



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



## **Mémoire**

Présenté par :

**Arab Ali**

Pour obtenir le diplôme de

***Master***

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

**Thème :**

***Etude des propriétés optoélectroniques du MgO : Mn  
préparé par la technique "Dip-coating"***

Soutenu le :24-06-2014

Devant le jury:

**Mr. Benmedjadi Abdelkader**

**MCA**

**Président**

**Mr. Kadari Ahmed**

**MCA**

**Examineur**

**Mr. Benhebal Hadj**

**MCB**

**Examineur**

**Mr. Benrabah Bedhiaf**

**MCA**

**Encadreur**

**Mr. Ammari Abdelkader**

**Doctorant**

**Co-Encadreur**

## **Dédicace**

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je  
vous  
porte, ni la plus profonde gratitude que je vous témoigne. pour tout les  
efforts et les sacrifices que vous avez fait pour me voir un jour réussir  
vous êtes ma plus grande bénédiction de DIEU.*

*A ma mère qui a sacrifié de tout pour moi qui a rendu très simple tout ce  
qui était compliqué pour moi.*

*A mon père qui ma toujours aidé tout au long de ma vie  
et mon père ARAB Saàd*

*"رحمه الله و اسكنه فسيح جنانه"*

*A mes frères : ARAB Ahmed, ARAB Tayeb*

*A mes très chers amis : Arab mohamed, Belarbi A'mehamed,  
sans oublies mon binôme Benfaïd hakim*

*Pour tout ceux que me connaissent et qui m'aiment  
A toute personne que j'ai connu même si c'est pour une minute dans ma  
vie.*

*ARAB ALI*

# **REMERCIEMENTS**

## *Remerciements*

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

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur

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

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

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

Je porte toute ma gratitude à Monsieur **Benmedjadi Abdelkader, Maitre de conférences à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Kadari Ahmed, Maitre de Conférences à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Benhebal Hadj, Maitre Assistant à l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

# **SOMMAIRE**

.

## Sommaire Chapitre I

### Preparation des nano cristaux semi conducteurs par voix Sol gel

---

11. Historique .....	4
12. Cou-ches minces nano siructuree s .....	4
13. La syntkese Sol-gel. ....	8
13.1. General ite's .....	9
13_2_ Principe -----	9
133. Les precurseurs. ....	11
1_3_4_ Les mecanismes rationnels -----	11
14_ La transition sol-gel -----	12
1.4.1 Principaux Etats du_ systerue lors de la transition sol -gel	14
Para titres infLUengant la cinetique des reactions .....	15
1.5.1. La temperature. ....	15
1.5.2. Le choix de l' alcoxyde et de sa ccncentrationii.....	16
1_5_3_ Le s o l v a n t	16
1_5_4_ Le pH du sol (choix du catalyseur) -----	16
L 5 _ 5 _ L e g e l	17
15_6_ Le vieillissement_ -----	17
1.6.1. tvlethodes de dopage de La solution	18
17. Avantages et inconvenients du puce& sol gel	19

---

## Sommaire Chapitre II

### Propriétés physico-chimiques de l'oxyde $\text{MgO}$

---

1	Introduction .....	
1.1.	Historique .....	
1.2.	Magnesium (Mg) -.....	
	Caractéristiques de $\text{MgO}$ .....	2.4
	Production et utilisations .....	25
112.	Elaboration du réactif de magnésium de haute pureté -	26
III	Structures cristallographique et électronique .....	2.7
	Propriétés électroniques .....	28
	Propriétés optiques .....	29
111.3.1	La fonction diélectrique .....	29
113.2.	L'indice de réfraction .....	29
11133	Le coefficient d'absorption .....	30
W.	Application .....	31

---

---

**Fabrication des couches d'oxyde de zinc**


---

<b>11.1. Procédé de fabrication des couches d'oxyde de zinc par MOCVD .....</b>	<b>32</b>
11.1.1. Définition des couches minces par MOCVD .....	32
11.1.1.1. Le précurseur par MOCVD .....	32
11.1.1.2. Centrifugation des couches minces .....	35
11.1.1.3. L'oxydation thermique .....	36
11.1.2. La pyrolyse par Spray .....	37
11.1.3. Le séchage .....	38
<b>11.1.4. Densification des couches minces .....</b>	<b>39</b>
11.1.4.1. Le séchage des couches minces .....	39
11.1.4.2. Le recuit des couches minces .....	41
11.1.5. Spectroscopie infrarouge .....	42
11.1.5.1. Définition .....	42
11.1.5.2. Principe de fonctionnement .....	43
11.1.5.3. Analyse d'un spectre infrarouge .....	44
<b>11.1.6. Spectroscopie Ultraviolette</b>	
11.1.6.1. Introduction .....	45
11.1.6.2. Principe de fonctionnement .....	45
11.1.6.3. Domaine de l'ultraviolet et du visible .....	48
11.1.6.4. Les applications .....	46
11.1.6.5. Les paramètres de la méthode .....	46
11.1.7. Ellipsométrie spectroscopique .....	47
11.1.7.1. Introduction .....	47
11.1.7.2. Principes physiques .....	47
11.1.7.3. Capacité de mesure .....	48
11.1.7.4. Caractéristiques techniques .....	49
11.1.7.5. Les types de mesure (UV (ultraviolet) — VIS (visible) — NIR (proche infrarouge)) .....	49
11.1.7.6. Les polariseurs et analyseurs .....	49
<b>11.1.8. Conclusion .....</b>	<b>49</b>

---

**Chapitre IV**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

IV.1. Realisation des couches minces par voie .....	55
IV.1.1. Choix et preparation des substrats .....	55
W.1.1.1. Choix du substrat .....	55
W.1.1.2. Procedure du lavage des substrats .....	55
IV.1.1.3. Preparation des substrats .....	55
W.2. DepOt de couche mince par (« dip-coating »).....	56
IV.2.1. Principe.....	56
IV.2.2. Parametres de depOt.....	56
W.3. Mise au point du protocole de deOt.....	56
W.6. Avantages de la methode .....	57
VI. 7. Partie pratique •.....	
IV.7.1. Preparation des solutions dopees de MgO • .....	59
Protocole • .....	
F. Caracterisation des films de SnO <sub>2</sub> dope et non dope • .....	60
W.8.1. Etude par la spectroscopie de transmission T <sub>r</sub> \ T <sub>t</sub> • .....	60
W.8.2. Etude par spectroscopie de transmission infrarouge FTIR •.....	74

---

## Sommaire Chapitre I

### **Préparation des nano-cristaux semi-conducteurs par voix Sol-gel**

---

I.1. Historique .....	4
I.2. Couches minces nanostructurées .....	4
I.3. La synthèse Sol-gel .....	8
I.3.1. Généralités .....	9
I.3.2. Principe .....	9
I.3.3. Les précurseurs.....	11
I.3.4. Les mécanismes rationnels .....	11
I.4. La transition sol-gel .....	12
I.4.1 Principaux états du système lors de la transition sol-gel.....	14
I.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions .....	15
I.5.1. La température.....	15
I.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....	16
I.5.3. Le solvant.....	16
I.5.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) .....	16
I.5.5. Le gel.....	17
I.5.6. Le vieillissement.....	17
I.6.1. Méthodes de dopage de La solution .....	18
I.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel .....	19

---

**Sommaire Chapter II**  
**Propriétés physico-chimiques de l'oxyde MgO**

---

I. Introduction .....	22
I.1. Historique .....	22
I.2. Magnésium (Mg) : .....	22
II. Caractéristiques de l'oxyde MgO : .....	24
II.1 Production et utilisations .....	25
II.2. Elaboration du réfractaire de l'oxyde de magnésium de haute pureté : ..	26
III. Structures cristallographique et électronique .....	27
III.2. Propriétés électroniques .....	28
III.3. Propriétés optiques .....	29
III.3.1 La fonction diélectrique .....	29
III.3.2 L'indice de réfraction .....	29
III.3.3 Le coefficient d'absorption .....	30
IV. Application .....	31

---

### chapitre III

#### **Elaboration des couches d'oxyde du magnésium MgO.**

---

III.1. Procède d'élaboration des couches d'oxyde du magnésium MgO.....	32
III.2. Dépôts de couches minces par voie sol-gel.....	32
III.2.1. Le dépôt par tirage.....	32
III.2.2. Centrifugation ou spin coating.....	35
III.2.3. L'oxydation thermique.....	36
III.3 La pyrolyse par Spray.....	37
III.4. Le séchage.....	38
III.5. Densification des couches minces.....	39
III.5.1. Le séchage des couches minces.....	40
III.5.2. Le recuit des couches minces.....	41
III.6 Spectroscopie infrarouge.....	42
III.6.1. Définition.....	42
III.6.2 Principe de fonctionnement.....	43
III.6.3. Analyse d'un spectre infra rouge.....	44
III.7 Spectroscopie Ultraviolet –Visible.....	44
III.7.1 Introduction.....	45
III.7.2 Principe de fonctionnement.....	45
III.7.3 Domaine de l'ultraviolet et du visible.....	45
III.7.4 Les applications.....	46
III.7.5 Les avantages de la méthode.....	46
III.8 Ellipso mètre spectroscopique.....	47
III.8.1 Introduction.....	47
III.8.2 Principe Physique.....	47
III.8.3 Capacité de l'équipement.....	48
III.8.4 Caractéristiques techniques.....	49
III.8.5 Source UV (Ultra Violet) – VIS (visible) – NIR (proche infra rouge).49	
III.8.6 Bras Polariseur et Analyseur.....	49
III.9 Conclusion.....	51

---

Chapiter IV  
RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

IV.1. Réalisation des couches minces par voie sol-gel.....	55
IV.1.1. Choix et préparation des substrats.....	55
IV.1.1.1. Choix du substrat.....	55
IV.1.1.2. Procédure du lavage des substrats .....	55
IV.1.1.3. Préparation des substrats.....	55
IV.2. Dépôt de couche mince par « dip-coating » .....	56
IV.2.1. Principe.....	56
IV.2.2. Paramètres de dépôt.....	56
IV.3. Mise au point du protocole de dépôt.....	56
IV.6. Avantages de la méthode sol-gel.....	57
VI.7. Partie pratique : .....	59
IV.7.1. Préparation des solutions dopées de MgO : .....	59
IV.7.2. Protocole : .....	59
IV.8. Caractérisation des films de SnO <sub>2</sub> dopé et non dopé : .....	60
IV.8.1. Etude par la spectroscopie de transmission UV –Visible : .....	60
IV.8.2. Etude par spectroscopie de transmission infrarouge FTIR:.....	74

---

# **LISTE DES SYMBOLES**

.

## Liste des symboles

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

---

$G$	Constante de gravité.
$\gamma_{iv}$	Tension de surface.
$e$	Vitesse d'évaporation.
$\omega$	Vitesse de rotation.
$e$	Moyenne quadratique des déformations ( $\Delta l/l$ ).
$d$	Distance inter réticulaire normale.
$H_g$	Largeur à mi hauteur.
$m$	Rayon diffracté.
$H_l$	Pic de diffraction.
$K$	Facteur de forme.
$\tau$	Diamètre de cristallite (taille des grains).
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X.
$\theta$	Angle de Bragg.
$B$	Largeur angulaire du pic à mi hauteur.
$\nu$	Fréquence.
$E_1, E_2$	Energies supérieures et inférieures.
$\rho_m$	Résistivité moyenne.
$d$	Distance.
$J_n$	Courant de diffusion (si les porteurs majoritaires sont des électrons).
$J_p$	Courant de diffusion (si les porteurs majoritaires sont des trous).

## **LISTE DES FIGURES**

## Liste des figures

I.1	Représentation schématique des différentes nanostructures.....	5
I.2	Nano-cristaux de ZnSe (structure wurtzite).....	7
I.3	Représentation schématique du gap des nano-cristaux en fonction de la taille.	
I-4	Les étapes suivies pour obtenir le procédé sol-gel .....	5
I-5	Diagramme simplifié des procédés sol gel .....	6
I-6	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel .....	8
I-7	Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel .....	10
I-8	Les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse .....	12
II-1	Poudre acétate de magnésium .....	20
II-2	Maille cubique du MgO .....	20
II-3	La structure de bande du MgO au volume d'équilibre dans la structure Rock-salt.....	21
II-4	(a) La partie réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique du MgO dans la structure Rock-salt .....	22
II-5	Le coefficient de réflexion de l'énergie de photon MgO Dans la structure Rock-salt .....	23
II-6	Le coefficient d'Absorption MgO dans la structure Rock-salt... 25	
III-1	Dépôt de couches minces par dip-coating .....	33
III-2	Dépôt de couches minces par Trempage-Tirage.....	33
III-3	Schéma de la formation de la couche par la méthode du Trempage- Tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément .....	34
III-4	Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt .....	35
III-5	Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Mg, MgO et MgOH mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO .....	37
III-6	Schéma d'une installation de pyrolyse par spray .....	38
III-7	Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	40
III-8	Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage. ....	40
III-9	Schéma de La spectrophotomètre infrarouge (IR) Alpha bukare .....	42
III-10	Le Principe de fonctionnement du spectrophotomètre infrarouge (IR) Alpha bukare.....	43
III-11	Schéma de L'analyse d'un spectre infra rouge de spectroscopie infrarouge (IR) Alpha bukare .....	44
III-12	Schéma de la Spectrophotomètre Ultraviolet –visible.....	45
III-13	Le Principe de fonctionnement <b>Spectromètre Ultraviolet –Visible</b> .....	46
III-14	La Domaine de l'ultraviolet et du visible .....	46
III-15	Les <b>applications</b> de l'ultraviolet et du visible .....	47
III-16	L'ellipso-mètre Sopra GES-5E .....	48
III-17	Schéma de principe de l'ellipsométrie.....	48
III-18	Description du SOPRA GES-5E .....	49
III-19	Microspots sur le Sopra GES 5E .....	51
III-20	Les avantages des micros spots compensatrice optique.....	51
IV-1	Montage "Dip-coating .....	57
IV-2	Protocole d'élaboration des couches minces de MgO : Mn .....	59
IV-3	Exemple d'extrapolation de la partie linéaire des spectres vers l'axe des énergies.....	60

IV-4 Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour différentes vitesses de trempage.....	61
IV-5 Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes vitesses de trempage.....	62
IV-6 Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés à différentes températures de recuit.....	63
IV-7 Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes températures de recuit.....	64
IV-8 Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés à différentes durées de recuit.....	65
IV-9 Evolution de $(DO)^2$ en fonction de $h\nu$ des films (ATO) non dopés pour différentes durées de recuit.....	66
IV-10 Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour plusieurs trempages (nombre de couches).....	67
IV-11 Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces MgO non dopés.....	68
IV-12 Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour de la concentration de la solution.....	69
IV-13 Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces MgO non dopés.....	70
IV-14 Détermination de l'épaisseur du film MgO non dopé ( $C = 1.2 \text{ mol/l}$ ).....	71
IV-15 Spectres de transmission optique des échantillons de MgO :Mn, effet du taux de dopage.....	72
IV-16 Effet du taux de dopage sur le gap optique.....	73
IV-17 Spectres infrarouges des échantillons non dopé, et dopés en Mn déposé sur des substrats de silicium.....	74
IV-18 Variation de l'amplitude $\text{Tan } \Psi$ et la phase $\cos \Delta$ du MgO à une couche recuite à $500^\circ\text{C}$ pendant 15min.....	75
IV-19 Structure d'un échantillon.....	75
IV-20 Evolution de la phase $\cos \Delta$ pour différentes épaisseurs.....	76
IV-21 Evolution de la phase $\text{Tan } \Psi$ pour différentes épaisseurs.....	76
IV-22 Evolution de l'amplitude pour différents taux de dopage du MgO : Mn.....	77

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'optoélectronique s'est orienté, depuis plusieurs années, vers la mise au point de nouveaux matériaux via un processus sol-gel. Le choix de la méthode sol-gel est justifié par sa qualité de " chimie douce ", sa facilité de mise en œuvre, sa compatibilité avec les substrats en verre et plus particulièrement la possibilité de modifier ses propriétés intrinsèques par insertion au sein d'une matrice donnée d'entités dopantes possédant les propriétés requises pour l'application envisagée.

La technique de trempage ou "Dip-coating" est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces optiquement guidantes, car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet en plus d'ajuster la microstructure (Porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. Dans un premier temps, nous allons optimiser l'élaboration de l'oxyde **MgO** afin d'obtenir le matériau le plus pur possible. L'élaboration des films minces s'effectue en 3 principales étapes :

1. Préparation des solutions et nettoyage des substrats.
2. Dépôt des films minces par la technique "Dip-Coating"
3. Densification des films par traitement thermique.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

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

### Objectif

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

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

## Chapitre I :

# **Préparation des nano-cristaux semi-conducteurs par voie Sol-gel**

## I.1. Historique

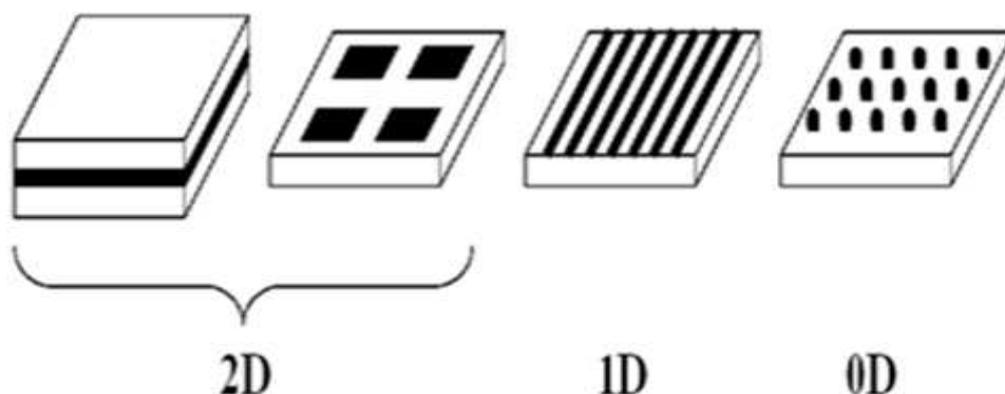
La première synthèse "sol- gel" d'un verre de silicium a été décrite par un chimiste français, J.J. EBELMEN en 1945. Selon ses observations, «sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide» le procédé "sol-gel" était né,

Mendeleev [1] proposa l'intervention de multiples phénomènes de condensation pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le début réel des matériaux sol-gels n'eut lieu qu'à partir des années 1930. Coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d'établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet "sol- gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour bâtiment.

## I.2. Couches minces nanostructurées

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

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



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

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

### I.2.1. Les différentes synthèses

Les premiers nano-cristaux, terme désignant un amas de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, ont certainement été élaborés il y a plusieurs centaines d'années, lors des premières expérimentations destinées à la coloration de matrices vitreuses où la synthèse de nanoparticules en matrice vitreuse résulte d'une transition de phase d'une solution visqueuse sursaturée. Cette formation peut être divisée en trois phases : la nucléation, la croissance normale et la croissance en compétition. La première étape consiste en la formation des germes, soit au regroupement de quelques atomes, puis la croissance se poursuit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les germes et les atomes présents à l'interface germe/matrice, cette croissance s'accompagne ainsi d'un effondrement du degré de sursaturation. Quand celui-ci devient négligeable, la plupart des ions sont alors incorporés dans les nano-cristaux, les plus petits d'entre eux diffusent dans la matrice et sont absorbés par les plus gros. Ces différentes étapes nécessitent de travailler avec des températures assez élevées, généralement comprises entre 550°C et 700°C, suivant la taille moyenne désirée. Par

cette technique, de nombreuses variétés de nano-cristaux semi-conducteurs ont été élaborées : des composés binaires et ternaires [7].

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

Deux autres procédés chimiques sont également beaucoup employés : la précipitation par micelle inverse [8] et plus récemment, une nouvelle procédure a été mise au point : l'injection instantanée de réactifs organométalliques dans un solvant, aboutit à la formation de nucléides qui croissent uniformément. Une précipitation partielle de la solution, suivant la taille des nanoparticules, est obtenue. Le séchage de ce précipité donne une poudre constituée de nano-cristaux quasi mono-disperses, qui est ensuite dissoute dans un autre solvant. Le résultat final est ainsi une solution de nano-cristaux, dont la distribution de taille est très fine ( $\approx 5\%$ ) [9].

Ces divers procédés sont actuellement les plus utilisés pour la fabrication de nano-cristaux, cependant, d'autres synthèses sont possibles mais elles dépendent du type de matériau à mettre en forme [10, 11].

### **I.2.2. Morphologie des nano-cristaux [12]**

Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. Comme dans les nano-cristaux, le nombre d'atomes en surface est largement supérieur à celui en volume, chaque forme géométrique est caractérisée par un nombre d'atomes propre. Ainsi, les effets de surface du nano-cristal et l'interface nano-cristal / matrice hôte seront plus ou moins importants suivant les différentes formes.

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

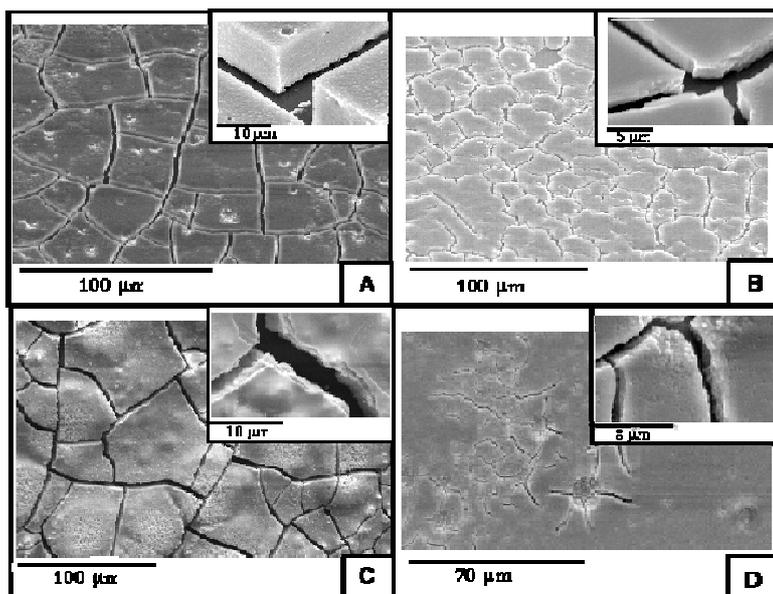


Figure I.2 : Nano-cristaux de ZnSe (structure wurtzite).

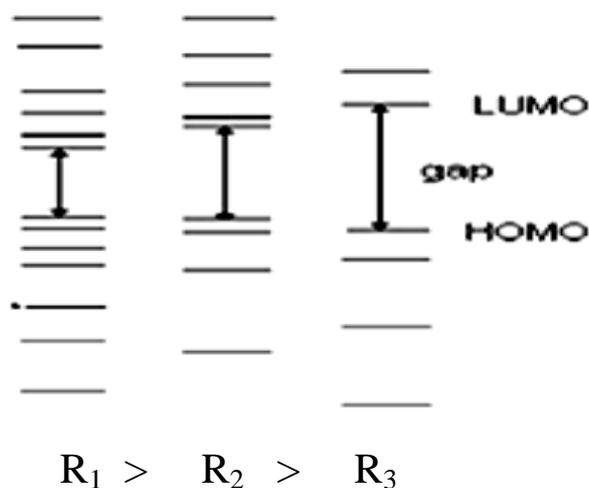
### I.2.3. Structure de bande des semi-conducteurs nanocristallins

Lorsque la taille du semi-conducteur devient de l'ordre du nanomètre, un effet de confinement apparaît et se traduit par la discrétisation des niveaux d'énergie autorisés pour un électron et par la disparition des bandes. L'augmentation du gap est parmi les caractéristiques importantes des nano-cristaux lorsque leur taille diminue (figure I.3). Il a été démontré expérimentalement que le gap dépend de la taille, par des caractérisations optiques et électriques. Le gap d'un nano-cristal est relié à celui du cristal massif par la relation [13]:

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

Il faut noter que cette formule n'est qu'une approximation car plusieurs effets tel que le couplage spin-orbite et l'anisotropie du cristal doivent être pris en considération pour une meilleure estimation. L'approximation de base du gap des cristallites comporte deux termes : l'énergie de confinement qui varie comme l'inverse du carré du diamètre et l'interaction coulombienne, qui varie comme l'inverse du diamètre. L'énergie de confinement est toujours une quantité positive. L'interaction coulombienne est toujours attractive, ce qui fait diminuer l'énergie de formation de l'exciton. L'énergie de

confinement domine dans le cas des cristallites de très faibles tailles. La variation du gap en fonction de la taille est très utile pour l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés optiques contrôlables.



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

#### I.2.4. Application des nano-cristaux

La propriété d'élargissement du gap lorsque la taille diminue fait l'objet de recherches intenses et approfondies en vue d'ajuster les longueurs d'onde de luminescence en fabriquant des nano-cristaux de faible dispersion en taille [14]. Quelques applications des nano-cristaux semi-conducteurs dans la recherche et la technologie sont exposées ci-après :

- 1) Nano-cristaux pour les cellules solaires : les composites polymères/nano-cristaux semi-conducteurs à large bande interdite.
- 2) Nano-cristaux pour la biologie : la possibilité d'utiliser les nano-cristaux semi-conducteurs comme marqueurs fluorescents dans les expériences d'imagerie en biologie.
- 3) Nano-cristaux dans des systèmes émetteurs de lumière : LED à base des composites polymère/nano-cristaux notamment la structure multicouches constituée d'une séquence ITO/PPV/nano cristaux/Al.

### I.3. La synthèse Sol-gel

#### I.3.1. Généralités

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention, à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un verre ou une céramique par traitement thermique ultérieur [15]. L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à 0.1  $\mu\text{m}$ , ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation du précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : Un "quasi-solide" qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau [16,17].

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couches minces, des fibres, ...etc. [18,19-20]

#### I.3.2. Principe

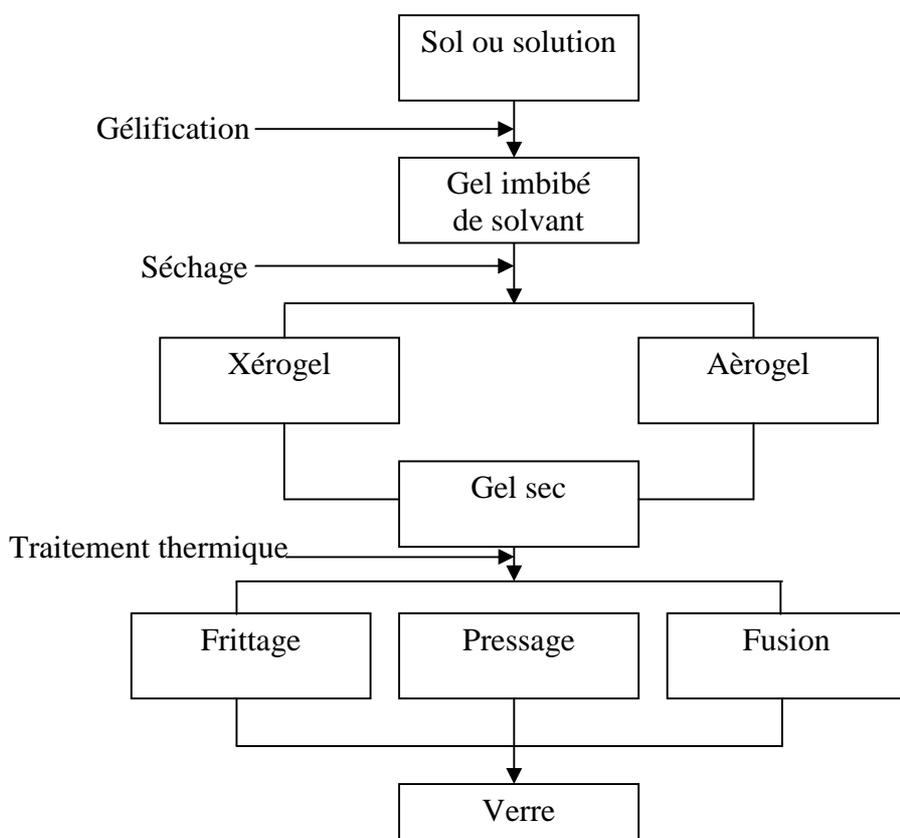
La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes de grande pureté, sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres), tout en restant dans un domaine de température relativement basse. Cette grande diversité, tant de matériau que de mise en forme a rendu ce procédé très attractif, notamment pour les physico-chimistes désireux de trouver une nouvelle méthode de fabrication des céramiques ou de verre, plus purs et homogènes que ceux obtenus par les techniques habituelles : Compactage de poudres minérales, mise en forme puis recuit dans le cas des céramiques, et fusion de composés d'oxydes (en mélange pour abaisser le point de fusion, donc dotés d'impuretés) dans le cas des verres.

Par la suite, la technique sol-gel a permis d'élaborer des matériaux aux propriétés nouvelles, notamment en optique. La grande variété de matériaux, toujours en expansion, que l'on est maintenant capable de réaliser, et le vaste domaine d'applications qui s'y rattache font de cette technique l'une des plus intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux.

Le procédé sol-gel tient son nom de la transformation qu'il opère, le passage du sol au gel. La solution du départ est un mélange de précurseurs appelé sol. : C'est une suspension de particules solide dans un liquide. Par polymérisation, on obtient un réseau qui est une phase

solide continue dans une phase fluide. On parle de transition sol-gel lorsque ce réseau atteint des dimensions macroscopiques : On a alors un gel. Le séchage de ce gel conduit à un matériau poreux et amorphe. Le xérogel (ou aérogel suivant les conditions de recuit), que l'on peut éventuellement transformer en verre par densification.

Nous avons détaillé ces différentes étapes, voir l'influence des paramètres chimiques sur les caractéristiques physiques du gel obtenu, et distinguer les processus d'élaboration propres à chaque type d'échantillon. Diverses méthodes ont été utilisées pour élaborer des verres par le procédé sol-gel. Les figures I-4 et I-5 schématisent les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par la voie sol-gel [21].



**Figure I.4 :** Les étapes suivies pour obtenir le procédé sol-gel [21]

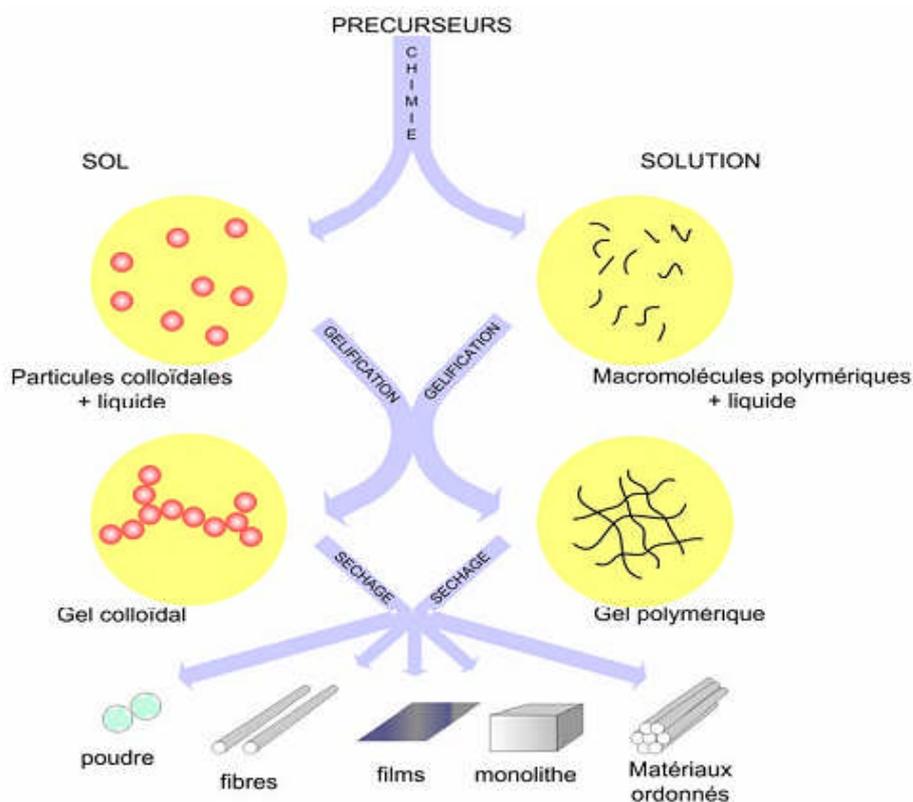
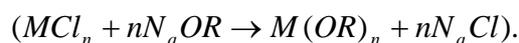


Figure I.5 : Diagramme simplifié des procédés sol gel [22]

### I.3.3. Les précurseurs

Le sol est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus au moins grosses (1-1000 nm) et ramifiées ; son élaboration se fait généralement à base d'alcoxydes ou de sels minéraux [23]. Nous allons décrire ici les réactions de façon générale dans le cas des précurseurs les plus utilisés, les alcoxydes métalliques, de formule  $M(OR)_n$  ;  $M$  désigne l'atome métallique,  $n$  son nombre de coordination et  $R$  un radical alkyl  $C_nH_{2n+1}$ . Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté, obtenue soit par l'utilisation de produits très purs pour leur préparation soit par une distillation ultérieure, il existe une grande variété de méthodes d'élaboration de ces alcoxydes, reportées par Bradley [24,25] : Simple réaction entre le métal et de l'alcool (métaux alcalins), utilisation de chlorure

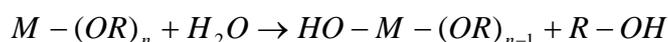


### I.3.4. Les mécanismes rationnels

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

#### I.3.4.1. L'hydrolyse

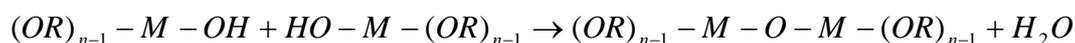
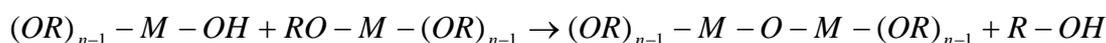
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements  $-OR$  doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles  $-OH$  :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  à un ligand  $-OR$ . Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

#### I.3.4.2. La condensation

Les groupements  $-OH$  générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



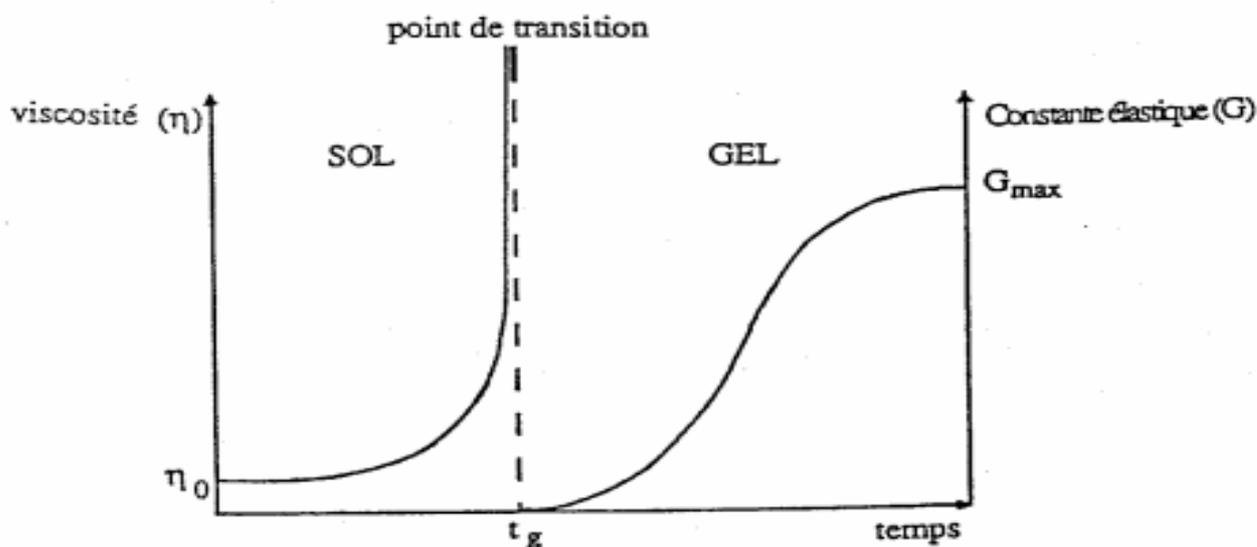
Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

### I.4. La transition sol-gel

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

liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [26].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I-6, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [27]. Leurs éliminations se fait par évaporation.



**Figure I.6 :** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ;  
 $t_g$  : correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

#### I.4.Principaux états du système lors de la transition sol-gel

La solution liquide contenant les réactifs peut, soit être appliquée « comme une peinture », soit être transformée en un gel. Ce gel deviendra un solide poreux, un verre, une céramique ou une poudre selon la méthode de séchage utilisée. Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (Figure I-7).

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

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

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : C'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel.
- Lorsqu'on est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating).

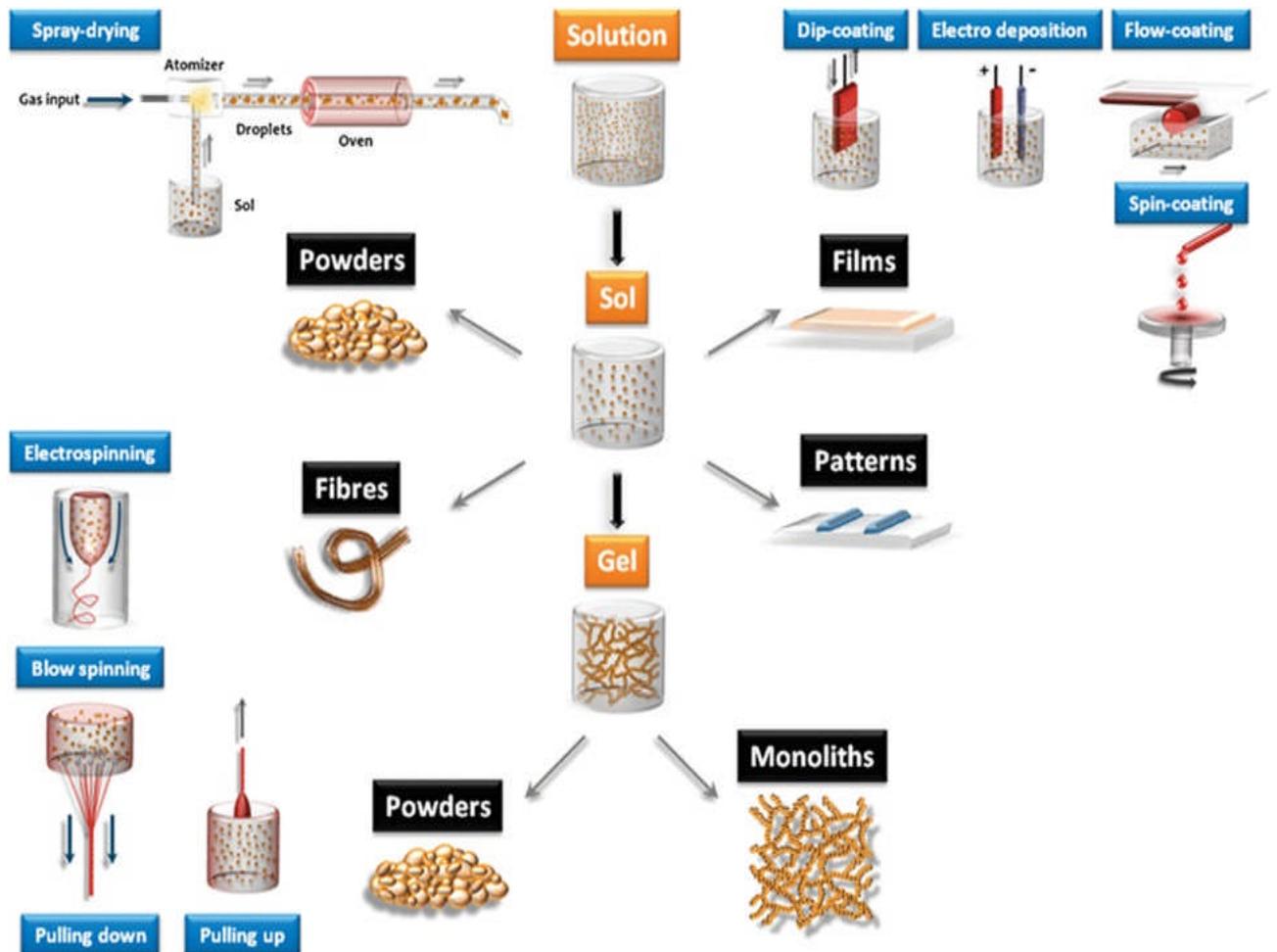


Figure I.7 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

## I.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent détermine déjà ses propriétés à venir ; seules quelques caractéristiques pourront encore être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation responsable de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont ainsi imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

### I.5.1. La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la

préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

### **I.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [28]**

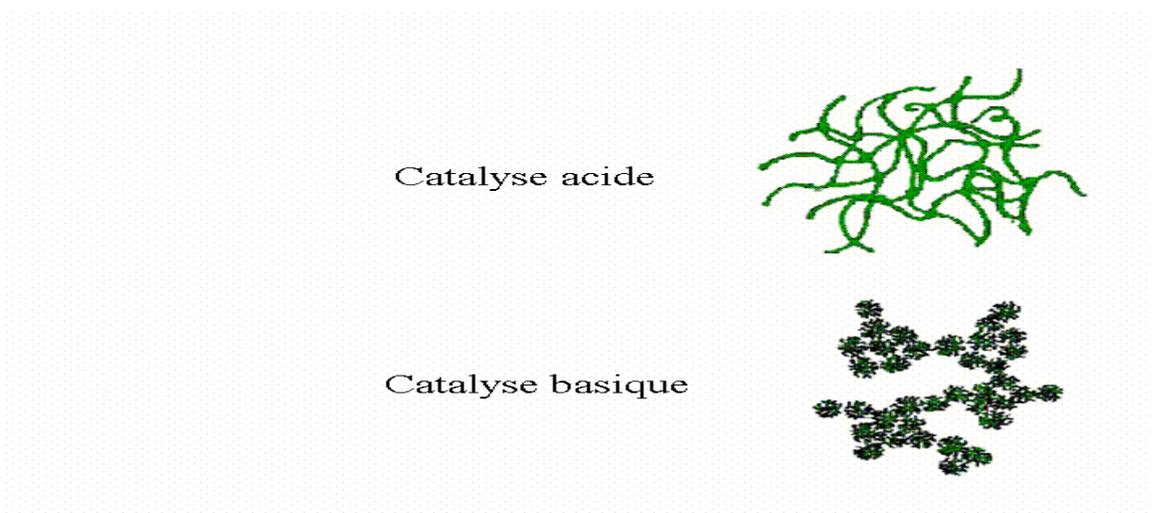
Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les une des autres,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

### **I.5.3. Le solvant**

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique, d'où le terme alcogel [29], en opposition à celui d'hydrogel qui s'applique aux gels moins courants, réalisés à partir de sol à base d'eau [30].

### **I.5.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) [31,32]**

Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.



**Figure I.8 :** Les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

#### **I.5.5. Le gel**

Si la structure du gel final dépend essentiellement des paramètres d'élaboration du sol et commence à se mettre en place pendant la gélification, le séchage puis le recuit sont également deux étapes importantes qui peuvent modifier ses caractéristiques.

#### **I.5.6. Le vieillissement**

La croissance et l'agrégation des amas polymériques par condensation conduisent au gel. Après la transition sol-gel, des liaisons continuent de se former, le gel est toujours en évolution. Dans le cas de la silice, la condensation peut se poursuivre encore plusieurs mois à température ambiante ; cette durée dépend de la température et du pH. Au fur et à mesure qu'il grandit, le réseau devient plus rigide. Il se contracte, en expulsant le liquide présent à l'intérieur des pores, emprisonné pendant la polymérisation ; c'est la **synérèse**. Le gel devient moins poreux, plus dur.

### I.6.1. Méthodes de dopage de La solution :

- **Oxyde de magnésium MgO** : résistance aux métaux fondus, bonne résistance mécanique.
- **Applications** : traitement des matériaux piézoélectriques, réfractaires, composants optiques.
- **Dopage chimique**

La première méthode, appelée dopage chimique, expose le polymère, par exemple une pellicule de mélanine, à un oxydant (de l'iode ou du brome) ou à un réducteur (plus rare, implique l'utilisation de métaux alcalins).

- **Dopage électrochimique**

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage N) ou un défaut (dopage P) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Cette méthode est une des plus efficaces, mais surtout celle qui bénéficie du plus de recherches : le dopage N, qui ne peut se produire en présence d'oxygène, est plus facile à effectuer : on peut faire le vide dans les récipients avec des moyens convenables.

- **Faiblesse du dopage N**

Le dopage N qui consiste à obtenir un excès d'électrons est bien moins courant que le dopage P ; en effet, l'atmosphère terrestre est riche en oxygène et se présente comme un environnement oxydant. Un polymère dopé N réagit alors avec l'oxygène de l'air et perd les électrons en excès, redevenant neutre. Ainsi, le dopage N implique que le polymère soit maintenu dans un gaz inerte (le plus souvent l'argon).

C'est pourquoi on ne trouve aujourd'hui aucun polymère conducteur de type N dans le commerce, leur durée de vie étant trop courte pour une utilisation quelconque.

## I.7. Avantages et inconvénients du procédé sol gel

On peut noter quelques inconvénients de la technique sol-gel tel le coût de certains précurseurs, et les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé. La maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires. Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel on peut citer [33]:

- Le travail à basse température.
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques.
- La possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase verre (bien que cette Porosité fasse aussi partie des inconvénients, notamment dans le cas des verres optiques).
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse Température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fibres et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau : le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'application envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles [34].

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

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

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

## Bibliographie du chapitre I

---

- [1] C. J. Brinker et G. W. Scherer;: The physics and chemistry of sol-gel processing. Sol-gel science San Diego: Academic press., page 908 (1990).
- [2] J. Phalippou ; Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde : Application aux verres. Industrie Céramique. , N813 (02)., page 131-138 (1987).
- [3] A.C. Pierre., Introduction aux procédés Sol-Gel., Paris : Septima., page 199 (1992).
- [4] R. Roy., Ceramics by sol-gel route, Science, Vol, 238, pages1664 -1669 (1987).
- [5] L. Klein; Sol-gel technology for thin film, fiber, preforms, electronics and specialty shapes; New. Jersey: Noyes. Publication., page 407 (1988).
- [6] L. L. Hench and J. K. West; The sol-gel process; Chem. Rev., 90: 33 (1990).
- [7] D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich., Ultra-structure Processing of Advanced Materials. John Wiley and Sons, New York., (1992).
- [8] D. C. Bradley; Chemistry and reactions of metal oxides, Chapitre 1, page 3, In Uhlmann and Ulrich [2] (1992).
- [9] M. Bathat., Thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [10] T. Gacoin, L. Malier, J. P. Boilot, J. Mater. Chem. 7, 859 (1997).
- [11] C. Sanchez et al., J. of Non-Crystalline Solids 100, 65 (1988).
- [12] D. Gallagher and T. A. Ring., Sol-gel processing of ceramic films, Chimia., 43: 298, (1989).
- [13] J. L. Marc., Elaboration et caractérisation optique de nano cristallites semi-conductrices CdX (X=S, Se, Te) dispersées dans un verre borosilicate de sodium préparé pour le procédé sol-gel. Thèse, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, déc. (1994).
- [14] E. J. A. Pope et J. D. Machenzie : J. of Non-Crystalline Solids 87, 185 (1986).
- [15] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez., Prog. Solids St. Chem. 18, 259 (1988).
- [16] C. J. Brinker et G. W. Scherer., Drying, Chapitre 8, page 453, In[4] (1990).
- [17] D. M. Schmidt, G. W. Scherer et J. M. Anderson., Shrinkage during drying of silica gel. I. Non-Cryst. Solids, 188:191 (1995).
- [18] J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou., Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels, J. Mater, Sci., 17: 3371 (1982).
- [19] G.W. Scherer., Drying gels. General theory. J. Non-Cryst. Solids, Vol(87), pages 199-225 (1986).
- [20] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman et al., Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974).
- [21] A. Othmani., Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [22] L. C. Klein., Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes; Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [23] D. R. Ulrich., Sol-gel processing. Chemtec, pages 242-249 (1988).
- [24] P. Athey, F. Urban et P. Holloway., *Use of multiple analytical techniques to confirm improved optical modeling of SnO<sub>2</sub>:F by atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry*; J. of Vacuum Science and Technology, B 14(6), page 3436 (1996).
- [25] A. Ricaud., *Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés* ; Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).
- [26] F. Arefi-Khonsari et al., Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition; J. of Vacuum Science and Technology, A 16(4), page 2240, (1998).

- [27] V. Kissine, S. Voroshilov et V. Sysoev., *Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by RF Sputtering*; Sensors and Actuators, B 55, page 55 (1999).
- [28] S. Shirakata, A. Yokoyama et S. Isomura., *Preparation of SnO<sub>2</sub> thin films by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition*; Japanese Journal of Applied Physics, Vol35, Part 2, N°6A, page 722 (1996)
- [29] F. Hellegouarc'h., *Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques* ; Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1998).
- [30] J. I. Pankove., *Optical processes in semiconductors*; Dover Publications (1953).
- [31] D. Goyal, C. Agashe, B. Marathe, M. Takwale et V. Bhide., *Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:Sb films*; J. App. Phys, 73 (11), page 7520 (1993).
- [32] D. Ju, J. Chung, D. You et S. Kim., *Preparation of Sb/SnO<sub>2</sub> particles and their films utilizing the dip coating method*; Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, page 1827 (1998).
- [33] C. Terrier, J.P. Chatelon et J.A. Roger., *Electrical and optical properties of Sb: SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method*; Thin Solid Films, 295, page 95 (1997).
- [34] H. Cachet, G. Folcher et J. Bruneaux., *Fluorine incorporation into sprayed SnO<sub>2</sub> films: from highly conductive towards nanocrystalline doped tin oxide*; Proceedings of the 10th workshop on quantum solar energy conversion (1998).
-

## Chapitre II :

### **Propriétés physico-chimiques de l'oxyde MgO**

## Introduction :

Le plus léger des métaux usuels, le magnésium est aussi l'un des plus abondants sur Terre, ce qui, en plus d'être au cœur de la chlorophylle, lui ouvre des perspectives durables pour les produits High Tech, sans oublier son rôle essentiel dans l'organisme.

Le magnésium possède 22 isotopes connus avec un nombre de masse variant entre 19 et 40. Trois d'entre eux sont stables,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ , et  $^{26}\text{Mg}$ , et présents dans la nature selon un ratio approximatif de 80/10/10. Parmi les 19 radio-isotopes connus du magnésium,  $^{28}\text{Mg}$  a la durée de vie la plus longue avec une demi-vie de 20,915 heures, suivi de  $^{27}\text{Mg}$  avec une demi-vie de 9,458 min[35]. Tous les autres isotopes ont une demi-vie inférieure à une minute, et la plupart d'entre eux inférieure à une seconde.

### I.1.Historique :

Le nom magnésium provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia. Cette ville était extrêmement riche en magnésium et ce sous différentes formes [35]. En Angleterre, Joseph Black reconnut le magnésium comme un élément en 1755, et Sir Humphry Davy isola la forme métallique pure par électrolyse en 1808 à partir d'un mélange de magnésie et d'oxyde de mercure HgO.

### I.2. Magnésium (Mg) :

Élément chimique, métallique, symbole: Mg, situé dans le groupe II de la table périodique, Le magnésium est blanc argenté et très léger. Sa densité relative est de 1.74 et sa densité est  $1740 \text{ kg/m}^3$ . Le magnésium est connu depuis longtemps comme métal structural léger dans l'industrie, causé par son poids faible et sa capacité à former des alliages mécaniquement résistants [36].

Il est très abondant dans la nature et il est trouvé en quantité importante dans beaucoup de minerais rocheux, comme la dolomite, la magnétite, l'olivine et la serpentine. Il est également trouvé dans l'eau de mer, les saumures souterraines et les couches salées. C'est le troisième métal structural le plus abondant dans la croûte terrestre, seulement précédé par l'aluminium et le fer [37].

Numéro atomique	12
Masse atomique	24,305 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,2
Masse volumique	1,74 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de Fusion	650 °C
Température d'ébullition	1107 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,16 nm
Rayon ionique	0,065 nm
Isotopes	3
Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	737,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1450 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 2,34 V
Découverte :	Le magnésium était déjà connu dans l'antiquité. Davy l'isola en 1808 et lui donna son nom

**Tableau II.1 :** Caractéristiques générales du Magnésium (Mg).

Avec une densité de seulement deux tiers de l'aluminium, il a des applications innombrables dans les cas où la réduction de poids est importante. Il a également beaucoup de propriétés chimiques et métallurgiques utiles, qui le rendent approprié pour beaucoup d'autres applications non-structurales.

Le magnésium est très chimiquement actif, il remplace l'hydrogène dans l'eau bouillante et un grand nombre de métaux peuvent être produits par la réduction thermique des sels et formes oxydées du magnésium. Il réagit avec la plupart des non-métaux et presque chaque acide. Le magnésium réagit seulement légèrement ou presque pas avec la plupart des alcalins et des substances organiques, comme les hydrocarbures, les aldehydes, les alcools, les phénols, les amines, les esters et la plupart des huiles. Utilisé comme catalyseur, le magnésium favorise des réactions organiques de condensation, de réduction, d'addition et de des-halogenation. Il a été employé pendant longtemps pour synthétiser les composants organiques spéciaux et complexes par la réaction bien connue de Grignard. Les ingrédients principaux des alliages sont: aluminium, manganèse, zirconium, zinc, métaux de terres rares

et thorium [38]. Les composants du magnésium sont largement répandus dans l'industrie et l'agriculture.

### I. Caractéristiques de l'oxyde MgO :

L'oxyde de magnésium MgO a la formule chimique. Il s'agit d'un blanc ou incolore, composé inodore. Elle est extraite de l'eau de mer ou de la saumure souterraine. Il est également formé par la calcination des minéraux comme le magnésium, le carbonate de magnésium et d'hydroxyde de magnésium. L'oxyde de magnésium est présent dans le périclase minérales. Périclase est multicolores, qui lui fait un substitut de pierres précieuses. Périclase la substance est également chargé de fournir des veines du marbre blanc [39].



**Figure II.1 :** Poudre l'oxyde de magnésium [39].

En médecine, l'oxyde de magnésium est utilisé comme laxatif à court terme pour l'élimination rapide de l'intestin, en particulier avant une intervention chirurgicale. Elle est également utilisée comme complément alimentaire lorsque la quantité de magnésium dans l'alimentation n'est pas suffisante. Utilisent l'oxyde de magnésium n'est pas recommandé pour les personnes ayant des problèmes cardiaques et rénaux. En dehors de la médecine, l'oxyde de magnésium possède également plusieurs utilisations industrielles. L'oxyde de magnésium bordé de carbone forme une brique réfractaire dure pour les fours métallurgiques. Ces briques de magnésie sont résistantes à la corrosion et à haute température [40].

L'oxyde de magnésium est une substance très polyvalente. En raison de ses propriétés électro-optiques de réfraction, il est utilisé comme une couche protectrice dans les écrans plasma. Il s'agit de trouver actuellement une utilisation dans des dispositifs semi-conducteurs, bien que cette propriété de l'oxyde de magnésium est encore à être pleinement exploré.

L'oxyde de magnésium est résistant aux températures élevées et il est utilisé à des thermocouples gaine et aussi comme matière de charge dans les appareils à haute température tels que les anneaux de cuisinières électriques.

Il est généralement considéré comme un composé inoffensif. Il n'existe pas de mesures spéciales de sécurité employées pour les personnes qui le manipulent. Toutefois, ses fumées et poussières mai causé de la toxicité et les allergies chez certains individus. Ainsi, les travailleurs dans les industries qui impliquent un concassage ou broyage de l'oxyde de magnésium [41].

### II.1 Production et utilisations

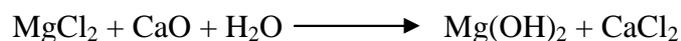
La majeure partie de l'oxyde de magnésium est actuellement obtenue soit à partir de carbonate de magnésium  $MgCO_3$  qui constitue certains minéraux tels que la magnésite, soit à partir de chlorure de magnésium que l'on extrait de l'eau de mer ou de saumures souterraines.

La première voie utilise une simple calcination : le carbonate de magnésium chauffé de 700 à 1 000 °C se décompose en oxyde de magnésium et en dioxyde de carbone :



La deuxième voie met en jeu deux étapes :

- On précipite l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  par ajout de chaux à une quantité concentrée en chlorure de magnésium :



- La calcination de l'hydroxyde de magnésium ainsi obtenu fournit l'oxyde de magnésium :



Les propriétés de la magnésie obtenue dépendent grandement de la température à laquelle on réalise la calcination :

- Entre 700 °C et 1 000 °C, on obtient un produit qui entre dans une grande variété d'applications industrielles, par exemple comme pigment pour les peintures, charge pour le papier et certains matériaux synthétiques, agent de neutralisation.
- Entre 1 000 °C et 1 500 °C, on obtient un produit chimiquement moins réactif qui convient bien aux applications qui exigent une dégradation lente : engrais, suppléments alimentaires pour le bétail.
- Entre 1 500 °C et 2 000 °C, la magnésie obtenue est dite « frittée » et elle est particulièrement stable même à très haute température. Elle trouve ses principales utilisations comme matériau réfractaire : briques pour la construction de fours, revêtement interne des creusets utilisés en métallurgie, produit ignifugeant pour l'industrie du bâtiment [42].

L'oxyde de magnésium sert aussi de matière première pour la préparation de sels tels que les nitrates et sulfates de magnésium. Il est aussi utilisé pour l'obtention industrielle du magnésium. Il est alors réduit dans un four électrique à 1 100 °C en présence de silicium selon la réaction :



L'oxyde de magnésium est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire et réglementé sous le numéro E530. C'est un anti-agglomérant[48].

## II.2. Elaboration du réfractaire de l'oxyde de magnésium de haute pureté :

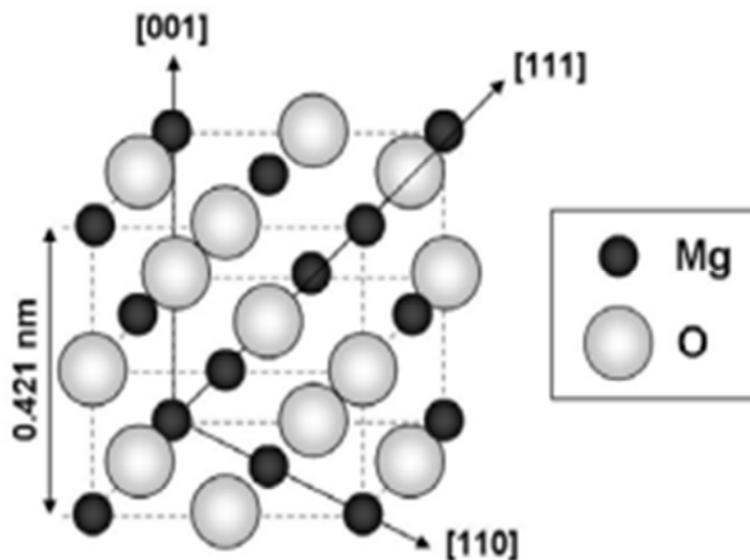
Le frittage de l'oxyde de magnésium de haute pureté (99.75%) ne s'effectue généralement qu'à des températures supérieures à 600°C. Pour arriver à diminuer la température de frittage, la matière doit subir des traitements préliminaires tels que la réduction de la taille des grains, la température de calcination, la pression de compactage, etc. Dans ce travail, nous avons misé sur l'optimisation de tous ces facteurs réunis. Nous avons trouvé qu'à la température 300°C la morphologie des grains se transforment totalement pour passer d'une forme de feuillet d'une taille moyenne de 10 µm à une forme sphérique d'une taille moyenne de 0.1µm

seulement. Ce mode de traitement de la poudre nous a permis d'atteindre la densité théorique de frittage de l'oxyde de magnésium qui vaut  $3.58 \text{ g/cm}^3$  à une température inférieure à  $400^\circ\text{C}$ .

### III. Structures cristallographique et électronique :

L'oxyde de magnésium (MgO) est un [43] cristallise dans une structure cubique de type NaCl avec un paramètre de maille  $a = 0.421 \text{ nm}$  (Fig. II.2). C'est un isolant à gap direct avec le maximum de sa bande de valence et le minimum de sa bande de conduction situés au point  $\Gamma$ . Cela se traduit par :

- Un réseau d'anion oxygène formant une structure de type cubique à faces centrées.
- Un réseau de cation magnésium occupant l'ensemble des sites octaédriques.



**Figure II.2 :** Maille cubique du MgO [50].

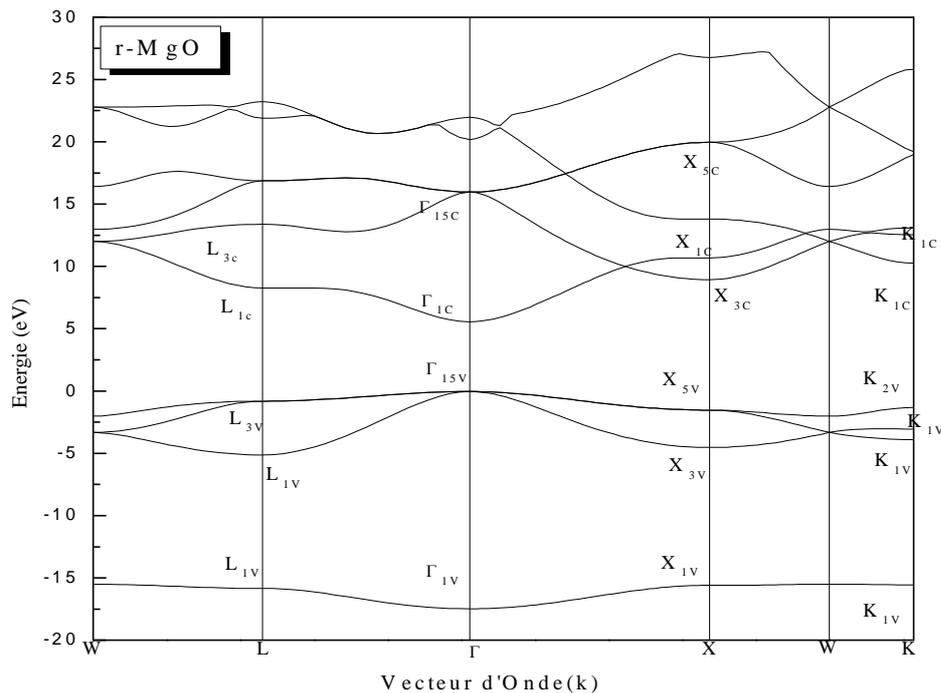
L'oxyde de magnésium est un matériau modèle des cristaux ioniques car la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène font que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer quasi uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées [44].

La surface de l'oxyde de magnésium la plus stable dans le vide est obtenue en réalisant une coupe selon le plan cristallographique (100). Les particules d'oxyde de magnésium produites

par combustion du magnésium métallique présentent d'ailleurs une forme cubique révélatrice de la présence de ces plans. Néanmoins, en présence d'eau, la surface de l'oxyde de magnésium est couverte d'ions hydroxyles qui stabilisent les plans (111) [45].

### III.2. Propriétés électroniques :

La structure de bandes du MgO calculée dans la structure Rock-salt en se basant sur l'approximation de la densité locale (LDA), est illustrée sur la figure :



**Figure II.3 :** La structure de bande du MgO au volume d'équilibre dans la structure Rock-salt

En se basant sur les spectres de structures de bandes, on obtient un gap direct ( $E_g = 5.60\text{eV}$ ) pour le MgO. Il existe une grande différence entre les valeurs calculées et expérimentales dû à l'utilisation de l'approximation LDA. Cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasi-particules [46]. Expérimentalement, le gap du MgO est évalué à  $7.8\text{ eV}$  [47]. Les différents modèles de calculs utilisés réduisent cette valeur pour la porter aux alentours de  $5\text{ eV}$  [48]. Par ailleurs, C. Li et A.J. Freeman dans leur caractérisation de monocouches atomiques de Fe sur MgO placent le haut de la bande de valence à  $3.5\text{ eV}$  en-dessous du niveau de Fermi [49] ; le niveau de Fermi se situe donc au milieu du gap du MgO.

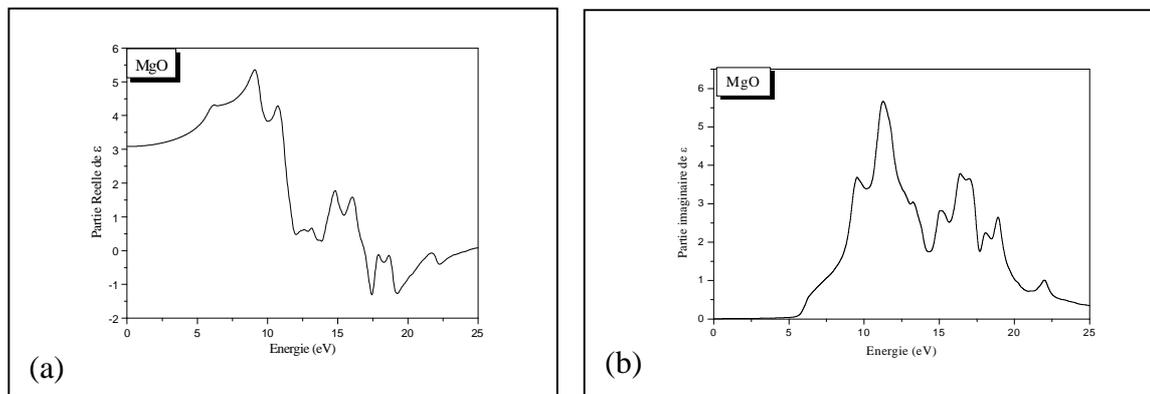
### III.3. Propriétés optiques :

#### III.3.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique se décompose en deux parties : réelles et imaginaires :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-1})$$

La partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique sont représentées sur les figures suivantes pour le matériau. Tandis que le MgO dans la structure Rock-salt, nous montrons la partie réelle et imaginaire résolue dans le plan parallèle ( $E//c$ ) et le plan perpendiculaire ( $E \perp c$ ). On remarque la présence d'une anisotropie entre les deux profils même chose pour la partie imaginaires.



**Figure II.4 :** (a) La partie réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique du MgO dans la structure Rock-salt

#### III.3.2. L'indice de réfraction :

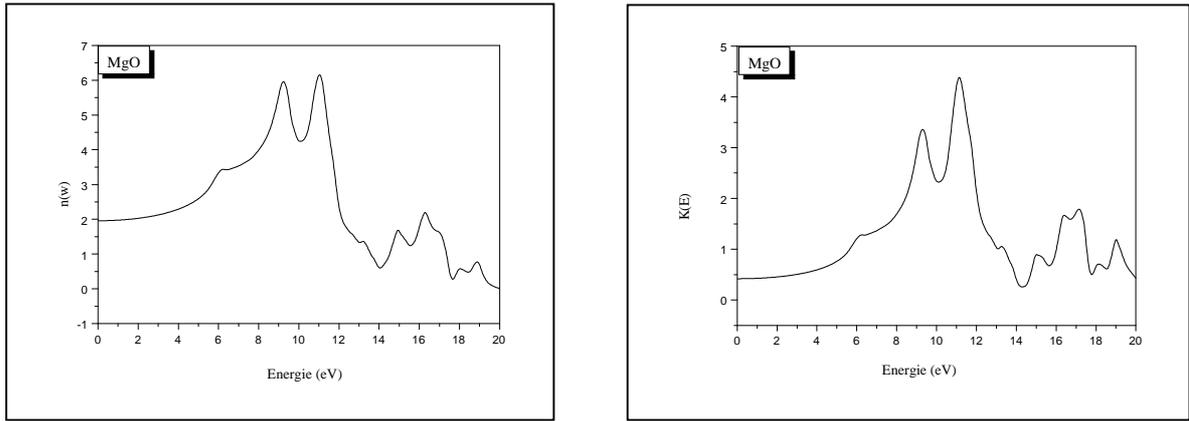
En utilisant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique nous pouvons déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction donnés par :

$$n(\omega) = \frac{1}{2}[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{I-2})$$

$$K(\omega) = \frac{1}{2}[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{I-3})$$

Où  $n$  représente la partie réelle de l'indice de réfraction et  $K$  est le coefficient d'extinction.

Dans les figures suivantes, nous rapportons l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie de photon pour le MgO dans la structure Rock-salt.



**Figure II.5** : Le coefficient de réflexion de l'énergie de photon MgO  
Dans la structure Rock-salt

Aussi, on peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion ( $R$ ), qui caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide et peut être déduit de l'indice de réfraction :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \quad (\text{I- 4})$$

### III.3.3 Le coefficient d'absorption :

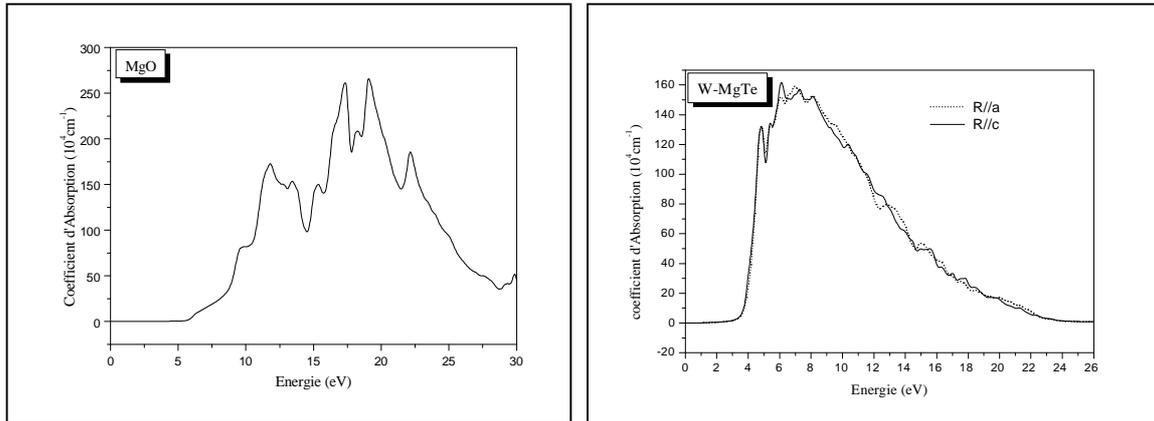
Le coefficient d'absorption inter-bande  $\alpha(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (\text{I- 5})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide  $\alpha(\omega)$  peut être calculé aussi via la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\varepsilon(\omega)) + \sqrt{(\text{Re}(\varepsilon(\omega))^2 + (\text{Im}(\varepsilon(\omega)))^2)}}{2}} \quad (\text{I- 6})$$

Sur la figure, le coefficient d'absorption du MgO est représenté en fonction de l'énergie du photon  $E = \hbar\nu$ . Nous avons constaté que  $\alpha(\omega)$  vérifie :  $\alpha(\omega) = \text{const} \cdot \lambda^2$  dans le domaine de l'infrarouge [50].



**Figure II.6:** Le coefficient d'Absorption MgO dans la structure Rock-salt.

En examinant les courbes du coefficient d'absorption, on observe des variations brusques au niveau des longueurs d'ondes d'émission de la substance absorbante. Ces discontinuités d'absorption proviennent des variations de la constante. Le coefficient d'absorption commence à croître proportionnellement à  $\lambda^2$  en liaison avec la diminution de l'énergie, au de là de la longueur d'onde (correspondante à l'énergie d'excitation), l'énergie n'est plus suffisante pour extraire des électrons, d'où la chute brutale de l'absorption.

#### IV. Application :

L'oxyde de magnésium est largement utilisé comme catalyseur, support de catalyseur absorbant, Source de pulvérisation magnétron, aliments pour animaux, engrais, ciments spéciaux, équipements d'épuration des gaz, et une variété de produits chimiques de magnésium [51] et

1. oxyde de magnésium MgO : résistance aux métaux fondus, bonne résistance mécanique.
2. traitement des matériaux piézoélectrique, réfractaires, composants optiques.
3. Le point de départ pour la production d'autres sels de magnésium tels que le sulfate et le nitrate.
4. Semi-conducteurs, des éléments de chauffage isolant de remplissage entre le fil et la gaine extérieure.

## Bibliographie du Chapitre II

---

- [35] E. Bodeico., *Spray-deposited SnO<sub>2</sub>-nSi solar cells*; Article issu d'Internet: [www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm](http://www.kenes.com/Ises.Abstracts/Htm/0183.htm)
- [36] A. D. Souza, S. Monteiro, C. Santilli et S. Pulcinelli., *Electrical and optical characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions*; J. Mat. Science: Materials in Electronics, 8, page. 265 (1997).
- [37] Joret et Prost., *Vitrages à isolation thermique renforcée*; Techniques de l'ingénieur, BE 9080, Nov. (1999).
- [38] D. Ginley, C. Bright., *Transparent Conducting Oxides*; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 15 (2000).
- [39] R. Kotz, S. Stucki et B. Carcer., *Electrochemical waste treatment using high over voltage anodes. Part1: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes*; J. Electrochemistry, 21, page 14 (1991).
- [40] G. Goward, L. Nazar et W. Power., *Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries*; J. Mat. Chem, 10, page 1241 (2000).
- [41] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich et D. Schleich., *Thin film crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium electrodes*; J. Electrochemical Society, Vol. 145 N°1, page 1 (1998).
- [42] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan et R. Karthikeyan., *Li-MgO anodes for lithium rechargeable batteries*; Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).
- [43] S. Nam, Y. Yoon et al., *Charge/discharge performances of Mg/LiO<sub>2</sub> layered structured tin oxides thin film for negative electrode*; Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).
- [44] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari et al., *PECVD prepared MgO thin films for ethanol sensors*; Sensors and Actuators, B 3574, page 1 (2000).
- [45] P. Wei, G. Li, S. Zhao et L. Chen., *Gas-sensing properties of Th/MgO thin film gas sensor to tetramethylamine*; J. Electrochemical Society, 146(9), page 3536 (1999).
- [46] G. Williams et G. Coles., *The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique*; Materials Research Society Bulletin, Vol. 24, N°6, page 25 (1999).
- [47] S. Shirakata, A. Yokoyama et S. Isomura., *Preparation of MgO/CuInSe<sub>2</sub> Heterojunction*; Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, page 77 (1993).
- [48] R. Gordon., *Criteria for Choosing Transparent Conductors*; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 52 (2000).
- [49] A. Laugier et J. A. Roger., *Les photopiles solaires, du matériau au dispositif et du dispositif aux applications* ; Technique et documentations (1981).
- [50] J.F Guillemoles, P. Cowache et al., *Solar cells with improved efficiency based on electrodeposited copper indium diselenide thin films*; Advanced Materials, 6, N°5, page 379 (1994).
- [51] J.F Guillemoles, P. Cowache et al., *Indium based interface chemical engineering by electrochemistry and atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells*; Proceedings, ICTMC 12, Taiwan (2000).
-

## Chapitre III :

**Elaboration des couches d'oxyde du  
magnésium MgO**

### III.1. Procède d'élaboration des couches d'oxyde du magnésium MgO

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

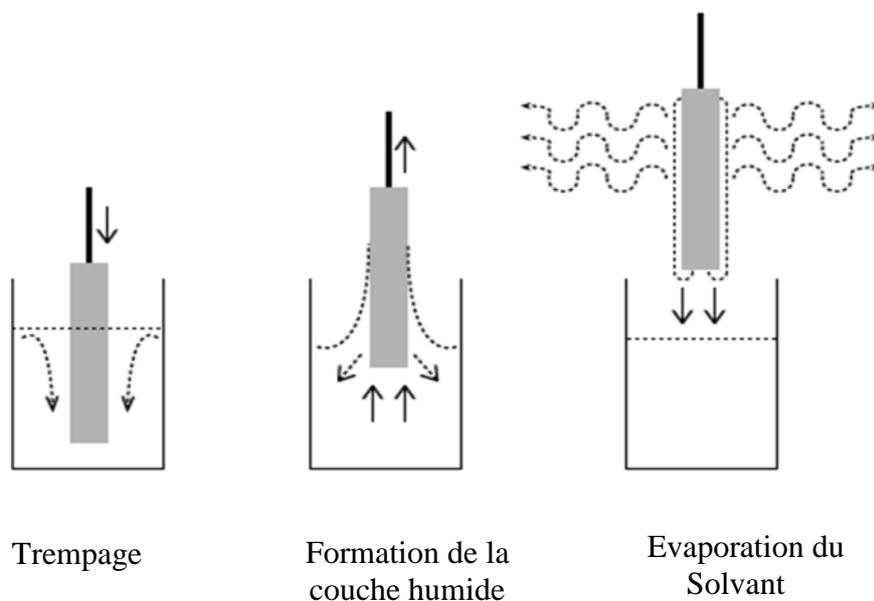
- Le milieu environnant (gaz, liquide...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...).
- Le substrat (nature, température).
- Recuits éventuels des couches.

La complexité de ces processus nous oblige à voir au travers d'exemples quels sont les différents modes de croissance des couches et quelles peuvent être les différences majeures concernant les caractéristiques physico-chimiques des films minces d'oxyde du magnésium .

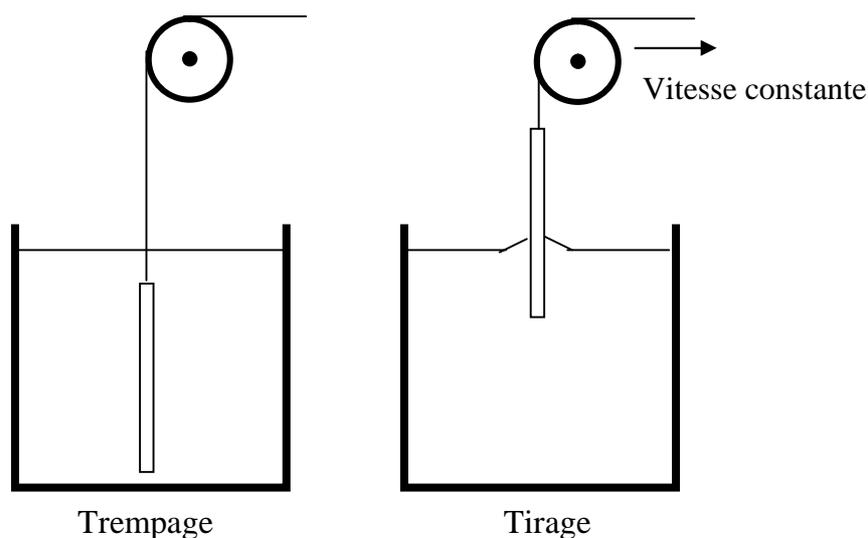
### III.2. Dépôts de couches minces par voie sol-gel

#### III.2.1. Le dépôt par tirage

Cette technique repose sur l'immersion du substrat dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple MgO en solution dans l'eau ou l'éthanol) puis lentement mise en contact avec une atmosphère humide et chaude engendrant des réactions d'oxydation du magnésium . Les films sont ensuite séchés à l'air ambiant (ou à faible température <100°C). L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur voulue [52]. Les couches d'oxyde ainsi formées subissent finalement un recuit sous air à des températures proches de 600°C. L'intérêt d'une telle technique est le contrôle très précis de l'épaisseur du dépôt.



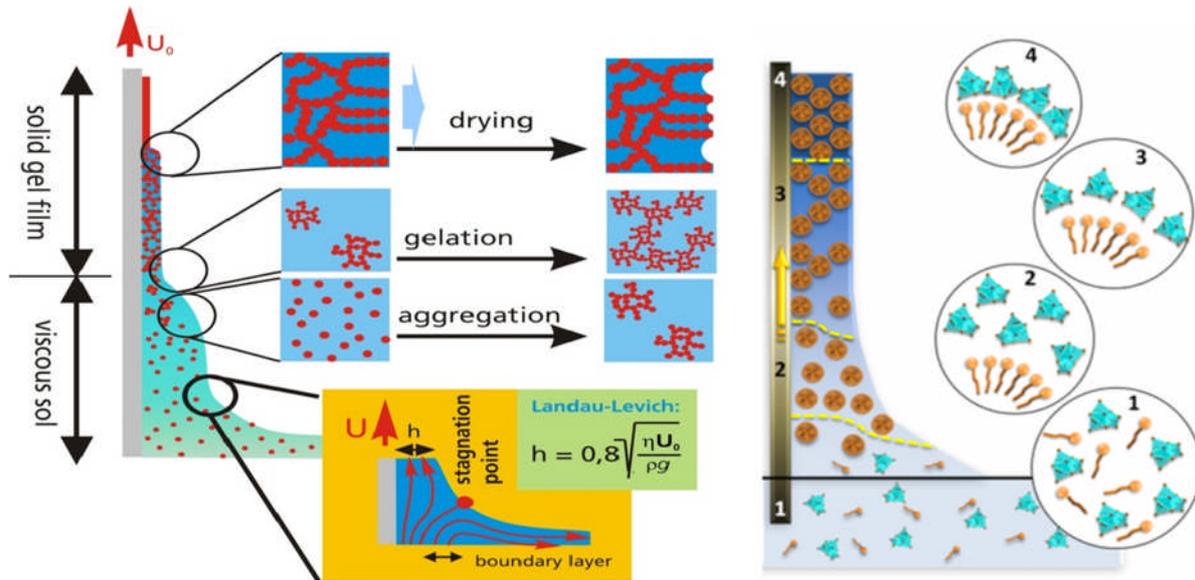
**Figure III-1 :** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.



**Figure III-2 :** Dépôt de couches minces par Trempage -Tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

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

La figure III-3 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [53]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.



**Figure III-3 :** Schéma de la formation de la couche par la méthode du Trempage- Tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [54].

L'épaisseur des couches résulte de six forces :

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

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée ( $h$ ). En présence d'un liquide *Newtonien* de viscosité ( $\eta$ ) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat ( $v_0$ ) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur ( $h$ ) du film déposé est donnée par la relation :

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\rho$  est la densité,  $g$  la constante de gravité [55].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$  [56]:

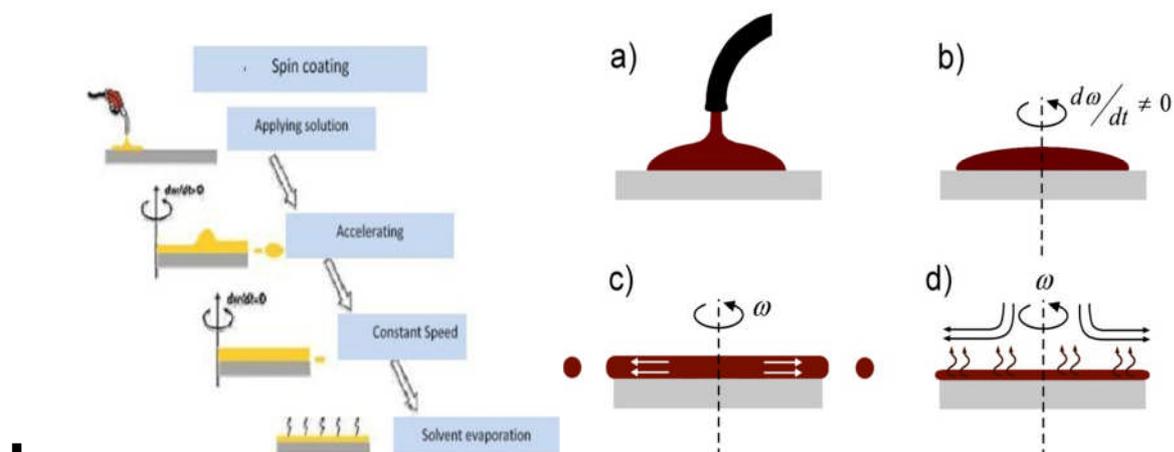
$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{III.2})$$

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé. Cette variation de la vitesse peut être éventuellement couplée à une dilution de la solution pour diminuer la concentration et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. .

### III.2.2. Centrifugation ou spin coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat [57]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm<sup>2</sup>. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure III-4 :

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



**Figure III-4 :** Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [58]

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé: Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [59].

L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

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

Avec :

- c une constante.
- e la vitesse d'évaporation.
- $\eta$  la viscosité de la solution.
- $\omega$  la vitesse de rotation.
- $\rho$  la densité de la solution.

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

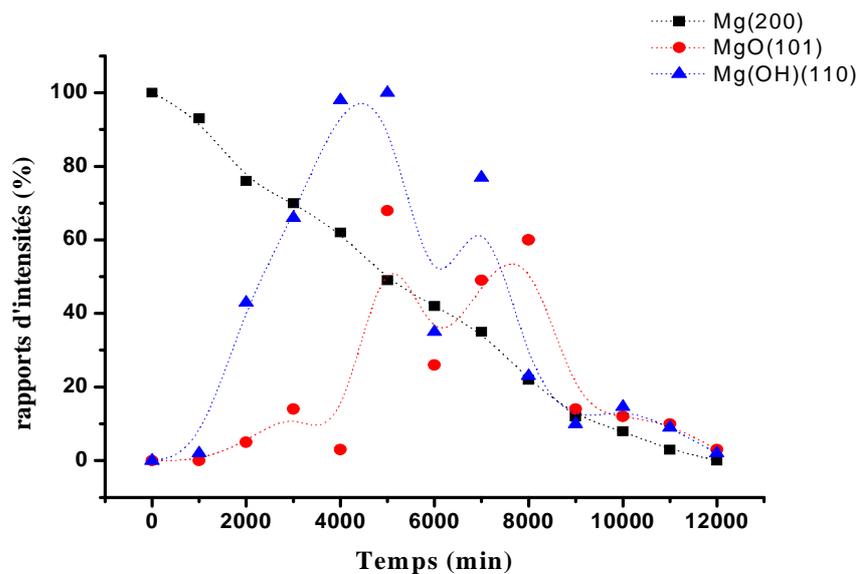
### III.2.3. L'oxydation thermique

Nous parlerons ici plus précisément de la technique dite RGTO (Rheotaxial Growth Thermal oxidation). Cette technique est constituée de deux étapes :

➤ Dans un premier temps, un film mince (200 nm) Mg métallique est déposé par évaporation thermique sur une surface plane maintenue à haute température (supérieure à 300°C) à un vide poussé ( $10^{-5}$  torr) à une vitesse comprise entre 1 et 7 nm.s<sup>-1</sup> [60].

➤ Ensuite, le film métallique est lentement oxydé par un cycle de recuit à des températures de l'ordre de 500°C assurant ainsi une totale transformation de Mg métallique en MgO [61].

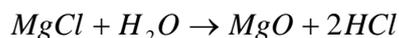
Les deux paramètres clés dans cette technique sont le temps et la température de l'oxydation. En effet, les travaux de Diegues et al. [62] ont montré qu'un temps minimal d'oxydation doit être respecté afin de permettre la conversion totale de Mg métallique en MgO : environ 10 heures pour des températures de l'ordre de 300 à 400 °C (Figure III-5).



**Figure III-5** : Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Mg, MgO et MgOH mesurés par diffraction X de films déposés par RGTO [63].

### III.3 La pyrolyse par Spray

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée. Pour la fabrication de films d'oxyde du magnésium, une solution aqueuse de chlorure du magnésium est pulvérisée sur un substrat à 650°C. La réaction est la suivante :



L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [64,65]. Toutefois la teneur en chlore résiduel n'est pas étrangère à l'évolution des propriétés du film.

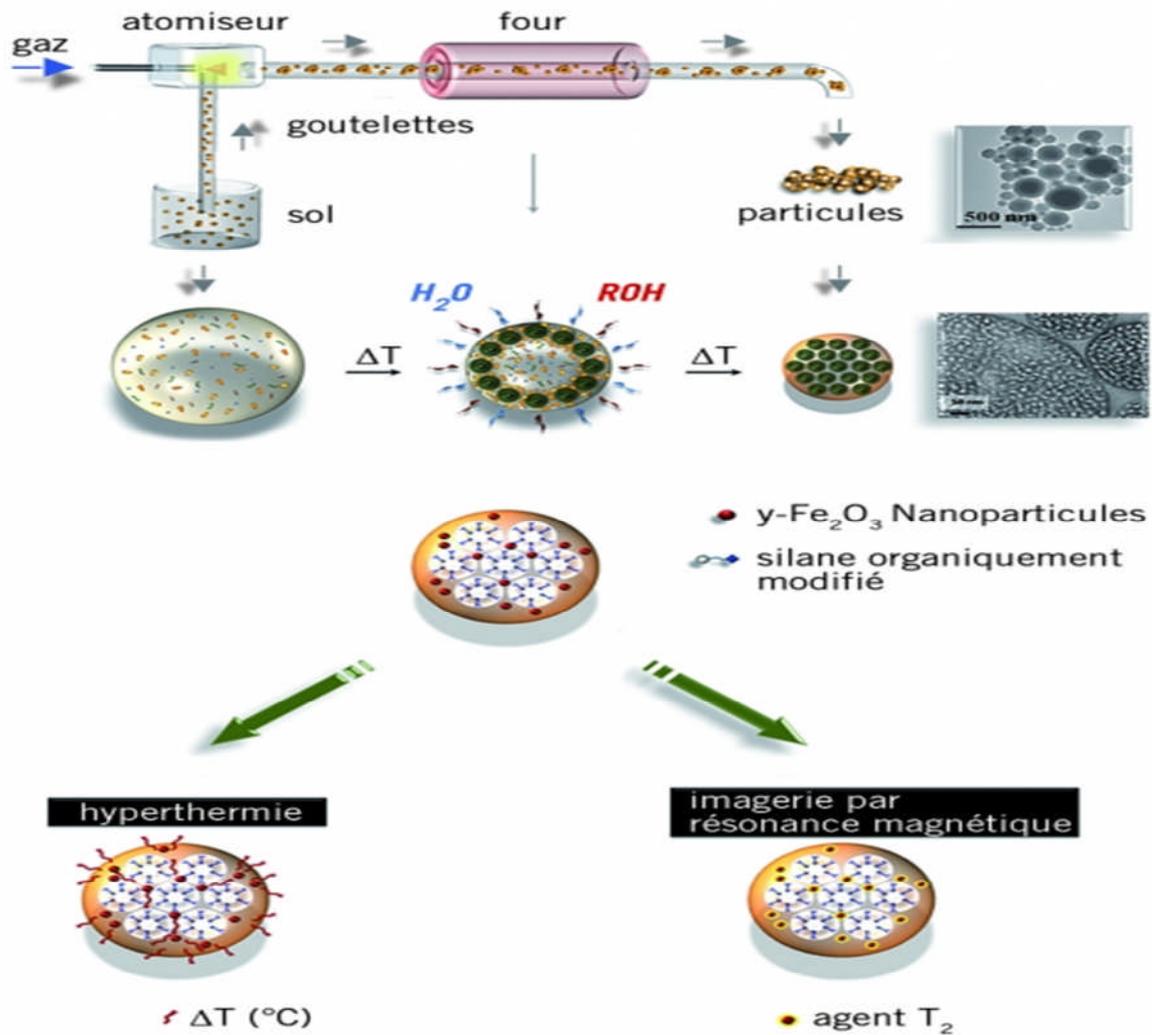


Figure III-6 : Schéma d'une installation de pyrolyse par spray [66] .

### III.4. Le séchage

Le séchage s'inscrit dans la continuité du vieillissement, puisqu'il se fait généralement à pression et température ambiante, le gel sec portant alors le nom de xérus gel ; il se divise en trois étapes [67] (voir figure III-7). La première est dite "à taux constant" le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore. C'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus. Le réseau devient plus dur, donc plus apte à résister à cet effondrement ; le rayon du ménisque va donc diminuer.

De plus, les pores sont devenus plus petits, la tension dans le liquide a donc augmenté. Lorsque les rayons des pores et du ménisque sont égaux, on a atteint "le point critique" ; la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé. Il commence alors la seconde étape, durant laquelle les pores se vident ; le gradient de capillarité induit

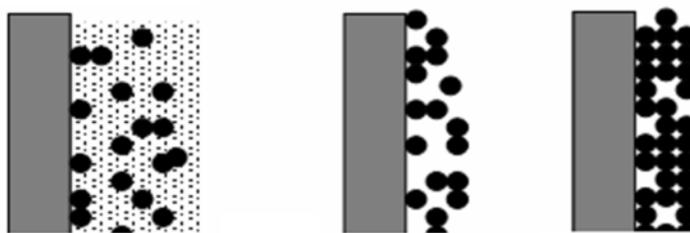
l'écoulement du liquide le long de la paroi des pores, vers la surface où il s'évapore. A l'intérieur, les pores sont encore remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores les plus externes (ce qui peut causer une opacité du gel car la différence d'indice entre l'air et le solide est plus importante que celle entre le liquide et le solide).

Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est de plus en plus lent, puis s'arrête. Le liquide restant ne peut plus alors quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de vapeur vers la surface ; c'est la troisième étape. Un modèle prédisant le taux de compactage pendant le séchage est proposé dans le cas d'un gel de silice par Schmith, Scherer et al [68]. C'est au moment du point critique ; lorsque le ménisque entre dans les pores, que le gel de la provenance des craquelures est donné par Zarzycki et al [69].

Pour parer à ce problème, très important dans le cas des monolithes, il existe deux possibilités : l'ajout de surfactants, les DCCA (Drying Contrôle Chemical Additives [70]), qui réduisent les contraintes, où le séchage du gel dans des conditions hypercritiques: on évacue le liquide en évitant l'apparition d'une interface liquide-vapeur, et donc des forces de capillarité responsables des fissures; ceci est réalisable en contournant le point critique ( $T_c, P_c$ ), car il n'y a plus de différence entre phases liquide et gazeuse. Les gels ainsi recuits sont appelés aérogels ; il n'y a pas d'effondrement de la texture, ils sont très poreux et très peu denses. Le problème majeur de cette méthode est la nécessité de températures et pressions élevées (le point critique de l'éthanol, par exemple, est à 243 °C et 6,36 Mpa).

### III.5. Densification des couches minces

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



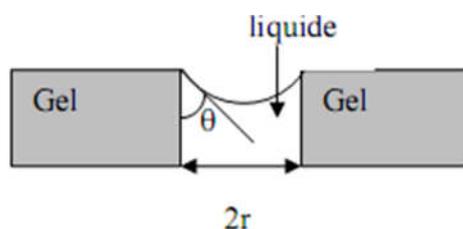
**Figure III-7 :** Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

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

### III.5.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [71], comme l'illustre la figure III-8, où les forces capillaires sont données par la relation :

$$P = 2\gamma \cos \theta / r \quad (\text{III-4})$$



**Figure III-8 :** Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

Où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma$  la tension superficielle du sol et  $r$  le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées

de l'ordre de 50 MPa [72], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

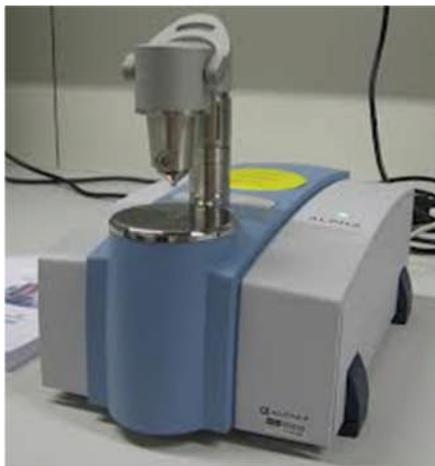
Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 3 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes pour que les produits les plus volatils se s'évaporent.

### **III.5.2. Le recuit des couches minces**

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [73]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé, seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

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

### III.6 Spectroscopie infrarouge



**Figure III-9 :** Schéma de La spectrophotomètre infrarouge (IR) Alpha bukare .

#### III.6.1. Définition

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

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

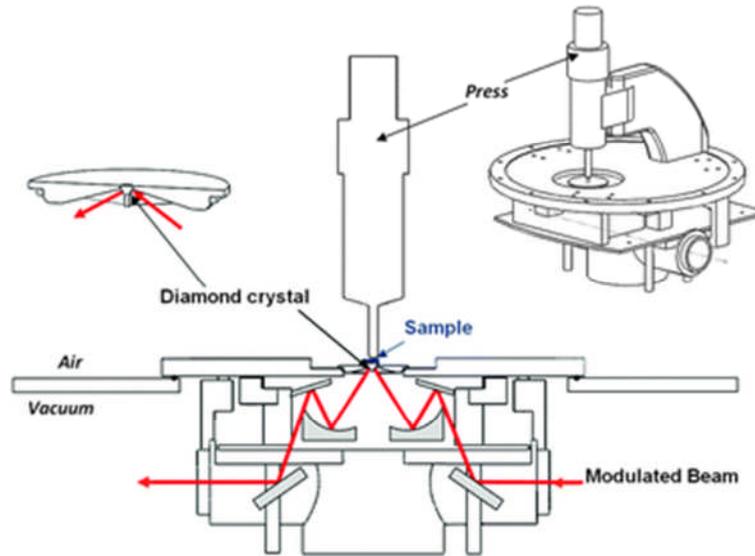
$$\text{Longueur d'onde}(\mu\text{m}) = \frac{1}{\text{nombre d'onde}(\text{cm}^{-1})} \times 10000 \quad (\text{III-5})$$

Cette équation donne la relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde. Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

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

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

## III.6.2 Principe de fonctionnement



**Figure III-10** : Le Principe de fonctionnement du spectrophotomètre infrarouge (IR) Alpha bukare

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

L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite [74] :

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

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

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

$$A = -\log(T) = \log(1/T) \quad (\text{III-7})$$

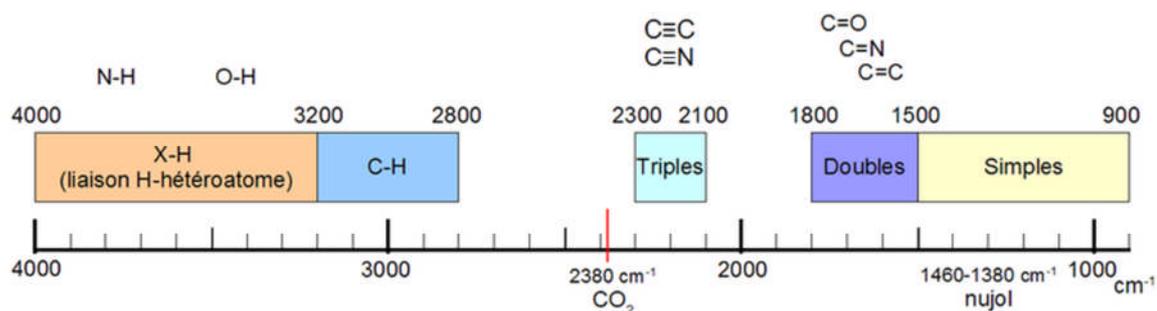
Paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen IR, on exprime les longueurs d'onde sous forme de nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$  ou Kaysers) :

$$\nu = 1/\lambda \quad (\text{III-8})$$

### III.6.3. Analyse d'un spectre infra rouge

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

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



**Figure III-11** : Schéma de l'analyse d'un spectre infra-rouge de spectroscopie infrarouge (IR) Alpha bukare

### III.7 Spectroscopie Ultraviolet –Visible



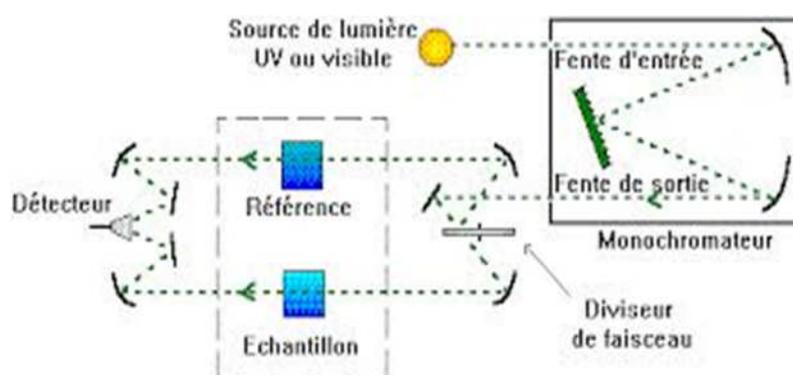
**Figure III-12** : Schéma de la Spectrophotomètre Ultraviolet –visible.

### III.7.1 Introduction

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

### III.7.2 Principe de fonctionnement

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimique [75]



**Figure III-13** : Le Principe de fonctionnement Spectromètre Ultraviolet –Visible.

### III.7.3 Domaine de l'ultraviolet et du visible

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

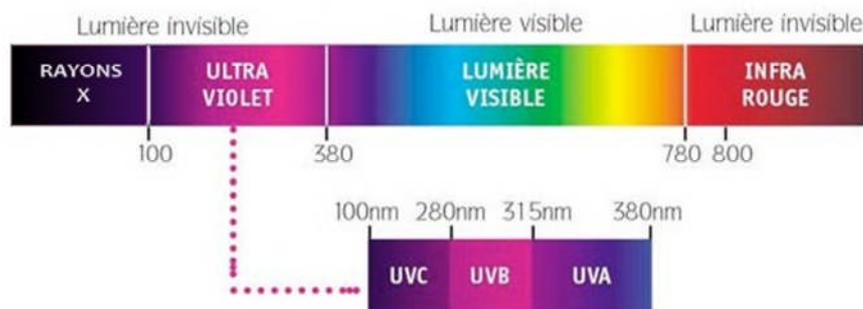


Figure III-14 : La Domaine de l'ultraviolet et du visible

### III.7.4 Les applications

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

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

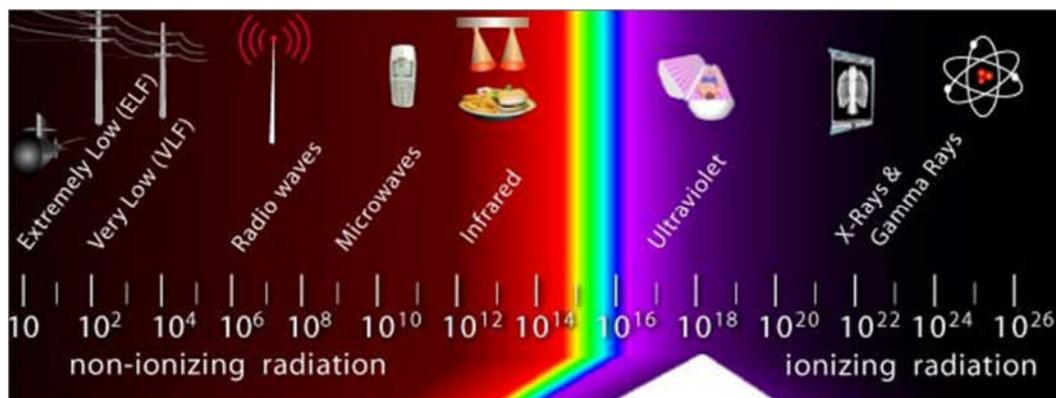


Figure III-15 : Les applications de l'ultraviolet et du visible

### III.7.5 Les avantages de la méthode

Les avantages de la méthode spectroscopique UV visible sont nombreux :

- Un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.
- Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ M et jusqu'à  $10^{-6}$ M après certaines modifications.

- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants.
- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions.
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

### III.8 Ellipso mètre spectroscopique

#### III.8.1 Introduction

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

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

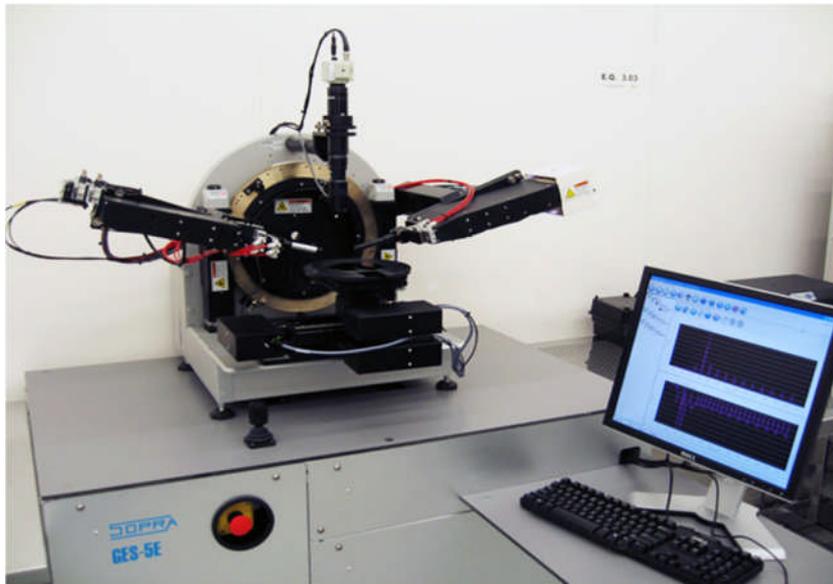


Figure III-16 : L'ellipso-mètre Sopra GES-5E

#### III.8.2 Principe Physique

Le principe de mesure de l'ellipso mètre est une technique optique qui utilise les propriétés de l'interaction de la lumière polarisée avec les surfaces pour déterminer des indices de réfraction et les épaisseurs de l'ordre de quelques Å à plusieurs  $\mu\text{m}$ , pour les films transparents.

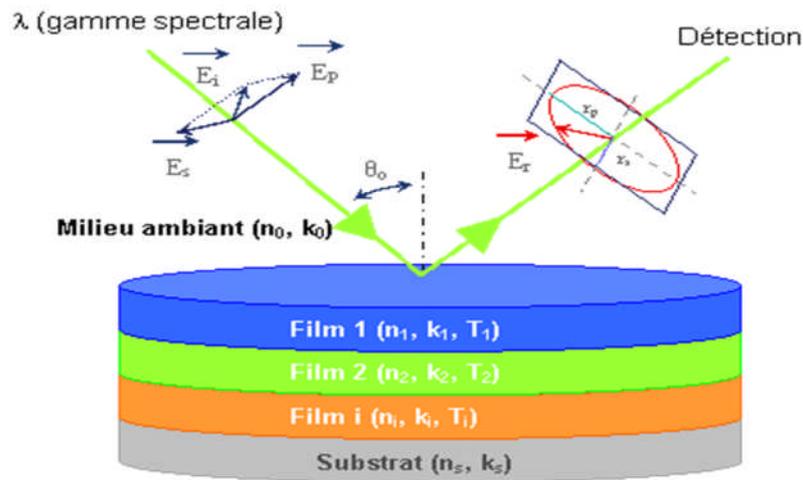


Figure III-17 Schéma de principe de l'ellipsométrie

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

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

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

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$$

Où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont en rapport avec l'épaisseur et l'indice de réfraction du film.

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

A une longueur d'onde donnée, le graphique de  $\Psi$  en fonction de  $\Delta$  résulte en une courbe périodique [76] pour chaque valeur de l'indice de réfraction (si le matériau est transparent avec  $k=0$ ).

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

La mesure dans une gamme spectrale permet de lever l'ambiguïté inhérente à une seule longueur d'onde et de déterminer sans équivoque l'épaisseur du film.

[77] Pour les couches absorbantes où  $k \neq 0$  les graphiques correspondants ne sont plus périodiques mais en forme de spirales (les valeurs d'épaisseurs correspondantes ne se répétant plus avec une période constante)

### III.8.3 Capacité de l'équipement

- Adapté aux plaques de 100mm à 200mm de diamètre, mais aussi à tout type d'échantillon offrant une surface de mesure supérieure à la section du faisceau incident.
- Table X/Y permettant d'établir la cartographie de l'épaisseur ou de l'indice.

### III.8.4 Caractéristiques techniques

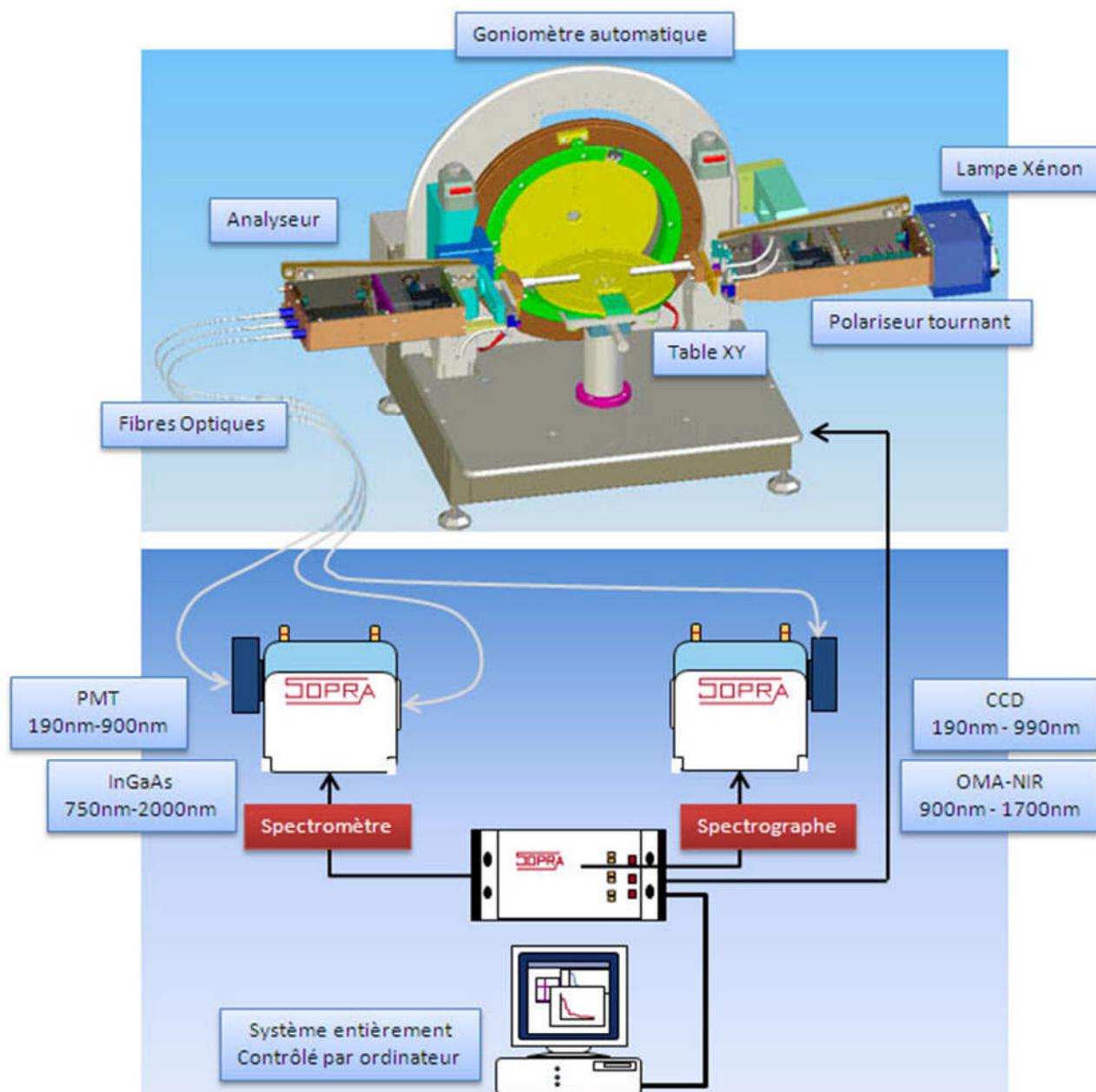


Figure III-18 Description du SOPRA GES-5E

**III.8.5 Source UV (Ultra Violet) – VIS (visible) – NIR (proche infra rouge)**

- Lampe Xénon 75 W couvrant la gamme spectrale de 185nm à 2500 nm.
- La lumière provenant de la lampe est dirigée à travers un polariseur pour produire un faisceau de polarisation rectiligne; puis à travers un compensateur (« quarterwave plate ») pour produire de la lumière polarisée de manière circulaire. Le faisceau va finalement entrer en contact avec la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence bien défini.

**III.8.6 Bras Polariseur et Analyseur**

- Prismes de haute qualité en MgF.
  - Le bras analyseur est relié au spectromètre ou au spectrographe par une fibre optique.
- Goniomètre motorisé
- Positionnement des bras contrôlables par ordinateur avec une résolution de 0.007°.
  - Gamme d'angle d'incidence de 20° à 90° permettant de positionner les bras à l'angle optimal de mesure (angle de Brewster), angle qui varie suivant les propriétés des matériaux.

Spectrographe rapide UV-Visible 190 – 990nm

- Détecteur CCD de 1024 x 64 pixels.
- Bande passante FWHM (Full Width Half Maximum) : moins de 3 nm sur tout le spectre.

Extension Spectrographe rapide NIR 900 – 1700nm

- Détecteur linéaire de 256 pixels.
- Bande passante FWHM (Full Width Half Maximum) : moins de 9 nm sur tout le spectre.

Spectromètre Haute Résolution UV-Visible 190nm – 900nm

- Monochromateur double étage à Réseau et Prisme.
- Tube Photomultiplicateur (PMT).
- Mode opératoire : comptage de photons.
- Résolution spectrale < 0.5 nm.

Extension spectrale mode Haute résolution NIR3 750 – 2000nm

- Diode InGaAs dopée P
- Résolution spectrale < 3 nm

Taille de Spot

- Standard : réglable de 1 à 5mm
- Microspots automatiques

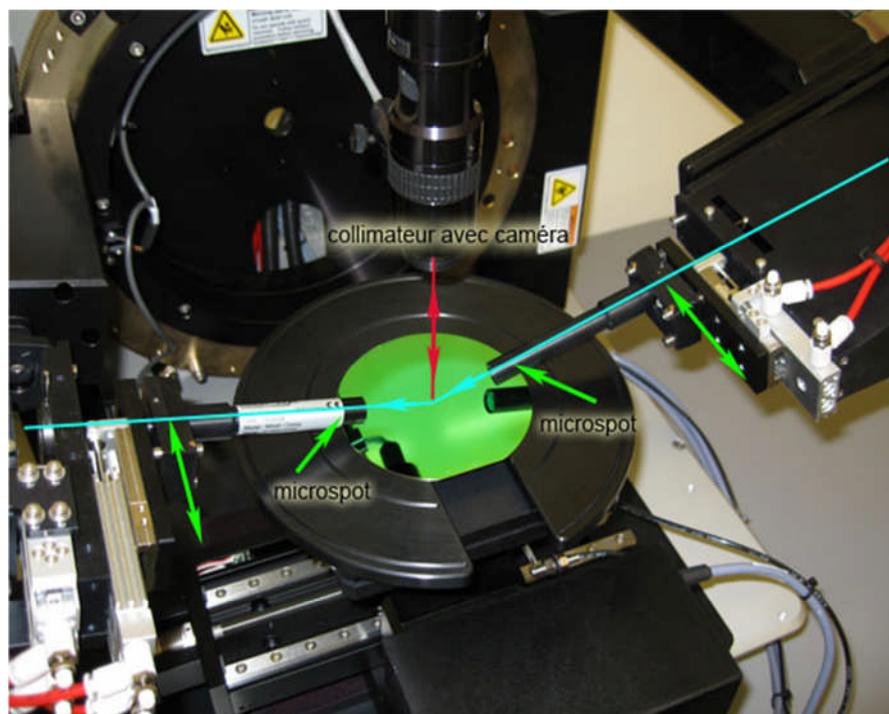


Figure III-19 Microspots sur le Sopra GES 5<sup>E</sup>

- Positionnement automatique électropneumatique
- Dimensions du spot sur la surface de l'échantillon : variable en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence, typiquement inférieur à  $365 \mu\text{m} \times 1\text{mm}$ .
- Permettent de s'affranchir de la réflexion sur la face arrière dans le cas d'un substrat transparent (épaisseur de plus de  $300\mu\text{m}$ )
- Gamme spectrale d'utilisation :  $210\text{nm} - 2000\text{nm}$

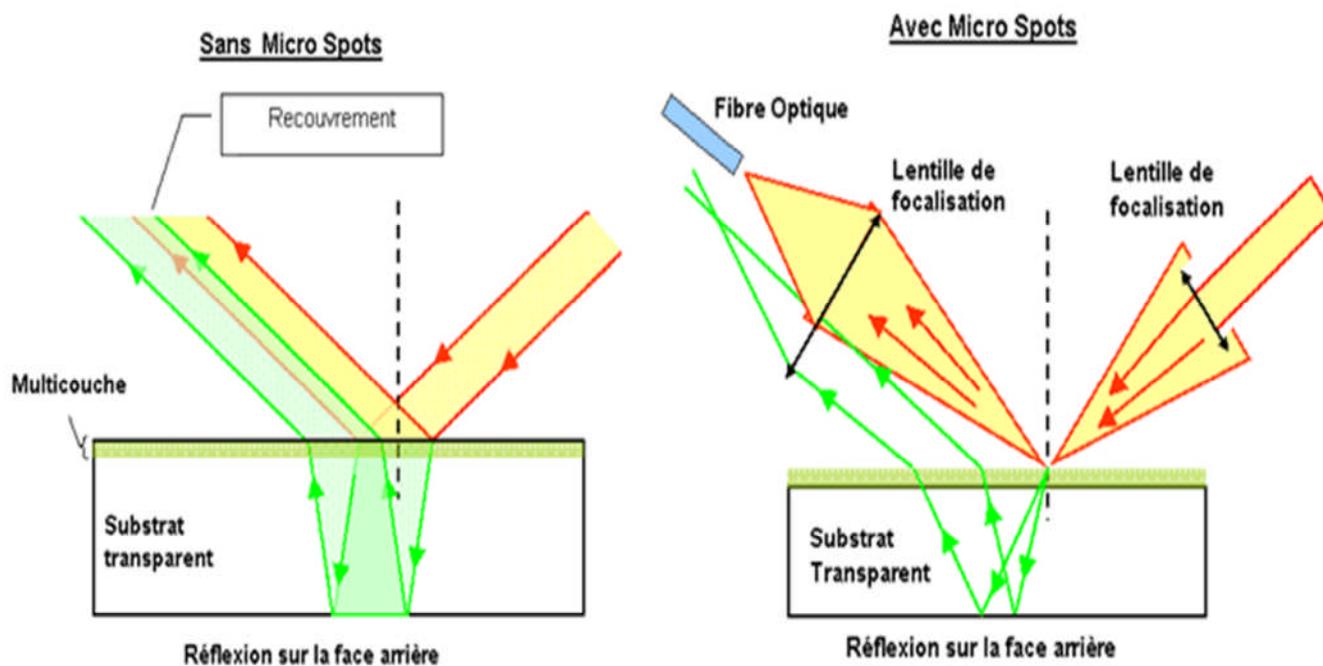


Figure III-20 Les avantages des micros spots compensatrice optique

- Retardatrice constituée de 2 prismes et d'un miroir
- Gamme spectrale d'utilisation : 190nm – 2000nm
- Adaptée à la mesure de couches transparentes déposées sur substrat transparent
- Positionnement automatique électropneumatique

Table X-Y-Z

- Porte échantillon automatisé permettant des cartographies XY de l'échantillon
- Accepte des plaques de 200mm de diamètre
- Résolution en X et Y : +/- 0.25µm
- Axe Z motorisé et automatisé pour la mise au point (autofocus)

Photométrie

- Porte échantillon permettant la mesure en transmission. L'échantillon est placé verticalement et l'angle d'incidence programmé sur le goniomètre est de 90°
- La transmission est mesurée à l'incidence normale, en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation
- La combinaison des résultats photométriques et ellipsométriques permet d'affiner la modélisation des indices optiques des films.

### III.9 Conclusion

Le tableau III-1 présente les techniques les plus utilisées pour le dépôt d'oxydes métalliques en couches minces.

Technique	Température (°C)	Pression (Pa)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Surface traitée	Milieu	Référence
Pyrolyse par spray	475	P.A. *		++	Gaz	[66]
Dip coating	600	P.A. *	10	+	Liquide	[36]
Oxydation Thermique	300-500	0.1	25	-	Vide	[62]
RGTA						
Pulvérisation Réactive	70	0.2		-	Plasma	[68]
CVD	200-500	P.A. *	20	-	Gaz	[63]
PACVD	50	10-15	100-300	+	Plasma	[26 ,71]

**Tableau III-1** : Récapitulatif des principales caractéristiques de techniques de dépôt d'oxyde du magnésium. (\*) La notation P.A. signifie Pression Atmosphérique.

## Bibliographie du chapitre III

---

- [52] T. Racheva et G. Critchlow., *MgO thin films prepared by the sol-gel process*; Thin Solid Films, 292, page 299 (1997).
- [53] C. J. Brinker., *Fundamentals of Sol-gel thin films formation*; New York (1988).
- [54] C. J. Brinker et al., Thin Solid Films 201, 97 (1991).
- [55] S. Kulkarni et M. Bayard., Indium-tin oxide films radio frequency sputtered from specially formulated high density indium-tin oxide targets; J. Vacuum Science and Technology, A9(3), page 1193 (1991).
- [56] W. Choi, H. Jung et S. Koh., Chemical shifts and optical properties of tin oxide films grown by a reactive ion assisted deposition; J. Vacuum Science and Technology, A14(2), page 359 (1996).
- [57] S. Park, Y. Son, W. Willis, S. Suib et K. Creasy., Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxydation and spray pyrolysis; Chemical Materials, 10, page 2389 (1988).
- [58] Y. Farber, F. Khonsari-Arefi et J. Amouroux., Thin film deposition of conductive tin oxide from tetramethyltin in a low pressure glow discharge diode reactor; Thin Solid Films, 241, page 282 (1994).
- [59] C. Oehr et H. Suhr; Thin films prepared from tetramethyltin; Thin Solid Films, 155, page 65 (1987).
- [60] C. Wan et al., Conductance response of Pd: MgO (110) model gas sensors to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>; Sensors and Actuators, B, 2, page 305 (1990).
- [61] M. Fantini et I. Torriani., The compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:F thin films; Thin Solid Films, 138(2), page 255 (1986).
- [62] A. Rakhshani, Y. Makdisi, H. Ramazaniyan., Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films; J. App. Phys., 83(2), page 1049 (1998).
- [63] C. F. Wan, R. D. McGrath et al., LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen" J. Electrochemical Society, Vol 136, N°5, (1989).
- [64] V. Chaudhary, I. Mulla et K. Vijayamohan., Selective hydrogen sensing properties of surface fonctionalized tin oxide; Sensors and Actuators, B 55, page 154 (1999).
- [65] A. Tsunashima et al., J. Mater. Sci, 21; 2731 (1986).
- [66] G. Fu. Du et O. He. Panand., J. Non-cryst. Solids; 112; 454(1989).
- [67] I. M. Thomas., Optical coating fabrication, page 141. In L. C. Klein, editor. Sol-gel optic: Processing and applications. Kluwer Academic Publishers, New York, (1994).
- [68] C. J. Brinker, A. J. Hurd et al., Review of Sol-gel thin film formation. J. Non-Cryst. Solids, pages 147-148: 424 (1992).
- [69] C. J. Brinker et G. W. Sherer., Film formation, page 787. In [27].
- [70] L. E. Scriven., Physics and applications of dip-coating and spin-coating. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 121 : 717, (1988).
- [71] B. D. Cullity., Elements of X-ray diffraction; Editor. Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1956)
- [72] H. P. Klug et L. E. Alexander., X-ray diffraction procedures 2nd ed; Editor. J. Wiley & Sons Inc. New-York, (1974).
- [73] R. Jenkins et R. L. Snyder., Introduction to X-ray powder diffractometry; Vol. 138 In Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner Editor) Editor. Wiley Interscience, (1996).

- [74] G. Štefanić, et al., Phase development of the ZrO<sub>2</sub>–ZnO system during the thermal treatments of amorphous precursors; *Journal of Molecular Structure* 924–926 pages 225–234 (2009)
- [75] M. Kavitha et al., Differential scanning calorimetric and spectroscopic studies on the unfolding of *Momordica charantia* lectin. Similar modes of thermal and chemical denaturation; *Biochimie* 92 pages 58–64 (2009).
- [76] N. Sharon, H. Lis, *Lectins*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, , page 454 (2003).
- [77] J. L. Tong et al., *App. Sur Science* 245, pages: 6547 – 6553 (2008).
-

## Chapitre IV :

### **Résultats et discussions**

.

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

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

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée,
- Le dépôt de la couche "dip-coating",
- La densification du matériau par traitement thermique [78].

### IV.1.1. Choix et préparation des substrats

#### IV.1.1.1. Choix du substrat

Les substrats sont des lames rectangulaires (lame de veer) d'environ 70mm x 25 mm [79,80], d'un mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidante.

Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de silice.

#### IV.1.1.2. Procédure du lavage des substrats

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

#### IV.1.1.3. Préparation des substrats

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

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

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating"(Trempage – tirage) [81]. La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces optiquement guidantes car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

### IV.2.1. Principe

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat. La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [79,80].

### IV.2.2. Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt par dip-coating peuvent être séparés en deux familles :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.
- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelette en surface se répercutant sous stries sur le film. D'une manière générale, et en, première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [81].

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

Si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Une étude plus rigoureuse de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été menée entre autre par Scriven et Brinker et al [82].

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

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

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

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

Toutes ces opérations sont effectuées sous boîte à gants afin d'éviter les fluctuations de l'air ambiant pouvant interfacer avec l'opération de dépôt, et la contamination des couches par les poussières extérieures. Notons que l'utilisation de la boîte à gants est suffisante pour obtenir des couches de qualité optique.



**Figure IV-1** : Montage "Dip-coating"

#### **IV.6. Avantages de la méthode sol-gel**

Les avantages de la méthode sol-gel se résument en :

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs de grande pureté.
- Dopage relativement facile par son principe.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Contrôle de l'épaisseur des couches obtenues.

- Température de déposition peu élevée
- Obtention des couches de formes complexes.
- Coût faible de fabrication.

### IV.7.3. Trempage - tirage (dip-coating)

La méthode « dip-coating » permet de déposer un film mince du sol sur substrat de verre, pyrex ou silice, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'ondes optiques. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et obtenir des guides d'épaisseurs importantes.

Pour notre travail expérimental, le dépôt de films de la solution (3) a été effectué à l'aide du dispositif trempage - retrait représenté sur la figure IV-1. Les substrats (plaquettes de verre) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement.

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Par conséquent, la commande énergétique de l'atmosphère entourant l'échantillon semble être nécessaire ; le travail a été effectué dans une salle propre et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du rapport du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse.

Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution. L'échantillon suspendue par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu. Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varié entre 0 et 100% selon la teneur en eau de l'écoulement d'argon.

Une pompe à vide était connectée à notre dispositif pour crée le vide secondaire. L'ensemble de ces éléments est représenté sur la figure IV-1. L'opération « dip-coating » est effectuée sur des plaques en pyrex (de 1 mm d'épaisseur, de 7.5 cm de longueur et de 2.5 cm de largeur) avec un taux d'humidité de 40%.

Les plaques de pyrex sont plongées puis tirées une seule fois de la solution préparée afin d'obtenir un dépôt mono-couche. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 1h et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant 1h .

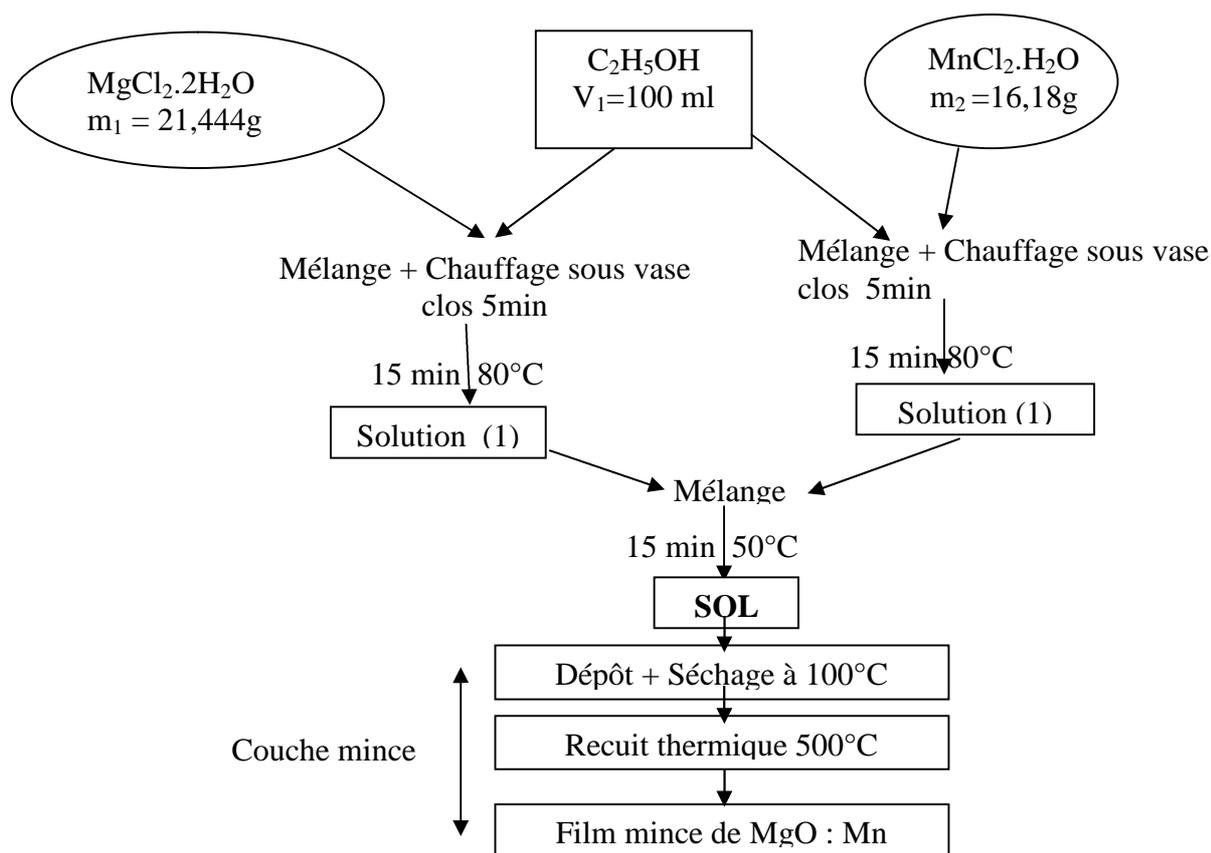
Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de MgO dopé à Mn préparés par la méthode trempage - tirage, est réalisée en utilisant la spectrophotométrie (ultraviolet - visible), l'infrarouge et l'ellipsométrie.

## VI.7. Partie pratique :

### IV.7.1. Préparation des solutions dopées de MgO :

Les solutions de MgO et de MgO dopées à Mn sont préparées à partir d'un sel métallique à base magnésium, le chlorure magnésium (II) hydraté, de formule chimique Mg Acétate et les chlorures d'Mn  $MnCl_2 (2 H_2O)$

### IV.7.2. Protocole :



**Figure IV.2 :** Protocole d'élaboration des couches minces de MgO : Mn

**MgO :C= 1 mol/l Mn :C= 0.04 mol/l**

% dopage	2,5%	5%	7,5%	10%	12,5%	%20
MgO(ml)	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
Mn(ml)	0,8 ml	2,3ml	3,6ml	4 ,8ml	5,1ml	6,6ml

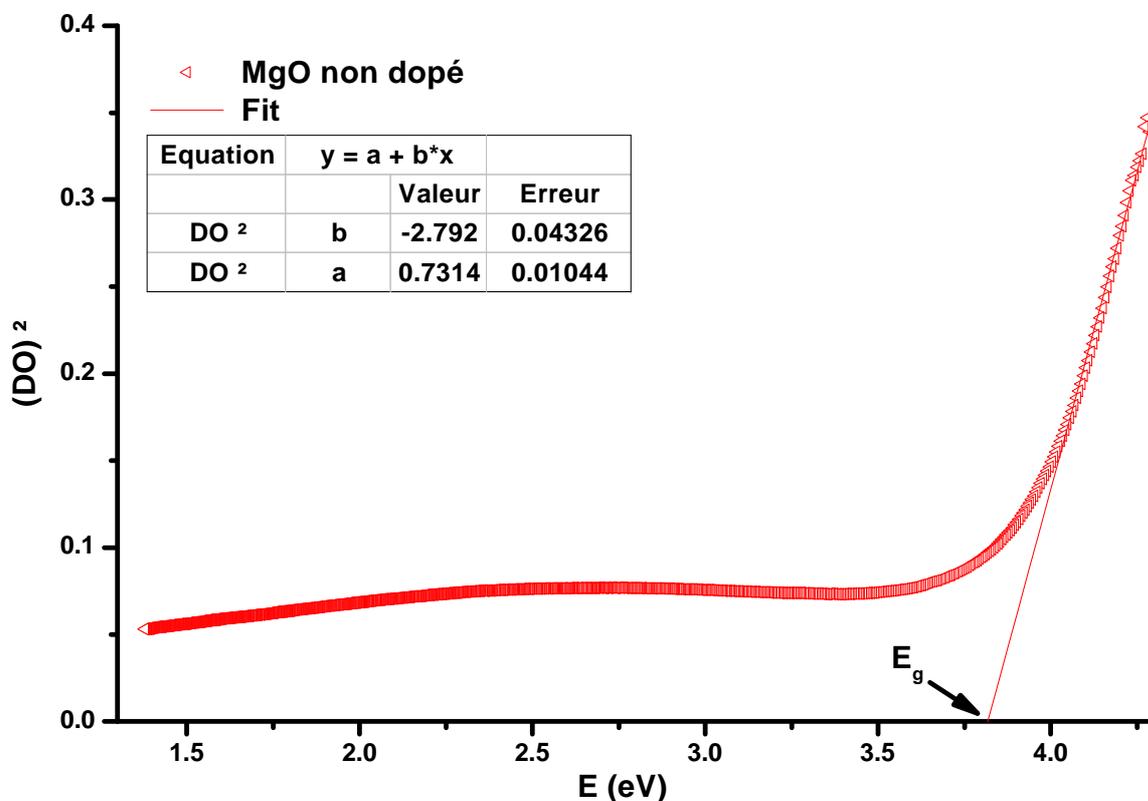
**Tableau IV.1 :** Quantités pour différents dopages.

**IV.6. Caractérisation des films de MgO dopé et non dopé :**

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

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

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



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

## ❖ Optimisation de la vitesse de dépôt

Index	Echantillons	Paramètres		Gap (eV)
A1	MgO non dopé	V=30mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	3.12
A2	MgO non dopé	V=50mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	1.64
A3	MgO non dopé	V=80mm/min	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	2.28

Tableau IV.1 : Optimisation de la vitesse de dépôt

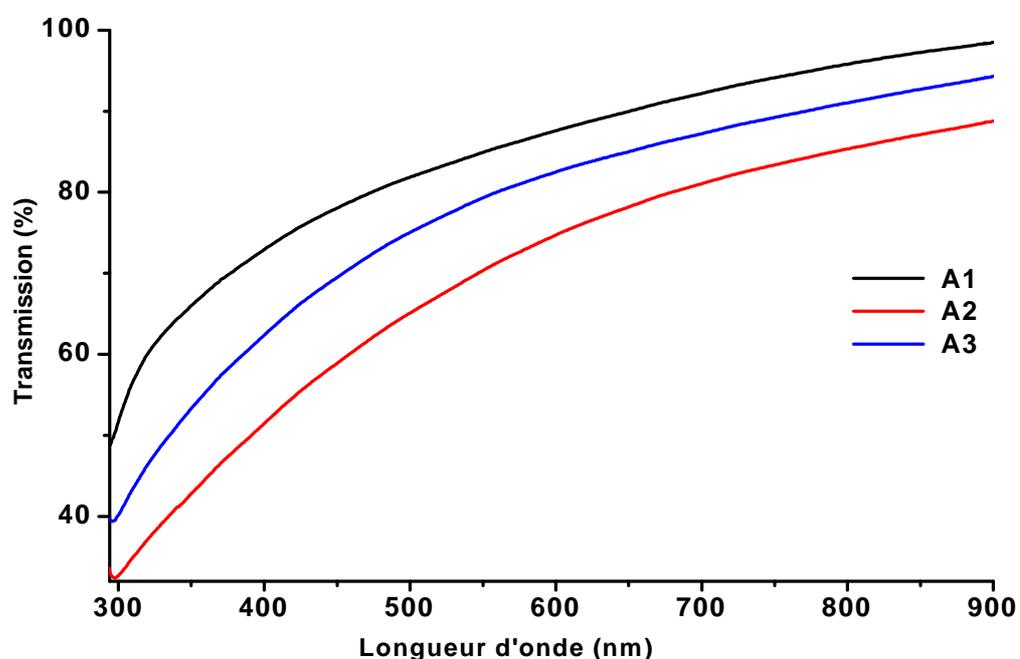


Fig IV.4 : Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour différentes vitesses de trempage

Les spectres de transmission dans l'ultraviolet-visible en fonction de la longueur d'onde de trois l'échantillon de MgO non dopés ; sont présentés sur la figure(IV.4) Les taux de transmission varient de 80% pour l'échantillon trempé à une vitesse de 50mm/min à 90% pour l'échantillon trempé à une vitesse de 30mm/min.

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

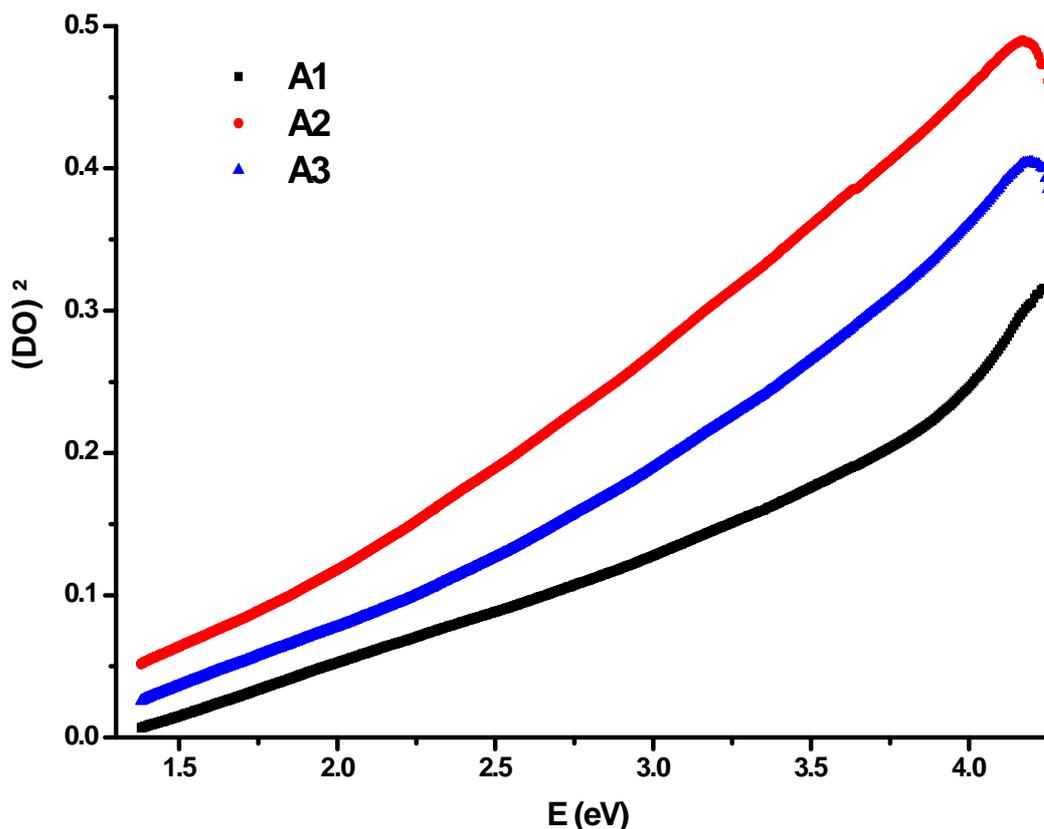


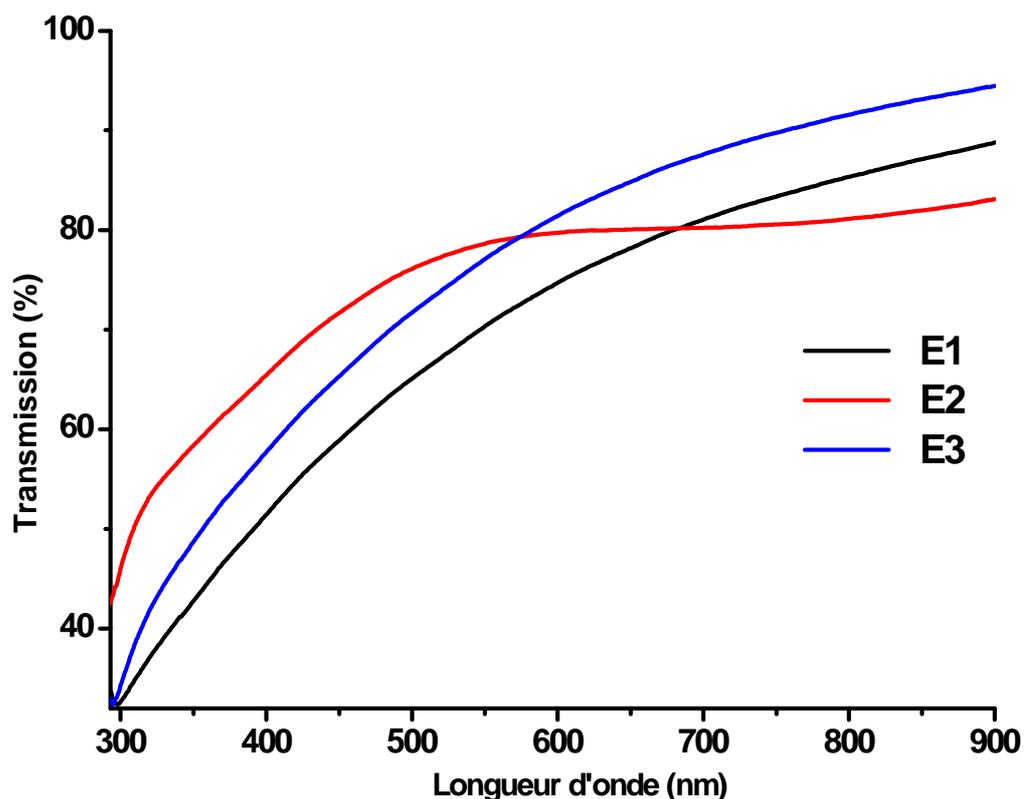
Fig IV.5 : Evolution de  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films (ATO) non dopés pour différentes vitesses de trempage

Le gap optique ( $E_g$ ) de ces échantillons peut être obtenue en traçant la courbe  $\alpha (DO)^2$  en fonction de  $h\nu$  ( $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $h\nu$  énergie des photons) en extrapolant la portion droite de la ligne à l'axe de l'énergie [49]. La figure(IV.5) représente l'évolution  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$ , les valeurs du gap optique vont de 1,64 eV pour les films MgO non dopé ( $V = 50 \text{ mm / min}$ ) à 3,12eV pour les films non dopé ( $V = 30\text{mm/min}$ ) (tableau IV.1)

❖ **Optimisation de la température de recuit :**

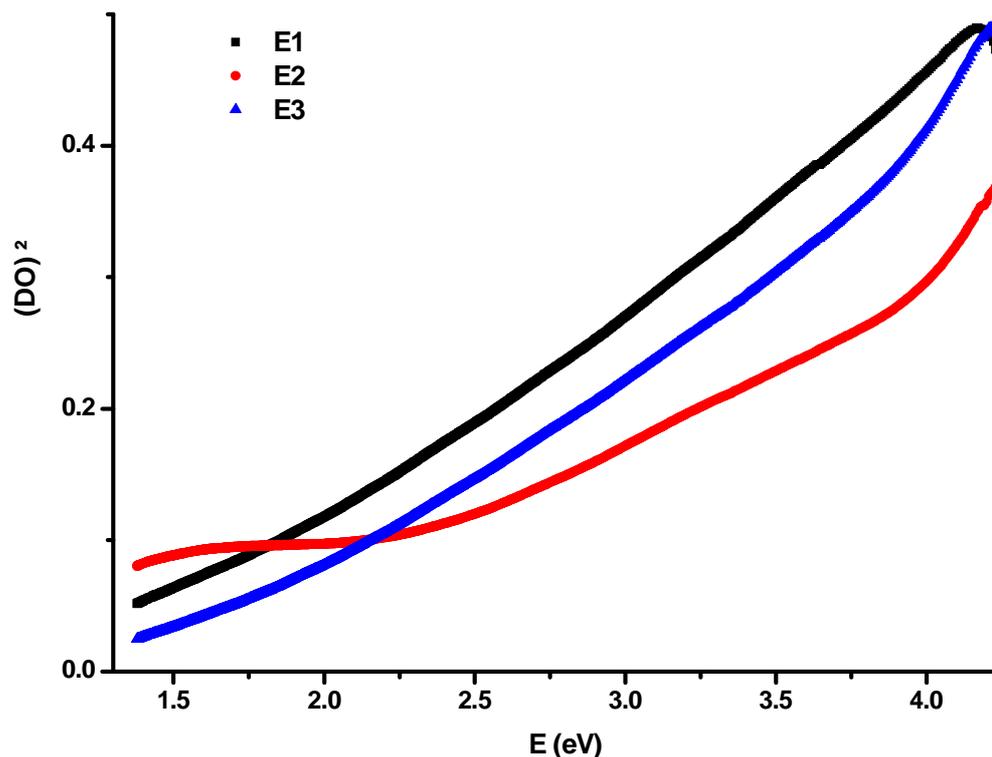
Index	Echantillons	Paramètres	Gap (eV)
E1	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/300 °C	1.74
E2	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/400 °C	3.14
E3	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	2.78

Tableau IV.3 : Optimisation de la température de recuit



**Figure IV.6 : Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés à différentes températures de recuit**

La figure IV.6 représente les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde de trois échantillons de MgO non dopés à différentes température de recuit. L'échantillon E2 soumis à une température de recuit de 400°C, correspond à une transmission de 80%, par contre les deux autres échantillons E1 et E2 n'ont par donnés de bon résultats, cela est due à la dégradation de ces 2 échantillons sous l'effet du traitement thermique.



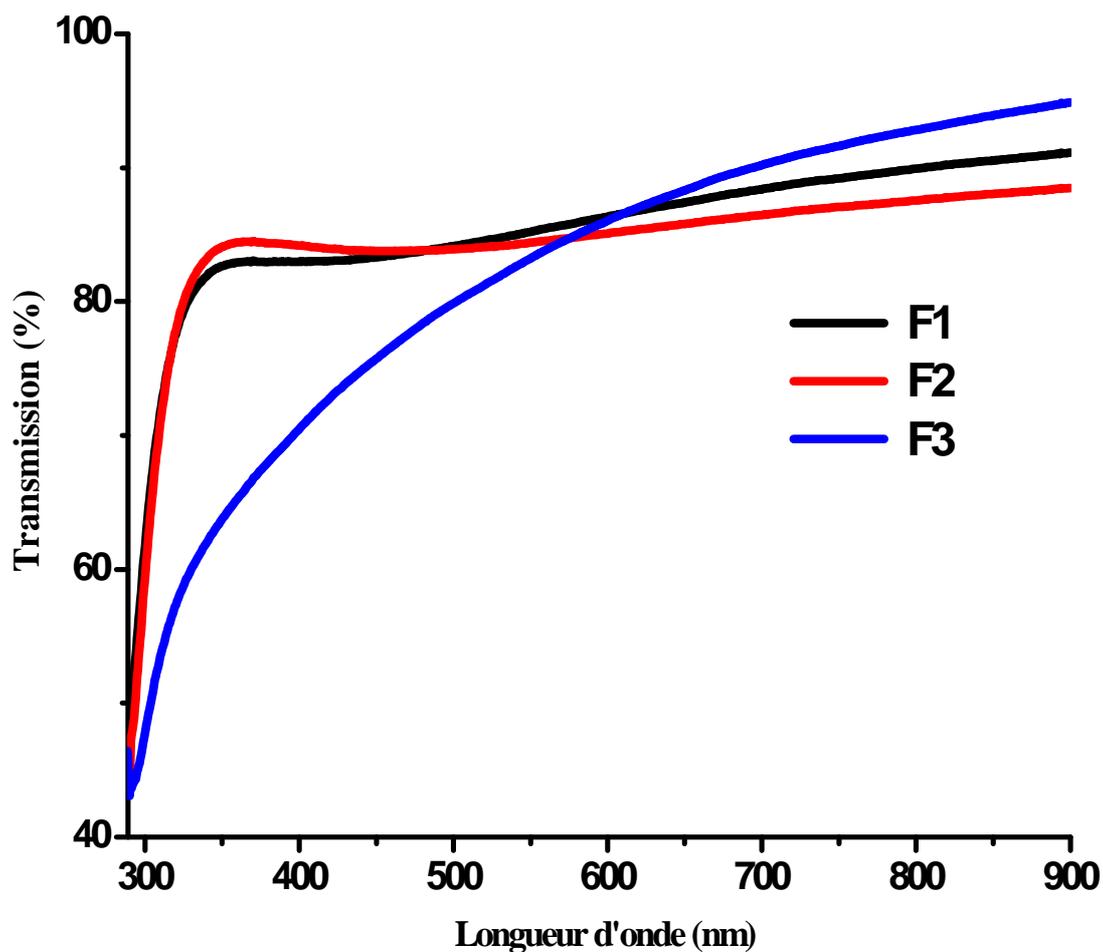
**Figure IV.7 : Evolution de  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films (ATO) non dopés pour différentes températures de recuit**

Figure IV.7 correspond à l'évolution de  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$ , les résultats trouvés du gap optique vont de 1,74eV à 3,14 eV .

**Optimisation la durée de recuit :**

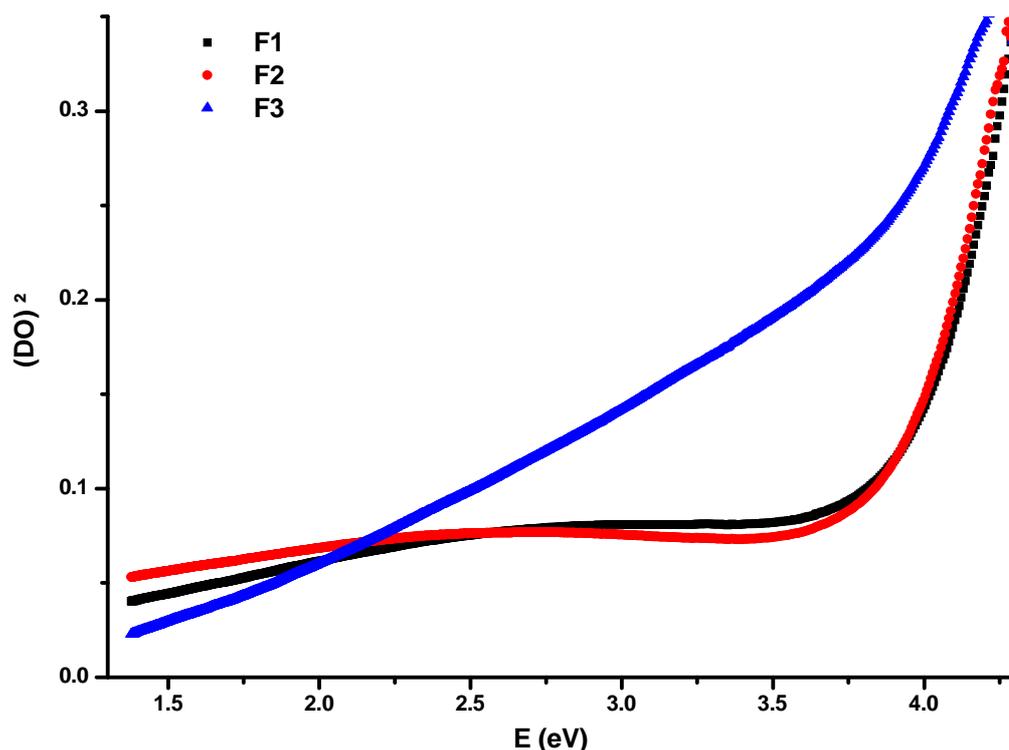
Index	Echantillons	Paramètres	Gap (eV)
F			
F1	MgO non dopé	Séchage : 10min/110 °C Recuit : 15min/500 °C	3.88
F2	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 °C Recuit : 30min/500 °C	3.80
F3	MgO non dopé	Séchage : 30min/110 °C Recuit : 45min/500 °C	3.22

**Tableau IV.4 : Optimisation de la durée de recuit**



**Figure IV.8 : Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés à différentes durées de recuit**

La figure IV.8 : représente les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , de trois échantillons de MgO non dopé à différentes durées de recuit. L'échantillon F3 soumis à un recuit de 15mn représente une transmission de 90%, donc la durée choisit pour le recuit de nos échantillons est de 15mn ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ).



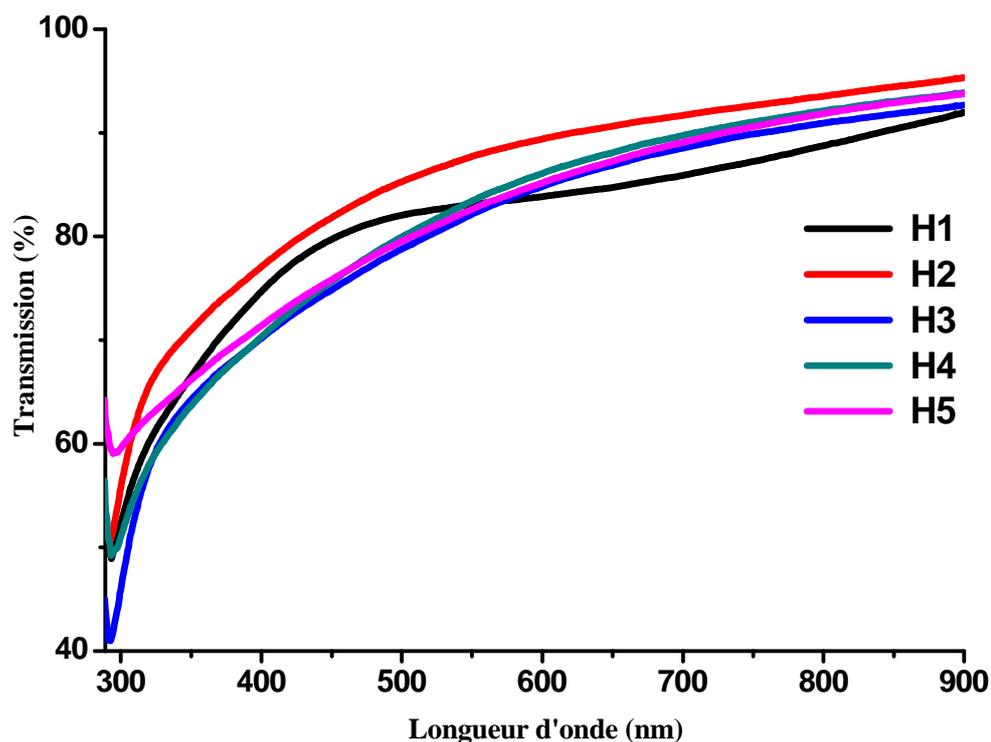
**Figure IV.9 :Evolution de  $(DO)^2$  en fonction de  $h\nu$  des films (ATO) non dopés pour différentes durées de recuit**

D'après la figure IV.10 ,les valeurs du gap optique pour les trois échantillons vont de 3,22 eV à 3,88eV .

❖ **Optimisation du nombre de trempages (couches)**

Index	Echantillons	Paramètres	Gap (eV)
H1	MgO non dopé	Séchage : 10 min/110 °C Recuit : 15 min/500 °C 1 couche	3.35
H2	MgO non dopé	Séchage : 15 min/110 °C Recuit : 15 min/500 °C 2 couches	4.32
H3	MgO non dopé	Séchage : 30 min/110 °C Recuit : 15 min/500 °C 3 couches	4.29
H4	MgO non dopé	Séchage : 15 min/110 °C Recuit : 15 min/500 °C 4 couches	4.33
H5	MgO non dopé	Séchage : 30 min/110 °C Recuit : 15 min/ 500 °C 5 couches	4.33

**Tableau IV.5 : Optimisation du nombre de trempages**



**Figure IV.10 : Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour plusieurs trempages (nombre de couches)**

Les spectres de transmission dans l'UV-visible en fonction de la longueur d'onde de cinq échantillons de MgO non dopés pour différentes couches sont représentés sur la figure (IV.11). L'échantillon H1 qui correspond à un dépôt d'une couche présente une transmission de 90%, donc le temps de séchage qu'on doit utiliser est de 15min ( $T=110^{\circ}\text{C}$ ) et le temps de recuit est de 15min ( $T=500^{\circ}\text{C}$ ), avec un trempage et un recuit pour l'échantillon à une couche.

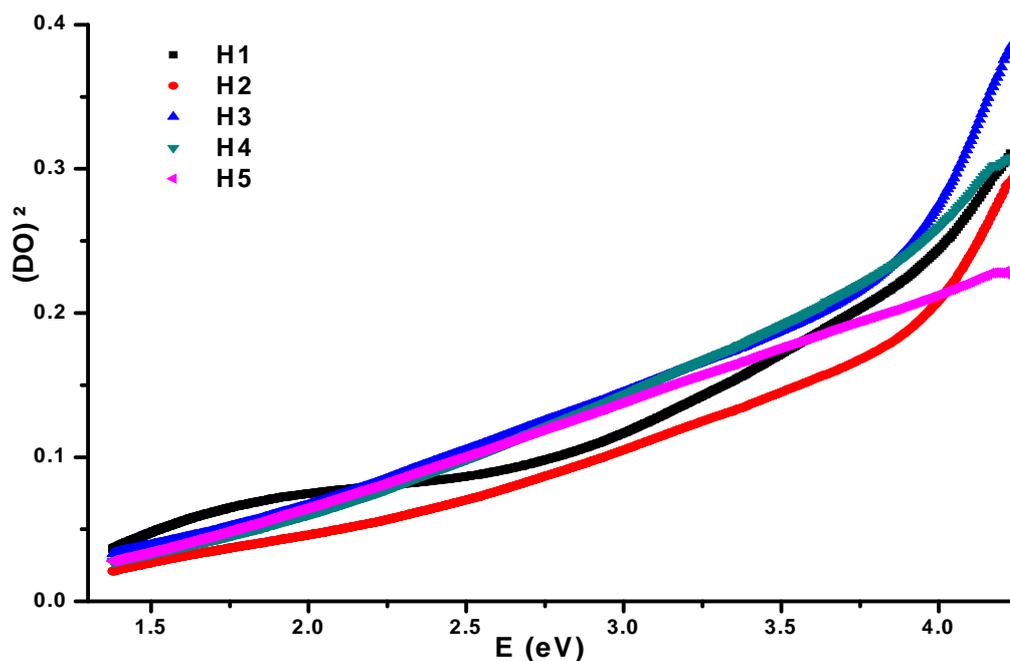


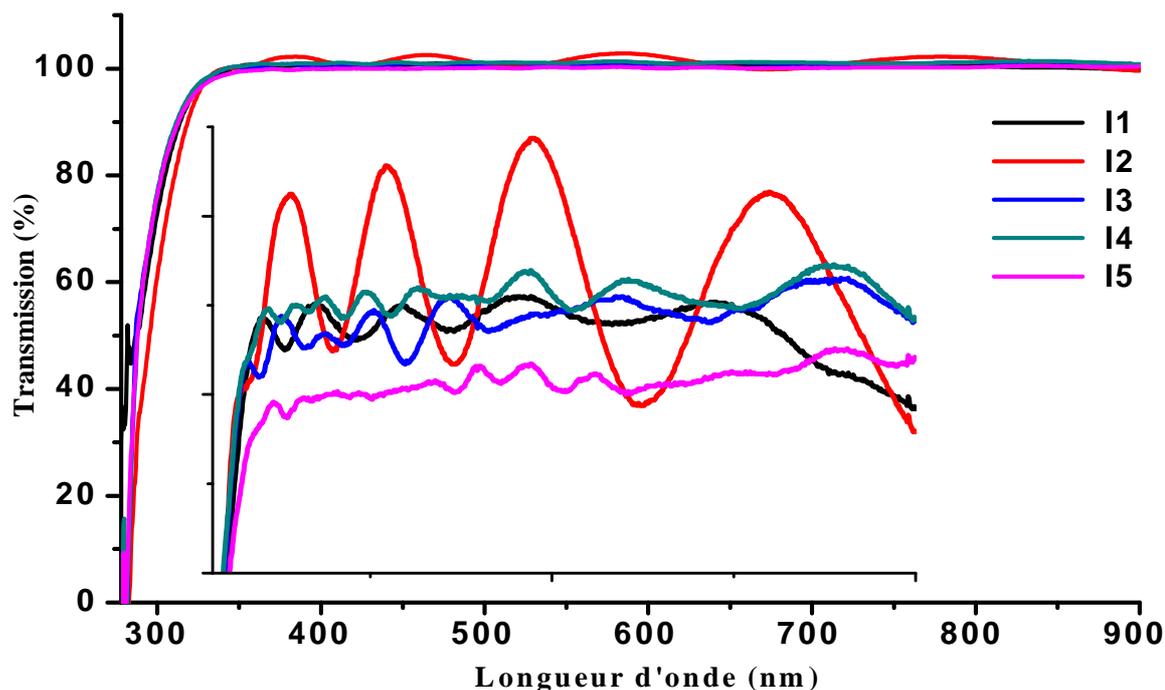
Figure IV.11 :Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches minces MgO non dopés

Les valeurs du gap optique sont déduites des spectres de transmission optique, vont de 3,35 eV à 4,33eV.

**Optimisation de la concentration de la solution :**

Index	Matière	Paramètres	Gap (eV)
I			
I1	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 Recuit : 15min/500 C = 1 mol/l	3.80
I2	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 Recuit : 15min/500 C = 1.2 mol/l	4.28
I3	MgO non dopé	Séchage : 15min / 110 Recuit : 15min / 500 C = 1.5 mol/l	4.35
I4	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 Recuit : 15min/500 C = 1.8 mol/l	4.34
I5	MgO non dopé	Séchage : 15min/110 Recuit : 15min/500 C = 2 mol/l	4.35

Tableau IV.6 : Optimisation de la concentration de la solution

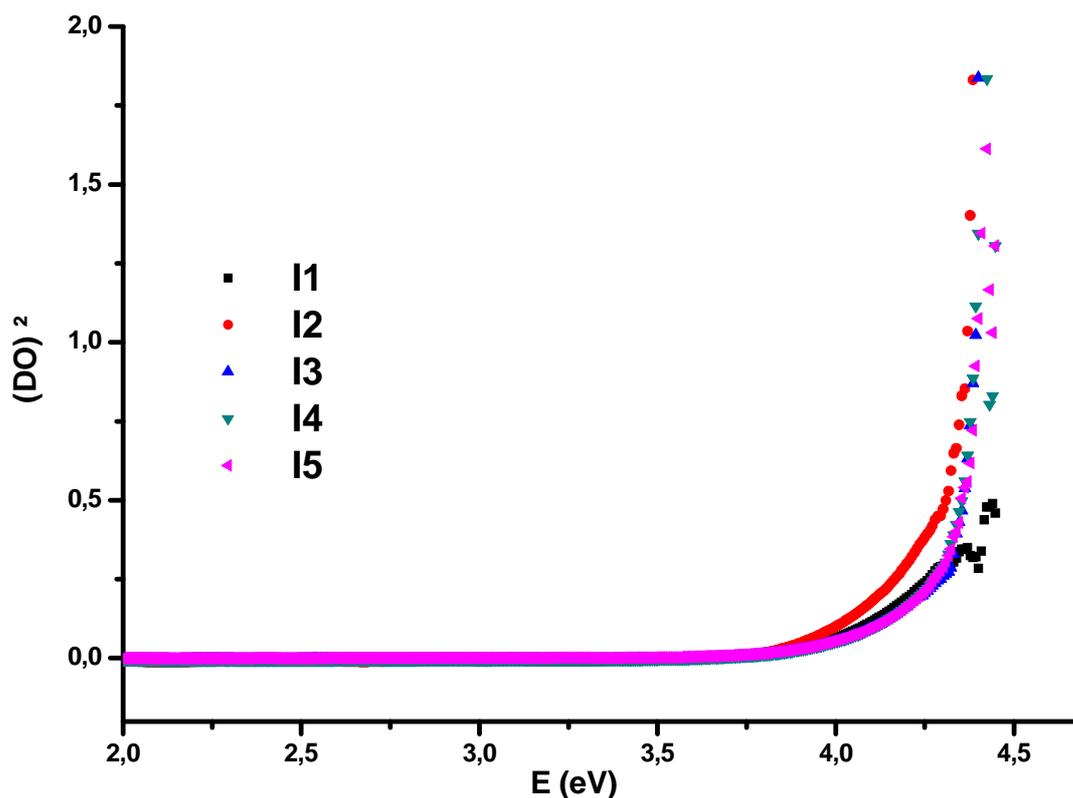


**Figure IV.12 : Spectres de transmission des films (ATO) de MgO non dopés pour de la concentration de la solution**

La figure IV .12 représente les spectres de transmission de cinq échantillons de MgO non dopés à différentes concentration (1 - 1,2 - 1,5 - 1,8 et 2 mol/l).

Le taux de transmission de ces échantillons correspond approximativement 100 % , d'où on a matériau à large gap et transparent .

On remarque que tous les spectres présentent des ondulations, ce la nous amène à dire que nos couches sont hémogénies et de bonnes qualites.



**Figure IV.13 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches minces MgO non dopés**  
 La figure IV. 13 à la partir des spectres de transmission, on a déduit les valeurs du gap optique de ces 5 échantillons qui vont de 3 ,8eV à 4,35 eV

#### Détermination de l'épaisseur :

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

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

**Avec :**  $n_c = n_c(\lambda_1) = n_c(\lambda_2) = 3.4$

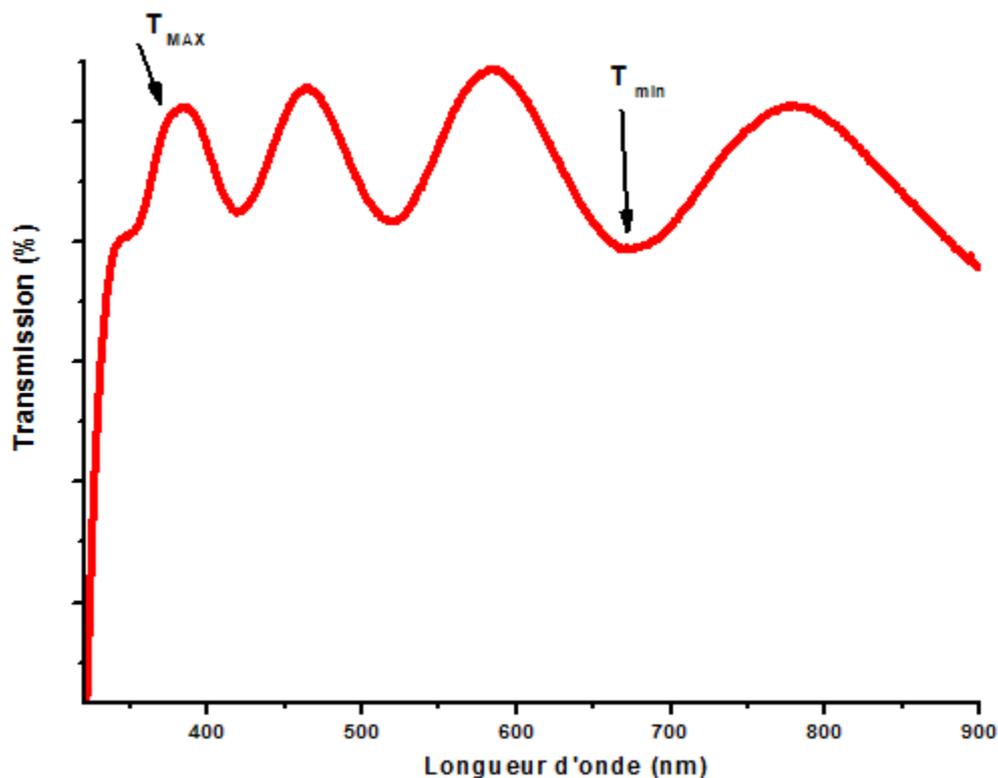


Figure IV.14 : Détermination de l'épaisseur du film MgO non dopé ( $C = 1.2 \text{ mol/l}$ )

A partir du spectre de transmission représenté dans la figure (IV.14), les valeurs de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont **383** et **672** nm respectivement. La substitution de ces données dans l'équation montre que l'épaisseur du film est de l'ordre de **393** nm.

AN:  $\lambda_1 = 383 \text{ nm}$ ;  $\lambda_2 = 672 \text{ nm}$ :

$$e = \frac{3 * 383 * 672}{2 * 3.4 * (672 - 383)} = \mathbf{393 \text{ nm}}$$

❖ Effet du dopage

Index	Matière	Paramètres	Gap (eV)
S0	MgO non dopé	Séchage : 15min / 110 °C Recuit : 15min / 500 °C	2.78
S1	MgO : Mn (2,5%)		4.30
S2	MgO : Mn (5%)		3.53
S3	MgO: Mn (7,5%)		3.90
S4	MgO : Mn (10%)		4.31
S5	MgO : Mn (12,5%)		3.28
S6	MgO : Mn (20%)		3.53

TableauIV.7 : Effet du dopage

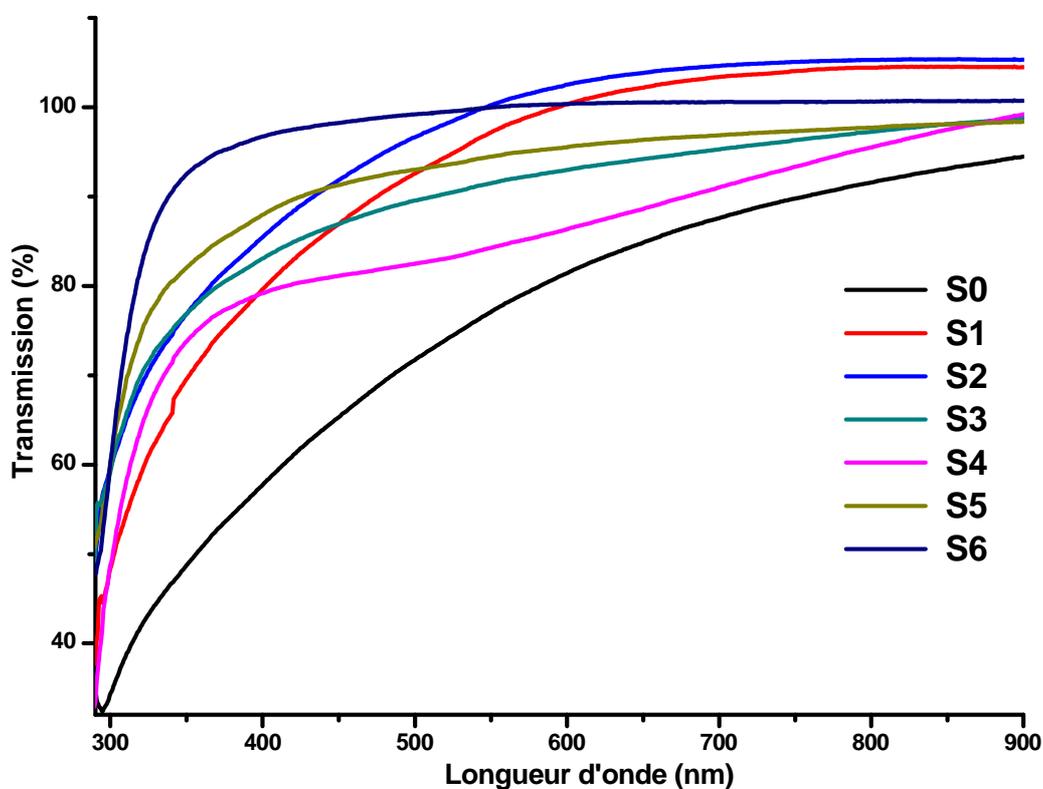
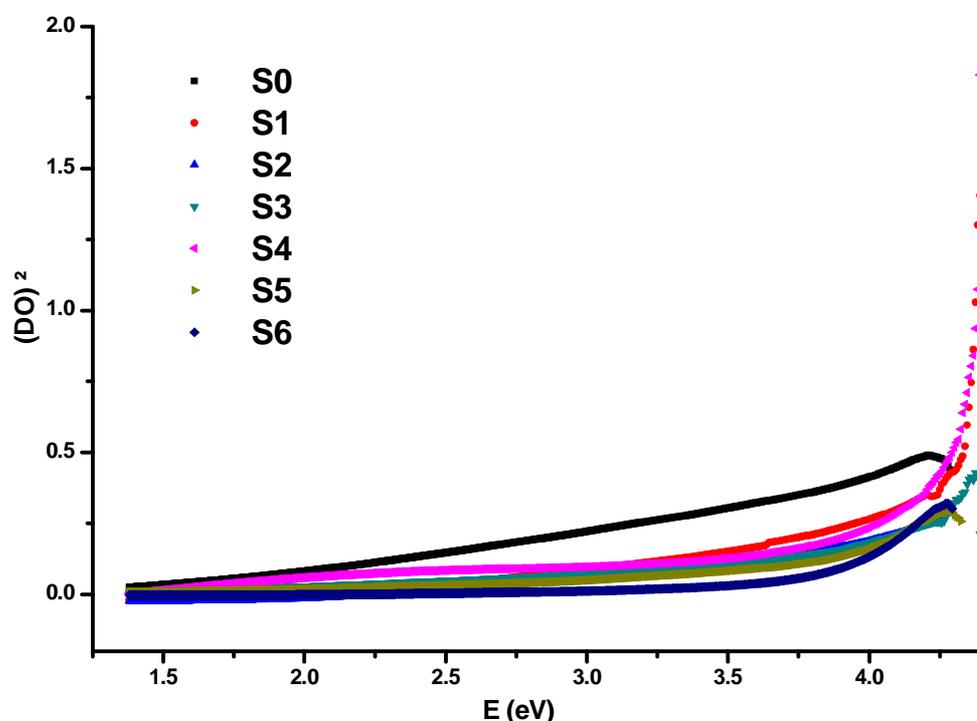


Figure IV .15 : Spectres de transmission optique des échantillons de MgO :Mn,effet du taux de dopage.

Nous avons représenté sur la figure (IV.15), les spectres de transmission optique de nos films MgO dopés au Manganèse (Mn), en faisant varier le taux de dopage de Mn dans nos couches. On remarque leur transparence dans la gamme spectrale du visible et le maximum de la transmittance diminue en faisant varier le taux de dopage.

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

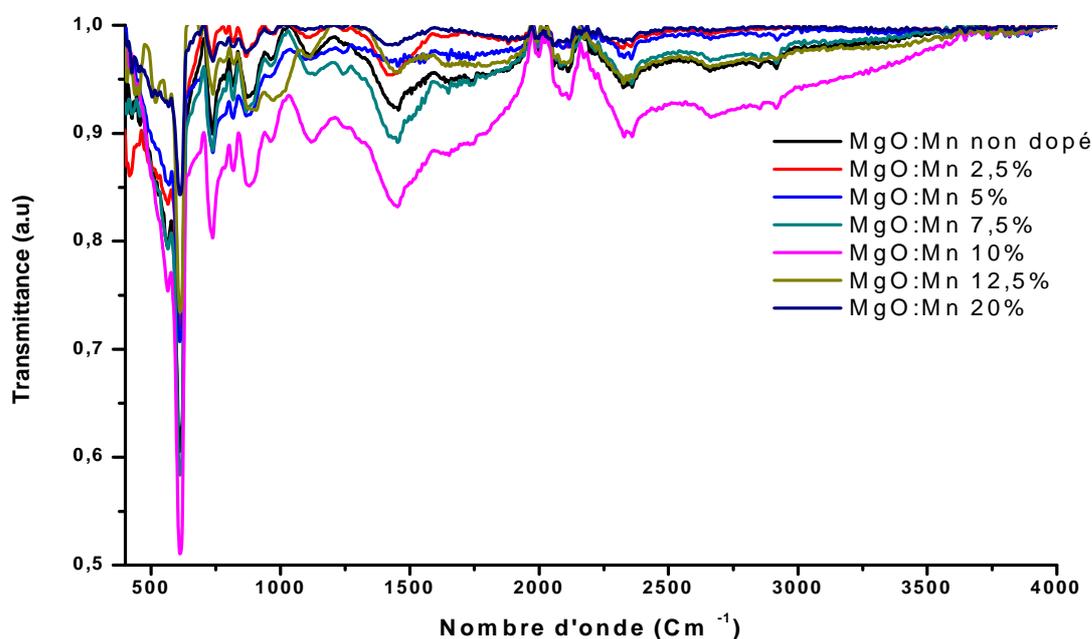
Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en rapprochant de la région Ultra-violet, ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation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



**Figure IV.16 : Effet du taux de dopage sur le gap optique**

La figure (IV.16) représente la variation de la densité optique de nos couches minces de MgO non dopé et dopé Mn. Les valeurs du gap optique variant entre 2.78 eV et 4.31 eV. La diminution du gap optique en fonction du dopage est due éventuellement à l'effet du rétrécissement des bandes, cette diminution de  $E_g$  est due aux impuretés du manganèse (Mn) dans la matrice de MgO.

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



**Figure IV-17 : Spectres infrarouges des échantillons non dopé, et dopés en Mn déposé sur des substrats de silicium.**

- La figure IV-17 représente les spectres infrarouges de MgO non dopé et dopé Mn, déposé par la technique de trempage-tirage sur des substrats de silicium et recuit à 500°C pendant une heure.
- Le pic d'absorption autour de 620  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Mg - O.
- Les vibrations Mg - O - Mg apparaissent dans la plage 750  $\text{cm}^{-1}$ . La bande 900  $\text{cm}^{-1}$  est probablement les pics d'absorption Mn - O groupes hydroxyles de métal.
- Les bandes observées dans le plage de 1200  $\text{cm}^{-1}$  et 1450  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de vibration Mg - O ou Mg = O, des liaisons qui sont des modes de phonons optiques actives en infrarouge.
- La présence des groupes O - H est confirmée par les bandes autour de 2650  $\text{cm}^{-1}$  et 2900  $\text{cm}^{-1}$ .
- Par ailleurs la bande entre 2250  $\text{cm}^{-1}$  et 2300  $\text{cm}^{-1}$  indique l'existence de molécules  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant.

## IV.6. 3. Etude par Ellipso mètre

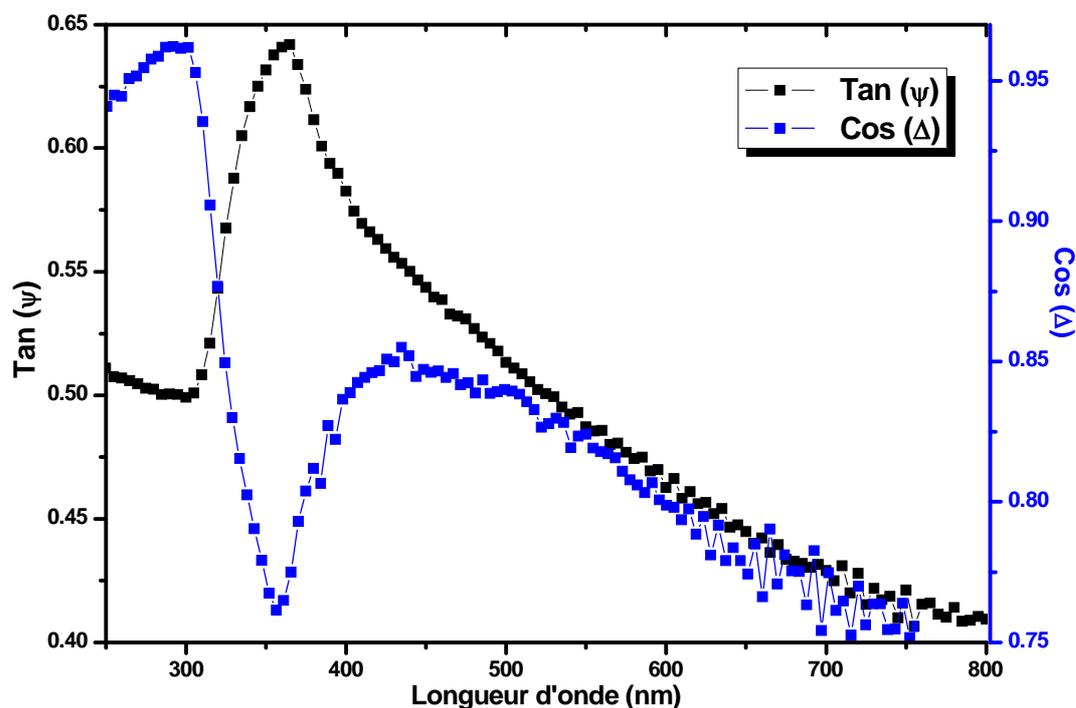


Figure IV.18 : Variation de l'amplitude  $\text{Tan } \Psi$  et la phase  $\text{cos } \Delta$  du MgO à une couche recuite à  $500^{\circ}\text{C}$  pendant 15min

La figure IV.18 montre l'évolution de l'amplitude et de la phase pour les films MgO non dopé, dans la gamme 250-800 nm et présente la même allure caractéristique des oxydes transparentes. La gamme entre 250-450 nm correspond à l'absorption de l'échantillon. Cette absorption est due à la dégoutation de l'échantillon.

MgO
Substrat verre pyrex
MgO
SiO <sub>2</sub>
Si (100)

Figure IV.19 : Structure d'un échantillon

#### Par le traitement thermique

La structure de l'échantillon représentée sur la figure IV.19 est utilisée pour l'analyse des courbes expérimentales.

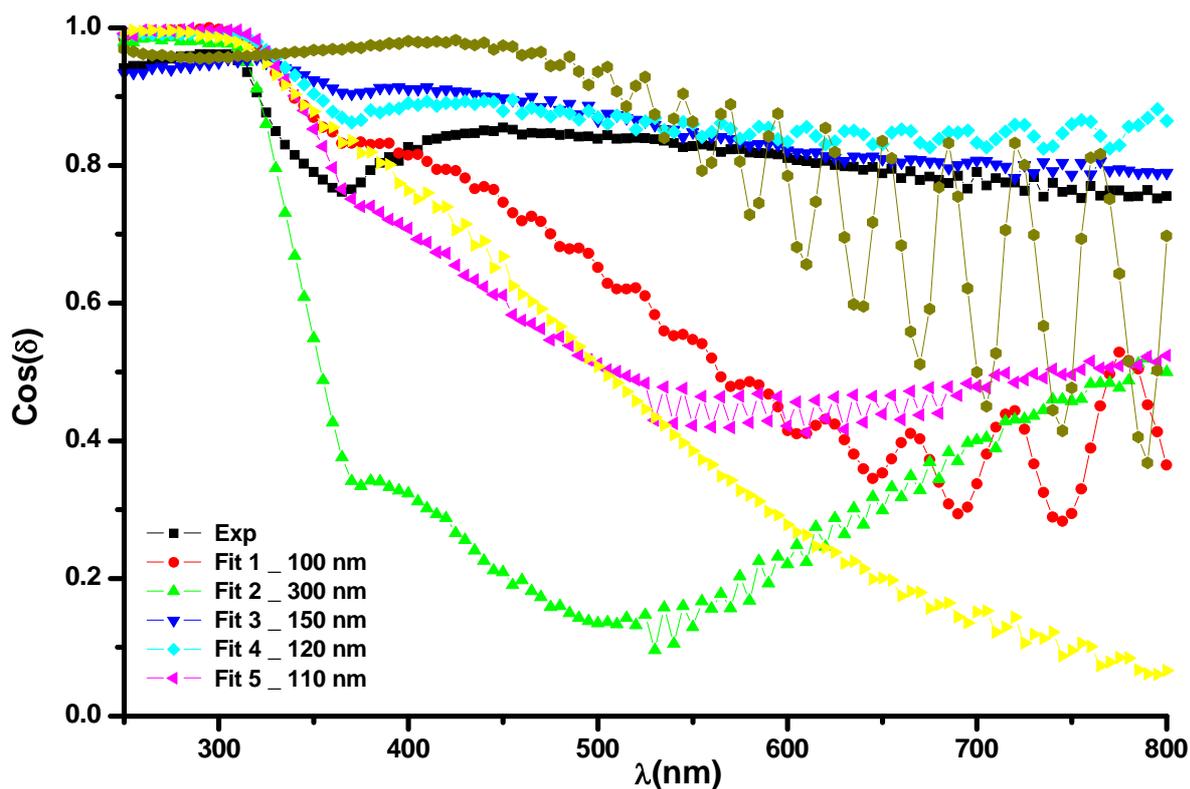


Figure IV.20 : Evolution de la phase  $\cos \Delta$  pour différentes épaisseurs

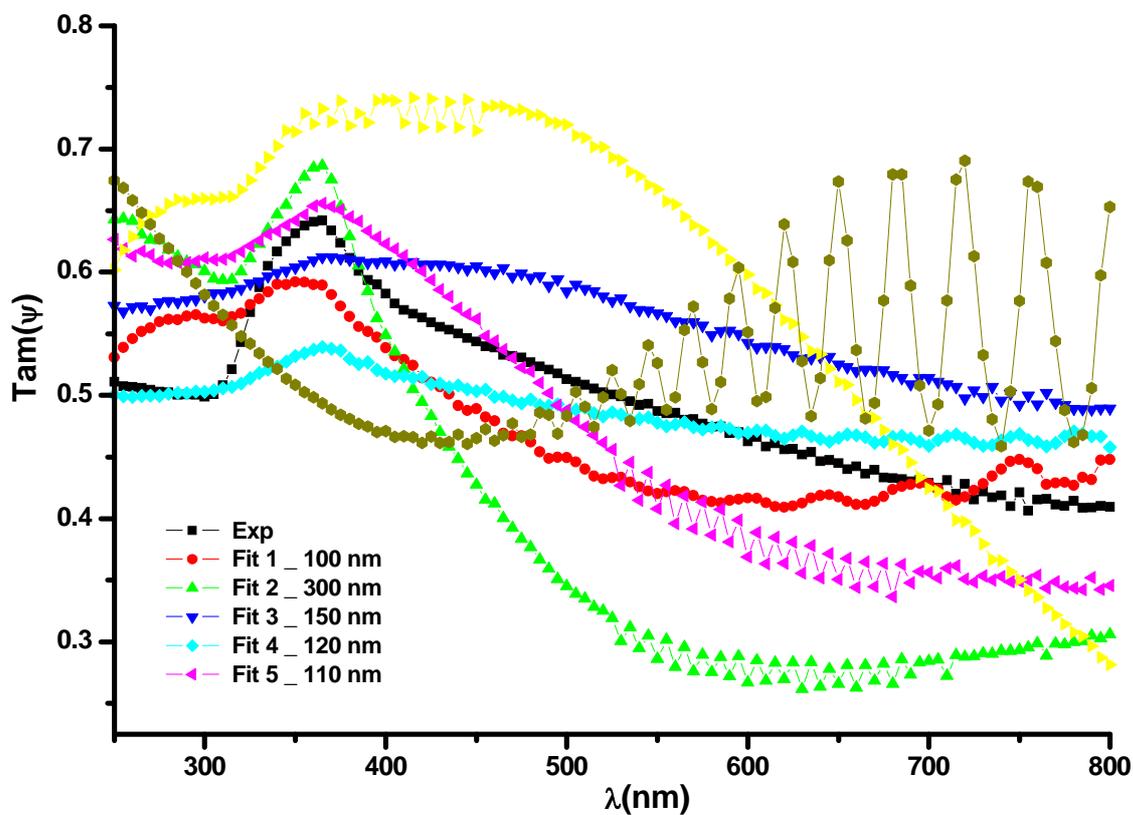
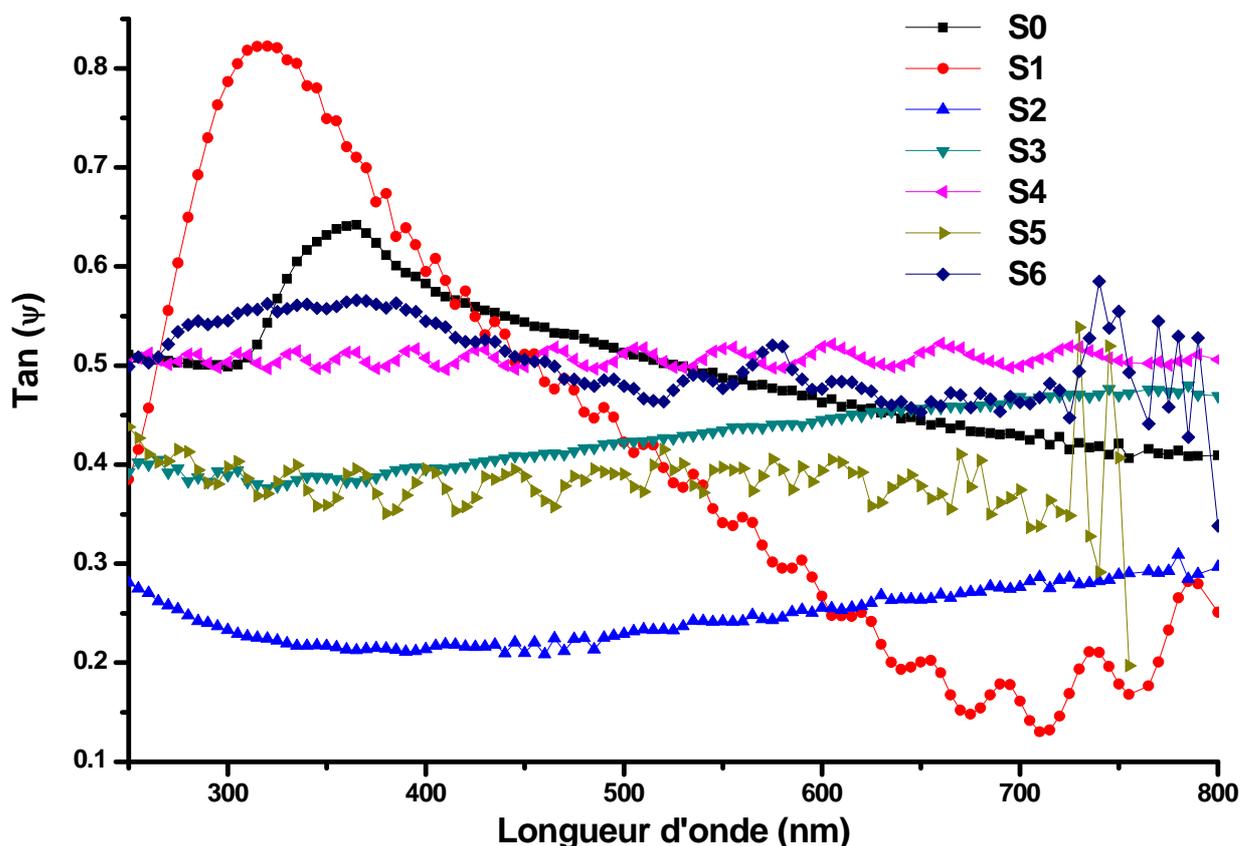


Figure IV.21 : Evolution de la phase  $\text{Tan } \Psi$  pour différentes épaisseurs

En utilisant le modèle de tauc Lorentz, nous avons réalisé une fit à différentes épaisseurs. Les figures IV.21 et IV.22 représentent l'ajustement des courbes expérimentales (amplitude et phase) pour le film MgO non dopé.

On a constaté, qu'il n'est possible d'avoir un ajustement adéquat, permettant de déterminer l'indice de réfraction ( $n$ ), et le coefficient d'extinction ( $K$ ); cela est due à l'épaisseur du substrat qui est de l'ordre de 1,2 mm



**Figure IV.22 : Evolution de l'amplitude pour différents taux de dopage du MgO :Mn**

La figure IV.24 montre l'évolution de l'amplitude  $\tan \Psi$  en fonction du taux de dopage en manganèse (Mn). On remarque que les spectres obtenus ne présentent pas les mêmes allures, cela confirme le résultat trouvé par la spectroscopie UV-visible qui montre la dégradation de nos films sous l'effet du traitement thermique.

## **Bibliographie du chapitre IV**

---

- [78] J. Kong et al., *Materials Chemistry and Physics*; 114, pages 854 – 859 (2009).
  - [79] P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, *Math-Pys. Kl*; pages 2 96–100 (1918).
  - [80] H. Yचना et al., *J. Alloys and Compounds H* 53, pages 292 – 297(2008).
  - [81] L. Yaj et al., *Surface and Coatings Technology* 88, pages 239 – 247 (1996).
  - [82] L. Hong et al., *App. Sur. Science* 191, pages 313 – 318 (2002).
-

## **CONCLUSION GENERALE**

### Conclusion générale

La technique de trempage ou « Dip-coating » est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces optiquement guidantes, car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grandes taille.

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

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

Les spectres obtenus pour différents dopages en Mn présentent un pic d'absorption autour de  $620\text{ cm}^{-1}$ . Qui est attribue au mode de vibration stretching des liaisons Mg-O la vibration Mg – O – Mg apparaissent dans la plage  $750\text{ cm}^{-1}$  et les bandes entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de vibration Mg – O ou Mg = O.

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

L'analyse des échantillons par ellipsométrie, nous a permis de déterminer l'amplitude et la phase pour les films du MgO non dopé et dopé Mn.

On n'a pu traiter les courbes expérimentales pour déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction K ; au cause de l'épaisseur du substrat (1,2mm).

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