadening, i.e. $A_D = 1$. Finally, the A_S term is calculated using the method detailed in Ref. [65] assuming spherical crystallites (as revealed by TEM) with a lognormal size distribution. The lognormal distribution was found to be very efficient to describe size distributions in sol-gel derived nanocomposite materials [24]. We shall discuss the limitations of this assumption below. Because of the weak signal-to-noise ratio, only the first diffraction peak was modeled. Moreover, since the effects of deformation-induced broadening scale with the length of the diffraction vector, the assumption that consists in neglecting deformation-induced broadening is more reliable in the low angular range. The result of the modeling for the sample treated at 1000 °C is illustrated Fig. 6(a), and the obtained size distribution is reported Fig. 6(b)

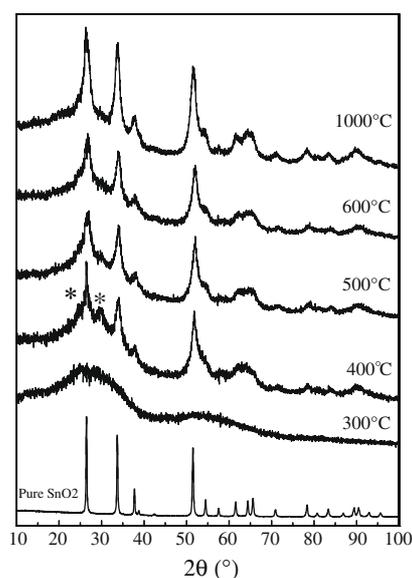


Fig. 5. XRD patterns of SC50 xerogel according to the temperature of the heat treatments from 300 to 1000 °C.

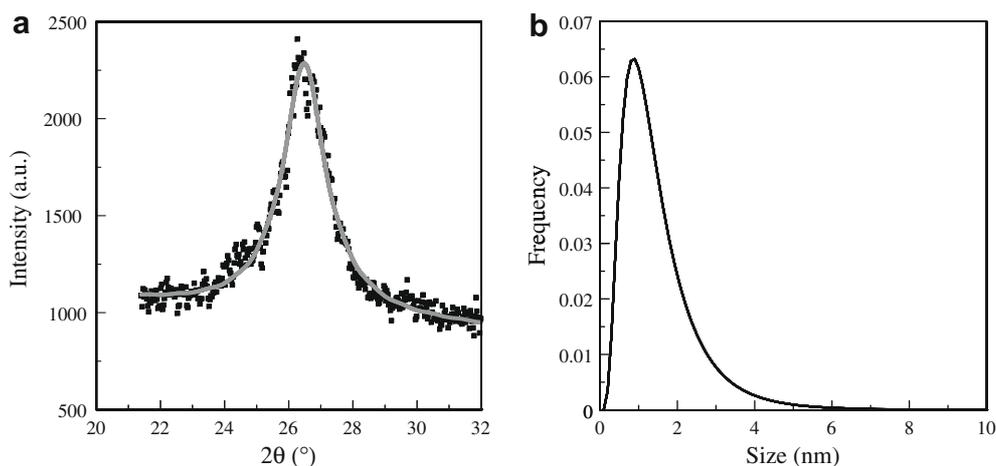


Fig. 6. Determination of the SnO_2 crystal size distribution in SC50 xerogel annealed at 1000 °C. (a) Modeling of one of the diffraction line. (b) Size distribution extracted from this modeling.

(because of the too weak signal-to-noise ratio the samples annealed at lower temperatures could not be analyzed with this method). It can be observed that the tin oxide crystals are extremely small ($D = 1.5$ nm). Moreover, the crystallite size distribution is narrow since there are no crystals with dimensions larger than 8–10 nm (the root of the variance is ~ 1 nm). In order to check the validity of the results, the volume-averaged column length distribution can be back-computed from the distribution [64]. In the present case we obtain 5 nm, in fairly good agreement with the mean size value obtained from the peak width analysis.

A TEM bright field micrograph of this sample is reported Fig. 7. The SC50 xerogel annealed at 1000 °C displays homogeneously dispersed SnO_2 crystallites in amorphous SiO_2 matrix. As deduced from XRD analysis, there are no grains with dimensions larger than 8–10 nm. However, although no quantitative analysis was performed on the TEM micrograph, the average size of the tin oxide crystals seems to be larger than the value deduced from XRD analysis. Such discrepancies are often observed and the reasons are manifold. First of all, TEM observations are 2D-projections, the estimation of the actual size is a difficult task. Moreover, during

TEM observations larger particles are more easily observed than smaller particles with a weaker contrast. Furthermore, as outlined above, in the analysis of the XRD peak profiles we neglected the deformation-induced broadening. A small amount of deformation-induced broadening could be responsible of an underestimation of the size of the crystals.

XRD patterns of SN50 xerogels heated at different temperatures from 60 to 1000 °C are presented in Fig. 8. Numerous sharp peaks were observed on the pattern corresponding to the SN50 xerogel dried at 60 °C. The complete indexation of the diagram turned out to be extremely difficult. However three of the most intense peaks can be attributed to $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$. After heating at 300 °C these peaks disappeared and the crystallization of the cassiterite phase occurred, while no orthorhombic SnO_2 phase was observed. The evolution of the XRD peak width is sluggish until annealing at 1000 °C where an abrupt peak narrowing is observed.

In order to verify the influence of HNO_3 on the $\text{Sn}(\text{OR})_4$ precursor, a sample (labeled SN50b) was prepared with the same conditions of SN50 but with a lower HNO_3 content: $[\text{H}^+]/([\text{Sn}] + [\text{Si}]) = 0.25$ instead of 2.5 for SN50. The XRD analysis of

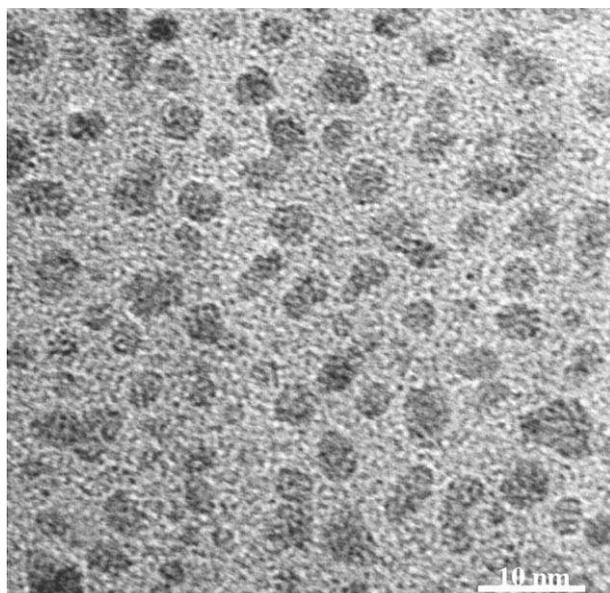


Fig. 7. TEM image of SC50 xerogel annealed at 1000 °C.

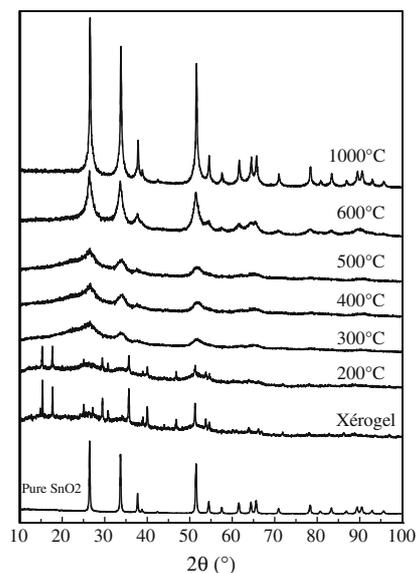


Fig. 8. XRD patterns of SN50 xerogel according to the temperature of the heat treatments from 60 to 1000 °C.

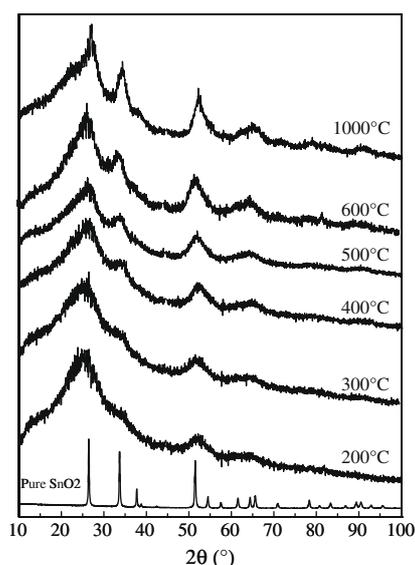


Fig. 9. XRD patterns of SN10 xerogel according to the temperature of the heat treatments from 60 to 1000 °C.

SN50b annealed at various temperatures revealed that the amount of $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ decreased and was completely removed after anneal-

ing at 200 °C. The crystallization of SnO_2 did not occur until annealing at 400 °C.

The crystallization behavior of SN10 xerogel as followed by XRD is displayed in Fig. 9. In contrast to SN50, no intermediate phase such as $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ is observed. After heating at 200 °C, the diffraction lines are very broad. The peaks observed in the diagram correspond to those of cassiterite. The samples are crystallized and SnO_2 crystals remain very small even after heating at 1000 °C.

The size distribution of the SnO_2 crystals present in the samples elaborated using nitric acid were determined using the same approach previously used for the HCl doped samples. Because of the need of a sufficient signal-to-noise ratio, only those samples containing 50% SnO_2 (i.e. SN50 and SN50b) fired at 1000 °C were analyzed. The simulation of the diffraction peaks and the obtained size distributions are reported Fig. 10. It turned out that the XRD peaks reported on the Fig. 10(a) and (c) could not be simulated with the same model as the one used for SC50. A close inspection of these profiles revealed that they are actually constituted of two intensity components: a narrow and a broad component (this effect is more clearly seen on Fig. 10(c)). Such profiles are frequently observed in the scattering from epitaxial films where they arise from the existence of confined strain fields [66]. In the present case the occurrence of such profiles is more likely due to the existence of a bimodal size distribution. We described this bimodal size distribution using two independent lognormal distributions. It can be seen that this model fits the data fairly well (Fig. 10(a) and (c)). The

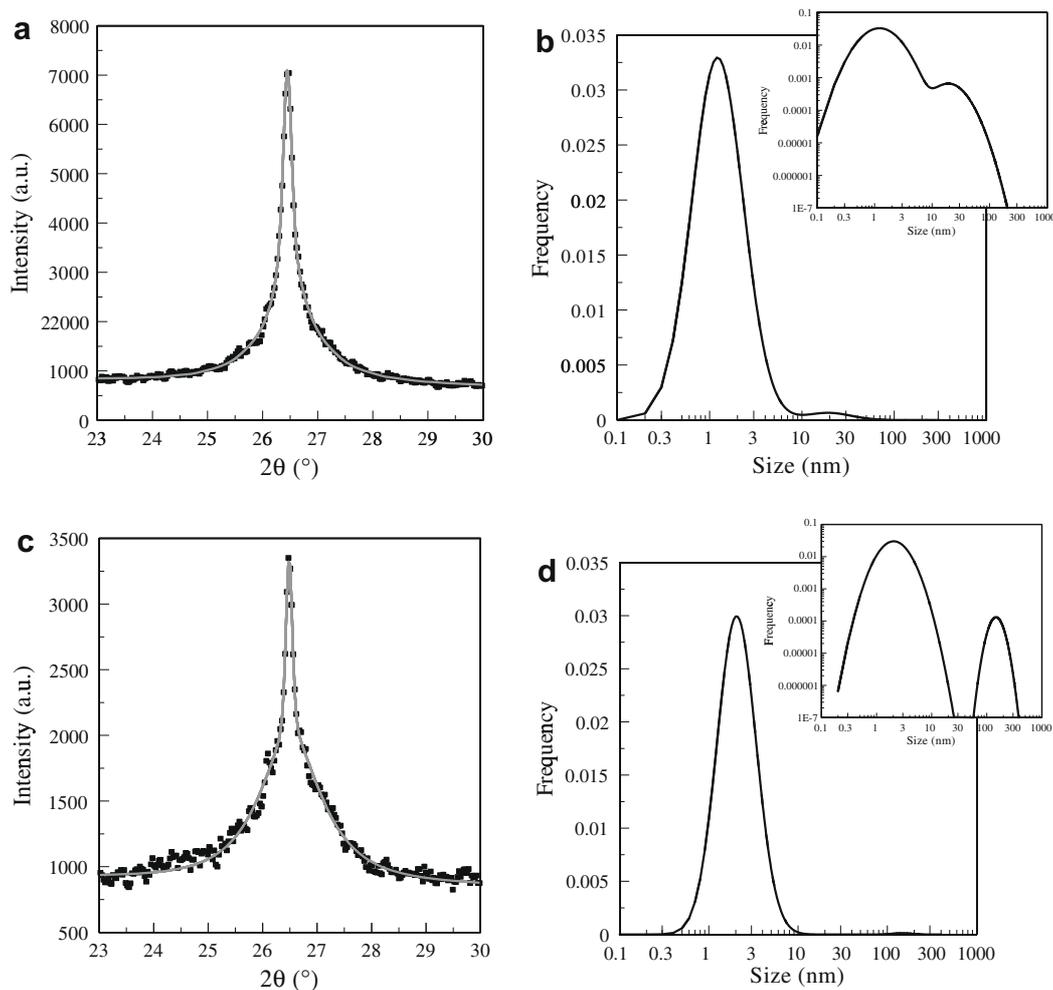


Fig. 10. Determination of the SnO_2 crystal size distribution in SN50 xerogel annealed at 1000 °C; (a) and (b) are corresponding to SN50 xerogel whereas (c) and (d) are obtained on SN50b xerogel. Diffraction line modeling and size distributions are respectively, corresponding to the (a), (c) and (b), (d) figures.

corresponding size distributions are displayed in Fig. 10(b) and (d). Most SnO₂ crystals are very small, with a size ranging between 1 and 5 nanometers. These crystals give rise to the broad part of the peak. Some larger SnO₂ crystals (with a size ranging between 10 and 100 nm for SN50 and between 50 and 300 nm for SN50b) are also present. It must be borne in mind that the diffraction process is sensitive to the volume of the scattering material. Hence, although the larger grains are rather few in numbers (as compared to the smaller grains) they correspond to a large scattering volume and hence give rise to the intense sharp peak observed. It appears that a lowering of the amount of nitric acid induces a reduction of the number of large crystals together with a significant increase of their size.

4. Discussion

According to the FTIR studies, the Sn(OR)₄ precursor exhibits a strong sensitivity towards hydrolysis, whereas the condensation and polymerization processes are very slow. In the SC system, the formed gels are mainly composed by the silica gel framework according to the results of FTIR and SAXS with no experimental evidence of the formation of Sn—O—Si bonds. We believe that the tin species are homogeneously dispersed in the silica gel network.

The crystallization process of these HCl doped gels results in the formation of very small orthorhombic SnO₂ crystals. Heat treatment at 500 °C induces the transformation of crystals into the stable cassiterite SnO₂ phase. The apparition of such intermediate phase is commonly observed in sol–gel processing of oxide materials (see for example [56,67]). Metastable high-temperature or high-pressure phases are thus often observed at room temperature and normal pressure. Although this phenomenon is not completely explained it is usually attributed to a size effect [68]. The reduction of the size of the crystals to few nanometers results in a huge increase of the surface energy which acts as isostatic pressure hence stabilizing phases that are usually unstable under normal temperature and pressure conditions.

The introduction of nitric acid into the sols produces different results. FTIR analysis showed that Sn—O—Sn bonds are indeed formed. The appearance of those chemical bonds induces the formation into the xerogel of Sn rich regions which are probably responsible of the shoulders observed on the SAXS curve. The gels realized using nitric acid are thus diphasic gels [69] containing nanosized tin rich regions. The absence of scattering peak in the low q-range of the SAXS curves indicates that those tin-rich regions are very probably randomly distributed throughout the silica gel network. Besides, intermediate phases such as Sn(NO₃)₄ are observed as a consequence of the addition of HNO₃ in the as-formed SN gel. This phase was not observed in the sample with low Sn content (SN10), but it nonetheless appeared in the Sn-rich sample (SN50b) where the HNO₃ content has been reduced by a factor of 10 as compared to SN50. This phase appears to be a product of the reaction between Sn(OR)₄ and HNO₃. In comparison with the samples of the SC series, where only small crystallites homogeneously dispersed in SiO₂ matrix are observed, the large crystallites observed in the SN system are believed to result from the thermal transformation of Sn(NO₃)₄ compounds into SnO₂ crystals.

5. Conclusion

Nanostructured SnO₂–SiO₂ mixed oxides were fabricated by sol–gel processing using alkoxide precursors. Dense materials made of nanosized tin oxide crystals homogeneously dispersed throughout an amorphous silica matrix were elaborated.

For the HNO₃ catalyzed system (SN), the obtained gels are diphasic. They are made of tin-rich regions randomly dispersed

throughout the silica network. Heating at high temperatures induces the crystallization of the tin-rich regions and the formation tin oxide crystals with a typical size of few nanometers. Nevertheless, part of the added HNO₃ reacts with Sn-alkoxide to form Sn(NO₃)₄. The existence of Sn(NO₃)₄ leads to a heterogeneous crystallization. After high temperature treatments, large crystallites with size of several tens of nanometers are observed. In all cases, the amount of those large crystals is weak. The quantity of those large crystals can be decreased by decreasing the acid content (H) from 2.5 to 0.25 [H = H + /(Sn + Si)].

The mixed gel catalyzed by HCl (SC system) exhibits a homogeneous gel structure without phase separation according to SAXS and FTIR analysis. It is suggested that the Sn-alkoxide does not participate to the sol–gel transition and is homogeneously dispersed in the silica gels. Drying and thermal treatment of such gels induce the formation of very small SnO₂ nanocrystals with a typical size of 1–2 nm, i.e. much smaller than the tin oxide Bohr radius. Moreover, the size distribution is narrow and no heterogeneous crystallization is observed.

The very low value of the average crystal size and the narrowness of the size distribution are indubitably due to the homogeneous character of the gels. This situation has not been often observed in polycationic inorganic gels and may be related to the chemical affinity of the silicon and tin elements which are in the same column of the periodic classification. However that may be, the crystallization of the SnO₂ nanocrystals must occur after a solid state phase separation process. Detailed analysis of this process, carried by SAXS measurements, will be presented in a forthcoming paper.

Acknowledgments

One of the authors, W. Hamd would like to express his gratitude to the Region Limousin for financial support. B. Soulestin is gratefully acknowledged for the preparation of the TEM samples.

References

- [1] S. Majumder, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, *Vacuum* 81 (2007) 985.
- [2] G. Zhang, M. Liu, *Sensor. Actuat. B* 69 (2000) 144.
- [3] L. Sangaletti, L.E. Depero, A. Dieguez, G. Marca, J.R. Morante, A. Romano-Rodriguez, G. Sberveglieri, *Sensor. Actuat. B* 44 (1997) 268.
- [4] S.S. Park, J.D. Mackenzie, *Thin Solid Films* 258 (1995) 268.
- [5] R. Martínez-Vázquez, R. Osellame, G. Cerullo, P. Laporta, R. Ramponi, N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1855.
- [6] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Z. Xin, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8774.
- [7] G. Brambilla, V. Pruneri, L. Reekie, A. Paleari, N. Chiodini, H. Booth, *Fiber Integrated Opt.* 20 (2001) 553.
- [8] W.S. Cardoso, M.S.P. Francisco, A.M.S. Lucho, Y. Gushikem, *Solid State Ionics* 167 (2004) 165.
- [9] V. Gueu, H. You, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 41 (2007) 231.
- [10] N. Chiodini, A. Paleari, D. Dimartino, G. Spiolo, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1702.
- [11] N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 055507.
- [12] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensor. Actuat. B* 3 (1991) 147.
- [13] S. Shukla, S. Seal, L. Ludwig, C. Parish, *Sensor. Actuat. B* 97 (2004) 256.
- [14] W.S. Lee, S.C. Lee, S.J. Lee, D.D. Lee, J.S. Huh, H.K. Jun, J.C. Kim, *Sensor. Actuat. B* 108 (2005) 148.
- [15] P. Salas, J.G. Hernandez, J.A. Montoya, J. Navarrete, J. Salmones, I. Schifter, J. Morales, *J. Mol. Catal.* 123 (1997) 149.
- [16] R. Dal Maschio, S. Dire, G. Carturan, S. Enzo, L. Batterzatti, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 435.
- [17] Y.S. Feng, S.M. Zhou, Y. Li, C.C. Li, L.D. Zhang, *Solid State Sci.* 5 (2003) 729.
- [18] T. Hayakawa, M. Nogami, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 66.
- [19] N. Chiodini, F. Morazzoni, A. Paleari, R. Scottia, G. Spinolo, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2653.
- [20] N. Chiodini, F. Meinardi, F. Morazzoni, J. Padovani, A. Paleari, R. Scotti, G. Sponolo, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 926.
- [21] C. Canevali, N. Chiodini, F. Morazzoni, J. Padovani, A. Paleari, R. Scotti, G. Spinolo, *J. Non-Cryst. Solids* 293–295 (2001) 32.
- [22] M. Nogami, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (1986) 99.
- [23] A. Gaudon, A. Dauger, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebreiere, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 283.

- [24] A. Gaudon, F. Lallet, A. Boulle, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebretiere, A. Dauger, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2152.
- [25] F. Livet, F. Bley, A. Letoublon, J.P. Simon, J.F. Bézar, *J. Synchrotron. Radiat.* 5 (1998) 1337.
- [26] O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 540.
- [27] I. Estella, J.C. Echeverria, M. Laguna, J.J. Garrido, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 274.
- [28] M.G. Garnica-Romo, J.M. Yanez-Limod, M. Villicana, J.F. Perez-Robles, R. Zamorano-Ulloa, J. Gonzalez-Hernandez, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1045.
- [29] C. Wu, Y. Wu, Y. Xu, W. Yang, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5642.
- [30] S. Vives, C. Meunier, *Ceram. Int.* 34 (2006) 37.
- [31] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* 70 (2001) 139.
- [32] H.-W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 702.
- [33] C. Ararat Ibarguen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodriguez-Paez, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 433.
- [34] H. Huang, E.M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 120 (1999) 205.
- [35] I. Matsubara, K. Hosono, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, *Sensor. Actuat. B* 108 (2005) 143.
- [36] R.G. Miller, H. Willis (Eds.), *Infrared Structural Correlation Tables and Data Cards*, Heyden, London, 1969.
- [37] J.B. Miller, E.I. Ko, *Catal. Today* 35 (1997) 269.
- [38] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Catal.* 132 (1991) 563.
- [39] Z.G. Wu, Y.Z. Zhao, D.S. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 68 (2004) 127.
- [40] Z. Zhan, H.C. Zeng, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 26.
- [41] S. Storck, W.F. Maier, I.M. Miranda Salvado, J.M. Ferreira, D. Guhl, W. Souverijns, J.A. Martens, *J. Catal.* 172 (1997) 414.
- [42] Y. Djaoued, R. Taj, R. Bruning, S. Badilescu, P.V. Ashirt, G. Bader, T. Vo-Van, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 55.
- [43] M. Burgos, M. Langlet, *Thin Solid Films* 349 (1999) 19.
- [44] H.-J. Chen, P.-C. Jian, J.-H. Chen, L.-Y. Wang, W.-Y. Chiu, *Ceram. Int.* 33 (2007) 643.
- [45] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, S.K. Sadrezaad, A. Mohammadi, *Mater. Sci. Eng. B* 142 (2007) 16.
- [46] S.K. Tiwari, T. Mishra, M.K. Gunjan, A.S. Bhattacharyya, T.B. Singh, R. Singh, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7582.
- [47] J.R. Dyer, *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ, 1965.
- [48] T.M. Parrill, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2230.
- [49] P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 309.
- [50] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 144.
- [51] K.D. Keefer, D.W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2376.
- [52] D.R. Vollet, D.A. Donatti, A. Ibanez Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 81.
- [53] I. Krakisky, H. Urakawa, K. Kajiwara, S. Kihjuya, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 31.
- [54] C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8801.
- [55] G.E.S. Brito, S.H. Pulcielli, C.V. Santelli, A.F. Craievich, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 664.
- [56] R. Guinebretière, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, *J. Non-Cryst. Solids* 147 (1992) 542.
- [57] G.E.S. Brito, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 41.
- [58] A.J. Allen, G.G. Long, H.M. Kerch, S. Krueger, G. Skandan, H. Hahn, J.C. Parker, *Ceram. Int.* 22 (1996) 275.
- [59] D.R. Vollet, W.A.T. De Sousa, D.A. Donatti, A. Ibanez Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 143.
- [60] G.E.S. Brito, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, *Colloid Surf.* 97 (1995) 217.
- [61] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York, 1969.
- [62] W. Voigt, *Sitzungsberichte Königliche Bayerische Akademie der Wissenschaften* 42 (1912) 603.
- [63] J.I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 10.
- [64] C.E. Krill, R. Birringer, *Philos. Mag.* A 77 (1998) 621.
- [65] P. Scardi, M. Leoni, *Acta Crystallogr. A* 58 (2002) 190.
- [66] A. Boulle, R. Guinebretière, A. Dauger, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3907.
- [67] O. Masson, V. Rieux, R. Guinebretière, A. Dauger, *Nanostructured Mater.* 7 (1996) 725.
- [68] R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218.
- [69] D.W. Hoffman, R. Roy, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 468.



Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures

E. Thune^{a,*}, A. Boulle^a, D. Babonneau^b, F. Pailloux^b, W. Hamd^a, R. Guinebretière^a

^a Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR CNRS 6638, ENSCI, 47-73 Avenue Albert Thomas, F-87065 Limoges Cedex, France

^b Laboratoire de Physique des Matériaux (PHYMAT), UMR CNRS 6630, Université de Poitiers, Boulevard Marie et Pierre Curie - Téléport 2, BP 30179, F-86962 Futuroscope - Chasseneuil Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2009

Received in revised form 29 July 2009

Accepted 25 August 2009

Available online 1 September 2009

Keywords:

Sapphire vicinal surfaces

Self-organized oxide nanostructure

AFM

GISAXS

HRTEM

ABSTRACT

Vicinal substrates of sapphire with miscut angle of 10° from the (001) planes towards the [110] direction have been annealed in air in the range from 1000 to 1500 °C. The behaviour of these surfaces has been characterized as a function of the temperature and the thermal treatment time by Atomic Force Microscopy observations. A thermal treatment at 1250 °C allows to stabilize a surface made of periodically spaced nanosized step-bunches. Such stepped surfaces were used as template to grow self-patterned epitaxial oxide nanoparticles by thermal annealing of yttria-stabilized zirconia thin films produced by sol-gel dip-coating. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering and High-Resolution Transmission Electron Microscopy were used to study the morphology of the nanoparticles and their epitaxial relationships with the substrate.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the ongoing trend towards miniaturization in high technology applications, the search for effective and inexpensive ways to fabricate large-area nanostructured systems based on heteroepitaxial islands (noble metals, transition magnetic metals, functional oxides, etc.) grown onto oxide surfaces (MgO, ZnO, Al₂O₃, etc.) has received significant attention [1,2]. In such nanosystems, the control of the shape and the size of the islands is of prime importance in determining the overall physical properties. In addition, many of the applications so far envisaged also require precise arrangement of these structures into ordered arrays. New properties of self-organized structures have been reached for many applications in optics [3–7], electronics [8,9], and magnetism [10,11]. The use of vicinal surfaces of metallic or semiconductor single crystals is now commonly proposed as an easy way to elaborate templates for the self-organized growth of nanostructures such as ordered arrays of nanodots [12,13]. Indeed, during thermal annealing a vicinal surface may undergo a kinetic step-bunching instability, which self-organizes and creates a one-dimensional (1D) periodic array of step-bunches [14,15]. For oxides, investigations of the surface morphology are few [16,17] because the little, but growing, use of oxides regarding silicon or

metal substrates used as templates and the insulating character of these materials hampers the use of conventional methods such as Scanning Tunneling Microscopy. Furthermore, an important issue for oxide materials is that often both the substrate preparation and film deposition require high temperatures.

We have shown that the use of oxide substrates combined with sol-gel deposition process and subsequent annealing appears as an attractive mean to produce epitaxial thin films made of more or less interconnected oxide nanosized islands [18–20]. Depending not only on the thermal treatment temperature, but also on the substrate surface energy, both the size and the shape of the islands can be controlled [21,22]. Self-ordering processes appear as a fruitful mean to develop ordered nanometre-scale structures by thermally activated surface-diffusion [23].

The crucial points in the process are hence that (i) the ordered nanostructure of the substrate has to be stable during the island formation (i.e. the temperature required for the dewetting process and the island growth has to be set so as to preserve the surface morphology of the substrate) and (ii) the size of the islands has to be controlled with regard to the step dimensions (i.e. terrace width and step height) [24]. This requires a deep knowledge of the thermal evolution of the surface morphology of vicinally cut substrates.

The first part of this paper will be dedicated to the study of the thermal behaviour of vicinal sapphire surfaces as a function of the temperature and the treatment time as investigated by Atomic Force Microscopy (AFM). The second part will be focused on the

* Corresponding author. Tel.: +33 555452247; fax: +33 555790998.

E-mail address: elsa.thune@unilim.fr (E. Thune).

characterization of self-organized yttria-stabilized zirconia (YSZ) nanoparticles grown on a stepped sapphire substrate by AFM, Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

2. Experimental details

The sapphire samples used in this study were obtained from polished wafers with a miscut angle of 10° from the (0 0 1) planes towards the [1 1 0] direction. Before annealing, the samples were cleaned by immersing in acetone, ethanol and rinsed in extra-pure de-ionised water. Each sample was then placed into a furnace and annealed in air at 1000, 1250, or 1500 °C in several steps. In the furnace, the samples were protected from contamination by being enclosed in a high-purity alumina crucible. After each step of the treatment at a given temperature (i.e. $t = 30$ min, 1, 2, 4, 8, 32, resulting in a total time of 64 h), the samples were transferred to an Atomic Force Microscope used in tapping mode to observe the morphology of vicinal surfaces. AFM images were taken under ambient atmosphere at room temperature, with a silicon cantilever with an integrated pyramidal tip of typical radius of curvature smaller than 20 nm (manufacturer's data).

Thermally treated vicinal (0 0 1)-cut sapphire surfaces were used as templates to grow thin films of YSZ by sol-gel dip-coating. The synthesis of a stable sol was carried out in the Zr n-propoxide/ acetylacetone/n-propanol system [25]. Yttrium nitrate $Y(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_5$ dissolved in n-propanol was used as Y_2O_3 precursor. The solution was prepared in such a way that the final ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution contained 10 mol% Y_2O_3 , so that the cubic phase of YSZ is obtained [26,27].

Continuous precursor films were deposited by dip-coating at a dipping speed of 1.67 mm s^{-1} , dried for 1 h at 60 °C and subjected to a heat-treatment at 600 °C for 1 h in order to decompose the precursor and to induce the crystallisation of polycrystalline film. A second step at 1000 °C for 1 h promoted the growth of YSZ nano-islands [19].

GISAXS measurements were performed at the BM02 beamline at the ESRF (Grenoble, France) [28]. The energy of the X-ray beam was set to 7 keV, the angle of incidence was taken equal to 0.35° and the direction of the incident beam was chosen to be parallel or perpendicular to the step-bunches. GISAXS data were recorded using a Princeton Instruments charge-coupled device area detector placed at 650 mm from the sample. The experimental data were analyzed with the FitGISAXS package [29] developed within the IGOR Pro analysis software (WaveMetrics, Inc.).

The crystallographic relationships between the stepped surface and YSZ nanoparticles were investigated on cross-section samples by HRTEM at room temperature using a JEOL 3010 microscope operated at 300 kV (resolution of 0.19 nm). Electron microdiffraction data were acquired by using a 10- μm -condenser aperture. To

reach the electron transparency, a conventional sample preparation for cross-sectional observations was achieved: by cutting samples into slices along the chosen planes, normal to the steps; two slices were glued face-to-face joining the film-covered surface; these sandwiches were then cut in 500 μm slices, ground, glued on a 3 mm Cu grid, dimpled and finally thinned to perforation by Ar-milling in a Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS 692) at 2.5 keV.

3. Results and discussion

3.1. Elaboration of stable stepped sapphire substrates

Before annealing, all the as-prepared samples should exhibit very similar morphology, which corresponds to an arrangement of regularly spaced and parallel atomic steps [16]. After a thermal treatment at 1000 °C, whatever the annealing time, we did not observe any change of the surface.

In contrast, the sample treated for 2 h at 1500 °C exhibits a 1D pattern arranged into a hill-and-valley structure with a lateral periodicity Λ close to 80 nm (Fig. 1a). The average pattern periodicity can be properly determined from the position of the first maximum in the autocorrelation function. Quantitative measurements of the facet angles revealed that the patterns consist of a periodic array of alternating flat (0 0 1) terraces (T) and step-bunches (SB), which can be considered as (1 1 13) facets whose angle with respect to the surface normal is $\sim 13^\circ$.

However, AFM observations also show that for long treatment duration ($t > 8$ h) at 1500 °C, such a surface morphology is unstable. Indeed, after a 64 h thermal treatment the structure shows a non-periodic pattern and the terrace width can reach 280 nm (Fig. 1b).

Fig. 2a shows the evolution of the step periodicity Λ as a function of annealing time together with the associated AFM images obtained after a thermal treatment at 1250 °C. It can be seen that the surface morphology evolves steadily from $t = 1$ h ($\Lambda \approx 30$ nm) to $t = 8$ h ($\Lambda \approx 80$ nm). Furthermore, for $t > 8$ h the surface seems to be stable and exhibits a 1D periodic pattern of step-bunches with a 80 nm period.

Λ is expected to follow a power-law growth of t^x , where t is the time of facet growth and x is the exponent for the two regimes of growth: faceting begins with the nucleation and growth of an individual facet (stage I), in the later stages, the facets grow in size by a process of coarsening (stage II) [30]. For quasi-1D systems, depending on their models [31–33], different groups have predicted various values of x in the range 0.23–0.5 and 0.13–0.25 for the evaporation–condensation and the surface-diffusion mechanisms, respectively. In this experiment, Λ was fitted to a power-law function, where x was found to be ~ 0.20 (see Fig. 2b). This value reflects the rate at which facet coarsening occurs, which

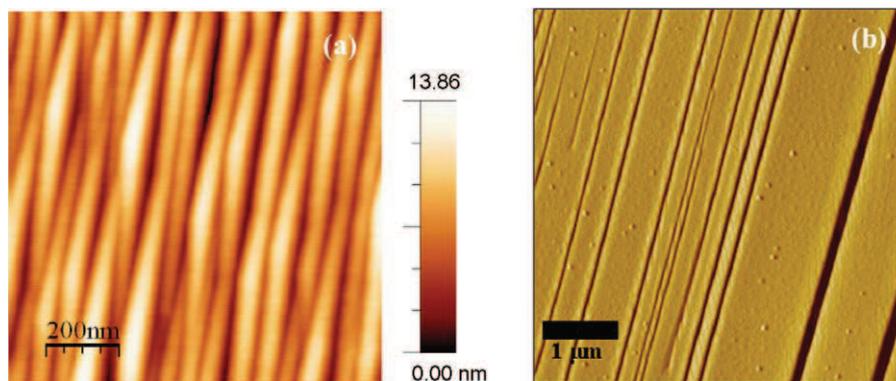


Fig. 1. AFM images of stepped sapphire annealed at 1500 °C (a) for 2 h (topography), (b) for 64 h (amplitude).

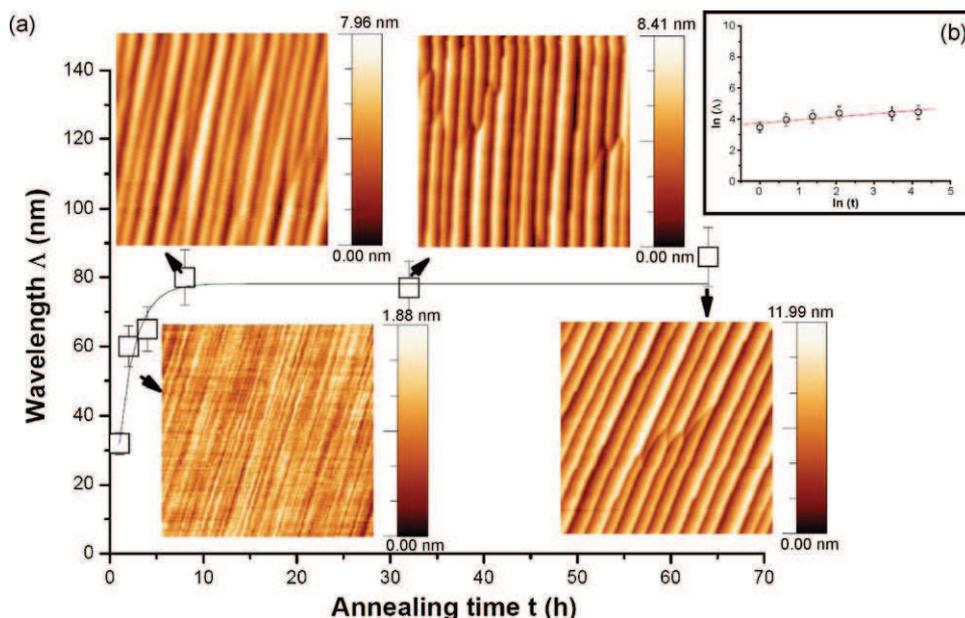


Fig. 2. (a) Evolution of step periodicity (Λ) as function of annealing time (t) at 1250 °C with associated AFM topographic images (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$); (b) $\ln(\Lambda)$ as function of $\ln(t)$.

is governed by a surface-diffusion mechanism according to the models of Mullins [30]. Step-bunching can be thought of as the elimination of facets from a surface. Moreover, a completely faceted surface can increase its average facet wavelength by the motion and elimination of facet junctions from the surface. But comparison with the existing theoretical models is tricky since the calculated value of the exponent x tends to be small in value and the models differ with respect to the type of mechanism responsible for the step-bunching. The small exponent obtained here makes the power-law difficult to distinguish from a logarithm [33], and the plot of Λ versus annealing time can easily support models suggesting that coarsening will follow a logarithmic function. Future research will be carried out to better link theoretical models with the observed mechanisms of step-bunching and especially to take into account the mechanism of facet junction motion. Furthermore, variations in material and surface orientation surely affect the details of how any particular surface will facet.

3.2. Synthesis of self-organized arrays of nano-islands

We used 1D stepped patterned substrates to grow self-organized arrays of nano-islands using sol-gel dip-coating (Fig. 3a and b). The substrates were annealed at 1500 °C for 1 h, which induces a 1D

pattern arranged into a hill-and-valley structure with a lateral periodicity Λ close to 95 and 73 nm and about 10 and 3 nm for the height of step-bunches respectively for a miscut angle of 10° and 5°. The first patterned substrate shows the same morphology, periodicity and step-bunch height values than substrates annealed at 1250 °C for longer times (i.e. time between 8 and 64 h). The very low precursor concentration ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) and annealing conditions (1000 °C during 1 h after the thin film deposition) are such that the island size is smaller than the terrace width and the island height is similar to or smaller than the height of step-bunches in order to enhance the self-ordering process. Indeed, the islands are located within the trenches of the substrate and have mean dimensions of about 35 nm in diameter and about 8 nm in height. In addition, the islands are clearly elongated along the direction parallel to the steps, which suggests that diffusion is encouraged for Zr^{4+} and O^{2-} ions in this direction and discouraged in the normal direction. Indeed, if the nanoparticle height is smaller than the one of the step-bunches (Fig. 3a), the nanoparticles are homogeneously distributed on the surface. Then, we can assume that the average surface of the substrate is a key factor for the nanoparticle organization on surfaces and indeed have a strong effect on the final nanostructure of oxide thin films [34].

In order to confirm the validity of the self-organization along the steps, nanoparticles have been grown on flat sapphire

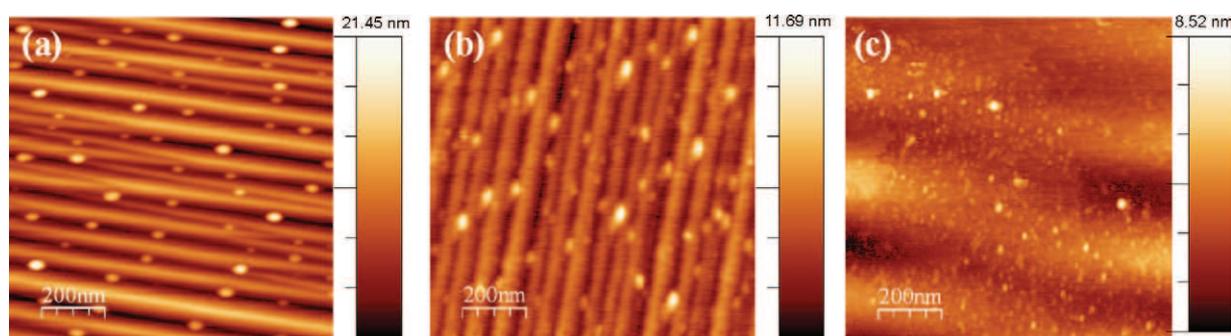


Fig. 3. AFM topographic images of self-organized arrays of YSZ nano-islands grown by sol-gel deposition on stepped sapphire with different miscut angles and annealed at 1000 °C for 1 h (a) 10°, (b) 5°, and (c) 0°.

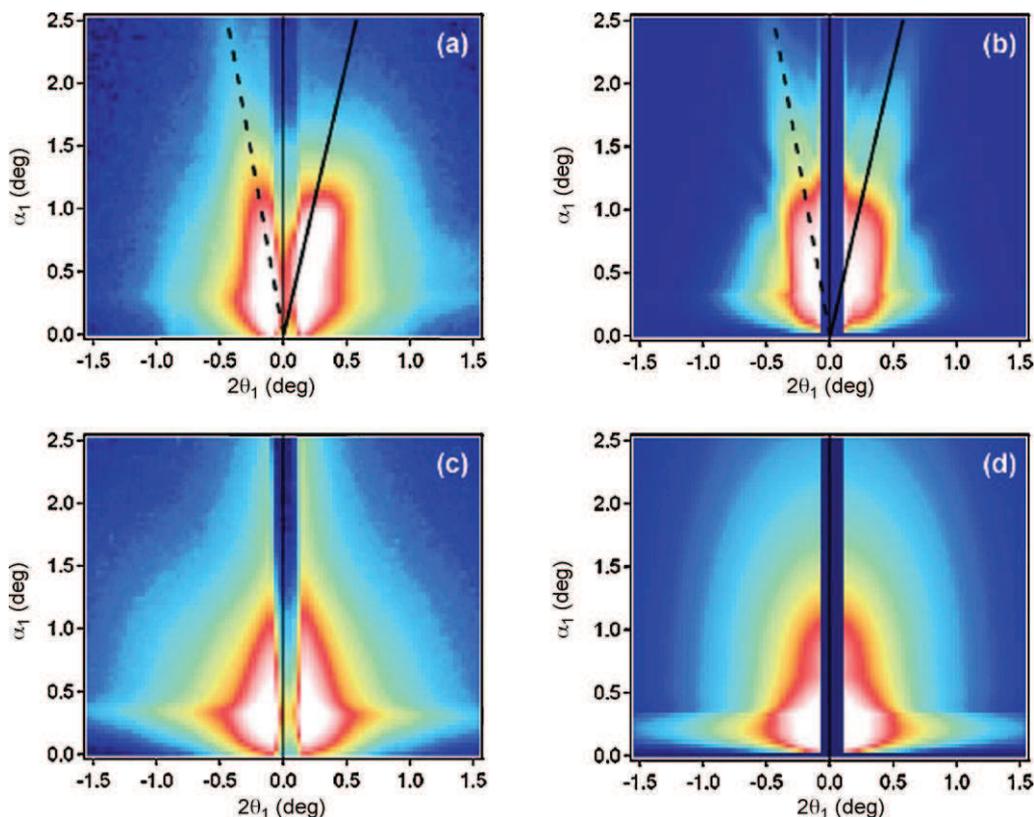


Fig. 4. GISAXS patterns of YSZ nanoparticles deposited onto a 1D stepped patterned substrate. (a) Experimental data with the X-ray beam parallel to the steps, (b) Simulation with $\lambda = 69$ nm and FWHM = 38 nm assuming a sapphire substrate exhibiting (0 0 1) and (1 1 13) facets respectively inclined by 10° and 13° with respect to the average surface. (c) Experimental data with the X-ray beam perpendicular to the steps, (d) Simulation assuming spheroidal nanoparticles with $D = 23$ nm (FWHM = 16 nm) and $h = 10.9$ nm (FWHM = 7.6 nm).

substrate (Fig. 3c). We clearly see particles randomly distributed on the surface. It is evidenced that the use of stepped substrates combined with sol–gel deposition appears as an attractive and low cost means to produce self-organized nanostructures.

Owing to the very low precursor concentration, the island density is extremely small. The amount of diffracting material is hence too weak to have recourse to X-ray diffraction at laboratory and even using synchrotron sources to characterize the islands. Therefore, we investigated the nanoparticle morphology and the epitaxial relationships between the nanoparticles and the substrate (with a miscut angle of 10°) using GISAXS and HRTEM.

A typical GISAXS pattern recorded with the direction of the incident beam parallel to the step-bunches is shown in Fig. 4a. The

pattern clearly exhibits two streaks oriented respectively at 10° and 13° of the vertical direction. The streak on the left-hand side can hence be attributed to the (0 0 1) facets, whereas the streak on the right-hand side originates from the (1 1 13) facets. The quantitative analysis of the 2D GISAXS pattern was performed in the framework of the distorted wave-Born approximation (DWBA) [35] by assuming an asymmetric sawtooth profile as a simplified approximation to the surface shape. The best fit was obtained using a log-normal distribution of facet width with an average period of 69 nm and a full width at half maximum (FWHM) of 38 nm (Fig. 4b). In contrast, the pattern recorded with the direction of the incident beam perpendicular to the steps (Fig. 4c) shows a scattering signal typical of supported nano-islands.

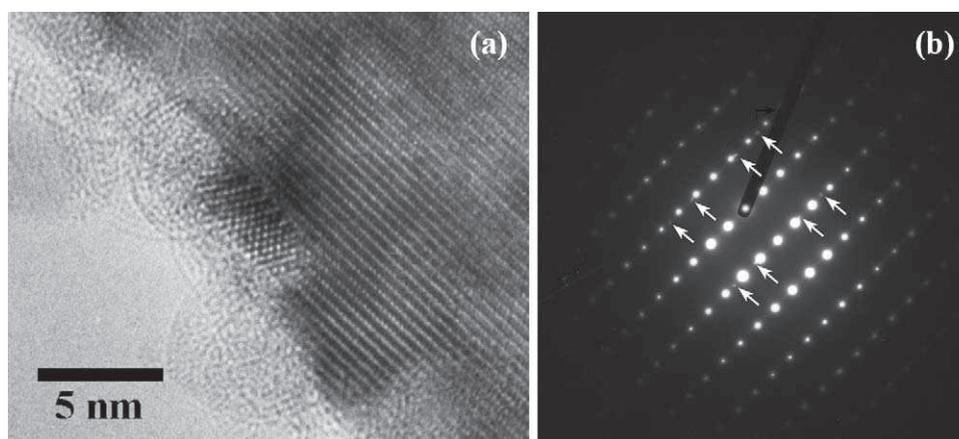


Fig. 5. (a) Cross-section TEM observation of a YSZ nanoparticle. (b) Corresponding nano-diffraction pattern exhibiting ZrO_2 spots pointed by arrows aligned with Al_2O_3 spots.

Quantitative analysis of the GISAXS data in the framework of the DWBA assuming a log-normal distribution of spheroidal nanoparticles (Fig. 4d) shows that the average in-plane diameter is $D = 23$ nm (FWHM of 16 nm) and the average height is $h = 10.9$ nm (FWHM of 7.6 nm).

Fig. 5a shows the HRTEM image of a YSZ nanoparticle, which is trapped on a step of the sapphire substrate. The particle width (~ 5 nm) is much smaller than the terrace width and its height (~ 2 nm) is smaller than the height of the step-bunch. The size of this particle does correspond to the smallest particles of the size distribution measured either by AFM or GISAXS.

Although the contrast of the image is quite dark near the interface, we can distinguish periodical dark dots linked to the occurrence of strained regions but it is not possible to clearly see the presence (or not) of defects. The position of the interface cannot be determined with a good accuracy but we can assume that the observed structural continuity within the interface may probably result in periodical common cationic lattices shared between alumina and zirconia [36]. The orientation relationships between sapphire and YSZ nanoparticle, provided by the electron microdiffraction pattern (Fig. 5b), can be formulated as follow:

normal orientation: $(h h 0)_{\text{YSZ}} // (0 0 \ell)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$

in-plane orientation: $(1 1 3)_{\text{YSZ}} // (2 2 0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
 $= > [1 \bar{1} 0]_{\text{YSZ}} // [\bar{1} 1 0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Unfortunately, it was not possible to investigate other nanoparticles. However, we have previously described the microstructural evolution during post-deposition thermal treatment of the thin films realized through sol–gel process [18–20]. Briefly, the first annealing at low temperature (typically 600 °C) induces the formation of continuous film made of randomly oriented nanocrystals. Annealing at high temperature promotes simultaneously grain growth and islanding. The grains having the lowest energy (i.e. epitaxial grains) are consuming disoriented grains. As a result, the film is made of islands having all the same orientation. In most cases the $(0 0 2)_{\text{YSZ}} // (0 0 6)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ and $(1 1 1)_{\text{YSZ}} // (0 0 6)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ orientations are observed [37,38]. The situation encountered here hence corresponds to an incomplete epitaxial growth where others orientations are still present. This fact can be explained by the relatively low temperature used to grow the islands (1000 °C) as compared to the temperature that is usually required to grow epitaxial YSZ islands (1500 °C).

4. Conclusions

The development of the morphology of vicinal (0 0 1) surface of sapphire induced by annealing in air in the range between 1000 and 1500 °C was studied by AFM. Nanostructured vicinal oxide surfaces annealed in air have been stabilized at 1250 °C for an annealing time higher than 8 h. Those surfaces exhibit a 1D pattern arranged into a hill-and-valley structure with a lateral periodicity Λ close to 80 nm and about 8 nm for the height of step-bunches. Such substrates can be, then, used as templates to grow self-organized nanostructures by sol–gel deposition followed by subsequent post-deposition thermal annealing. The method can

be straightforwardly extended to other functional oxides. Both AFM and HRTEM observations revealed that the islands are located in the trenches of the nanostructured surface of the substrate. Finally, quantitative information regarding the island shape and size were obtained by GISAXS measurements.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully acknowledge B. Soulestin for the HRTEM sample preparation, and to express their gratitude towards the European Community and the Limousin Region for their financial support of the present work.

References

- [1] C. Teichert, Phys. Rep. 365 (2002) 335.
- [2] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Wilson, G.M. Whitesides, Chem. Rev. 105 (2005) 1171.
- [3] B. Salem, J. Olivares, G. Guillot, G. Bremond, J. Brault, C. Monat, M. Gendry, G. Hollinger, F. Hassen, H. Maaref, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4435.
- [4] S. Martini, A.A. Quivy, A. Tabata, J.R. Leite, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2280.
- [5] I. Berbezier, M. Descoins, B. Ismail, H. Maaref, A. Ronda, J. Appl. Phys. 98 (2005) 063517.
- [6] D.M. Follstaedt, J.L. Reno, E.D. Jones, S.R. Lee, A.G. Norman, H.R. Moulinho, A. Mascarenhas, R.D. Twisten, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 669.
- [7] S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, Europhys. Lett. 79 (2007) 47002.
- [8] A.F.G. Monte, M.A.G. Soler, S.W. Da Silva, B.B.D. Rodrigues, P.C. Morais, A.A. Quivy, J.R. Leite, Physica E 23 (2004) 466.
- [9] X. Jin, C. McEvoy, I.V. Shvets, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10M103.
- [10] S. Lee, S. Park, C.M. Falco, J. Magn. Magn. Mater. 240 (2002) 457.
- [11] M. Hernandez-Vélez, Thin Solid Films 495 (2006) 51.
- [12] V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur, Surf. Sci. 447 (2000) L152.
- [13] H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131919.
- [14] F.K. Men, F. Liu, P.J. Wang, C.H. Chen, D.L. Cheng, J.L. Lin, F.J. Himpel, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 096105.
- [15] V.A. Shchukin, D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1125.
- [16] L.P. Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, Surf. Sci. 411 (1998) 263.
- [17] O. Kurnosikov, L.P. Van, J. Cousty, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 608.
- [18] R. Guinebrière, B. Soulestin, A. Dauger, Thin Solid Films 319 (1998) 197.
- [19] C. Mary, R. Guinebrière, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Dauger, Thin Solid Films 336 (1998) 156.
- [20] R. Guinebrière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, Philos. Mag. A 79 (1999) 1517.
- [21] R. Bachelet, G. Nahelou, A. Boule, R. Guinebrière, A. Dauger, Prog. Solid State Chem. 33 (2005) 327–332.
- [22] R. Bachelet, A. Boule, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebrière, A. Dauger, Thin Solid Films 515 (2007) 7080–7085.
- [23] M. Alexe, D. Hesse, J. Mater. Sci. 41 (2006) 1.
- [24] P.O. Jubert, O. Fruchart, C. Meyer, J. Magn. Magn. Mater. 242–245 (2002) 565.
- [25] R. Guinebrière, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, J. Non-Cryst. Solids 147 (1992) 542.
- [26] A. Boule, L. Pradier, O. Masson, R. Guinebrière, A. Dauger, Appl. Surf. Sci. 188 (2002) 80.
- [27] R. Guinebrière, R. Bachelet, A. Boule, O. Masson, A. Lecomte, A. Dauger, Mater. Sci. Eng. B 109 (2004) 42.
- [28] F. Livet, F. Bley, A. Letoublon, J.P. Simon, J.F. Berar, J. Synch. Radiat. 5 (1998) 1337.
- [29] D. Babonneau, unpublished results.
- [30] W.W. Mullins, Philos. Mag. 6 (1961) 1313.
- [31] D.G. Vlachos, L.D. Schmidt, R. Aris, Phys. Rev. B 47 (1993) 4896.
- [32] F. Liu, H. Metiu, Phys. Rev. B 48 (1993) 5809.
- [33] J.D. Shore, D.J. Bukman, Phys. Rev. E 51 (1995) 4196.
- [34] F. Sanchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett. 85 (11) (2004) 1981.
- [35] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6763–6769.
- [36] G. Trolliard, R. Benmechta, D. Mercurio, O.I. Lebedev, J. Mater. Chem. 16 (2006) 3640.
- [37] K.T. Miller, F.F. Lange, J. Mater. Res. 6 (1991) 2387.
- [38] M.G. Cain, F.F. Lange, J. Mater. Res. 9 (1994) 674.

New way to prepare SnO₂ polymeric gels in toluene-isopropanol solvents system from tin (IV) isopropoxide

W. Hamd, A. Boule, E. Thune and R. Guinebretiere

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface.
SPCTS, UMR CNRS 6638
ENSCI, 47 Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

Abstract a preliminary study concerning the elaboration of SnO₂ transparent gels from tin isopropoxide/toluene/isopropanol system is reported. Without introducing of any acid or base catalyst, gelation can be occurring at room temperature. The use of a low dielectric constant solvent as a spectator solvent helps simplify and enhance sol-gel synthesis schemes. It has been shown by Fourier transform infrared the formation of SnO₂ precursor gels network. The gelling time was studied as a function of the complexation ration $R = [\text{acac}]/[\text{Sn}]$, the hydrolysis ratio $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}]$, the concentration of precursor $C = [\text{Sn}]$, and the P report ($P = \text{toluene volume}/\text{total volume}$).

Keywords Tin oxide. Sol-gel. Solvent effects. Gelling time.

ACCEPTED IN JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE
AND TECHNOLOGY

**A Synchrotron SAXS Study of structure development of SnO₂ polymeric
gels prepared in in toluene-isopropanol solvents system**

W. Hamd, A. Boule, E. Thune and R. Guinebretiere

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface.
SPCTS, UMR CNRS 6638
ENSCI, 47 Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

IN PREPARATION

RESUME

Ce travail est consacré à l'élaboration par voie sol-gel de gels et de couches minces de SnO₂ à partir d'alkoxydes et de sels d'étain modifiés. L'étude de la gélification a concerné plus particulièrement les gels préparés dans un solvant mixte toluène/isopropanol. Bien que la cinétique de gélification soit considérablement influencée par le taux de complexation et par la concentration en alkoxyde, ces deux paramètres n'ont pas d'effet notable sur la structure finale des gels. Au contraire, cette dernière est remarquablement dépendante du taux de toluène.

Nous avons d'autre part étudié les processus de croissance granulaire et de texturation au sein des couches minces réalisées à partir de ces précurseurs. A basse température, la croissance granulaire est régie par un mécanisme de diffusion de surface alors qu'au-delà de 1100 °C c'est le processus d'évaporation-condensation qui prédomine. Parallèlement, à cette croissance granulaire, on observe une texturation progressive des couches.

Mots Clés

Sol-gel, SnO₂, microstructure, caractérisation

ABSTRACT

This work is devoted to the elaboration by sol-gel processing of SnO₂ gels and thin layers from alkoxides and modified tin salts. The study of gelation concerned more especially the gels prepared in a mixed solvent toluene/isopropanol. Although the kinetics of gelation are greatly influenced by the complexation ratio and the alcoxide concentration, these two parameters have no significant effect on the final structure of the gels. Instead, the gels structure strongly depends on the toluene amount.

Besides, we studied the grain growth process and the texturation in thin films made from these precursors. At low temperature the grain growth is governed by surface diffusion, while above 1100 °C, an evaporation-condensation mechanism predominates. In parallel to this grain growth, there is a progressive texturation of layers.

Keywords

Sol-gel, SnO₂, microstructure, characterization