



**Faculté des Sciences
Département de Physique**

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat**

Option : Etude des nanostructures et matériaux fonctionnels

THEME

**Synthèse et caractérisation de
couches minces de (Ag_xO_y) /verre
par CVD**

Par : **LASKRI Amina**

Devant le jury :

Président :

AMARA Abdelaziz

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Directeur de thèse :

DRICI Abdelaziz

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs :

GHERS Mokhtar

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

BENDJEFFAL Hacéne

MCA

ENSET ,Skikda

Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de la température et de la molarité de la précurseur sur les propriétés microstructurales et optiques des couches minces d'Ag₃O₄ déposées par pyrolyse par pulvérisation. Des couches minces conductrices transparentes d'oxyde d'argent (Ag₃O₄) ont été préparées en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO₃) et pulvérisées sur un substrat en verre sodique chauffé à 350 ° C et recuites à 550 ° C. La diffraction des rayons X a montré que les films ont une structure monoclinique avec une orientation préférentielle le long de la direction (031). On observe un décalage visible du pic principal en fonction de la température et de la molarité de la solution. Les paramètres de réseau a, b et c sont estimés à 3,68, 9,30 et 5,20Å respectivement. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que tous les films sont nanostructurés et homogènes avec des surfaces denses. Les mesures de transmittance et de réflectance sont effectuées dans la gamme spectrale 200-1600 nm et ont donné une énergie de bande interdite (E_g) variant dans la gamme 3,07-3,25eV. L'indice de réfraction a été étudié en termes de modèles Moss, Ravindra et Herve – Vandamme. Les constantes optiques telles que l'énergie de l'oscillateur (E₀), l'indice de réfraction statique (n₀), l'énergie de dispersion (E_d) et les paramètres diélectriques (ε_r) des films ont été dérivés de l'analyse et discutés.

Les mots clés : Films minces Ag₃O₄, nanoparticules, microstructure, propriétés optiques, pyrolyse par pulvérisation.

Abstract

In the present work we studied the effect of temperature and molarity on microstructural and optical properties of Ag_3O_4 thin films deposited by spray pyrolysis. Transparent conductive thin films of silver oxide (Ag_3O_4) were prepared by using an aqueous solution of silver nitrate (AgNO_3) and sprayed onto heated soda glass substrate at 350°C and annealed at 550°C . X-ray diffraction showed that the films have a monoclinic structure with a preferential orientation along the (031) direction. A visible shift of the main peak as a function of temperature and solution molarity is observed. The lattice parameters a, b and c are estimated to be 3.68, 9.30 and 5.20\AA respectively. Scanning Electronic Microscopy (SEM) analysis shows that all films are nanostructured and homogeneous with dense surfaces. Transmittance and reflectance measurements are performed in the spectral range 200-1600 nm and yielded a band gap energy (E_g) varying in the range 3.07-3.25eV. Refractive index was studied in terms of Moss, Ravindra and Herve–Vandamme models. The optical constants such as the oscillator energy (E_0), static refractive index (n_0), dispersion energy (E_d) and dielectric parameters (ϵ_r) of the films were derived from the analysis and discussed.

Keywords: Ag_3O_4 thin films, nanoparticles, microstructural, optical properties, spray pyrolysis.

ملخص

في العمل الحالي , قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة و المولارية علي الخصائص الميكرورية والبصرية للأغشية الرقيقة Ag_3O_4 المترسبة بواسطة الانحلال الحراري بالرش. تم تحضير أغشية رقيقة موصلة شفافة من أكسيد الفضة Ag_3O_4 باستخدام محلول مائي من نترات الفضة $AgNO_3$ و رشها علي طبقة سفلية من زجاج الصوديوم ثم تسخينها الي 350 درجة مئوية و ملدنة الي 550 درجة مئوية . أظهر حيود الأشعة السينية أن الأفلام لها هيكل أحادي الميل مع اتجاه تفضيلي علي طول الاتجاه (031). لوحظ تحول مرئي للذروة الرئيسية كدالة لدرجة الحرارة و مولارية المحلول تقدر معاملات الشبكة a و b و c ب 3.68 و 9.30 و 5.20 علي التوالي. يظهر تحليل الفحص المجهرى و الالكتروني (SEM) أن جميع الأفلام ذات بنية نانوية و متجانسة مع الأسطح الكثيفة. يتم اجراء قياسات النفاذية و الانعكاس في النطاق الطبيعي 200-1600 nm و تعطي طاقة فجوة نطاق (علي سبيل المثال) متفاوتة في النطاق 3.07-3.25 eV. تمت دراسة معامل الانكسار باستخدام نماذج موس (Moss) و رفيندرا (Ravindra) و هرف- فندام (Herve -Vandamme) . تم اشتقاق الثوابت البصرية مثل طاقة المذبذب (E_0) , ومعامل للانكسار الثابت (n_0) و طاقة التشتت (E_d) و المعلمات العازلة (ϵ_r) للأغشية من التحليل و المناقشة.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة Ag_3O_4 , الجسيمات النانوية ,البنية المجهرية , الخواص البصرية , الانحلال الحراري بالرش.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les couches minces d'oxyde d'argent	
I.Introduction	3
I.1 Vous avez dit "nano" ?	3
I.2 Nanotechnologie, où en sommes-nous?	4
I.3 Les Nanoparticules	6
I.3.1 Qu'est-ce qu'une	6
I.3.2 Où trouve-t-on les nanoparticules ?	7
I.3.3 Nanoparticules inorganiques	8
I.3.3.1 Les métaux	8
I.3.3.2 Les oxydes métalliques	8
I.3.3.3 Les points quantiques	9
I.3.4 Des propriétés nouvelles	10
I.3.5 Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?	11
I.3.5.1 Les procédés en phase gazeuse	12
I.3.5.2 Synthèse par déposition de vapeurs	13
I.3.5.3 Formation de colloïdes	14
I.3.5.4 Les procédés mécaniques d'attrition	14
I.4. Les nanoparticules d'argent	16
I.4.1 Généralités	16
I.4.1.1 Caractéristiques	16
I.4.1.2 Difficultés d'étude	17
I.4.2 Synthèse des nanoparticules d'argent	17
I.4.2.1 Méthode chimique	18
I.4.2.2 Méthode physique	21
I.4.3 Avantages et inconvénients des différentes techniques	21
I.4.4 Usages des nanoparticules d'argent	21
I.5 Définition d'une couche mince	22
I.5.1 Les différentes techniques de dépôt en couches minces :	23
I.5.1.1 Méthodes physiques	23
a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	23
b. Dépôts par pulvérisation cathodique	24

TABLE DES MATIERES

I.5.1.2 Méthodes chimiques	25
a. Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)	25
b. Méthode colloïdale	26
c. Méthode sol gel	26
d. Méthode hydrothermale	27
I.6 Spray pyrolyse	28
I.6.1 Influence de la température de substrat	28
I.6.2 Influence de la concentration du précurseur	30
I.6.3 Principe général du procédé spray :	30
I.6.3.1 Solutions de départ (source)	30
I.6.3.2 Génération des gouttelettes (transport)	31
I.6.3.3 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	31
I.7 Croissance des films minces	31
I.7.1 Mode de croissance des couches minces	31
I.7.2 Les substrats	33
I.7.2.1 Les types de croissance des films minces	33
I.7.2.2 Les contraintes de cohérence	34
I. 8.Propriétés physiques et chimiques de l'argent	35
I.8.1 Oxydes d'argent	36
I.9 Utilisations de l'argent métallique	39
I.9.1 Les applications	39
I.9.2 Catalyseur	39
I.9.3 Bactéricide et algicide	39
I.9.4 Batteries à l'oxyde d'argent	39
I.9.5 Fabrication de miroirs	39
I.9.6 Amalgames dentaires	40
I.10 Utilisations du nano-argent	40
I.10.1 Dispositifs électroniques	40
I.10.2 Catalyseurs	40
Conclusion	40

TABLE DES MATIERES

Chapitre II: Techniques d'élaboration et caractérisation d'Ag_xO_y

II. Introduction	45
Partie 1 : Généralités sur les techniques d'élaboration utilisées	
II.1 Préparation des couches minces	45
II.1.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces	45
II.2. Méthode de Spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique)	46
II.2.1 Principe de la technique	46
II.2.2 Montage utilisé	47
a. Système de chauffage	47
b. Système de pulvérisation	47
a. Seringue ou l'alimentation en solution de précurseur	48
II.2.3 Procédure expérimentale	48
a. Choix de la température de dépôt	48
b. Les substrats utilisés	48
b.1. Choix du substrat de dépôt	48
b.2. Préparation des substrats	49
b.3. Procédure de dépôt	49
c. Conditions expérimentales	50
d. Recuit thermique	50
Partie 2 : Les techniques de caractérisation des couches minces	
II.3. Caractérisations structurales et morphologiques	51
II.3.1. Diffraction des rayons X (XRD)	51
II.3.1.1 Introduction et description de l'appareillage	51
II.3.1.2 Technique d'analyse	53
II.3.1.3. Exploitation des spectres DRX	54
a. Distance interréticulaire d_{hkl}	55
b. Les paramètres de maille	55
c. Taille des grains	55
d. Les contraintes	56
II.3.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
a-Principe du Microscope Electronique à Balayage	57
II.3.3 Caractérisation Optique	59

TABLE DES MATIERES

II.3.3.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis	60
II.3.3.2. Spectres de transmission et de réflexion	61
a. Coefficient d'absorption	62
b. Energie de la bande interdite	62
c. Modèle de Wemple-DiDomineco	63
Conclusion	64
Chapitre III: Résultats expérimentaux et interprétations	
III. Introduction	67
III .1 Elaboration des couches minces	67
III.1.1 Les conditions de dépôt de nos films	67
III.2. Caractérisation des couches d'Ag _x O _y	69
III.2.1. Analyses par diffraction de RX	69
III.2.1.1. Détermination des paramètres microstructurales	73
III.2.2. Caractérisation morphologiques	74
III.2.3. Caractérisation optiques	77
III.2.3.1. Spectres de transmission	77
III.2.3.2. Coefficient d'absorption	78
III.2.3.3. Energies de la bande interdite	79
III.2.3.4. Indices de réfraction	81
III.2.3.5. Coefficient d'extinction	85
III.2.3.6. Conductivité optique et les propriétés diélectriques	86
III.2.3.7. Analyse de la dispersion de l'indice de réfraction	91
Conclusion générale et perspectives	100
Annexe	202

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Légende	Page
Fig. I.1	Classification des nanomatériaux	6
Fig. I.2	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	7
Fig. I.3	Représentation schématique et visuelle d'un point quantique	10
Fig. I.4	Particules d'argent électro déposées à l'isotope	16
Fig. I.5	Vue générale des méthodes de synthèse (A), propriétés biologiques (B), applications biomédicales et toxicité (C) des nanoparticules d'argent	18
Fig. I.6	Illustration de la méthode de Lee-Meisel	19
Fig. I.7	Schéma de la synthèse biochimique des nanoparticules d'argent	20
Fig. I.8	Les différentes techniques de dépôt en couches minces	23
Fig. I.9	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	24
Fig. I.10	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	25
Fig. I.11	Autoclave à chemise en téflon	27
Fig. I.12	Différents processus de la méthode spray pyrolysis suivant l'augmentation de la température	29
Fig. I.13	Les différents modes de croissance des couches minces	32
Fig. I.14	Structures cristallines des couches minces: (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée	34
Fig. I.15	Les interfaces cohérente et semi-cohérente d'une couche mince	35
Fig. I.16	Voltammogrammes (premier cycle en trait plein et deuxième cycle en pointilles) d'Ag(111) dans NaOH 0,1 M aère. $v_b = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.	36
Fig. I.17	Voltammogramme cyclique de l'électrode Ag_3O_4 à $1 \text{ mV} / \text{s}$ dans 1M KOH	38
Fig. I.18	Profil de décharge de l'électrode Ag_3O_4 à 1 mA	38

Liste des figures

Chapitre II

Figure	Légende	Page
Fig. II.1	Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	47
Fig. II.2	Rayons diffractés par une famille de plans réticulaires	52
Fig. II.3	Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)	53
Fig. II.4	Diffractomètre D-500 à anode de cobalt (IPCMS)	54
Fig. II.5	Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction de RX	56
Fig. II.6	Principe du microscope électronique à balayage	58
Fig. II.7	JEOL 6700 F-IPCMS- Strasbourg	59
Fig. II.8	Spectrophotomètre Elmer Lambda 950 spectromètre	60
Fig. II.9	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	61

Chapitre III

Figure	Légende	Page
Fig. III.1	Balance électronique	68
Fig. III.2	Four programmable de type (Nabertherm-Allemagne)	69
Fig. III.3	Spectres de diffraction de rayons X des couches minces d'Ag ₃ O ₄ obtenus par spray pyrolysis.	70
Fig. III.4	Evolution du pic (031) en fonction de la concentration et de la température de recuit.	71
Fig. III.5	Spectres de diffraction de rayons X des couches minces d'AgO obtenus par spray pyrolysis	73
Fig. III.6	Images MEB des couches mince Ag ₃ O ₄ obtenues avec différentes conditions de recuit et concentration (a : couche non recuite 0.1M, b : couche non recuite 0.2M, c : couche recuite 0.1M, d : couche recuite 0.2M)	75
Fig. III.7	Histogrammes des nombres des cristallites en fonction de la taille des cristallites (a : couche non recuite 0.1M, b : couche non recuite 0.2M, c : couche recuite 0.1M, d : couche recuite 0.2M)	76
Fig. III.8	Les spectres de transmission des couches minces d'Ag ₃ O ₄ obtenues à différentes conditions de recuit et concentration	78
Fig. III.9	Les coefficients d'absorptions des couches minces d'Ag ₃ O ₄ obtenues à différentes conditions de recuit et concentration	79
Fig. III.10	Variation de la transition directe des couches minces Ag ₃ O ₄ obtenues à différentes conditions de recuit et concentration	81
Fig. III.11	La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions	83
Fig. III.12	La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap	85

Liste des figures

Fig. III.13	La variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions	87
Fig. III.14	La variation de la conductivité optique σ en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration	89
Fig. III.15	La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration.	91
Fig. III.16	La variation du facteur de perte (δ) en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration. »	92
Fig. III.17	Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions	94
Fig. III.18	Variation de n^2 en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions	94
Fig. III.19	Variation de ϵ_r en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions	95
Fig. III.20	<i>Variation de $-4\pi\chi_e$ en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions.</i>	96

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	légende	Page
Tableau I.1	Propriétés physiques de l'argent métal	36

Chapitre III

Tableau	légende	Page
Tableau III.1	Les paramètres de maille d'Ag ₃ O ₄	72
Tableau III.2	Les paramètres microstructuraux de la couche mince d'Ag ₃ O ₄ recuite et non recuite	74
Tableau III.3	Les valeurs de n_0 et les paramètres de fit déterminés en utilisant la formule de Cauchy pour les différentes couches recuites et non recuites	82
Tableau III.4	Calcul de l'indice de réfraction par différentes méthodes	86
Tableau III.5	Récapitulation des constantes optiques des couches minces Ag ₃ O ₄ obtenues à différentes conditions	97

Symboles

C : la concentration de la solution .

n : Le nombre de moles.

V : le volume du solvant.

m : la masse de nitrate d'argent (g).

M : la masse molaire de nitrate d'argent.

R : La réflectivité.

σ : La conductivité optique .

δ : facteur de perte .

n : Indice de réfraction.

λ : Longueur d'onde incidente.

d : Distance interéticulaire .

θ : Angle d'incidence du faisceau des rayons X.

h : Constante de Planck.

ν : Fréquence.

θ : Largeur du pic de diffraction à mi hauteur.

$h\nu$: Energie de photon.

E_0 : Energie de l'oscillation.

E_d : Energie de la dispersion.

ϵ_∞ : Constante diélectrique de haute fréquence.

ϵ_r : Permittivité relative.

χ_e : Susceptibilité électrique.

α : Coefficient d'absorption.

m^* : Masse effective.

e : Charge électrique.

C : Vitesse de la lumière.

k : Coefficient d'extinction.

E_g : Gap optique.

m_e : Masse de l'électron.

μ_0 : Perméabilité dans le vide.

r : Facteur d'anomalie magnéto-optique.

Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

- Mes chers parents Mohamed et Zakia pour leurs encouragements
- Monsieur DRICI Abdellaziz pour ses conseils et orientations précieuses.
- Mon cher époux pour sa compréhension et son entière disponibilité.
- Ma princesse Meriem et mon prince Adem
- Mes chères sœurs Hdjer et Amel, et mes chères frères Ali, Abdou, Khalil et Younes

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'étude et de la recherche des états condensés L'EREC (Département de Physique, Faculté des sciences de l'université Badji Mokhtar Annaba).

Je tiens à adresser mes plus sincères reconnaissances à Monsieur le Professeur AMARA Abdelaziz, à l'université Badji Mokhtar Annaba pour avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire de fin d'étude.

Je remercie vivement Monsieur DRICI Abdelaziz le concentré de patience et de gentillesse, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour les conseils, les orientations et discussions qui m'ont été d'une aide considérable dans l'élaboration de ce modeste travail.

Mes remerciements sont adressés également à Monsieur GHERS Mokhtar, Professeur à l'université d'Annaba et Monsieur BENDJEFFAL Hacène, MCA à l'Université de Skikda pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à madame Alleg Safia, directrice de recherche au laboratoire LM2S pour son aide durant les caractérisations par diffraction de RX, Monsieur Lakhdar BECHIRI Professeur à l'Université d'Annaba pour son aide durant les caractérisations optiques et Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie d'Annaba (ENSM) pour son aide durant les caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB)

J'exprime mes sincères remerciements à toute l'équipe du L'EREC de l'université Badji Mokhtar Annaba, je suis également reconnaissante à mes nombreux amis. Je ne saurais les citer tous non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement. Je sais, de toute façon, qu'ils se reconnaîtront

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis quelques années le monde de la conversion photovoltaïque, aussi bien au niveau de la recherche qu'au niveau de l'industrie connaît une mutation profonde associée à l'intérêt croissant pour l'énergie photovoltaïque. Plusieurs filières photovoltaïques existent déjà à l'échelle industrielle. Parmi eux, les oxydes conducteurs sont les matériaux de plus en plus utilisés. Néanmoins dans un souci de réduction du coût qui est dû principalement à la grande utilisation du matériau et des processus de fabrication qui utilisent des techniques compliquées et très chères, un grand nombre d'équipes de recherche explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes.

L'oxyde d'argent se trouve sous plusieurs formes de type Ag_xO_y , y compris AgO , Ag_2O , Ag_2O_3 , Ag_3O_4 et Ag_4O_3 en interagissant avec l'oxygène. Ces oxydes ont différentes structures cristallines menant à une variété de propriétés physicochimiques, électroniques et optiques. Le système argent-oxygène (Ag_xO_y) a fait l'objet de nombreuses études dans le passé en raison de ses importantes applications industrielles. L'intérêt récent pour l'oxyde d'argent est essentiellement dû à son utilisation potentielle dans les mémoires optiques. Les nanoparticules d'oxyde d'argent possèdent un large éventail d'applications en raison de leurs excellentes activités antimicrobiennes et de bonnes propriétés électriques. Les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde d'argent dépendent de la taille et de la forme. À notre connaissance, peu d'articles sont publiés sur Ag_3O_4 . Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse et fourni une compréhension complète des propriétés microstructurales, morphologiques et les propriétés optiques linéaires du matériau.

Dans notre étude on se limitera à la réalisation des couches minces d' Ag_3O_4 par spray pyrolysis et leurs caractérisations. La présentation de ce manuscrit s'articulera autour de trois chapitres :

- **Chapitre .I** : est organisé en deux parties : **la première** sera consacrée à la description des généralités sur les **nanoparticules d'argent**. **La seconde** partie a été consacrée à un rappel bibliographique sur les propriétés générales telles que les propriétés structurales, optiques et électriques que l'on peut utiliser dans diverses applications comme les cellules solaires organiques, culture antibactérienne et les revêtements.

INTRODUCTION GENERALE

- **Chapitre. II :** une synthèse bibliographique portée sur les procédés de synthèse des couches minces notamment, spray pyrolysis ainsi que le principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées le long de ce travail.
 - **Chapitre. III :** une analyse des résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne la synthèse et la caractérisation des différentes couches minces d'Ag₃O₄.
L'accent sera mis particulièrement sur leurs propriétés optiques.
- ❖ Nous terminons cette thèse par une conclusion générale qui résume le contexte de notre travail ainsi que des perspectives de recherches futures.

Chapitre I

Généralité sur les couches minces d'oxyde d'argent

I. Introduction

Ce chapitre permet de répondre à différentes questions concernant les oxydes d'argent synthétisés sous forme de nanoparticules. Ces réponses conditionnent la thèse, Son contenu mais également sa portée technique ou scientifique.

Faire toujours plus petit et le maître mot de nombreux scientifiques et industriels.
Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...

Ce qui rend les nano particules très intéressantes et les dotent de propriétés uniques, c'est que leurs tailles soient plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent beaucoup de phénomènes physiques. Si les tailles des particules sont plus petites que ces longueurs caractéristiques, il est possible qu'il y ait lieu d'appliquer une nouvelle physique ou une nouvelle chimie [1].

I.1 Vous avez dit "nano" ?

Le nanomonde provoque depuis quelques années un véritable engouement chez les chercheurs, dans les entreprises, et même, de plus en plus, dans le grand public. Le terme nano est un préfixe d'origine grec, employé pour désigner une taille extrêmement petite. Ainsi, un nanomètre (nm) correspond à un millionième de millimètre, soit approximativement $1/50000^{\text{ème}}$ du diamètre d'un cheveu humain. On considère généralement comme nanoparticule une structure dont 3 dimensions sont inférieures à 100 nm. En termes d'illustration, on utilise souvent l'image suivante : il y a autant de différence entre une orange et la terre qu'entre une orange et une nanoparticule.

Les effets des structures à l'échelle nanométrique (1 nanomètre = 1 nm = 10^{-9} m) dans les matériaux sont connus depuis longtemps. Ainsi les propriétés mécaniques des fibres de nylon (diamètre 5 μ m) sont déterminées essentiellement par des structures supramoléculaires comme les cristallites (5 nm) et les fibrilles (50 nm) de dimensions "nano". On sait qu'à cette échelle, les matériaux présentent de nouvelles propriétés et de nouvelles fonctions qui débouchent d'ores et déjà sur des applications innovantes.

Alors pourquoi, depuis la fin des années 90, les nanotechnologies occupent-elles autant le devant de la scène scientifique et industrielle? L'impulsion a probablement été donnée par la mise au point du microscope à force atomique (AFM) qui a permis d'entrer au cœur du nanomonde. Sont intervenus aussi des outils permettant d'agir et de manipuler les matériaux presque atome par atome : épitaxie, lithographie, ...

Cette capacité de synthétiser des éléments de base à une nano échelle, avec un contrôle précis des dimensions, puis de les assembler en structures plus grandes va révolutionner des pans entiers de l'industrie [2].

I.2 Nanotechnologie, où en sommes-nous?

La nanotechnologie est à la mode mais les modes sont dites passagères, en sera-t-il ainsi pour cette dernière ou est-elle là pour rester? N'oublions pas que la science-fiction d'hier, est déjà dans notre quotidien, nous n'avons qu'à penser aux téléphones cellulaires, à la microinformatique, etc. [3].

Littéralement, les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres. Pour autant, les nanotechnologies ne sont pas une simple étape vers la miniaturisation : elles se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des dispositifs de nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit. Cette discontinuité dans les principes de fonctionnement est une conséquence directe de l'échelle nanométrique à laquelle la matière est organisée, échelle à laquelle les dispositifs conventionnels connaissent souvent (et pour des raisons variées) des longueurs critiques en deçà desquelles leurs modes de fonctionnement et leurs performances deviennent caduques.

Les nouveaux comportements qui interviennent à l'échelle nanométrique font intervenir des effets quantiques, des effets de confinement, l'importance des surfaces d'échanges, la prédominance de rapports surface/volume ou d'autres effets ou phénomènes mésoscopiques. Ils résultent aussi souvent d'une hiérarchie d'architectures, à l'image de beaucoup de processus rencontrés dans les êtres vivants. En raison de l'apparition de ces comportements nouveaux, les nanotechnologies suscitent et utilisent le développement de champs scientifiques nouveaux qui explorent les phénomènes qui apparaissent à l'échelle nanométrique, ce sont les nanosciences.

Nanosciences et nanotechnologies s'intéressent donc à la même échelle, et par conséquent développent et partagent des outils communs. Elles n'en ont pas moins des finalités distinctes. Les nanosciences requièrent la manipulation et le contrôle de la matière éventuellement jusqu'au niveau atomique et élaborent des objets de laboratoire permettant la

mise en évidence et l'étude de phénomènes nouveaux. Les nanotechnologies visent à formaliser des concepts et des savoir-faire permettant d'élaborer des matériaux ou des systèmes dont la fonctionnalité répond à un besoin particulier, en vue d'une application identifiée. Elles se préoccupent des procédés de mise en œuvre pour la fabrication de masse, et de l'impact qu'aura le produit développé sur le marché. Il en découle que les enjeux, le mode d'organisation de la recherche, le rôle de l'état et des autres acteurs seront différents entre nanosciences et nanotechnologies.

Plusieurs approches scientifiques et techniques permettent de concevoir et de fabriquer des matériaux, des dispositifs ou des systèmes présentant les comportements nouveaux recherchés. Schématiquement, on peut distinguer l'approche privilégiant la miniaturisation des procédés de micro fabrication déjà développés (approche dite de « haut en bas » ou « top down »), et celle privilégiant la mise au point de techniques d'assemblage à l'échelle atomique ou moléculaire pour structurer la matière à partir de blocs constitutifs (approche dite de « bas en haut » ou « bottom-up »). Quel que soit le cas de figure, les nanotechnologies impliquent l'incorporation de ces structures à l'échelle nanométrique au sein de matériaux, de composants, de systèmes ou d'architectures plus ou moins complexes pour les amener à l'échelle des objets de tous les jours, dont les fonctions ou les propriétés découlent directement de la structuration ou de l'agencement réalisés à l'échelle nanométrique [4].

Le terme "nanotechnologies" recouvre donc les activités de conception, de fabrication et d'utilisation de structures d'une dimension inférieure à 100 nanomètres. Leur mise en œuvre nécessite le développement de matériaux spécifiques très variés selon les applications visées. On peut les classer selon leur dimensionnalité.

- NANO-0D: Agrégats, amas, nanoparticules, cristallites quantiques, nanocristaux, nanophases, poudres ultrafines, milieux hautement dispersés...
- NANO-1D : Nanotubes, nanofibres...
- NANO-2D: Couches minces, revêtements et membranes submicroniques nanostructurées, nanoargiles exfoliées (nano-clays),....
- NANO-3D: Polycristaux à grains submicroniques, matériaux nanostructurés, revêtements et membranes épaisses nanostructurés, solides nanoorganisés, nano céramiques, nanocomposites...

Ces éléments de base peuvent aussi être utilisés dans la construction de micro et nano systèmes (MEMS, NEMS) : il s'agit de systèmes intelligents multifonction qui combinent des

fonctions de détection, d'actionnement et de traitement. Ainsi, les détecteurs de gaz sont constitués de films sensibles ultraminces ou nano-structurés [2].

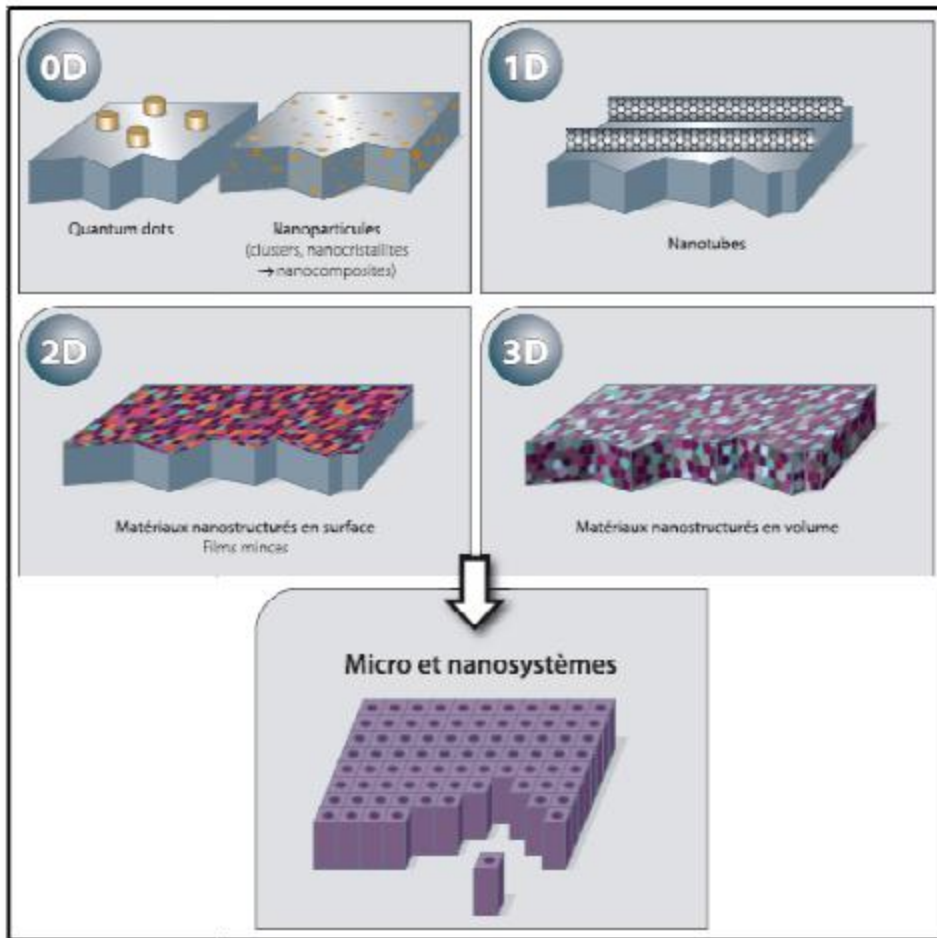


Figure I.1. Classification des nanomatériaux [2].

I.3 Les Nanoparticules

I.3.1 Qu'est-ce qu'une

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, sont désignées comme sub-micrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I.2) [5].

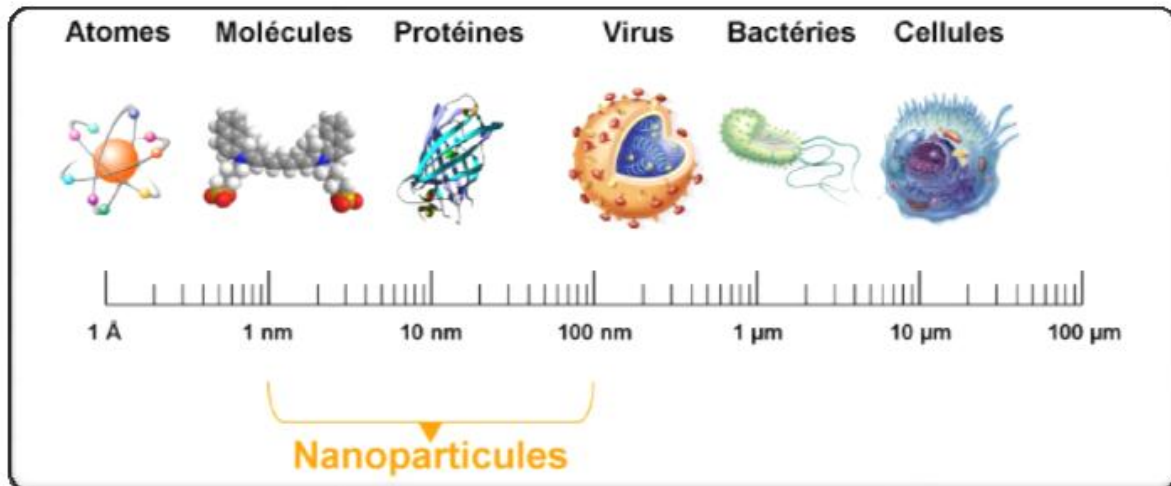


Figure 1.2. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [5].

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques que le matériau massif ; par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif. Pour les particules de plus petites tailles (<10 nm), les nano particules sont aussi nommées « molécules artificielles » ou points quantiques (quantum dots QD) quand elles manifestent un effet quantique, ou les nano cristaux quand elles ont une structure cristalline, ou encore les nano colloïdes quand ils sont dans les dispersions (quelles solide, liquide ou gazeuse) [6].

I.3.2 Où trouve-t-on les nanoparticules ?

Les nanoparticules, des particules nouvelles, oui mais pas toutes! En effet, certaines sont émises depuis longtemps même si nous ne le réalisons pas. Les particules de taille nanométriques constituent une grande partie de l'aérosol atmosphérique, elles sont le résultat de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, mais aussi les aérosols marins. Elles peuvent aussi être générées par l'homme, on retrouve ces particules ultras fines principalement dans les fumées industrielles, la combustion de chauffage et les gaz d'échappement. Enfin elles peuvent provenir de nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués dans le cadre d'un processus industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques. Une nanoparticule peut être organique ou inorganique. Pour résumer, il existe 4 types de nanoparticules :

- ❖ les « naturelles » (ex : résultant essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère.
- ❖ les « sous-produits » (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel.
- ❖ les « traditionnelles » (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- ❖ les « synthétiques » (ex : les nanotubes, les fullerènes...) [4].

Les hommes sont exposés depuis toujours à des nanoparticules naturelles. Cependant, c'est seulement depuis la révolution industrielle que cette exposition est devenue élevée. Plus récemment, l'essor des nanotechnologies a entraîné la production de plus en plus importante de nanoparticules manufacturées auxquels les travailleurs peuvent être exposés mais aussi les populations en cas de dissémination dans l'environnement [7].

I.3.3 Nanoparticules inorganiques

I.3.3.1 Les métaux

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les nanoparticules d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des nanoparticules. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes.

Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nanofils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nanofils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures et nitrures.

I.3.3.2 Les oxydes métalliques

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des

crèmes solaires (TiO_2 , ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine, ... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nanoargiles.

I.3.3.3 Les points quantiques

Important domaine de recherche depuis une quinzaine d'années, les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire. Avec des dimensions plus petites que le rayon d'exciton de Bohr, ils démontrent des propriétés optiques et électroniques uniques à des dimensions d'environ un à dix nm de diamètre. À cause de leur confinement quantique, ils peuvent, par exemple, absorber la lumière blanche ou ultraviolette et la réémettre à une longueur d'onde spécifique quelques nanosecondes plus tard. En fonction de la composition et de la dimension du point quantique, la lumière émise pourra varier du bleu à proche l'infrarouge.

La flexibilité des points quantiques et les propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tel le codage optique multi l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale. Leur important rapport surface/volume permet de les conjuguer aux anticorps, à des protéines et à des oligo afin d'en produire des vecteurs de médicaments, des outils diagnostics ou des piles solaires non-organiques [8].

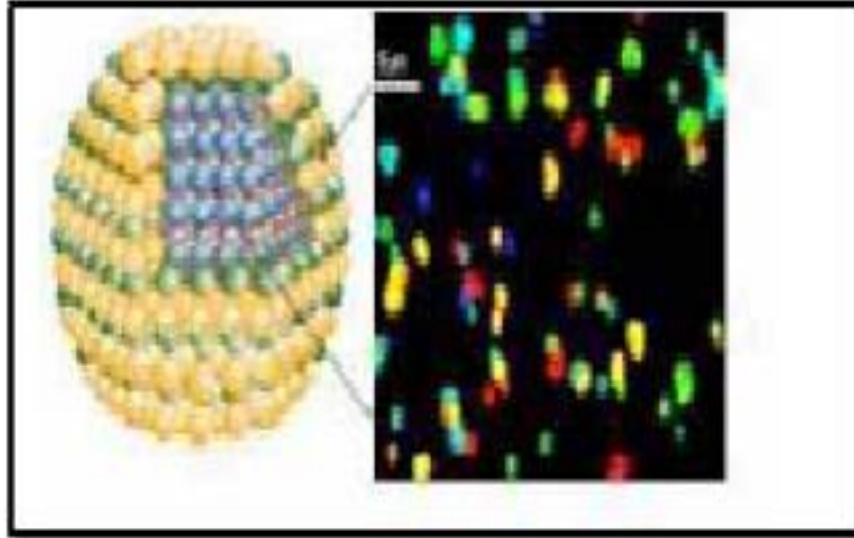


Figure I.3. Représentation schématique et visuelle d'un point quantique [8].

I.3.4 Des propriétés nouvelles

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets sont à l'origine de cette différence. Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface. Pour les matériaux massifs, elle est négligeable. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées de peu d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Ce taux peut atteindre jusqu'à 50% des atomes pour les particules métalliques de 2 nm. Avec des contraintes énergétiques différentes, il en résulte des changements dans leurs propriétés structurales. On observe alors selon la nature des interactions entre les plus proches voisins, des distances atomiques légèrement supérieures ou inférieures à celles des matériaux massifs. Les nanoparticules d'or ou d'argent de 5 nm voient par exemple une diminution de leurs paramètres cristallins de 2 à 4 %. Leur grande réactivité fait apparaître des structures cristallines inhabituelles quasi périodiques avec des symétries d'ordre 5 tels que des cristaux de formes décaèdres ou isosaèdre, et stabilise des phases métastables originales comme la phase ϵ -Co du cobalt. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques. La température de fusion des nanoparticules d'or de moins de 10 nm est inférieure à celle de l'or massif. Les propriétés mécaniques sont aussi affectées par la présence plus importante de défauts dans la structure.

Le deuxième effet lié à la réduction de taille est dû au petit volume de matière. Le confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde quantique induit des comportements nouveaux, appelés effets quantiques de taille. Par exemple le confinement quantique des électrons fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs. Les nanoparticules d'or et d'argent perdent leurs propriétés de conduction lorsqu'elles ont une taille inférieure à 5 nm [9].

I.3.5 Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Il convient de partager les nanoparticules produites selon la méthode ascendante ou la méthode descendante.

Par l'approche ascendante (bottom-up), les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel en sont les principales. La synthèse chimique est bien connue et permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Dans l'approche descendante (top-down), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé et sécurité du travail sont normalement bien contrôlées.

Quatre principales approches sont actuellement considérées pour la production à grande échelle de nanoparticules et sont basées sur les différents mécanismes qui sont responsables de leur formation:

- les procédés par condensation en phase gazeuse, qui regroupent la pyrolyse à la flamme, l'évaporation à haute température et la synthèse dans un plasma, impliquent des phénomènes de nucléation et d'évaporation (approche ascendante);
- la synthèse par évaporation puis déposition de vapeurs (approche ascendante);
- la formation de colloïdes par des réactions chimiques avec solvants en phase liquide ou colloïdale impliquant des phénomènes de précipitation contrôlée (approche ascendante);
- les procédés mécaniques par attrition (approche descendante).

I.3.5.1 Les procédés en phase gazeuse

Les procédés en phase gazeuse sont basés sur des phénomènes d'évaporation et de nucléation. La nucléation implique la conversion d'une phase vapeur à une phase particulaire. Elle est observée principalement par condensation d'une vapeur sursaturée lors d'une détente adiabatique, lors d'une trempe rapide de l'écoulement gazeux contenant une vapeur et/ou lors de la réaction chimique de deux produits. Elle est dite homogène lorsque les particules formées sont composées entièrement du même matériau qui se trouvait en phase vapeur et hétérogène lorsque la condensation s'effectue sur des particules déjà existantes. Suite à leur formation par nucléation, les particules peuvent continuer de croître suite à la condensation. La condensation et/ou nucléation provenant de procédés de combustion ou de métallurgie forment souvent des particules dont le diamètre peut varier entre 1 et 10 nm. Dans certaines situations, il est également possible de former des particules de plus grande taille dont le diamètre peut dépasser 100 nm.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour la production de nanoparticules en phase gazeuse : la pyrolyse à la flamme, le plasma de micro-ondes, le plasma thermique, les réacteurs à haute température ou par four à écoulement, la pulvérisation, l'évaporation de gouttelettes de même que toute une série de méthodes impliquant le laser telles l'ablation au laser, la pyrolyse induite par laser et la vaporisation au laser.

Puisque ces méthodes de synthèse en phase gazeuse sont basées sur une nucléation de vapeur sursaturée suivie de la croissance d'une particule par condensation, coagulation et capture, il s'agit donc d'une méthode ascendante où la nanoparticule est construite atome par atome. Le choix du procédé sera souvent fonction du produit désiré. Dans ces procédés, la formation de vapeurs se produit en chauffant un précurseur solide, liquide ou gazeux dans un réacteur d'aérosols à haute température puis les vapeurs sont entraînées par un gaz-vecteur

pour obtenir une vapeur sursaturée dans une zone plus froide pour permettre la condensation. Le refroidissement de la vapeur peut être obtenu par expansion rapide, par un mélange avec un gaz plus froid ou par réaction chimique. La méthode est particulièrement bien adaptée à la production de nanoparticules de métal. Cette approche permet également de contrôler la morphologie des particules ou encore de produire des oxydes en utilisant un gaz vecteur riche en oxygène ou des nitrures en utilisant un gaz riche en azote.

Le procédé de nucléation de la vapeur sursaturée s'initie par la formation d'un noyau solide très petit. Ce dernier croît en dimension par condensation hétérogène ou par réaction de surface, par collision et par coagulation. Les collisions entre de telles particules peuvent produire des agglomérats légèrement liés, se regroupant sous forme de chaînes. Le contrôle des conditions expérimentales permet de produire des nanoparticules démontrant des propriétés différentes. Plusieurs composés de dimensions nanométriques sont produits à partir de procédés en phase gazeuse. À titre d'exemples, des fumées de silice (SiO_2) et des particules ultrafines de TiO_2 sont produites par pyrolyse à la flamme à partir de l'oxydation de leurs chlorures dans une flamme d'oxygène et de méthane. La production de nanoparticules d'argent, de gallium et de galène (sulfure de plomb) a été réalisée au four à écoulement alors que des nanoparticules de silicium ont été préparées par pyrolyse au laser.

I.3.5.2 Synthèse par dépôt de vapeurs

Ces méthodes sont couramment utilisées dans le domaine des semi-conducteurs. Sommairement, de la vapeur formée par pyrolyse, réduction, oxydation ou nitration est déposée sous forme de film d'épaisseur contrôlée sur la surface d'un disque semi-conducteur. Ces techniques peuvent être regroupées sous le nom de dépôt en phase vapeur ou CVD (chemical vapor deposition). De plus, cette méthode de synthèse a également été utilisée pour la production de nanoparticules de TiO_2 , de ZnO et de SiC .

Des dépôts de dimension nanométrique peuvent également être obtenus par dépôt physique en phase vapeur ou PVD (physical vapor deposition) comme dans le cas de la pulvérisation cathodique. Avec cette technique, la couche déposée sur le substrat est formée d'atomes arrachés à une cathode par bombardement d'ions lourds provenant d'une décharge électrique dans un gaz rare, en général de l'argon. L'application la plus importante de cette méthode en nanotechnologie pourrait être la production de nanotubes de carbone. En effet, cette méthode est actuellement considérée comme étant très prometteuse et permettrait une production à grande échelle de nanotubes de carbone.

I.3.5.3 Formation de colloïdes

La première utilisation documentée de méthode colloïdale remonte à Faraday qui a préparé des colloïdes d'or dès 1857. Cette technique de synthèse très connue est utilisée de façon courante dans de nombreux procédés chimiques industriels. Sommairement, des particules présentant une charge électrique sont maintenues dispersées dans un liquide suite aux forces répulsives qui s'exercent entre elles. Les méthodes colloïdales permettent la préparation de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Les recherches actuelles visent donc à établir les conditions permettant la production de grandes quantités de nanoparticules de formes définies et dont la distribution de taille des particules est assez étroite.

Cette méthode est basée sur des principes assez simples bien qu'il puisse être difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme surtout pour les réacteurs de plus grande taille. Cette méthode présente également l'avantage d'être assez peu coûteuse à mettre à l'échelle et de nécessiter moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Les nanoparticules produites incluent des métaux, des oxydes métalliques, des produits organiques et pharmaceutiques. Ces colloïdes peuvent demeurer en suspension liquide pour la distribution ou l'usage ou peuvent être filtrés ou séchés pour produire des poudres.

I.3.5.4 Les procédés mécaniques d'attrition

Seuls procédés d'approche descendante, les procédés mécaniques par broyage ou par attrition partent de larges particules et les fractionnent jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques. L'attrition consiste donc en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottement et d'impacts à haute énergie. La poudre à traiter est insérée à l'intérieur d'un récipient contenant des billes de plus grande taille servant d'agent de broyage. Par différents mécanismes, une grande énergie est fournie à ces billes et la poudre se trouvant prise entre deux de ces billes lors d'une collision entre celles-ci est successivement déformée plastiquement et élastiquement puis fracturée en plusieurs morceaux.

Le procédé mécanique d'attrition peut être utilisé pour plusieurs objectifs différents tels la réduction de la taille des particules, la transformation en une structure amorphe, la croissance de la taille des particules, la modification de la forme des particules, le mélange ou la formation d'alliage entre deux matériaux, l'agglomération entre des particules ou pour modifier ou changer les propriétés du matériau. Cependant, l'objectif principal de l'attrition

est la réduction de la taille des particules. La réduction des dimensions des matériaux par broyage est un procédé industriel bien connu permettant de produire des matériaux de plus en plus fins avec des capacités de production relativement élevées. La production des particules les plus fines était connue sous l'appellation de micronisation. La production de particules de dimensions nanométriques est appelée broyage ultrafin ou nano dimensionnement et est normalement effectuée en voie humide.

Les particules obtenues par broyage peuvent présenter des caractéristiques nanométriques à deux niveaux différents. Premièrement, les particules elles-mêmes peuvent être de taille nanométrique. Par contre, ceci n'est possible que dans certaines conditions particulières et pour certains matériaux spécifiques comme les céramiques très fragiles. Dans tous les cas, la distribution de taille des particules est relativement large comparativement à celles que l'on peut rencontrer dans les différentes approches ascendantes et les procédés mécaniques d'attrition ne sont généralement pas utilisés pour produire des nanoparticules.

Les poudres produites par les procédés mécaniques d'attrition sont surtout recherchées pour la structure cristalline des particules. Les particules produites par ce procédé présentent une structure hautement cristalline dont la taille des cristaux est souvent entre 1 et 10 nanomètres bien que la taille des particules soit encore de l'ordre de plusieurs microns. Les matériaux présentant une structure nanocristalline comportent des avantages importants au niveau de la dureté, de la résistance aux fractures et de la ductilité à basse température comparativement aux matériaux dont les cristaux sont de l'ordre du micron [10].

Nous allons consacrer sur les méthodes colloïdales! Il y a deux façons générales de préparer des colloïdes. Une première méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. C'est la méthode 'physique dite de 'top down'. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l'un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. Malheureusement, les expériences montrent qu'il est très délicat d'obtenir des particules de taille calibrée. C'est pourquoi nous allons nous tourner vers la méthode dite 'chimique' ou 'bottom up', dans laquelle on part d'un précurseur moléculaire pour le faire ensuite nucléer, se condenser et éventuellement s'agréger, l'idée étant d'inhiber sa croissance une fois ses caractéristiques jugées satisfaisantes. Cette dernière méthode permet un bien meilleur contrôle de la taille de l'objet final. Le processus de formation peut se décomposer en deux étapes qui sont la nucléation, c'est-à-dire la formation d'un nucléé à partir d'un précurseur du métal, puis la croissance du germe. C'est à ce stade que va intervenir ce que l'on appelle l'agent stabilisant, qui va servir à limiter cette croissance.

I.4. Les nanoparticules d'argent

I.4.1 Généralités

I.4.1.1 Caractéristiques

L'argent est utilisé depuis des siècles dans le traitement des plaies et des brûlures. Avec l'avènement actuel des nanotechnologies, l'engouement pour les nanoparticules d'argent (AgNP) et leur pouvoir antibactérien s'est accru. De ce fait, le développement de produits en contenant s'est accentué au fil des années. Si la principale application est le domaine médical, ces nano argents sont présents dans de nombreuses applications de la vie quotidienne (textile, hygiène, alimentation) et se retrouvent constamment en contact avec le corps humain, mais aussi dans notre environnement, ce qui est source d'une toxicité non négligeable [11].

Pour ce qui est de ses caractéristiques, l'argent (Ag) est un métal gris blanc, de masse atomique 107,87 g/mol. Il est solide à température ambiante. Sa densité est de 10,5 et son point de fusion de 960 °C. Il s'oxyde peu. Il est ductile, malléable et bon conducteur thermique et électrique [11].

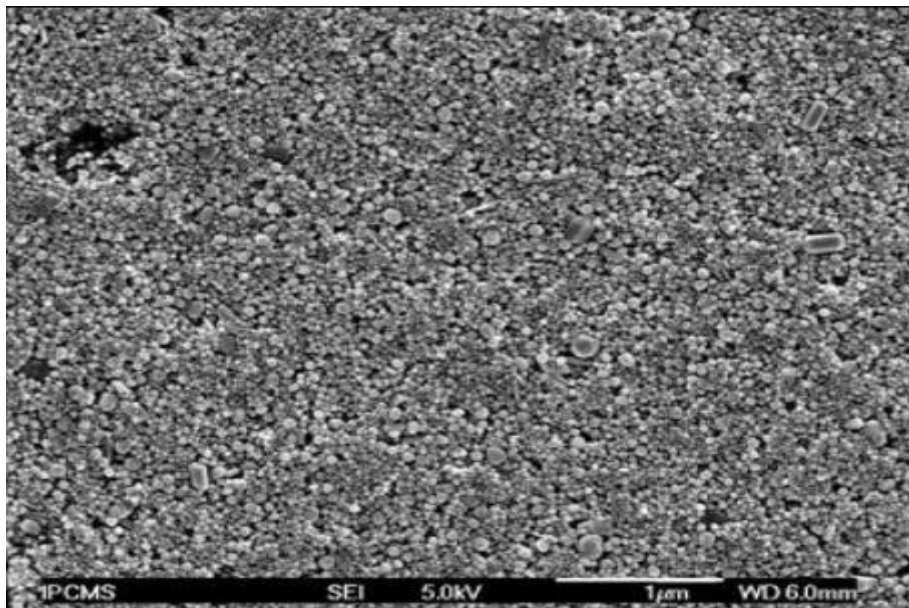


Figure I.4: Particules d'argent électro déposées à l'isotope [12]

I.4.1.2 Difficultés d'étude

Peu d'études ont été menées concernant l'exposition aux AgNP en milieu professionnel. Les expositions aux AgNP interviennent à différents stades de leur mise en œuvre :

- Lors de la fabrication : en fin de cycle pour les productions en phase vapeur, dès le début du cycle pour les productions en phase solide
- En post-fabrication : séchage, broyage
- Lors du conditionnement
- Lors de la mise en œuvre avant l'incorporation dans la matrice (solide ou liquide)
- Lors du recyclage en fonction du procédé utilisé pour détruire le support (le broyage par exemple)

La production d'AgNP se déroule le plus souvent en laboratoire. Une étude portant sur l'évaluation de l'exposition des salariés lors de la production d'AgNP dans deux établissements indique qu'en termes de concentration massique, les niveaux d'exposition sont compris entre 0,12 et 1,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en fonction de la position du salarié par rapport au réacteur dans le premier établissement et égaux à 0,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le second établissement [11]. Ces mesures sont nettement en dessous des VLEP 8h de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'argent métallique et de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les sels d'argent solubles. Toutefois, il ne faut pas oublier que les effets des AgNP peuvent être différents de ceux des particules macro métriques en raison notamment de leur taille. Dans une seconde étude, deux salariés exposés de façon journalière aux nanoparticules d'argent ont été suivis par biomonitoring, leurs taux sanguin et urinaire en argent ne sont pas différents de ceux mesurés dans la population générale. Cependant, le nombre de salariés suivi n'est pas statistiquement significatif pour aboutir à des conclusions fiables. Des études complémentaires sont donc en attente pour pouvoir évaluer le réel impact de l'exposition aux nanoparticules d'argent sur le long terme.

I.4.2 Synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont les plus commercialisées. En 2012, environ 320 tonnes de AgNP ont été utilisées dans la fabrication industrielle de produits dans le monde [11].

Il existe différentes méthodes pour produire ces nanoparticules d'argent, qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

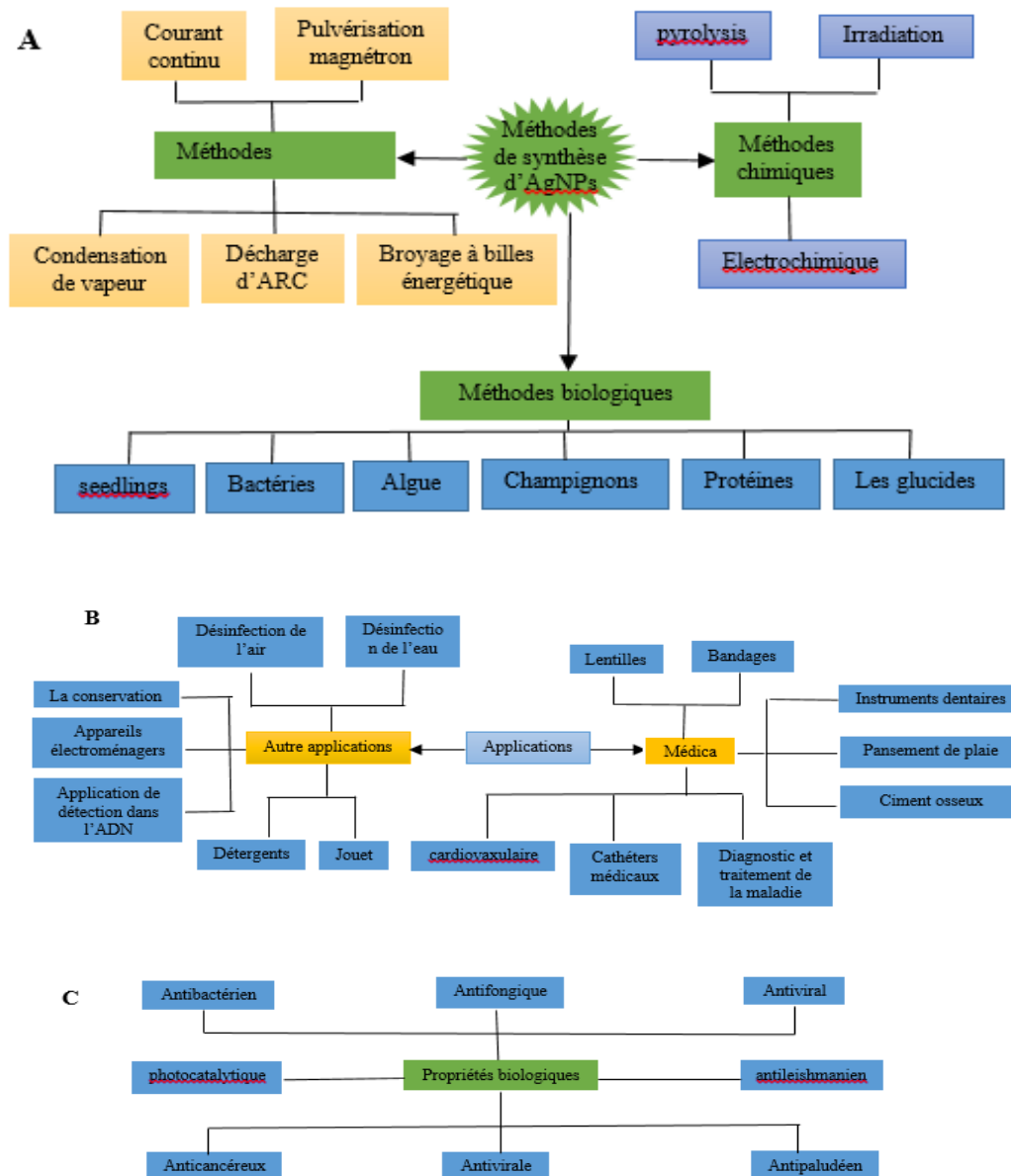


Figure 1.5: Vue générale des méthodes de synthèse (A), propriétés biologiques (B), applications biomédicales et toxicité (C) des nanoparticules d'argent

I.4.2.1 Méthode chimique

Les AgNPs peuvent être synthétisées par réduction chimique, technique électrochimique, irradiation assistée par méthode chimique ou encore par pyrolyse, etc.

La réduction chimique est la méthode la plus utilisée pour synthétiser les nanoparticules d'argent, avec en particulier la méthode de Lee-Meisel, qui consiste à

produire des nanoparticules d'argent par réduction du nitrate d'argent (AgNO_3) par le tétraborohydure de sodium (NaBH_4). Les particules présentent une distribution en taille très fine et voisine de 10 nm, idéale pour la catalyse mais inutilisable en optique (50-100 nm). La suspension obtenue est stable dans l'eau ou l'alcool sans nécessiter l'ajout d'un ligand stabilisateur.

Il existe de nombreuses variantes de cette méthode, mettant en œuvre des sels d'argent et des agents réducteurs ainsi que des méthodes physico-chimiques : réduction à haute température, ablation laser de particules d'une cible métallique, condensation d'une phase de vapeur, photo réduction d' Ag^+ , électrolyse d'une solution de sels d'Ag, réduction d'une solution sursaturée de Ag_2O à 70°C par du H_2 (13).

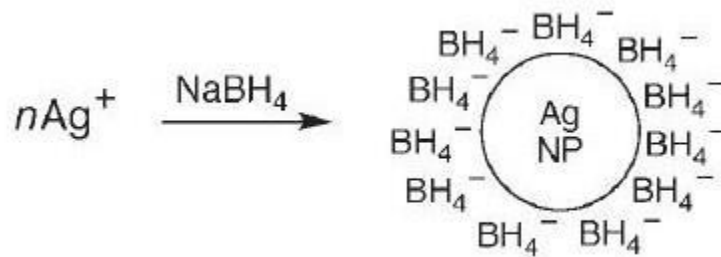


Figure I.6: Illustration de la méthode de Lee-Meisel (14)

En ce qui concerne la méthode de réduction chimique en général, trois composants principaux sont utilisés :

- Agents de réduction organiques et inorganiques (hydrogène, borohydride, citrate, acide ascorbique, composés d'hydrazine, polyols, réactifs de tollens, N, N-diméthylformamide, polymères de polyéthylène glycol). Ces agents conduisent à la réduction des ions argent (Ag^+) en argent métallique (Ag^0) suivi d'une agglomération en clusters oligomériques dans des solutions aqueuses ou non aqueuses. Au final, ces clusters forment des nanoparticules d'argent sous forme colloïdale. Le borohydride est beaucoup utilisé pour ces réductions du fait de ses grandes et rapides propriétés réductrices en plus de sa capacité à agir comme un stabilisateur pour empêcher l'aggrégation des AgNPs pendant la réaction.
- Stabilisateurs (PVP, PEG, poly (N-isopropylacrylamide), poly (methyl methacrylate), poly (acide méthacrylique) et le collagène). Parmi ces agents stabilisateurs, on trouve les alcools, thiols, amines, groupes acides fonctionnels et des surfactants qui protègent les nanoparticules de la sédimentation et les empêchent de perdre leur propriété de

surface. Le nitrate d'argent (AgNO_3) est le sel d'argent le plus utilisé pour la préparation de nanoparticules d'argent car il est le plus stable chimiquement, facilement trouvable et peu cher.

- Métaux précurseurs ou sels d'argent

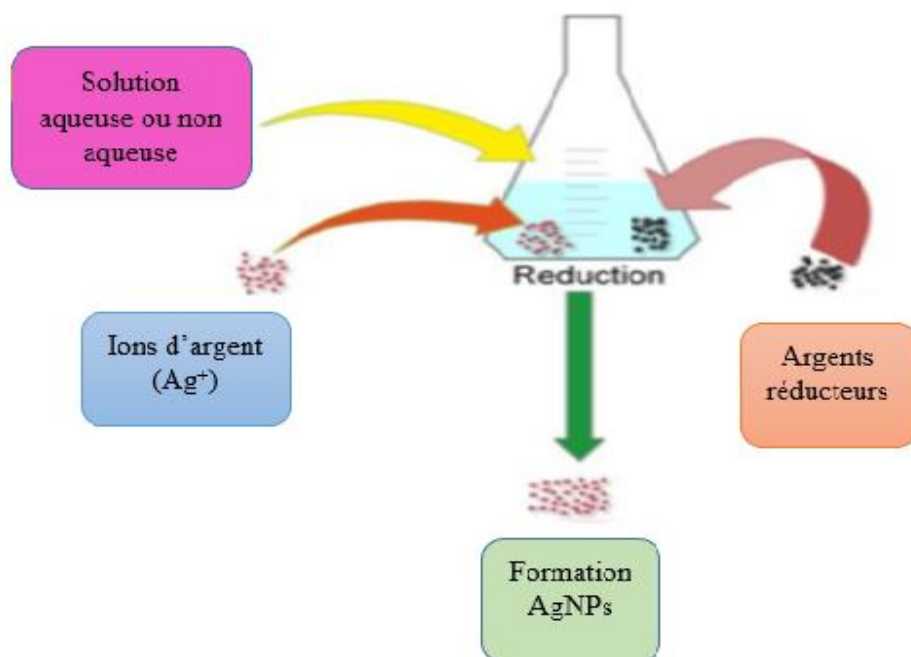


Figure I.7: Schéma de la synthèse biochimique des nanoparticules d'argent (14)

Similairement à la méthode de réduction, les nanoparticules d'argent peuvent être synthétisées par une méthode électrochimique. Avec cette approche, des nanoparticules d'argent de petite taille de forme sphérique peuvent être produites. De plus, en utilisant des cristaux de zéolite, la formation de nano sphéroïdes d'argent (1-18 nm) peut être obtenue par réduction électrochimique.

L'irradiation est aussi une méthode pour former des nanoparticules d'argent. On utilise ici une irradiation au laser d'un surfactant et d'une solution aqueuse de sel d'argent. Ainsi, Sudeep et Kamat ont pu prouver qu'il était possible de produire des AgNPs dans une solution d'éthanol/toluène. [15]

Des recherches sont cependant encore nécessaires pour déterminer la toxicité *in vitro* et *in vivo* des méthodes chimiques utilisées pour fabriquer des nanoparticules d'argent.

I.4.2.2 Méthode physique

Les méthodes physiques les plus utilisées pour la formation des nanoparticules d'argent sont :

- L'évaporation/ condensation de vapeur
- La décharge d'arc
- Le broyage par billes d'énergie
- La pulvérisation cathodique à magnétron à courant continu.

Comparé aux méthodes chimiques, les méthodes physiques sont moins coûteuses en temps et n'impliquent pas de composés chimiques dangereux. Cependant, la grande consommation d'énergie et le besoin de beaucoup de temps pour obtenir une stabilité thermique sont les limites de cette méthode. Les techniques par ablation laser sont avantageuses par rapport aux autres car il n'y a pas besoin d'ajouter des réactifs à la solution. C'est donc très utile pour produire des métaux colloïdaux purs et non contaminés.

I.4.3 Avantages et inconvénients des différentes techniques

La synthèse chimique des nanoparticules d'argent est l'une des plus utilisée. Avec cette méthode, le point faible est l'utilisation de beaucoup de solvant organique délétère. Ces solvants ont une biocompatibilité plus basse qui limite leur application naturelle. En contraste, les techniques physiques n'utilisent pas de substance nocive pour la préparation de nanoparticules d'argent, ainsi les nanoparticules obtenues peuvent être non contaminées et pures. En général, les méthodes physiques sont rapides et permettent de produire des nanoparticules d'argent de taille relativement petite, ce qui est encore un avantage par rapport aux techniques chimiques. Toutefois, l'utilisation de tubes chauffants pour la méthode physique a certains inconvénients comme la consommation excessive d'énergie, un besoin de plus de temps pour obtenir la stabilité thermique, ainsi que de plus de place.

I.4.4 Usages des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont utilisées dans de nombreux domaines. Le site internet danois www.nanodb.dk est particulièrement intéressant pour se rendre compte des différents usages de ces nanoparticules (hors milieu médical).

Les AgNPs sont utilisées dans de nombreux autres domaines.

On en retrouve dans les réservoirs d'aspirateurs sans sac afin de lutter contre les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs.

Ces nanoparticules sont aussi utilisées pour les fers à friser, les tondeuses à cheveux ou encore les rasoirs afin de limiter la prolifération des germes entre les clients pour l'utilisation professionnelle des coiffeurs.

Les Filtres de système de traitement de l'air peuvent contenir des AgNPs pour lutter contre les microorganismes originaires des mauvaises odeurs émises lors du fonctionnement. Ce procédé est disponible pour les habitations, les véhicules, les salles d'opération, certains bâtiments accueillant du public.

En électronique, on en retrouve dans les plastiques des claviers d'ordinateur, des souris informatiques, des téléphones. Cela permet de limiter la prolifération des germes sur les surfaces (les AgNPs sont directement mélangées aux plastiques). On en retrouve aussi pour le stockage de donnée, les dispositifs optiques, les nano et optoélectroniques.

Les nanoparticules d'argent sont utilisées pour les peintures et les vernis pour lutter contre les champignons et les moisissures.

On en retrouve aussi dans le métro en Asie afin de limiter la prolifération des germes et les contaminations entre passagers.

En impression de structures conductrices les encres peuvent contenir des AgNPs. Ces encres sont utilisées dans les circuits imprimés ou les panneaux photovoltaïques. C'est la propriété conductrice des nanoparticules d'argent qui sont utilisées ici.

Dans les filtres optiques, les nano argents sont utilisés pour la création de filtres spécifiques afin d'améliorer leurs caractéristiques.

Dans le secteur automobile, on retrouve des nano argent dans les revêtements de pièces mécaniques, les pots catalytiques, les revêtements anti rayure et anticorrosion.

On en retrouve enfin dans les jouets, les détergents, les dentifrices, les savons, les contenants pour conserver de la nourriture, les peintures antiseptiques, etc [16].

I.5 Définition d'une couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux

surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.5.1 Les différentes techniques de dépôt en couches minces :

Les techniques les plus utilisées de dépôts des NPs découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure I.8) suivant:

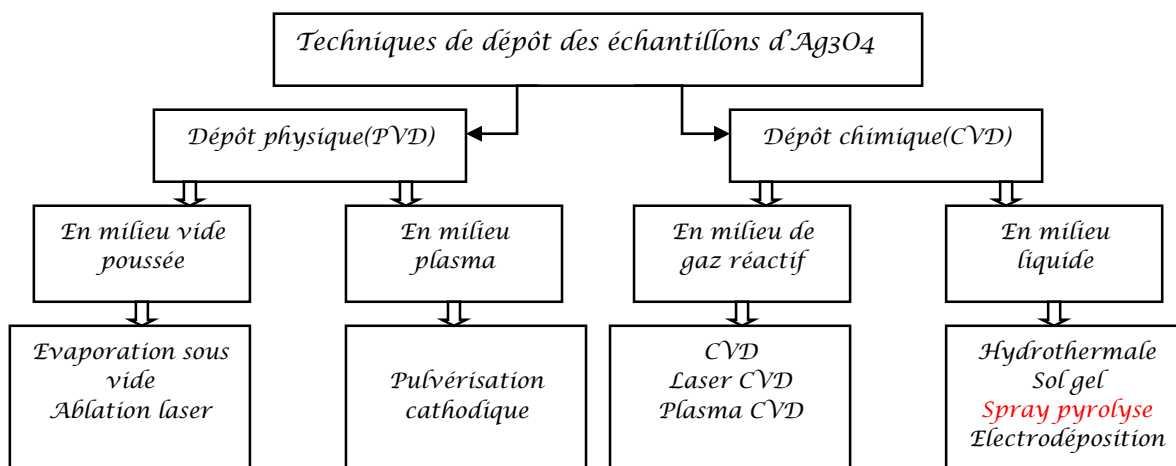


Figure I.8 : Les différentes techniques de dépôt en couches minces

I.5.1.1 Méthodes physiques

a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD

sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [17].

b. Dépôts par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (figure I.9). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [18,19].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur un substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive [20].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

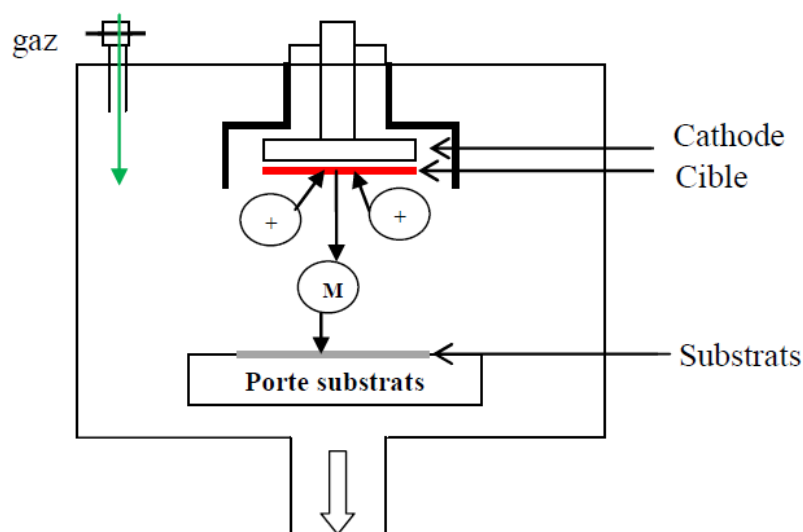


Figure I.9. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [21].

L'ablation laser PLD (*Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure I.10) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches minces sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [22]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

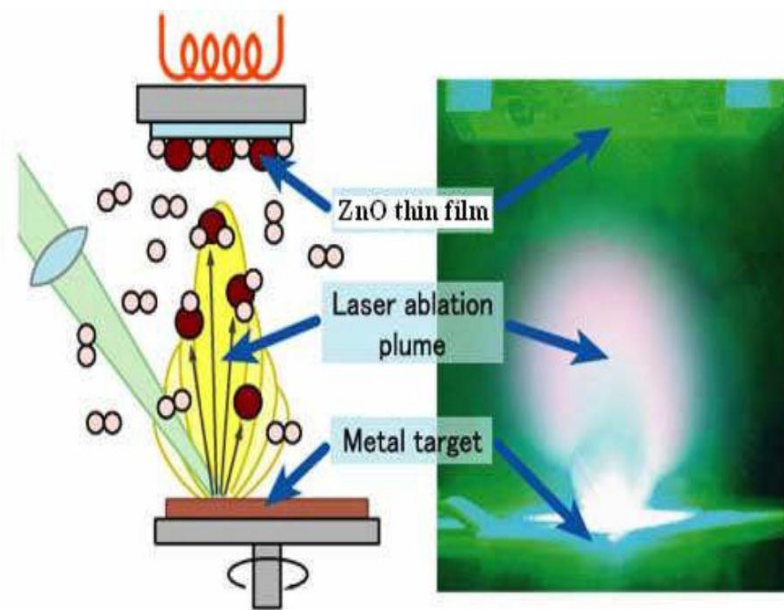


Figure I.10. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [22]

I.5.1.2 Méthodes chimiques

a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [23].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matérielles et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux.

b. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière [24].

c. Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [25].

d. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale concerne la synthèse par réaction chimique de réactifs dans une solution chauffée en milieu hermétique fermé et mettant en jeu l'eau comme solvant majoritaire, au-dessus de la température et de la pression ambiante.

Cette technique a été intensivement appliquée à la synthèse des matériaux hybrides inorganiques-organiques [26, 27], qui sont difficilement préparés par les réactions à l'état solide à haute température. C'est également une méthode de synthèse de matériaux magnétiques [28], de matériaux composites comprenant des particules nanométriques, de gels, de couches minces de céramiques complexes à base d'oxydes et de fluorures [29, 30].

La méthode hydrothermale peut permettre un contrôle de la morphologie et de la dimension des particules, et conduit souvent à des phases métastables présentant de la structure ouverte. La présence d'une phase liquide favorise la diffusion de petites espèces ioniques ou moléculaires. Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que des matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse.

Différents types d'autoclaves peuvent être utilisés pour cette synthèse :

- ❖ Les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3 kbar et 700 °C.
- ❖ Les autoclaves à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1 kbar et 600 °C.
- ❖ Les autoclaves à prélèvement fonctionnant sous pression de H₂O jusqu'à une pression de 500 bar et une température de 500 °C.

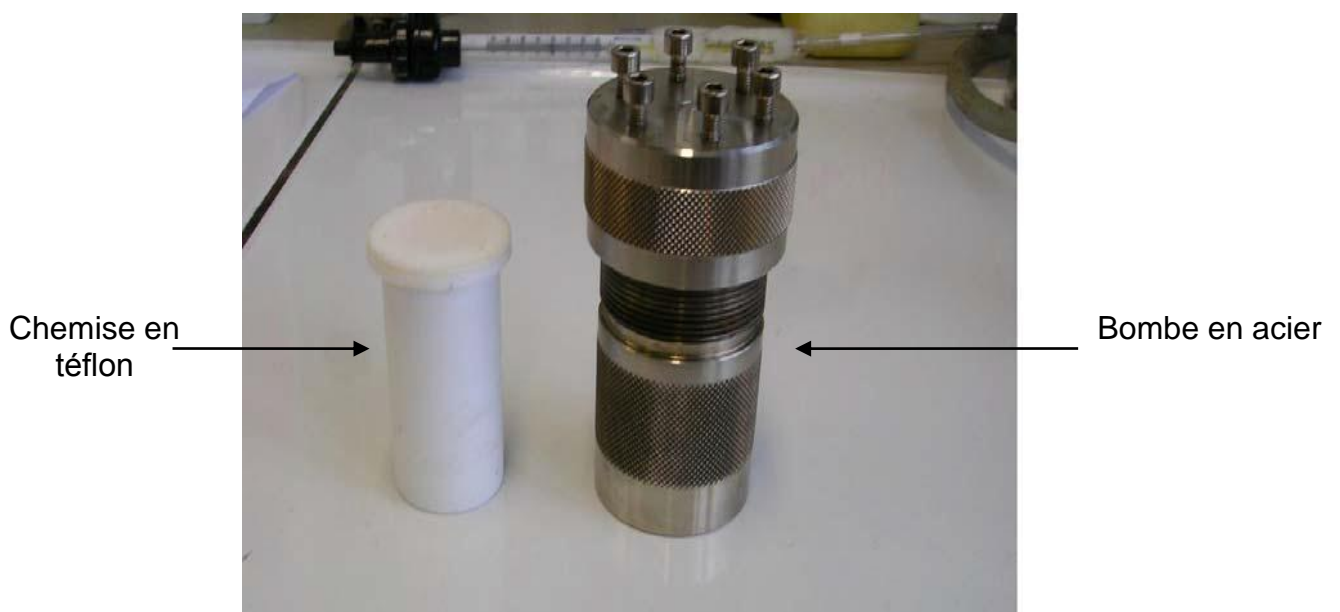


Figure I-11 : Autoclave à chemise en téflon

I.6 Spray pyrolyse

La pulvérisation chimique dite spray pyrolysis est une technique simple, permet de déposer un large choix de matériaux avec différents précurseurs à condition qu'il soit soluble dans un solvant.

Les propriétés des couches minces déposées par spray pyrolysis sont influencées par la température de substrat et par la solution du précurseur etc...

I.6.1 Influence de la température de substrat

Les différents processus de la méthode spray pyrolyse selon la température de dépôt sont montrés dans la figure (I .12):

- **Processus I** : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.
- **Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.
- **Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.
- **Processus IV** : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

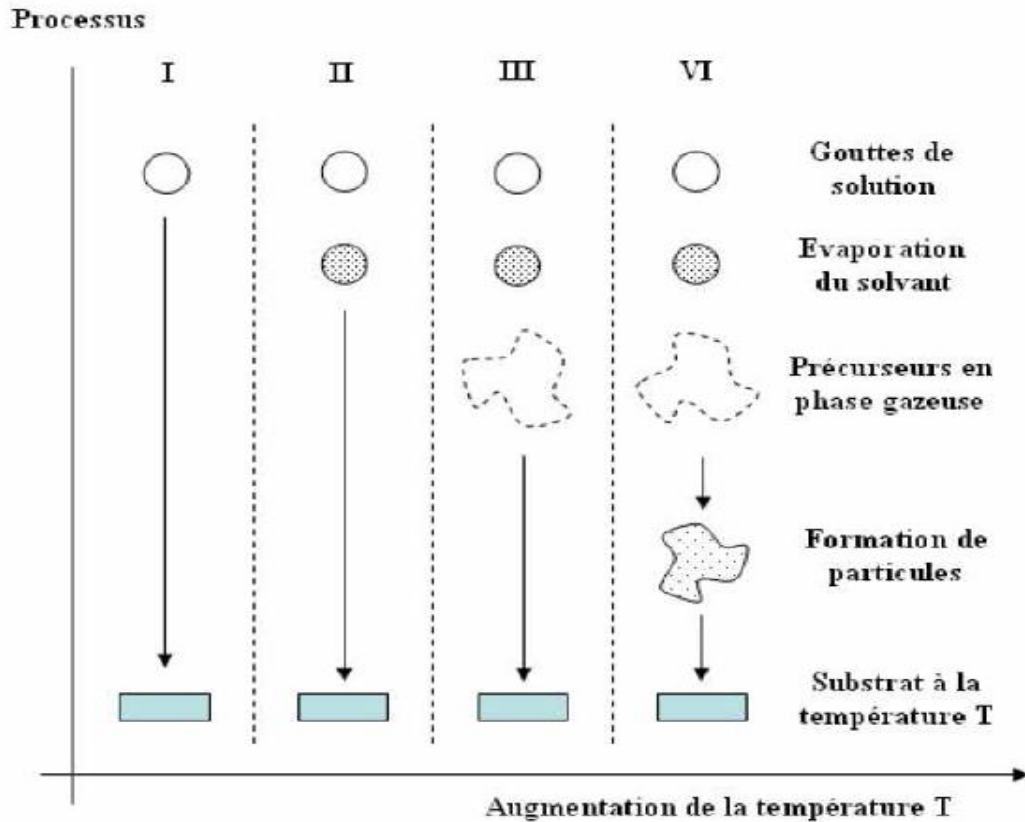


Figure I .12 : Différents processus de la méthode spray pyrolysis suivant l'augmentation de la température

Les recherches sur les couches minces déposées par cette méthode sont de plus en plus nombreuses depuis des années. Dans la littérature, les auteurs ont discuté l'effet de différents paramètres de dépôts sur les propriétés d' Ag_3O_4 tel que la température de substrat, la pression, la concentration de la solution et le taux du dopage.

Mizapour et al [31] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [32]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution.

L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure dense à une structure hautement poreuse.

I.6.2 Influence de la concentration du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel et la concentration du sel influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [33] ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur.

Des films poreux de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [34,35]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène.

I.6.3 Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [36]. L'expérience peut être réalisée à l'air [37]. et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [38]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

I.6.3.1 Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [39].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des

solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [40-41].

I.6.3.2 Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [36-39].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [40].

I.6.3.3 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [42].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

I.7 Croissance des films minces

I.7.1 Mode de croissance des couches minces

Classiquement on distingue trois modes de croissance (figure I.13) :

➤ **La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Meve) (2D)**

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction d'atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

➤ **La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) (3D)**

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

➤ **La croissance de Stranski-Krastanov**

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction d'atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots.

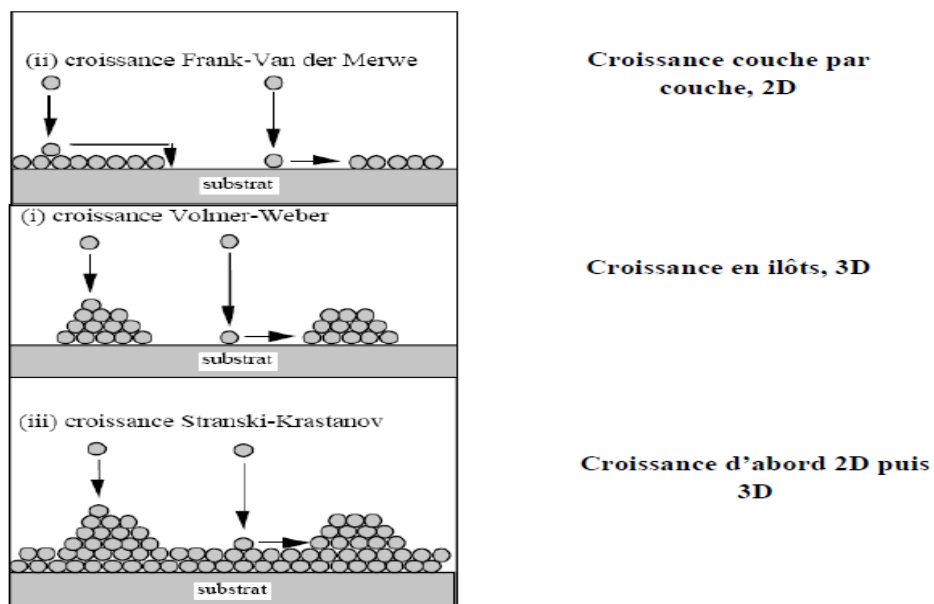


Figure I.13 : Les différents modes de croissance des couches minces

I.7.2 Les substrats

I.7.2.1 Les types de croissance des films minces

L'organisation structurale d'un matériau en couche mince résulte de la combinaison de nombreux paramètres (méthode et conditions de dépôt, composition chimique, nature du substrat...). On distingue deux cas de structures cristallines d'un matériau en couche mince :

La couche mince n'est pas cristallisée (amorphe) où on remarque dans le diagramme de diffraction des rayons X la présence des réflexions du substrat (figure I.14.a).

La couche mince est cristallisée et trois cas sont possibles :

- elle est polycristalline : le diagramme présente des réflexions correspondant à toutes les orientations possibles (figure I.14.b).
- elle est texturée : les grains qui la composent présentent tous une orientation préférentielle d'un de leurs axes cristallographiques selon la direction de croissance (figure I.14.c).
- elle est épitaxiée : alignement des trois axes cristallographiques de la couche avec ceux du substrat (figure I.14.d).

Pour obtenir une croissance texturée ou épitaxiée des couches, le choix du substrat est très important, car il faut que ses caractéristiques cristallines (valeur des paramètres et angles cristallographiques) soient les plus proches possibles de ceux de la couche afin qu'il y ait, lors de la nucléation des premiers atomes de la couche, le maximum de sites en coïncidence entre substrat et couche, ce qui permet, lors de la croissance, l'alignement des axes cristallographiques. Plus généralement, pour le choix du substrat, on cherche à obtenir :

- une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche (substrat inerte).
- un bon accord des coefficients de dilatation thermique, afin de ne pas trop relaxer la couche après dépôt.
- des caractéristiques physico-chimiques du substrat en adéquation avec les propriétés recherchées de la couche.

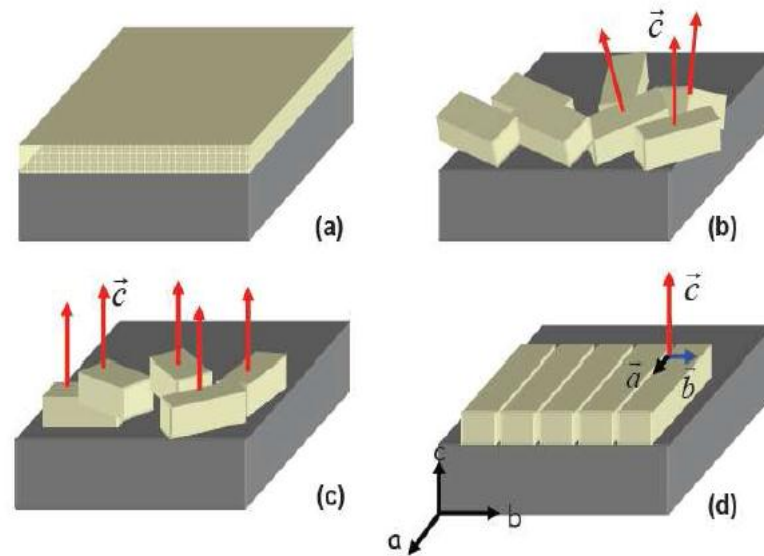


Figure I.14: Structures cristallines des couches minces: (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée

I.7.2.2 Les contraintes de cohérence

En fonction des conditions de dépôt et des matériaux mis en jeu, il peut exister une continuité cristallographique entre les atomes du substrat et ceux du film déposé : une telle relation est appelée épitaxie entre le substrat et la couche. Si ceux-ci sont de même nature, on parle d'homo-épitaxie, le cas échéant, d'hétéro-épitaxie. On définit alors le désaccord de maille par :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_c}{a_s} \quad (I.1)$$

Où a_s , a_c sont les paramètres de maille du substrat et de la couche respectivement.

La déformation ainsi introduite génère alors des contraintes de cohérence σ_{coh} .

Différents mécanismes de relaxation, comme la formation d'un réseau de 'dislocations de misfit' par exemple, peuvent alors intervenir figure (I.15).

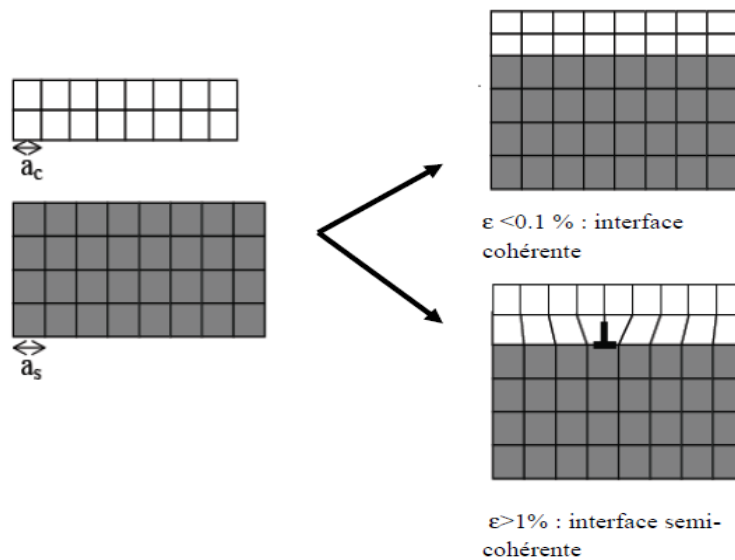


Figure I.15 : Les interfaces cohérente et semi-cohérente d'une couche mince.

I. 8. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair".

L'argent est un métal de transition, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique.

L'étude des agrégats d'argent permet d'aborder la spectroscopie des amas de métaux de transition pour être rapprochée du cas des métaux alcalins mieux connus. Toutes ces raisons ont conduit à utiliser l'argent comme métal modèle [43].

Ajoutons que les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine UV-visible, spécifique de la quantité d'atomes réduits en solution et du diamètre des agrégats [44]. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Propriétés physiques de l'argent métal [43]

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Structure	CFC
Rayon métallique (mm)	0,153
Rayon atomique (Å)	1,6
Densité (g.cm ⁻³)	10,5
Température de fusion(K)	1235,43
Température d'ébullition(K)	2485

I.8.1 Oxydes d'argent

L'argent, métal noble, ne forme pas spontanément une couche d'oxyde passivant la surface [Czanderna 1964, Bennett 1969], au contraire d'un certain nombre des métaux de transition (Ni, Cr, etc...), en revanche des oxydes d'Ag peuvent se former sous contrôle du potentiel [Czanderna 1964, Bennett 1969]. Des études sur le comportement électrochimique de l'Ag polycristallin [Droog 1979, Abd El Rehim 1998, Gomez Becerra 1988, Lopez Teijelo 1984] ou de monocristaux d'argent (en particulier, Ag(111)) [Kunze 2004, Maurice 2007] en milieu basique ont été réalisées. Indépendamment de la structure de la surface, les voltammogrammes obtenus d'après ces études ont des allures et des valeurs de potentiels similaires a celui présente Figure (I.16).

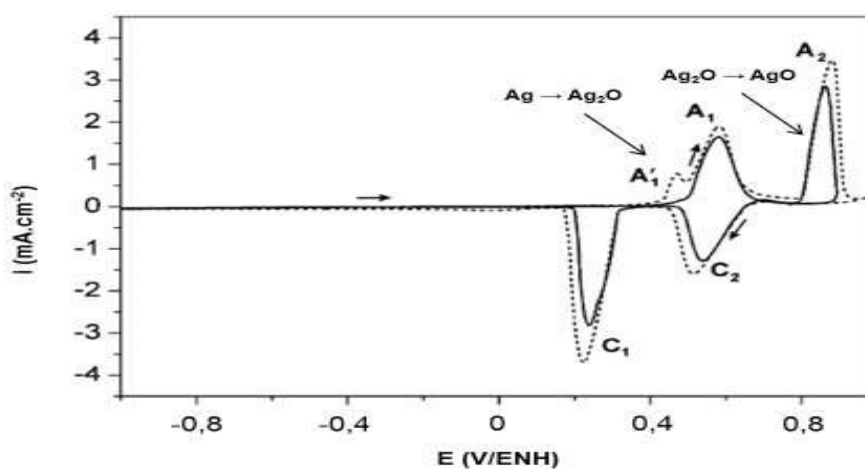
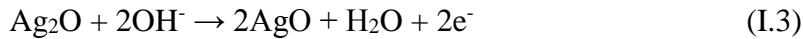
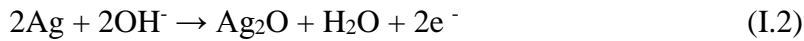


Figure I.16. Voltammogrammes (premier cycle en trait plein et deuxième cycle en pointilles) d'Ag(111) dans NaOH 0,1 M aère. $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$.

La différence entre le premier et le deuxième cycle est due au changement d'état de surface, la formation d'Ag₂O se produit préférentiellement sur une surface ayant déjà subi un cycle d'oxydo-réduction [Kunze 2004].

Les pics caractéristiques A₁ (respectivement C₁) et A₂ (respectivement C₂) correspondent à la formation (respectivement la réduction) d'Ag₂O et AgO selon les Réactions (I.1) et (I.2) suivantes :



Par ailleurs, en milieu acide, la dissolution d'Ag (a ~ 0,4 V/ENH) a été observée [Marinkovic 1999, Schweizer 2003].

Les voltammogrammes de l'électrode Ag₃O₄ étaient fortement influencés par le taux de balayage potentiel. La Fig. I.16 montre le voltammogramme d'Ag₃O₄ dans une solution 1M KOH à une vitesse de balayage de 1mV / s. Quatre pics de courant cathodique (c1, c2, c3, c4) apparaissent sur la courbe du premier cycle. Si le taux de balayage était inférieur à 0,5 mV / s, le pic c2 n'apparaîtrait pas. Le potentiel du pic c2 était presque constant à différents taux de balayage, mais les pics c1 et c3 se sont évidemment déplacés, ce qui indique la forte réversibilité de la réaction prise en compte au pic c2. Un phénomène similaire a été observé sur la courbe charge / décharge présentée sur la Fig. I.17. Le mécanisme de décharge d'Ag₃O₄ a été proposé comme schéma 1. L'Ag₃O₄ pourrait être reconnu comme un composé d'Ag₂O₃ et d'AgO *, où * est le signe de cette AgO afin de distinguer l'AgO produit au cours du processus de réaction. Dans le processus de décharge à faible débit, Ag₂O₃ pourrait se transformer en AgO (pic c1) et être ensuite réduit en Ag₂O (pic c3), jusqu'à devenir un métal Ag (pic c4). Le pic c2 correspond à la réduction directe d'Ag₂O₃ en Ag₂O.

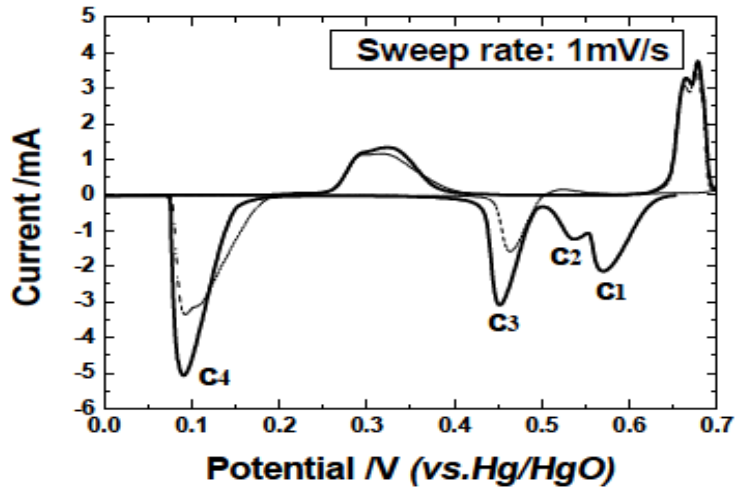


Fig. I.17 Voltammogramme cyclique de l'électrode Ag_3O_4 à $1mV/s$ dans $1M KOH$ [15]

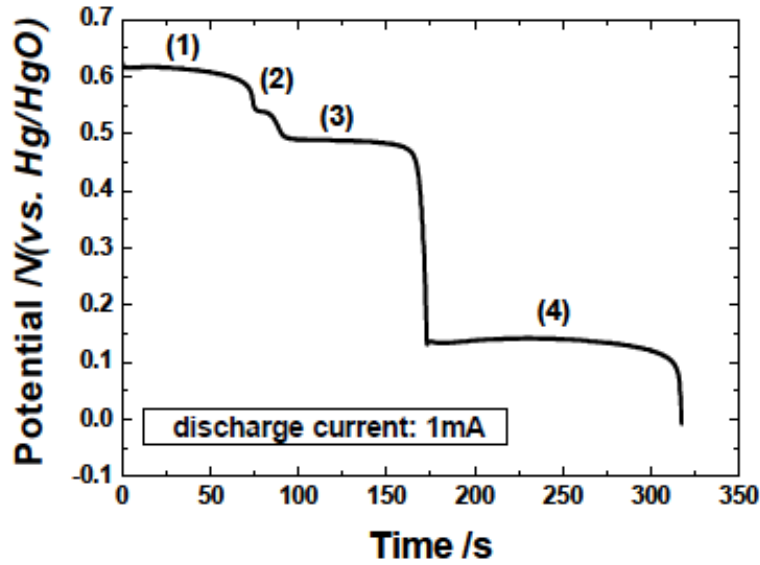


Fig I.18 Profil de décharge de l'électrode Ag_3O_4 à $1mA$. [45]

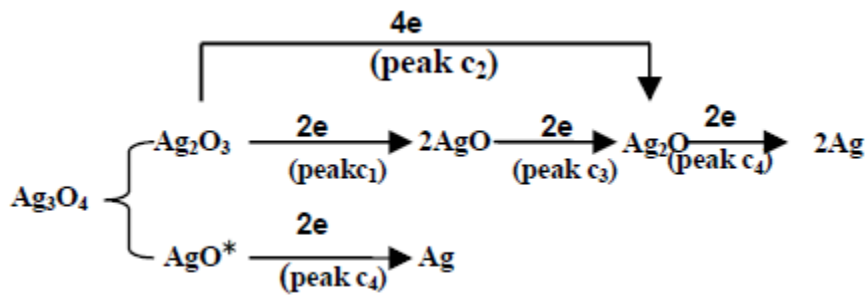


Schéma 1 Le processus de réduction d' Ag_3O_4 [45]

I.9 Utilisations de l'argent métallique

I.9.1 Les applications

Il est utilisé dans les piles à l'oxyde d'argent. En chimie organique, l'oxyde d'argent est utilisé comme agent oxydant doux. Par exemple, il oxyde les aldéhydes en acides carboxyliques. De telles réactions s'opèrent au mieux quand l'oxyde d'argent est préparé sur place à partir de nitrate d'argent et d'un hydroxyde alcalin.

Les nanoparticules d'oxyde d'argent possèdent une large gamme d'applications en raison de leurs excellentes activités antimicrobiennes, de leurs bonnes propriétés électriques et optiques [46–47].

I.9.2 Catalyseur

L'oxyde d'argent peut être utilisé comme catalyseur de réactions chimiques. Par exemple, il peut être employé pour la production de formaldéhyde et d'oxyde d'éthylène, qui sont des ingrédients essentiels des plastiques. 90 % de l'argent utilisé comme catalyseur est employé pour la production d'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène. La consommation mondiale est, dans ce secteur, de plus de 700 t/an (Vignes, 2013a).

I.9.3 Bactéricide et algicide

L'argent est employé dans le traitement de l'eau, notamment dans les piscines. Son action bactéricide est telle que les solutions contenant des ions Ag^+ ne doivent pas être rejetées dans les circuits d'eaux usées car leur présence empêche le fonctionnement des stations d'épuration. On assiste également au développement de l'utilisation de pansements imprégnés aux sels d'argent (Vignes, 2013a).

I.9.4 Batteries à l'oxyde d'argent

Les piles dites « bouton » peuvent être faites à base d'argent. Elles sont typiquement utilisées pour les pendules, montres, appareils photographiques, appareils de pesée. En 2012, 36,8 millions de piles de ce type ont été mises sur le marché (ADEME, 2012).

I.9.5 Fabrication de miroirs

Les miroirs sont fabriqués par dépôt sous vide en phase vapeur de divers métaux (Al...) : le principe de leur fabrication repose sur le procédé traditionnel utilisé depuis la

moitié du XIX^{ème} siècle. En solution aqueuse de nitrate d'argent, les ions Ag^+ , complexés par l'ammoniac, sont réduits par du formaldéhyde, de l'hydrazine, du glucose ou du tartrate double de sodium et de potassium (sel de Rochelle). Le procédé a été amélioré en pulvérisant sur la surface du miroir une solution de chlorure d'étain. Les ions Sn^{2+} ont pour fonction d'initier la réduction des ions Ag^+ , afin de créer un grand nombre de germes de cristallisation de l'argent. Enfin une fine couche de cuivre est déposée selon le même procédé de réduction d'une solution de sel de cuivre. Le cuivre joue le rôle d'anode sacrificielle afin de protéger l'argent de la corrosion (Vignes, 2013a).

I.9.6 Amalgames dentaires

Ils sont obtenus par trituration (mélange) à froid d'une poudre (par exemple : Ag : 70 %, Sn : 25 %, Cu : 4 %, Zn : 1 %) avec du mercure (Vignes, 2013a). D'après Vignes (2013c), les amalgames dentaires sont constitués de 50 % de mercure et de 50 % de poudre. En France, il est utilisé environ 15 t/an de mercure dans les amalgames dentaires, donc environ un ordre de grandeur probable de 10 t/an d'argent dans les amalgames dentaires.

I.10 Utilisations du nano-argent

I.10.1 Dispositifs électroniques

Le nano-argent possède des conductivités électrique et thermique élevées, qui peuvent être utilisées dans l'électronique. Ainsi le nano-argent peut être utilisé dans les équipements électroniques, notamment pour des soudures pour les connexions de circuit (DiRienzo, 2006) [48]. Des nanofils d'argent peuvent être utilisés comme nanoconnecteurs et nanoélectrodes pour la conception et la fabrication de dispositifs nanoélectroniques (Kim et al. 2007) [49]. Des encres argent peuvent être utilisées pour remplacer les fils et agir comme des fils plats dans les circuits imprimés. En outre, les encres argent peuvent être également utilisées pour réparer les ruptures dans les circuits imprimés, permettant ainsi d'allonger leur durée de vie (DiRienzo, 2006) [48].

I.10.2 Catalyseurs

Le rapport surface sur volume élevé du nano-argent peut le rendre utile en catalyse. Ainsi il peut être employé pour catalyser certaines réactions :

- l'oxydation de CO (en CO_2) ;

- l'oxydation du benzène en phénol, lequel est utilisé dans la synthèse des plastiques, comme intermédiaire de réaction, en parfumerie, ... ;
- la photodégradation d'acétaldéhyde gazeux (Tolaymat *et al.*, 2010) [50].

Des catalyseurs nano-argent sur un support en silice (5 % en poids d'Ag) sont utilisés pour catalyser la décomposition du N_2O (en azote et oxygène) et la réduction de colorants par le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) (Nikolaj *et al.*, 2006)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés générales telles que les propriétés structurales, optiques et électriques que l'on peut utiliser dans diverses applications comme les cellules solaires organiques, culture antibactérienne et les revêtements. Nous venons de voir que la diminution de la taille des particules entraîne des modifications importantes de plusieurs propriétés par rapport à leurs homologues massifs à cause de la forte proportion des atomes à la surface et la réduction de taille. De nombreuses méthodes autant physiques que chimiques ont été mises en œuvre pour préparer les nanoparticules. Les synthèses chimiques présentent l'avantage d'être simples, souvent, qualitatives, quantitatives et peu coûteuses. Cependant, la morphologie des particules est souvent moins bien maîtrisée et les réactions mises en jeu sont complexes.

Dans ce travail, les couches minces d' Ag_3O_4 ont été préparés par la méthode spray pyrolysis et caractérisées par diverses analyses que nous allons décrire dans le deuxième chapitre.

Références

- [1] S. Moison «Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques», Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2006).
- [2] F. Monfort, J. Lecomte « Les applications des nanotechnologies», Revue Sirris driving industry by technology 2 Bruxelles, Janvier (2008).
- [3] <http://www.reptox.csst.qc.ca>.
- [4] J. Minker « Les nanoparticules et leurs déchets », Projet de recherche, Laboratoire de génie chimique de l'Ensiacet, (2009).
- [5] M.Goutayer «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2008).
- [6] M .Benariba« Élaboration de nano structures», Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [7] S. Deckers «Effets biologiques de nanoparticules manufactures: influence de leurs caractéristiques», Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, (2008).
- [8] Claude Ostiguy, Brigitte Roberge, Catherine Woods, Brigitte Soucy «Les nanoparticules de synthèse, Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST», Rapport – 646, Université de Montréal, (2010).
- [9] D. Ung «Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés», Thèse de doctorat, Université Paris 7, (2005).
- [10] C. Ostiguy, « Les nanoparticules Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail », Thèse de magister, Université Toulouse, (2005).
- [11] NanoArgents : de la production à l'utilisation, quels sont les risques ? - Hygiène et sécurité du travail. n°238. mars 2015
- [12] Liquides ioniques [Internet]. [consulté le 11 janv 2018]. Disponible à: http://www.ipcms.unistra.fr/?page_id=7188
- [13] Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays.pdf.

- [14] Ullah Khan S, Saleh TA, Wahab A, Khan MHU, Khan D, Ullah Khan W, et al. Nanosilver: new ageless and versatile biomedical therapeutic scaffold. *Int J Nanomedicine*. 2 févr 2018;13:733-62.
- [15] Adegboyega NF, Sharma VK, Siskova K, Zbořil R, Sohn M, Schultz BJ, et al. Interactions of Aqueous Ag + with Fulvic Acids: Mechanisms of Silver Nanoparticle Formation and Investigation of Stability. *Environ Sci Technol*. 15 janv 2013;47(2):757-64.
- [16] 60 Millions De Consommateurs N°529 - Septembre 2017 [Internet]. Telecharger Des Magazines, Journaux et Livres Gratuitement. 2018 [cité 25 juin 2018]. Disponible à: <http://telecharge-magazine.com/actualite/27454-60-millions-de-consommateurs-n529-septembre-2017.html>
- [17] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [18] S. J. Chen and all : *Journal of Crystal Growth* 240, 467-472 (2002).
- [19] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4 pp. 1655-1660 (1989).
- [20] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.*51, 619 (1987).
- [21] D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [22] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.*51, 619 (1987).
- [23] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623 (1971).
- [24] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine: Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [25] La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique.
- [26] C.Janiak. *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.*, 36 (1997) 1431.
- [27] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta. *Angew. Chem., Int.*, 38 (1999) 2638.
- [28] S. Feng, D.Wang, R. Yu, L. Na Proceedings of the international Symposium on Solvo-Hydrothermal Processes; Org. Comm. Solvothermal Tech.Res.: Takamatsu, Japan, (1997) 12.
- [29] Y. Mao, G. Li, W. Xu, S. Feng. *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 479.
- [30] C. Zhao, S. Feng, Z. Chao, R. Xu, C. Shi, *J. Ni.Chem Commun.*, (1996) 1641.
- [31] S.Mizapour, S.M.Rozati,M.G. Takwale, and V.G. Bhide, *J .Mater.Sci*,29 (3), (1994) 700.
- [32] N.H.J.Stelzer and J. Schnnoman, *J. Mater.Synth. Process*, 4(6), (1996) 429.
- [33] C.H.Chen,E.M. Kelder and J. Schoonman,*J. Eur . Ceram. Soc.*, 18, 1439(1998).
- [34] H.Gouari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 47(1-3), 189 (1998).

- [35] H. Gouari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 58 (1-3) ; 365 (1999).
- [36] I.Wuled Lengooro, Y. Chan Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) pp. L 288-L290.
- [37] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [38] G. K.Wehner, *Phys.Rev.* (1971) pp.690.
- [39] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999)
- [40] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [41] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [42] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [43] W. Djeghboub, Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
- [44] M. Che, C. O. Benett, « *Advances in Catalysis* », p (707-712), vol 2,1989.
- [45] Yan Cheng, Manming Yan, Zhiyu Jiang, Electrochemical behavior of Ag_3O_4 Department of Chemistry, Fudan University Shanghai 200433, China
- [46] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag ZnO and ZnO, *Solid State Sci.* 13 (2011) 923–928.
- [47] B. Subash, A. Senthilraja, P. Dhatshanamurthi, M. Swaminathan, M. Shanthi, Solar active photocatalyst for effective degradation of RR 120 with dyesensitized mechanism, *Spectrochim. Acta A* 115 (2013) 175.
- [48] INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Argent et Nano-argent, DRC-14-136881-07002A, 44 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).
- [49] K Haupt, AV Linares, M Bompert, BTS Bui Molecular imprinting, 2011
- [50] TM Tolaymat, AM El Badawy, A Genaidy, KG Scheckel, TP Luxton, and Suidan, M. (2010) An Evidence-Based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications: A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-Reviewed Scientific Papers. *Science of the Total Environment*, 408, 999-1006.

Chapitre II

Techniques d'élaborations et de caractérisations utilisées

II. Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à notre méthode de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces d'Ag₃O₄ en l'occurrence la technique de spray pyrolyse.

Les différentes méthodes de dépôt citées précédemment permettant d'obtenir de films minces, mais le critère de choix parmi ces méthodes de dépôt sera surtout la simplicité de mise en œuvre.

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- c'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peut coûteuse.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : l'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.
- C'est une méthode qui présente une vitesse de dépôt considérable. [1-2-3- 4]

Cette technique sera plus détaillée par la suite.

Après nous présentons les équipements utilisés pour la caractérisation des échantillons élaborés par les techniques:

- Analyse par diffraction de rayons X.
- Observations et analyses par microscopie électronique à balayage.
- Des mesures de transmission optique.

Partie 1 : Généralités sur les techniques d'élaboration utilisées

II.1 Préparation des couches minces

II.1.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces

Plusieurs facteurs interviennent dans ce choix :

- La nature du matériau à déposer
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale...)
- L'adhérence du dépôt sur le substrat
- La forme (complexe ou non) du substrat

- La pureté du matériau envisagé
- L'abondance (et le coût) du matériau à déposer.

Dans le cadre de notre étude les techniques de pulvérisation cathodique et spray pyrolyse ont été retenues en raison des avantages qu'elles présentent si l'on apporte quelques modifications à la technique de base (magnétron pour la pulvérisation et l'ultrason à la spray pyrolyse). Il est possible dans ces conditions de déposer un matériau même isolant avec une vitesse acceptable présentant une très bonne adhérence sur le substrat et avec une grande stabilité du procédé. L'inconvénient majeur de la technique de pulvérisation réside dans le coût que représente le matériel d'équipement. Au contraire de ce dernier, la technique de spray pyrolyse ne nécessite pas de gros moyens d'équipement.

II.2. Méthode de Spray pyrolyse (pulvérisation pyrolytique)

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

II.2.1 Principe de la technique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée mécaniquement sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température 350 °C. A cause de la température, des éléments de la solution seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), ils restent notre composé à former (oxyde d'argent).

Un recuit à une plus haute température permet de cristalliser la phase désirée.

II.2.2 Montage utilisé

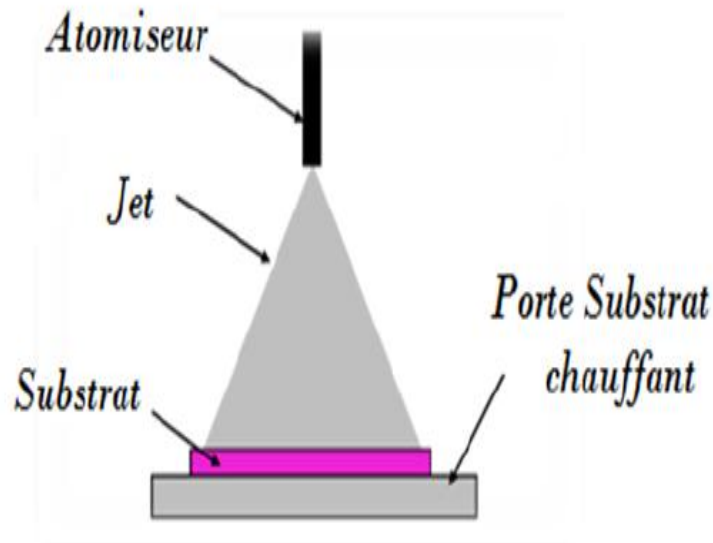


Figure II.1: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Le montage est composé de trois parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution

a. Système de chauffage

Notre système est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple, déposé sur le substrat du dépôt.

Le profil thermique à la surface du substrat est obtenu grâce à un multimètre à l'aide duquel nous pouvons contrôler la température et la fixer entre (300-350 °C).

b. Système de pulvérisation

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue.

La buse Le système de pulvérisation est un ensemble de projection à mélange constitué d'une solution liquide. Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées

du liquide. Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse ; ce diamètre influe directement sur la taille des gouttes dispersées sur le substrat. Le système mécanique de la buse qui permet le déplacement du jet est effectué manuellement avec une vitesse de l'utilisateur et sa façon de commande.

c. Seringue ou l'alimentation en solution de précurseur

La solution du précurseur est injectée par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force de notre doigt, avec une certaine vitesse.

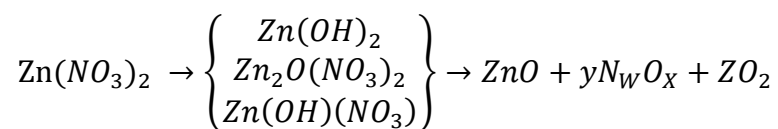
L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt par la technique de spray pyrolyse d'une part et d'optimiser le système d'autre part en étudiant l'influence des paramètres de dépôt tel que la nature de la solution d'où l'utilisation de ces deux solutions, leur molarité et la température de substrat.

II.2.3 Procédure expérimentale

Avant de procéder au dépôt, un travail préliminaire de préparation et d'optimisation de chaque élément du système a été mené.

a. Choix de la température de dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde d'argent par la formation des produits intermédiaire, par exemple pour la conversion de nitrate de zinc en oxyde de zinc l'équation de conversion peut être écrit comme suit [5]:



b. Les substrats utilisés

b.1. Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches d'oxyde d'argent sera effectuée sur des substrats en verre (lame de verre), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le Ag_xO_y ($\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure

activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

b.2. Préparation des substrats

Le dépôt de l'échantillon s'effectuera sur des substrats de verre de 2000 μm d'épaisseur environ et présentent une résistivité de $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$. Les substrats sont découpés par un morceau de céramique en surface carrée de (10 x 15 mm^2).

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante).

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage dans un bain d'eau distillé pendant 15 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le Bétadine pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage à l'aide d'un séchoir.

b.3. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on ouvre la vanne d'air du compresseur sur la solution qui subit des agitations et remontée jusqu'au bec, on régule le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt. A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté. On laisse les substrats refroidir au dessous du porte substrat jusqu'à la température ambiante, enfin on récupère nos échantillons.

Il existe trois principes pour pulvériser la solution :

- Les vibrations hautes fréquences. Cette méthode s'appelle « spray ultrasonique » [7,8].
- La pulvérisation assistée d'un compresseur [9, 10,11].
- La pulvérisation manuelle [12].

Dans notre cas nous avons utilisé le dernier.

c. Conditions expérimentales

Dans notre travail, un certain nombre des paramètres ont été variées pour l'étude du dépôt des couches minces, ces paramètres expérimentaux sont les suivants:

❖ Les couches minces d' Ag_3O_4

- ✓ la température de substrat qui varie entre 350 °C et 550 °C.
- ✓ la solution utilisée, nous avons utilisé le nitrate d'argent.
- ✓ La molarité de la solution utilisée qui varie entre 0.1 et 0.2 mol

d. Recuit thermique

Les échantillons élaborés subissent un recuit thermique sous air à une température de 550 °C durant deux heures pour la première série d'échantillons, Les traitements thermiques ont été réalisées au niveau du laboratoire pédagogique du département de physique dans un four de type Nabertherm (More Than Heat 30- 3000°C). Une image photographique du four utilisé est reportée sur la Figure III. 2.

Partie 2 : Les techniques de caractérisation des couches minces

Afin de caractériser les couches minces que nous avons synthétisées au cours des différentes études, nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation. A travers ce qui suit, nous détaillerons le principe de ces techniques et les modèles théoriques utilisés afin d'exploiter les résultats obtenus.

II.3. Caractérisations structurales et morphologiques

II.3.1. Diffraction des rayons X (XRD)

II.3.1.1 Introduction et description de l'appareillage

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conard Röntgen en 1895. Une des premières applications de ces rayons a été dirigée vers l'étude des cristaux afin de confirmer la justesse du nombre d'Avogadro ainsi pour mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules. Jusqu'à 1912, le physicien Laüe a déterminé la longueur d'onde de rayons X grâce à un réseau cristallin. Il devint alors possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés (la première expérience de diffraction par un cristal a été réalisée par Friedrich et Knipping). Les rayons X sont des radiations électromagnétiques ayant des énergies qui varient entre 100 eV et 100 KeV [13]. Seules les courtes longueurs d'onde de quelques angströms sont employées dans les applications de la diffraction de rayons X. Du moment que ces rayons ont une longueur d'onde comparable aux dimensions atomiques, et qu'ils peuvent pénétrer profondément dans la matière par conséquent on peut les utiliser pour fournir des informations sur la structure cristalline ; c'est ce qu'on appelle la caractérisation DRX. La diffraction des rayons X est une technique simple, facile à mettre en œuvre, non destructive et incontournable dans le domaine de la caractérisation des couches minces. Elle est aussi largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage à haute énergie. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle des grains constituant le matériau (plan de cristallisation) ainsi que les différentes phases en présence. Elle permet également de déterminer les contraintes résiduelles et la taille moyenne des grains.

Si on soumet un échantillon polycristallin à un faisceau de rayons X monochromatique, du fait de la répartition aléatoire et statistique des très nombreux grains constitutifs de l'échantillon, toutes les familles de plans réticulaires seront en position de diffraction simultanément. Expérimentalement, la collecte (sur compteur électronique) de l'ensemble des faisceaux diffractés conduit à un cliché de diffraction ou diffractogramme.

La position angulaire des faisceaux diffractés est une fonction de la géométrie de la maille élémentaire, caractéristique de la substance cristallisée. La relation de Bragg rend compte de cet aspect de la diffraction des rayons X.

L'intensité des faisceaux diffractés (surface intégrée du pic) dépend quant à elle de la nature (nombre d'électrons) et de la position des atomes dans la maille élémentaire.

Pour une famille de plans (hkl), de distance inter-réticulaire d, il existe donc toujours parmi les cristallites, un certain nombre qui présente au faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ une incidence θ compatible avec la relation de Bragg [14]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- n : L'ordre d'interférence (dans ce cas, n est égal à 1)
- λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$)
- θ : L'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon
- d_{hkl} : La distance entre deux plans réticulaires de la famille hkl

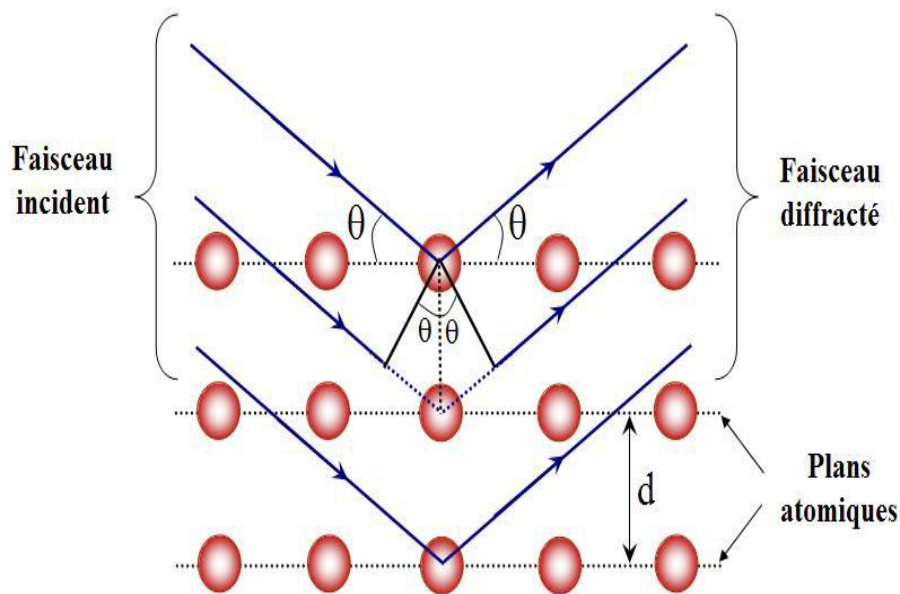


Figure II-2 : Rayons diffractés par une famille de plans réticulaires

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celle-ci est réalisée sur le diffractomètre SIEMENS D-500 à anticathode de cobalt, muni d'un monochromateur avant en cristal de quartz ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$) et en géométrie Bragg- Brentano (mode θ - 2θ), (Figure II-3). Les acquisitions ont été effectuées avec un pas de 0,013 en 2θ .

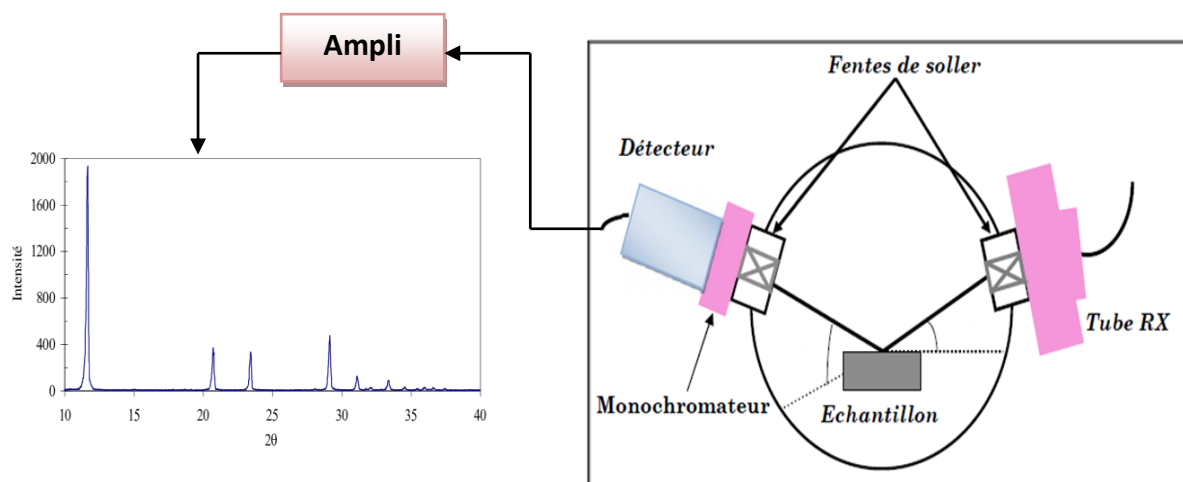


Figure II-3 : Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

II.3.1.2 Technique d'analyse

La diffraction des rayons X sur couche mince permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec les fichiers STM du logiciel "PCPDFWIN". Celui-ci est une base de données des différentes structures existantes, présentée par l'ICDD (International Center Diffraction Data).

Nous plaçons le porte-échantillon dans le diffractomètre (Figure II-4) et fermons-la cellule de mesure.

Sur le logiciel informatique "Diffract At", nous programmons la mesure dans la rubrique "Quality Measurement" et lançons l'analyse dans le menu "Routine Measurement".

La préparation de l'échantillon est un paramètre important pour l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité. Quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sur la couche mince doivent pouvoir être mesurées avec précision :

- ❖ La position des pics de Bragg.
- ❖ L'intensité des pics de Bragg.
- ❖ La forme des pics de Bragg.
- ❖ Le fond continu (ou bruit de fond).

Après avoir enregistré le diffractogramme, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- ❖ Indexation du diagramme de diffraction.

- ❖ Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés (programme U_FIT), [15].



Figure II-4: Diffractomètre D-500 à anode de cobalt (IPCMS)

II.3.1.3. Exploitation des spectres DRX

La diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est une méthode qui permet de donner de précieuses informations :

- L'indexation des plans (h k l) qui donne la direction selon laquelle les atomes sont orientés.
- L'identification de la composition des couches simples et la stœchiométrie des couches composées.
- La microstructure des couches formées (polycristalline, monocristalline, amorphe).
- Déduction des paramètres de la maille dans laquelle cristallise la couche obtenue.
- La structure cristallographique.
- La détermination de contraintes résiduelles.
- La détermination de la taille des grains 'D' des couches formées

Nous allons utiliser les spectres DRX des échantillons pour calculer :

a. Distance interréticulaire d_{hkl}

Les spectres enregistrés sont dépouillés à l'aide des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card). A partir des diffractogrammes expérimentaux des échantillons élaborés $I(2\theta)$ on a indexé les pics de diffraction comme suit :

- Réparer les angles $2\theta_{exp}$ des pics diffractés
- Comparer les angles $2\theta_{exp}$ avec les 2θ JCPDS
- Identifier les orientations dominantes (h k l) des plans atomiques en comparant la position des raies expérimentales avec celles des fiches (JCPDS) (supposant que le matériau identifié cristallise dans la structure de prédilection)

Alors, la distance interréticulaire d_{hkl} peut être calculée à partir de la formule de Bragg (équation II.1) :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{II.2})$$

b. Les paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire d_{hkl} . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (a et c) à la fois d'Ag₃O₄ phases ont été calculées selon l'équation (II.3) dans le cas de la structure monoclinique

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans d dans l'espace réciproque. Pour la structure de Ag₃O₄ qui est monoclinique, i.e, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \geq 90^\circ$ et $a \neq b \neq c$, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante:

$$d_{Hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta\right) \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (\text{II.3})$$

c. Taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [16, 17]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

Kaebel [18] a montré que le calcul donne une valeur précise seul pour les microcristaux de taille comprise entre 25 et 500 nm et même moins. En dehors de cet intervalle, nous n'obtenons que des mesures relatives.

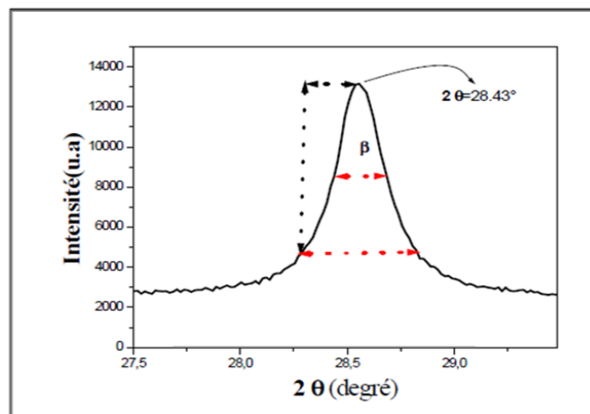


Figure II.5: Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction de RX

d. Les contraintes

Les mesures des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction ainsi que les données intermédiaires, permettant la détermination de la densité de dislocation " δ " et les contraintes " ε ".

La densité de dislocation a été évaluée par la formule de Williamson et Smallman [19] :

$$\delta = 1/D^2 \quad (\text{II.5})$$

Tandis que la contrainte a été estimée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.6})$$

II.3.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) [20, 21, 22, 23] est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. La mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

En se limitant à l'aspect formation des images, on peut citer quelques exemples d'applications : la texture microscopique de matériaux, l'étude de l'état de surface de matériaux, l'étude de la corrosion et des réactions de surface du matériau, l'étude et le contrôle de microcircuits électroniques, etc.

a-Principe du Microscope Electronique à Balayage

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés). Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflection (Figure II-6).

Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. A chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc un point sur l'écran de visualisation. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons. Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Trois composants entrent en jeu :

- ❖ L'effet de l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque cet angle diminue.
- ❖ L'effet d'ombrage : le détecteur, monté latéralement sur le microscope, est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous la même incidence.

Le détecteur peut "voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas l'intensité reçue par le détecteur est plus faible; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres.

- ❖ L'effet de pointe : l'émission secondaire est plus intense sur les pointes ou sur les arêtes fines.

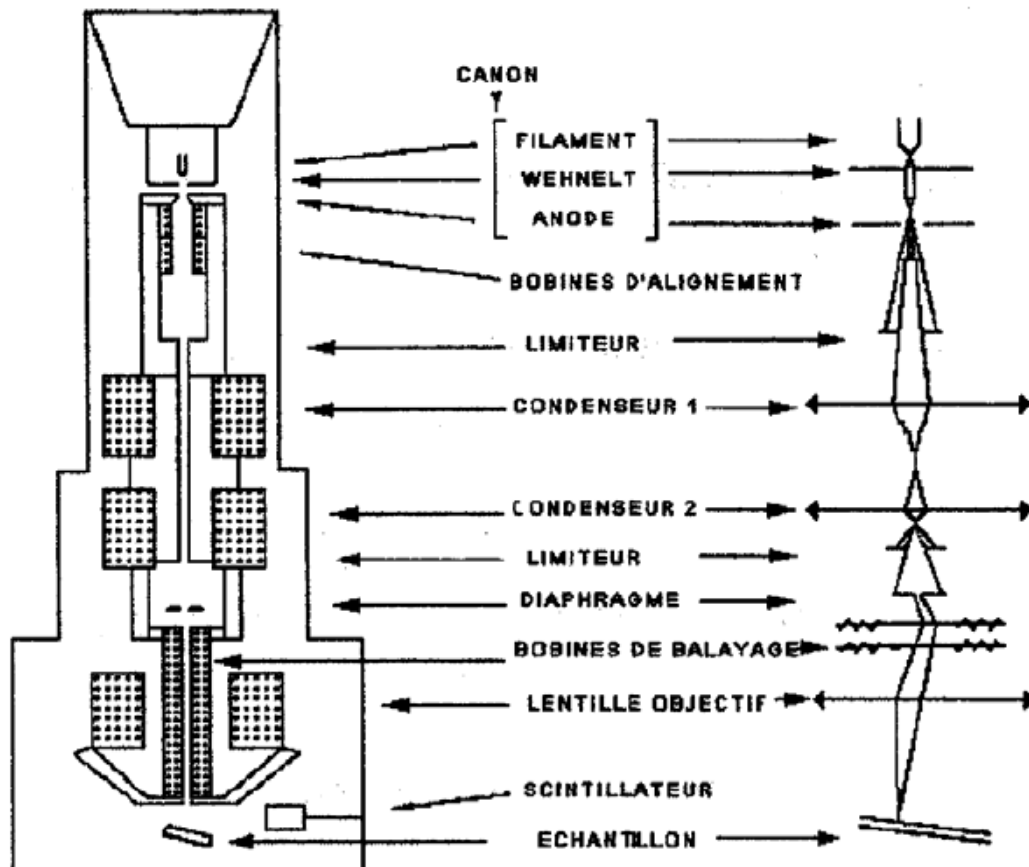


Figure II-6 Principe du microscope électronique à balayage [24].

Le microscope électronique à balayage du laboratoire IPCMS est un appareil de marque **JEOL 6700 F** (Figure II-7). L'agrandissement peut varier de quelques unités à 100000. La résolution peut atteindre 10 nm.

L'enceinte, dans laquelle se situe l'échantillon, est placée sous vide et contient une partie métallique refroidie par azote liquide, ce qui a aussi pour effet d'améliorer le vide. L'appareil compte quatre détecteurs :

- ❖ SEI ou Secondary Electron Image (électrons secondaires) - détecteur placé "in-lens".
- ❖ LEI ou Lower Electron Image (électrons secondaires) - détecteur placé sous l'échantillon.
- ❖ BEI Backscattered Electrons Image (électrons rétrodiffusés) : composition et topographie).
- ❖ EDS Energy Dispersive Spectroscopy : analyse élémentaire



Figure II-7 : JEOL 6700 F-IPCMS- Strasbourg

II.3.3 Caractérisation Optique

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- ❖ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ; etc.
- ❖ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la cathodo-luminescence.

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyse très précise et souvent non destructive. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser. Parmi ces méthodes, on peu citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. En

analyse spectroscopique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

Dans ce qui suit nous allons décrire les méthodes et les modèles utilisés pour déterminer les différentes propriétés et constantes optiques de nos couches minces. Les propriétés optiques de nos couches minces ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur UV-Vis de type Elmer Lambda 950 spectromètre (Figure II.8) à doubles faisceaux qui permet de soustraire l'influence du substrat (dans notre cas le substrat est en verre), d'acquérir le spectre de transmittance $T(\lambda)$ de la couche étudiée dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 1200 nm, et de mesurer la réflexion $R(\lambda)$ en y variant légèrement sa configuration (il faut modifier le banc de mesure systématiquement).

Ces mesures ont été effectuées en incidence normale et à température ambiante. Par ailleurs, grâce à la méthode des franges d'interférences, nous pouvons déterminer plusieurs paramètres à savoir : la largeur de la bande interdite, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction des différentes couches minces. En exploitant le spectre de transmission d'autres constantes optiques peuvent être estimés en utilisant les modèles de Wemple-Didomenico [25].



Figure II.8 : Spectrophotomètre Elmer Lambda 950 spectromètre

II.3.3.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis

Un spectrophotomètre est un appareil qui peut mesurer le taux de réflexion, de transmission et d'absorbance d'un échantillon dans un large domaine de longueur d'onde (120 nm (UV) à 3200 nm (IR)). Cet appareil est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence et le système de mesure. La Figure II.9 montre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis. Dans un spectromètre à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre passe par l'échantillon (le verre + la couche mince). Sous incidence normale le détecteur alterne entre la mesure du faisceau qui traverse l'échantillon et celui traversant le blanc ainsi il annule automatiquement la transmission due au substrat. Avant utilisation, le spectrophotomètre doit être étalonné selon le type des substrats utilisés. Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV (lampe en deutérium), le visible et le proche IR (lampe à arc) sont placées successivement à l'entrée du monochromateur à double faisceau qui compare instantanément l'intensité des deux faisceaux lumineux.

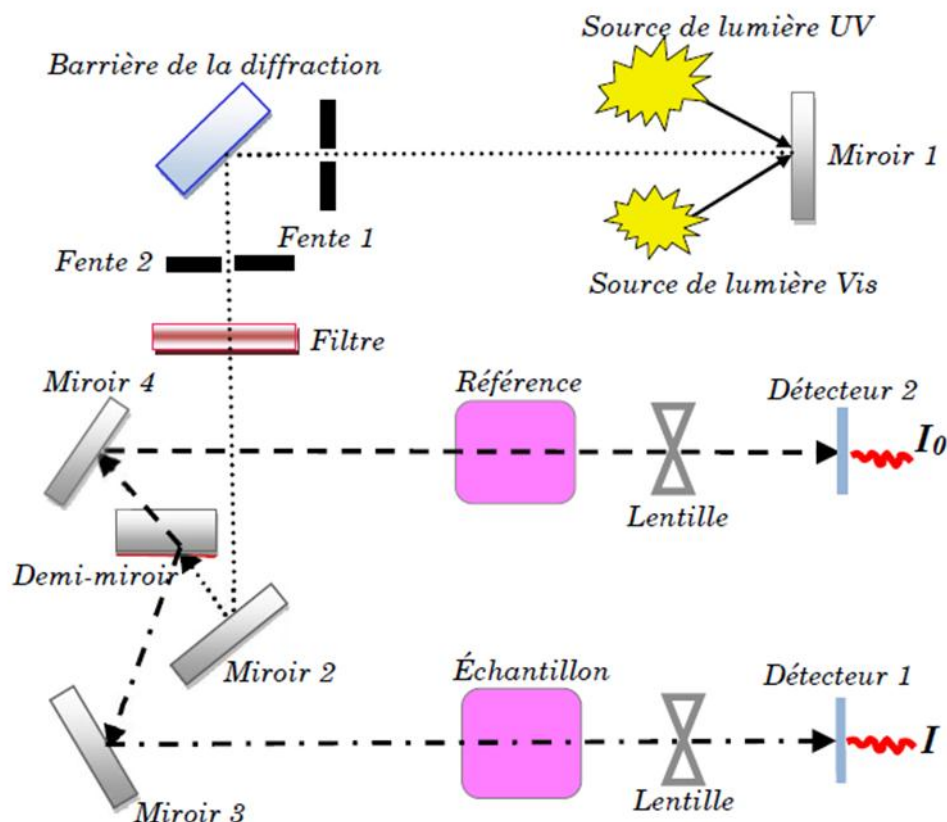


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.3.2. Spectres de transmission et de réflexion

Généralement les spectres de $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ présentent deux régions distinctes selon la longueur d'onde λ :

- Le domaine spectral des faibles absorptions (domaine de transparence) qui présente des franges d'interférences. dont l'exploitation nous permet de déterminer, l'indice de réfraction de la couche n et son épaisseur.
- Le domaine des fortes absorptions où on observe un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmission optique. Cette région nous permettra de déterminer le coefficient d'absorption ainsi le gap optique E_g de nos couches.

a. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique α de nos couches minces est déterminé à partir des spectres de transmission $T(\lambda)$ et de réflexions optiques $R(\lambda)$ dans le domaine spectral de forte absorption, en appliquant la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R^2}{T} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II.7})$$

T est la transmission en fonction de la longueur d'onde, R est la réflectivité en fonction de la longueur d'onde et d l'épaisseur de la couche.

b. Energie de la bande interdite

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. A partir des courbes représentant la dépendance du coefficient d'absorption des couches minces en fonction de l'énergie incidente on peut estimer la largeur de la bande interdite en appliquant le modèle de Tauc. Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), la relation reliant le coefficient d'absorption à l'énergie des photons $h\nu$ est donné par [26-27] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{\text{opt}})^q \quad (\text{II.8})$$

Où E_g^{opt} représente le gap optique.

La constante q est égale à :

- 1/2 Pour les transitions directes permises.

- 3/2 Pour les transitions directes interdites.
- 2 Pour les transitions indirectes permises.
- 3 Pour les transitions indirectes interdites.

Le gap correspond alors à l'abscisse du point d'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente à la partie de la courbe correspondant à la région d'absorption maximale [28].

c. Modèle de Wemple-DiDomineco

La dispersion de l'indice de réfraction des couches minces a été analysée suivant le modèle à un oscillateur introduit par Wemple-Didomenico [25]. L'indice de réfraction, pour une énergie inférieure au gap fondamental, est exprimé par la relation :

$$(n^2 - 1) = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (\text{II.9})$$

Avec $h\nu$ énergie du photon, E_0 et E_d sont les paramètres énergétiques de dispersion. E_0 , appelée énergie de l'oscillateur, mesure une énergie moyenne de transition interbande. E_d , appelée énergie de dispersion, est reliée à la densité des électrons de valence intervenant dans les transitions correspondant à E_0 . La représentation graphique de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ nous permet de déterminer les valeurs de E_0 et E_d .

En absence de toute contribution des porteurs libres, la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ est obtenue par le modèle de Wemple-Didomenico en faisant tendre $h\nu$ vers zéro ce qui donne :

$$n^2(0) = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (\text{II.10})$$

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (\text{II.11})$$

La susceptibilité électrique χ_e et la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron N/m^* :

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \left[\frac{e^2}{\pi c^2} \right] \left(\frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 \quad (\text{II.12})$$

$$\left[\frac{e^2}{\pi c^2} \right] \left(\frac{N}{m^*} \right) \lambda^2 = -4\pi\chi_e \quad (\text{II.13})$$

ϵ_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence en absence de toute contribution des porteurs libres, χ_e est la susceptibilité électrique, N/m^* la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron, e étant la charge électrique et c la vitesse de la lumière

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée pour analyser et déterminer les différentes propriétés optiques des films élaborés.

Références

- [1]: O. Kijatkina, M. Krunks, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, Thin Solid Film 431-432 (2003)105-109.
- [2]: T. Terasako, S. Shirakata and T. Kariya, Thin Solid Film 420-421 (2002)13-18.
- [3]: M.O. Abou Helal and W.T. Seeber; Journal of Non Cryst. Solid 218 (1997)139-145.
- [4]: A. Ortiz, M. Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony and J.A. Hernandez, Thin Solid Film 293 (1997)103-107.
- [5]: S.A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 83 (1998)2104-2111
- [6]: F. Sehlan, A. Ramirez, E. Torres, A. Zehe, Analyse des surfaces des couches épitaxiales isolantes de CaF₂ sur des substrats de (111) Si, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 5 (1) (2007) 913–920.
- [7] MOKHTARI Hamza, Etude des propriétés physiques des oxydes nanomatériaux pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université BP1505 Oran, Algérie (2018).
- [8] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, Properties of undoped n-type ZnO film and N–In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 256–259.
- [9] S. Kemache, Élaboration et caractérisation de couches minces de Ni_{1-x}Zn_xO, Mémoire de master, Université Larbi Tébéssi-Tébessa (2014).
- [10] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [11] A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, A. Avila-Garcia, Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55 (1998) 3–10.
- [12] A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar, M.S. Aida, Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, Mater. Sci. Semicond. Process. 12 (2009) 207–211.
- [13] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [14] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972), p.102
- [15] C. Evain, Programme U-FIT, Institut des Matériaux de Nantes, France.
- [16] : S.J.Chen, Y.C.Liu, J.G.Ma, D.X.Zhao, Z.Z.Zhi, Y.M.Lu, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, X.W.Fan ; journal of crystal growth 240 (2002) 467-472.

- [17] : H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [18] E. F. Kaebler, Handbook of X-rays, McGraw-Hill, New York, (1967)
- [19] G.B. Williamson, R.C. Smallman, Philos. Mag. 1, (1956), p.34-46.
- [20] A. Cornet, J. P. Deville, "Physique et ingénierie des surfaces", édition EDP Sciences 1998.
- [21] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et chimique des matériaux", Edition Dunod, Paris1997.
- [22] J. L. Martin, A. George, "Caractérisation expérimentale des matériaux II–Analyse par rayons X, électrons et Neutrons", Traité des matériaux N°3, presses polytechniques et universitaires romandes, 1998 (Lausanne).
- [23] J. P. Péré, "La microscopie–techniques d'étude en biologie", collection 128, édition Nathan, Paris (1994).
- [24] <http://ulpmultimedia.u-strasbg.fr/viart/licence/caracterisation.pdf>.
- [25] S. H Wemple, Phys. Rev. B,7 ,(1973),p. 3767.
- [26] G.D. Cody, Journal. of. Non-crystalline. Solids. 141, (1992), p. 3-15.
- [27] T. Güngör, Journal of Research in Physics, 27, (1998), p.9-14.
- [28] J. Sanchez-Gonzalez, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6013.

Chapitre III

Résultats expérimentaux et interprétations

III. Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux relatifs à la synthèse, l'élaboration et la caractérisation du matériau Ag_3O_4 sous sa forme de couches minces ainsi qu'aux conditions expérimentales d'élaboration. Nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les couches minces d'oxyde d'argent que nous avons élaborées.

Les analyses des matériaux ont été réalisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage, dans le but d'identifier les phases formées, leur structure cristalline et la granulométrie.

Les propriétés morphologiques des couches minces d' Ag_3O_4 ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues dans différentes conditions d'élaboration à savoir : le recuit et la molarité.

Des mesures de transmission et réflexion optique ont été effectuées pour déterminer certains paramètres optiques des échantillons.

L'objectif général de ce chapitre est l'obtention des couches minces adéquates pour les applications photovoltaïques. Pour dans le même but nous présentons également dans une troisième partie une interprétation de certains résultats obtenus sous forme de couches minces.

III.1 Elaboration des couches minces

III.1.1 Les conditions de dépôt de nos films

Nos échantillons d' Ag_3O_4 ont été élaborés dans les conditions suivantes : La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est composée de nitrate d'argent (AgNO_3) sous forme de poudre, d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'eau distillée (H_2O) comme solvant respectivement.

Pour calculer la masse de nitrate d'argent à dissoudre dans le solvant nous avons utilisé la méthode suivante:

La concentration C de la solution :

$$C = n/V \quad (\text{III.1})$$

Où (C) est la concentration de la solution (mol/l).

n : Le nombre de moles.

V : le volume du solvant (l'eau distillé).

On a également

$$n = m / M \quad (\text{III.2})$$

m : la masse de nitrate d'argent (g).

M : la masse molaire de nitrate d'argent.

En combinant les deux équations (III.1) et (III.2), on obtient:

$$C = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{AgNO}_3}} \quad (\text{III. 3})$$

Où

m_{AgNO_3} : La masse de nitrate d'argent à dissoudre.

M_{AgNO_3} : La masse molaire de nitrate d'argent.

Par conséquent

$$m_{\text{AgNO}_3}(\text{g}) = C \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{AgNO}_3} \quad (\text{III. 4})$$

La pesée des matériaux précurseurs a été effectuée par une balance électronique de marque (OHAUS, Allemagne) de précision 0.0001 g (Figure III.1)).



Figure III.1 : Balance électronique

Après le processus de pulvérisation chimique, les échantillons élaborés sur des substrats de verre chauffés à une température de 350°C ont subi un recuit thermique afin

d'améliorer la cristallinité des couches minces obtenues pendant deux heures dans un four programmable de type Nabertherm (Allemagne) à une température 550°C.



Figure III.2 : Four programmable de type (Nabertherm-Allemagne)

III.2. Caractérisation des couches d'Ag_xO_y

III.2.1. Analyses par diffraction de RX

La Figure III.3 montre les spectres des rayons-X des couches minces Ag_xO_y non recuites et recuites à différentes conditions (La molarité de la solution utilisée qui varie entre 0.1 et 0.2 mol). Les diffractogrammes montrent des pics bien définis, correspondant à la phase monoclinique selon la carte JCPDS 84-1261. Le pic prédominant à $(2\theta) = 39,10^\circ$ est attribué à la direction (031).

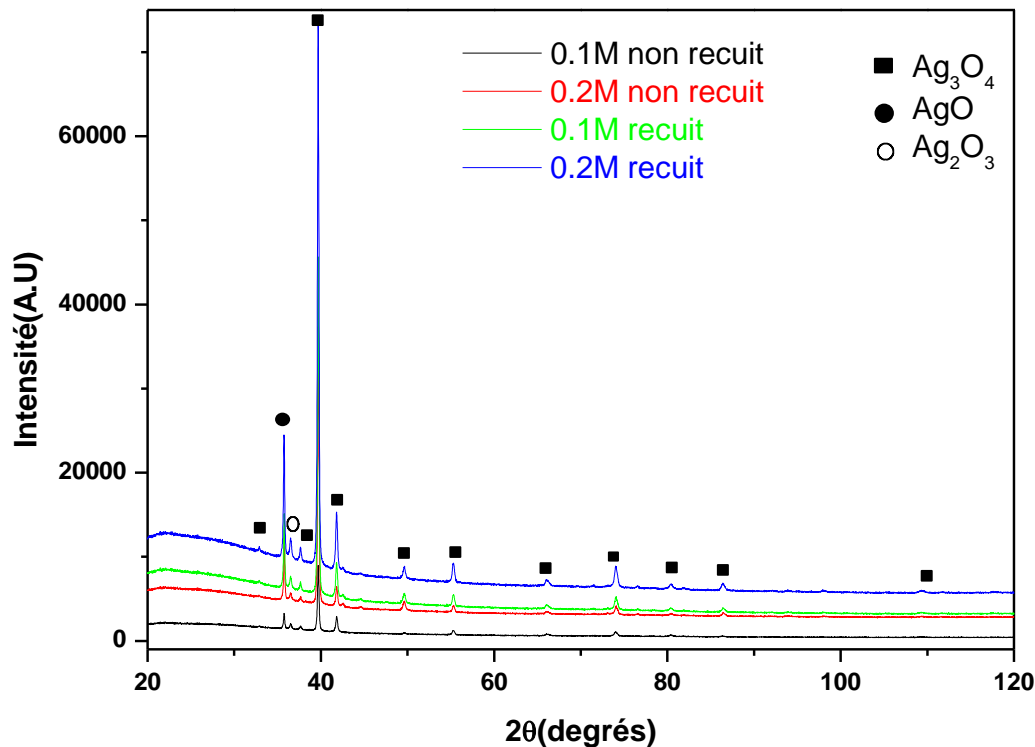


Figure III.3. Spectres de diffraction de rayons X des couches minces d' Ag_3O_4 obtenus par spray pyrolysis.

La raie correspondante au plan (031) est connue pour son intensité élevée du fait de la faible énergie de surface par rapport aux autres plans [1-2]. Les atomes migrent vers ce plan pour former le composé à basses températures et lorsque des températures de recuit plus élevées sont utilisées, ces atomes tendent à diffuser pour former d'autres phases (120), (111),...). Par conséquent, on observe une croissance des pics de ces plans avec la température de recuit, indiquant que les films deviennent plus polycristallins. L'examen des spectres montre aussi que la cristallinité de la couche mince d' Ag_xO_y recuite est meilleure que celle non recuite. En effet le recuit thermique a pour but d'améliorer en particulier les propriétés structurales des couches minces déposées. Lorsque les couches sont recuites ; trois processus peuvent avoir lieu, la récupération, la recristallisation et la croissance des grains à des hautes températures [3]. Pendant la recristallisation des grains se forment à nouveau et les contraintes résiduelles sont pratiquement éliminées, ce qui mène à une amélioration de la microstructure

des couches [3]. On observe un décalage visible du pic principal en fonction de la température et de la molarité de la solution. Les paramètres de réseau a, b et c sont estimés à 3,68, 9,30 et 5,20Å respectivement.

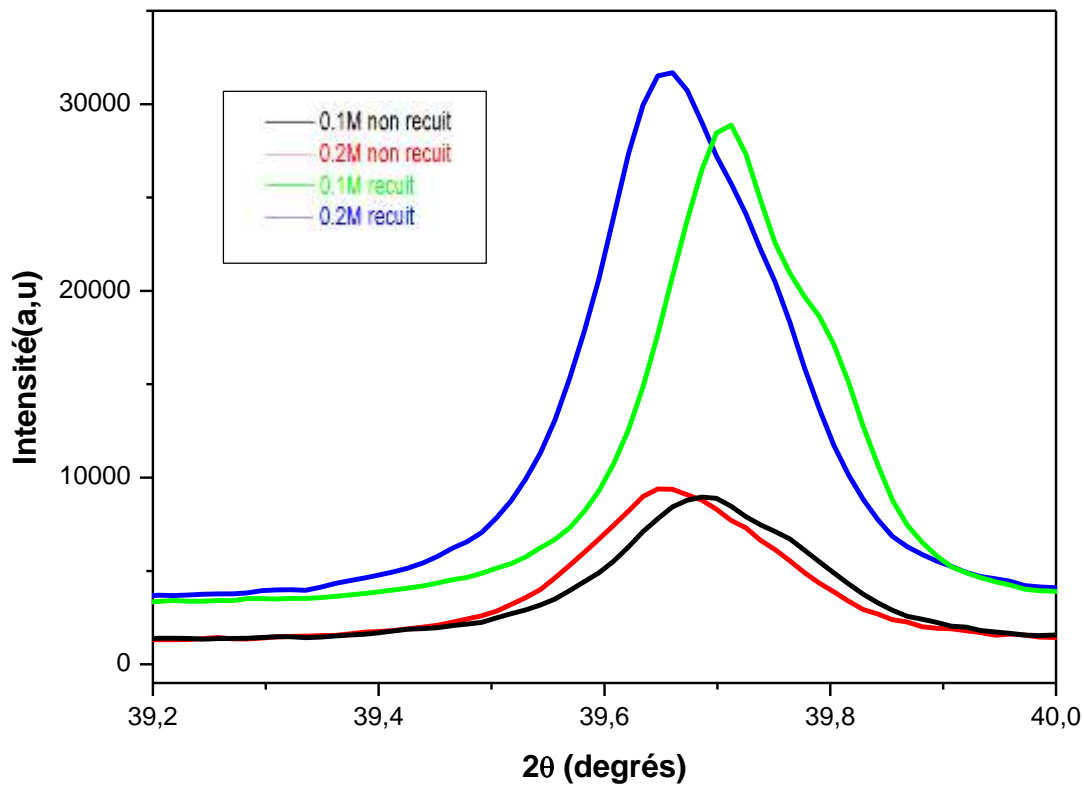


Figure III.4. Evolution du pic (031) en fonction de la concentration et de la température de recuit.

Un décalage visible vers des angles de diffraction inférieurs (2θ) de ce pic (031) est observé (voir fig III.4) lorsque la molarité est augmentée, alors que le pic l'intensité augmente lorsque la température du substrat augmente. Cela est probablement dû à une amélioration cristallinité des films minces.

Les spectres des rayons-X des couches minces Ag_xO_y non recuites et recuites à différentes conditions, montre la présence de pics caractéristiques de trois phases dans les quatre échantillons ce qui confirme l'existence de trois phases. Les cartes JCPDS correspondantes d' Ag_2O_3 et AgO sont respectivement 72-0607 et 74-1750 (voir fig III.5).

Lorsque la concentration de précurseur de la couche d'Ag₃O₄ augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (031). En même temps, on constate l'affinement de ce pic et son déplacement vers les faibles angles c'est-à-dire la diminution de la distance interréticulaire. Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains. L'augmentation de la température de recuit se caractérise par un effet dans le même sens (figure III.4). On constate que le pic (031) se déplace vers la position de celui de la poudre d'Ag₃O₄ à savoir $2\theta=39,074^\circ$ lorsque la concentration de l'échantillon augmente ou que la température de recuit s'élève. Ceci se concrétise évidemment par une valeur du paramètre de maille qui se rapproche de celle de la poudre (voir le tableau 1). Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petites et la diminution des joints de grains.

	a	b	c
La couche mince d'Ag₃O₄	3.68	9.3	5.2
La poudre d'Ag₃O₄	3.58	9.21	5.6

Tableau III.1 : Les paramètres de maille d'Ag₃O₄

La Figure III.5 montre le spectre de rayon-X de couche mince AgO recuite à 550°C et la molarité de la solution utilisée 0.2 mol. Le diffractogramme montre des pics bien définis, correspondant à la phase monoclinique selon la carte JCPDS 74-1750. Le pic prédominant à $(2\theta) = 46,10^\circ$ est attribué à la direction $(\bar{2}02)$. Les paramètres de réseau a, b et c sont estimés à 5,790, 3,50 et 5,510Å respectivement.

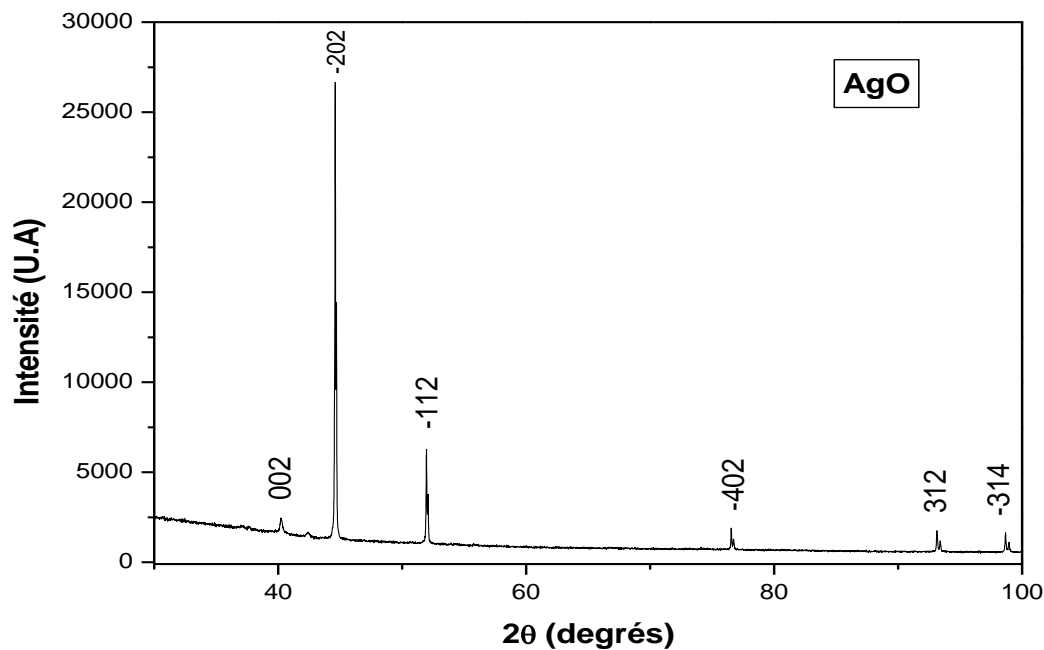


Figure III.5 Spectres de diffraction de rayons X des couches minces d'AgO obtenus par spray pyrolysis.

III.2.1.1. Détermination des paramètres microstructuraux

La taille moyenne des cristallites est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction en utilisant la formule de Debye -Scherrer (voir équation II.4). A partir de cette valeur, on a pu évaluer la densité de dislocation selon la formule (II.5). La contrainte " ϵ " est ainsi calculée (voir équation II.6). Cette grandeur est proportionnelle aux contraintes structurales, causées par la distorsion du réseau. Sauf la couche recuite est prise en considération dans le calcul. Les paramètres microstructuraux calculés sont présentés dans le tableau III.2

Température (°C)	La concentration (mol/l)	La taille des cristallites D (nm)	La contrainte ϵ (10^{-4})	La densité de dislocation ($n\ m^{-2}$)
350	0.1	43	22.09	$5.4 \cdot 10^{-4}$
550		43	23.29	$5.4 \cdot 10^{-4}$
350	0.2	60	17.99	$2.7 \cdot 10^{-4}$
550		50	20.38	$4 \cdot 10^{-4}$

Tableau III.2 : Les paramètres microstructuraux de la couche mince d'Ag₃O₄ recuite et non recuite

III.2.2. Caractérisation morphologiques

La figure III.6 représente les propriétés morphologiques des couches minces d'Ag₃O₄ ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues dans différentes conditions de recuit et la molarité.

L'image MEB montre clairement des agglomérats faits de petites particules et dont la taille moyenne est comprise entre 100 nm - 200 nm. La surface du film d'oxyde d'argent à l'état brut est rugueuse et est composée de fines nanoparticules. La taille des cristallites devient plus définie et montre un mélange de petits et gros granules sphériques.

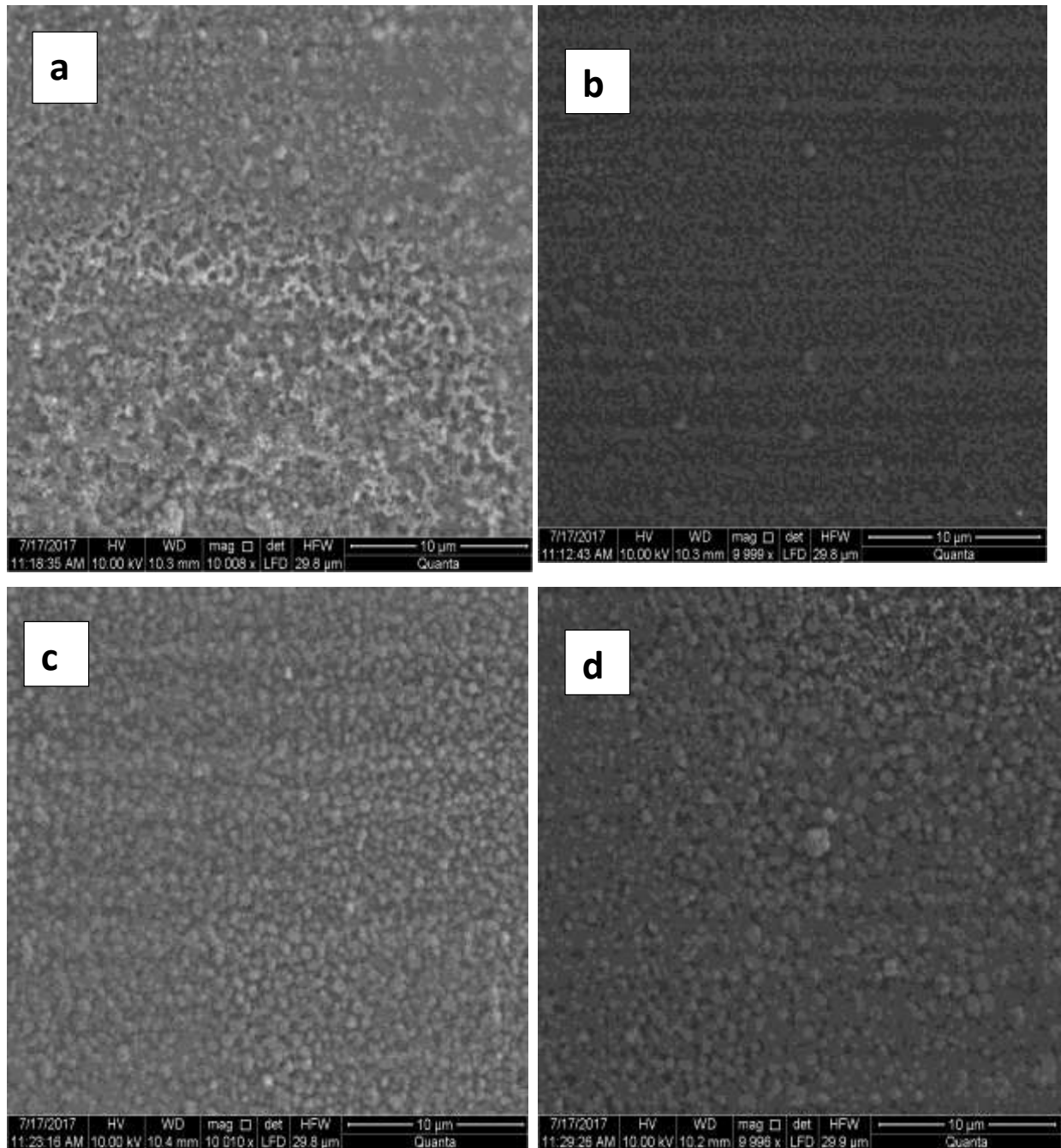


Figure III.6 : Images MEB des couches mince Ag_3O_4 obtenues avec différentes conditions de recuit et concentration (a : couche non recuite 0.1M, b : couche non recuite 0.2M, c : couche recuite 0.1M, d : couche recuite 0.2M)

Nous avons tracé les nombres des cristallites en fonction de leur taille à partir du programme ImageJ qui est un logiciel d'analyse et de traitement d'image créé par Wayne Rasband.

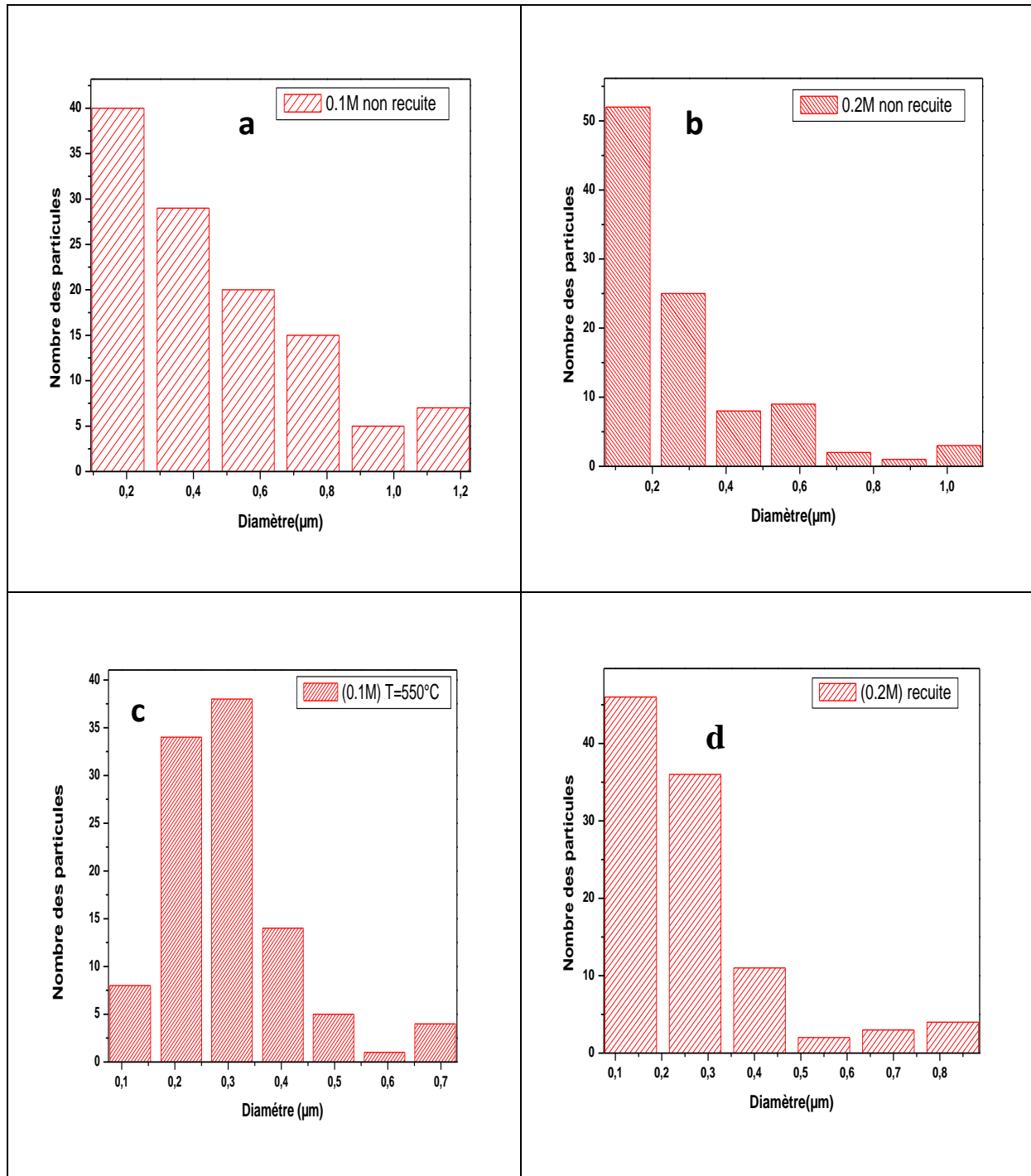


Figure III.7 : Histogrammes des nombres des cristallites en fonction de la taille des cristallites (a : couche non recuite 0.1M, b : couche non recuite 0.2M, c : couche recuite 0.1M, d : couche recuite 0.2M)

Les histogrammes des couches minces sont présentés dans la Figure III.7. Ces histogrammes correspondent à une distribution statique du diamètre des particules observées sur les images MEB des trois poudres. Avant le comptage des particules à l'aide du logiciel ImageJ, différentes opérations ont été effectués : file, open, analyse, set scale (nm- μ m)... On observe sur les graphiques construits, que la statistique a confirmé le caractère nanométrique des particules. Ce qui précède les visualisations montrent des surfaces homogènes et denses.

III.2.3. Caractérisation optiques

III.2.3.1. Spectres de transmission

La Figure III.8 représente les spectres de transmission des échantillons obtenus à différentes conditions de recuit et concentration. Pour l'ensemble de ces spectres, nous pouvons distinguer, deux régions différentes :

Une région de forte transparence située entre la gamme de longueurs d'onde 400 et 1200 nm où les valeurs de la transmission maximale se sont déplacées vers des longueurs d'onde plus élevées. L'analyse des spectres de transmission montre que le recuit améliore les propriétés optiques. Nous remarquons aussi que la transmission $T(\lambda)$ augmente légèrement pour les couches minces recuites.

Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans les couches élaborées. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, correspond à l'absorption dans les couches entre la bande de valence et la bande de conduction. Les variations de la transmission et de la réflexion dans cette région sont exploitées pour la détermination de gap optique. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour les couches recuites. Ce comportement est directement lié à la valeur de l'énergie du gap qui montre une légère variation avec les conditions de recuit.

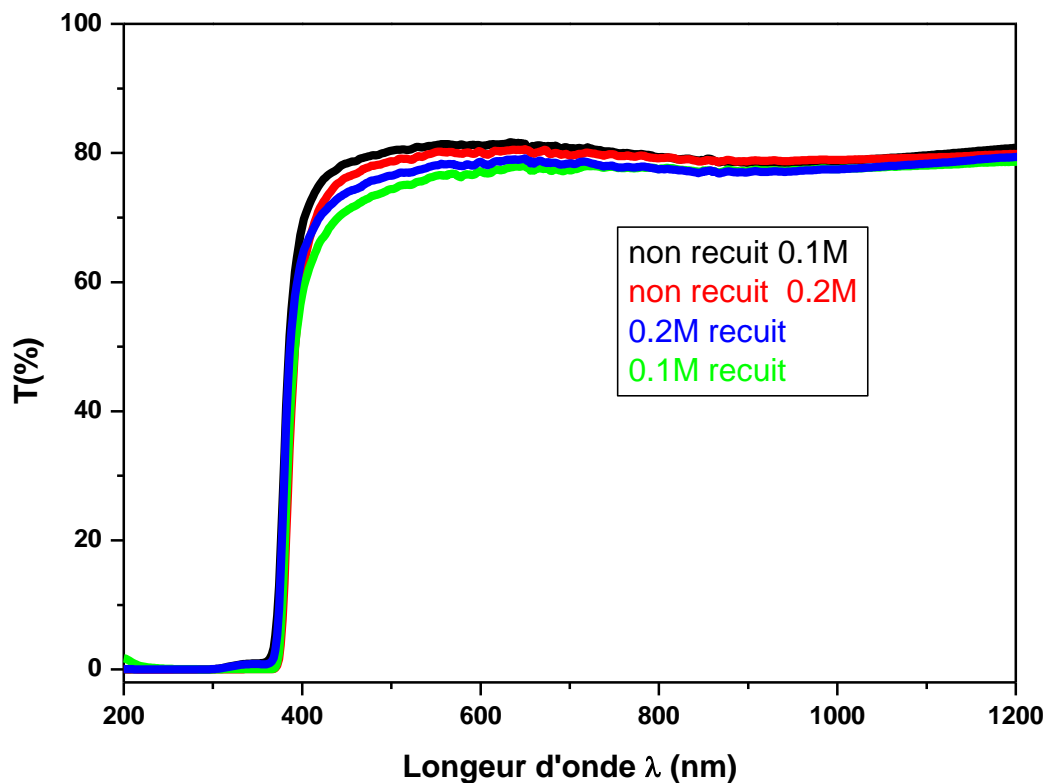


Figure III.8: Les spectres de transmission des couches minces d'Ag₃O₄ obtenues à différentes conditions de recuit et concentration.

III.2.3.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est l'un des paramètres les plus importants à prendre en considération lors du choix d'un matériau absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Cette importance vient du fait que la conversion photovoltaïque, qui peut être simplement définie comme étant la transformation de l'énergie solaire (les photons) en énergie électrique, s'effectue essentiellement grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière [4]. Donc pour avoir une cellule solaire avec un rendement élevé, nous avons besoin d'un matériau absorbeur avec un coefficient d'absorption important, généralement entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} dans le domaine spectral du visible [5]. Les coefficients d'absorptions optiques α des différentes couches minces Ag₃O₄ élaborées par la technique de spray pyrolysis ont été évalués à partir des spectres de la transmission dans le domaine spectral de forte absorption en utilisant la relation II.7. La réflexion de notre échantillon a été évaluée à 10%. En effet, les

couches minces Ag_3O_4 élaborées présentent une transparence ce qui montre qu'avec les autres paramètres optiques sont considérées comme des oxydes transparents conducteurs (ZnO , ITO , SnO_2 ...). De ce fait, La Figure III.6, représente la variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) des couches minces d' Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions de recuit et concentration. L'analyse de cette figure montre que le coefficient d'absorption des couches recuites est assez faible et supérieur à 10^5 cm^{-1} . Cependant, le recuit induit une diminution du coefficient d'absorption des couches minces d' Ag_3O_4 . Cette diminution est due à l'amélioration de la cristallinité et l'homogénéité des couches recuites.

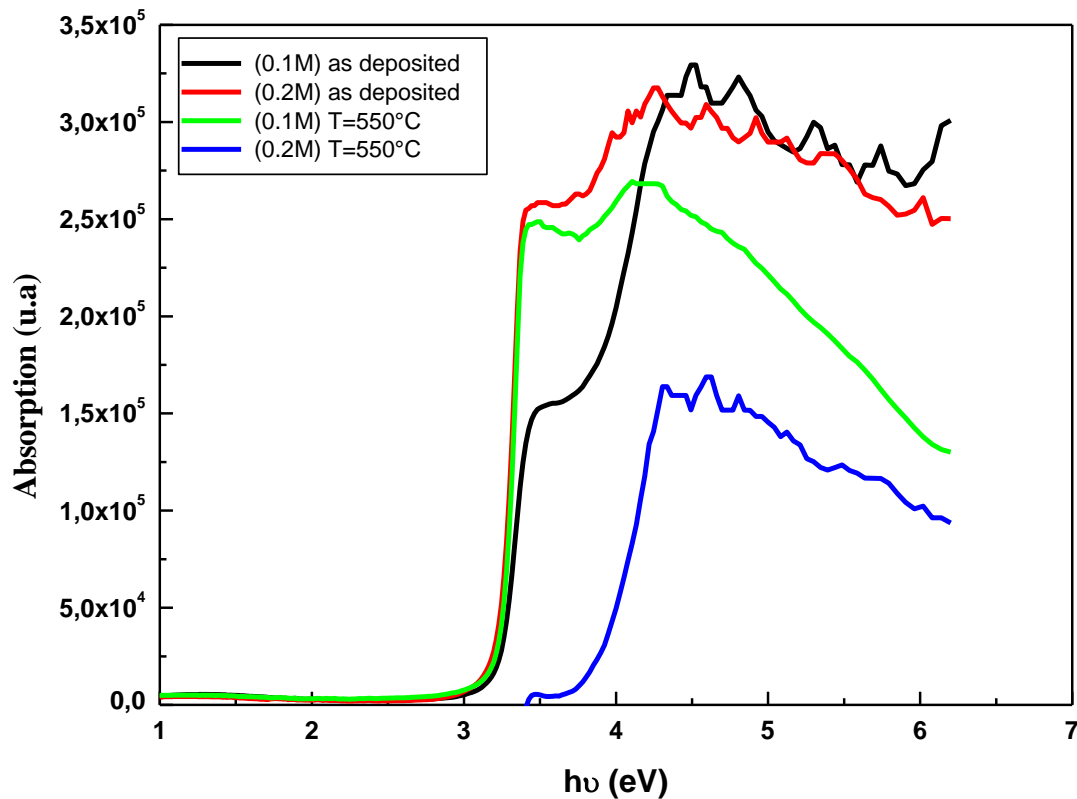


Figure III.9 : Les coefficients d'absorptions des couches minces d' Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions de recuit et concentration.

III.2.3.3. Energies de la bande interdite

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont conditionnées par son diagramme de bande, qui représente l'évolution de l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde.

Si on analyse le diagramme de bande d'un matériau semi-conducteur, on peut distinguer trois bandes d'énergie particulières :

- Une bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons cristallines entre les atomes.
- Une bande de plus hautes énergies, appelée de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer, ils participent, donc, à la conduction des courants électriques.
- Une bande intermédiaire. C'est une bande interdite, c'est-à-dire qu'aucun électron ne peut se situer dans cette bande. L'énergie minimale séparant les deux bandes de conduction et de valence est appelée énergie de gap. Elle est notée E_g et elle représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs.

La valeur de l'énergie du gap optique E_g est un paramètre crucial dans le choix d'un semi-conducteur pour des applications photovoltaïques. En effet, le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur l'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteur : seuls les photons incidents avec une énergie suffisante ($h\nu \geq E_g$) peuvent induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction, et participent, ainsi, au processus de création des paires électron-trou. En plus, le rendement de conversion maximal d'une cellule solaire dépend de la valeur de E_g .

Cette grandeur peut être appréhendée par des mesures d'absorption selon le modèle proposé par Tauc [6], où E_g est reliée au coefficient d'absorption α par l'équation (II.9). En traçant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ au voisinage du seuil d'absorption, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g de nature directe. La valeur de la bande interdite déterminée pour la couche non recuite Ag_3O_4 est de l'ordre de [3.07-3 eV]. Evidemment aucune loi générale ne stipule qu'un changement du déplacement du seuil d'absorption vers les faibles ou les grandes énergies, n'est suggéré lorsque le semi-conducteur devient amorphe. Cependant les couches recuites ont un gap de l'ordre de [3.18-3.25 eV].

L'augmentation de la bande interdite est susceptible d'être attribuée à l'augmentation de la concentration en défauts au sein de la couche (formation ODC), de la taille nanocristalline des grains, de l'effet de quantification ainsi qu'à la méthode de fabrication. On peut voir que les valeurs des bandes interdites sont très sensibles à la molarité et à la température de croissance.

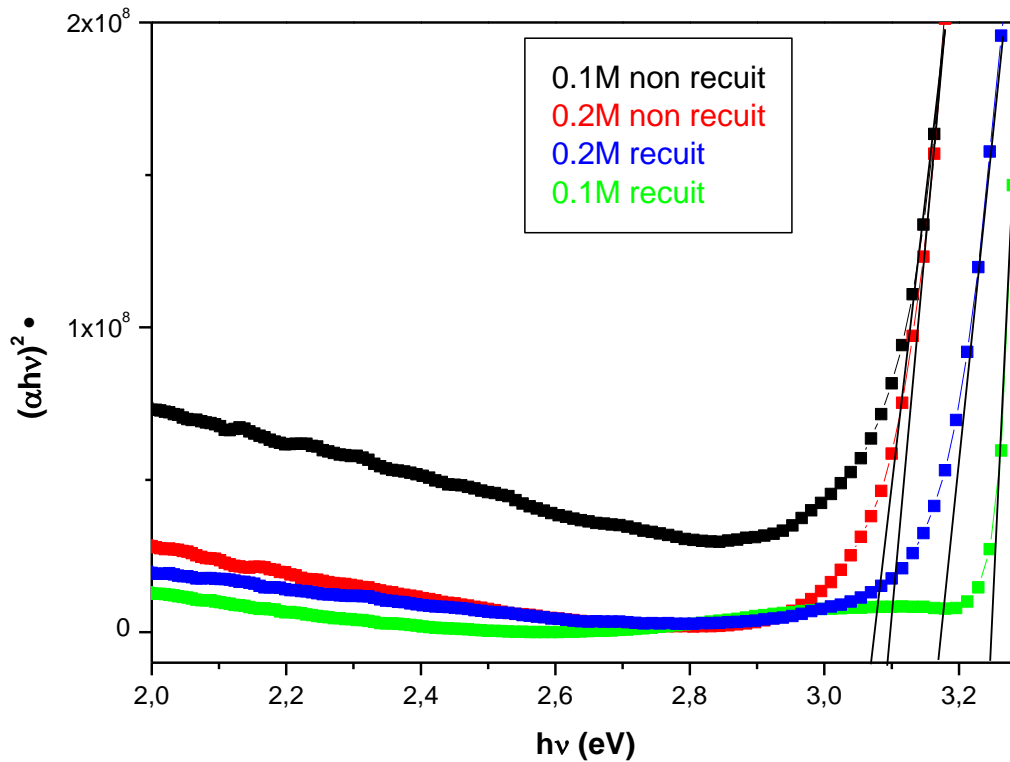


Figure III.10 : Variation de la transition directe des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions de recuit et concentration.

III.2.3.4. Indices de réfraction

La Figure III.11 montre les variations des indices de réfraction $n(\lambda)$ des couches minces Ag_3O_4 obtenues dans différentes conditions de recuit et la molarité dans la gamme spectral 400 à 1200 nm.

Les variations de n montrent une diminution progressive avec la croissance de la longueur d'onde dans la région de forte absorption (faibles longueurs d'ondes). Bien que dans la région de forte transparence [400-1200 nm], nous constatons que la variation de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ du matériau Ag_3O_4 est linéaire, ce qui prouve la validité du modèle oscillateur. L'indice de réfraction obéit donc à la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} \quad (III.5)$$

Avec n_0 , A, B et C représentent les constantes caractéristiques du milieu étudié. A, B, C caractérisent la dispersion au sein du matériau, n_0 est l'indice de réfraction lorsque $h\nu$ tends vers zéro. Le tableau III.3 regroupe ces paramètres pour les couches recuites et non recuites.

Paramètre	(0.1M) non recuite	(0.2M) non recuite	(0.1M) recuite	(0.2M) recuite
n_0	1.39	1.49	1.41	1.52
A	8.3×10^4	11.5×10^4	18.3×10^4	3.8×10^4
B	5.8×10^9	-11.6×10^9	-22.1×10^9	31.5×10^9
C	-1.67×10^{15}	7.39×10^{14}	1.21×10^{15}	-5.65×10^{15}

Tableau III.3 : Les valeurs de n_0 et les paramètres de fit déterminés en utilisant la formule de Cauchy pour les différentes couches recuites et non recuites

En ce qui concerne les couches recuites on observe aussi une diminution de l'indice de réfraction. Cette diminution de $n(\lambda)$ peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie du gap de nos couches car généralement plus l'énergie de gap des semi-conducteurs est élevée plus l'indice de réfraction est petit [7].

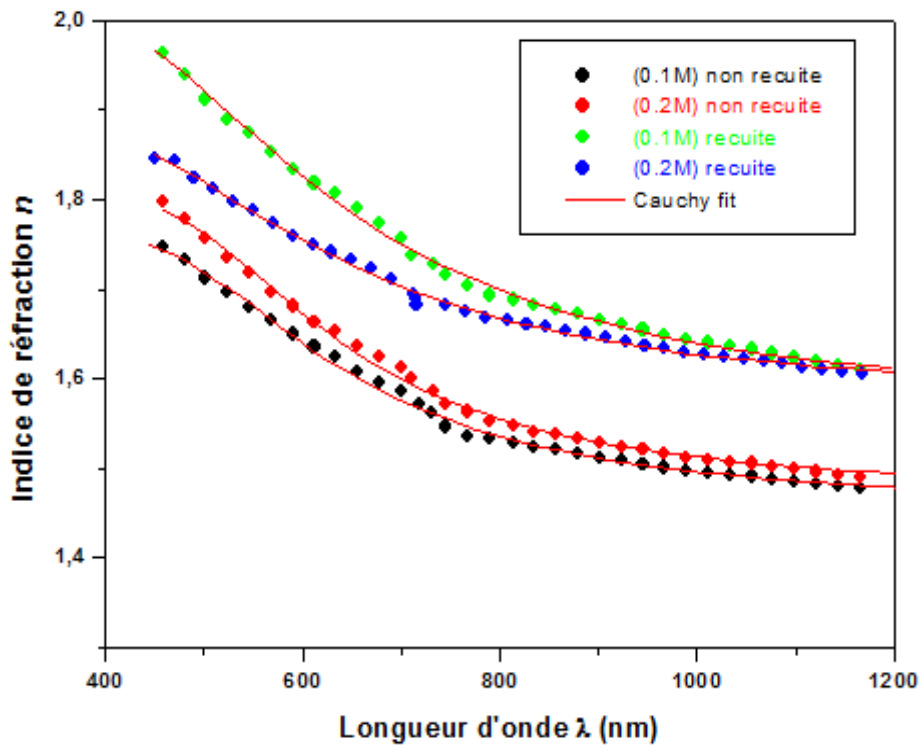


Figure III.11 : La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions

De nombreuses études suggèrent qu'il existe une corrélation directe entre l'indice de réfraction et l'énergie du gap. En couches minces, son indice de réfraction varie entre 1.9 et 2.2 [8,9] en fonction des conditions d'élaboration.

L'amélioration de la stoechiométrie du Ag_3O_4 conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [10, 11].

La relation entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction se traduit par différents modèles. Le premier modèle qui a été découvert c'est le modèle de Moss qui utilise la relation suivante [12]:

$$n^4 E_g = K \quad (\text{III.6})$$

avec K une constante $K=95 \text{ eV}$

Aussi, Ravindra et al [13,14] ont proposé une relation linéaire entre l'énergie de gap et l'indice de réfraction.

$$n = 4.08 - 0.62 E_g \quad (\text{III.7})$$

Le dernier modèle que l'on applique c'est le modèle d'Hervé-Vandamme par la relation [15] :

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (III. 8)$$

Où A et B sont des constantes $A \approx 13.6$ eV et $B \approx 3.4$ eV, E_g c'est l'énergie de gap calculé expérimentalement.

Le pourcentage de la déviation dans l'indice de réfraction est calculé par la formule suivante :

$$\Delta n = \frac{100 |n_{exp} - n_{relation}|}{n_{exp}} \quad (III. 9)$$

Où n_{exp} et $n_{relation}$ sont l'indice de réfraction expérimentale et estimé par les relations respectivement.

L'indice de réfraction (n) peut être aussi déterminé expérimentalement par la relation suivante [16] :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (III. 9)$$

n est l'indice de réfraction de la couche mince

R : La réflectivité

K : coefficient d'extinction (k=0 pour Ag_3O_4 les oxydes transparents conducteurs)

Les valeurs de l'indice de réfraction calculées expérimentalement sont illustrées dans le tableau (III.4). On observe que l'indice est diminué pour les couches recuites.

Des résultats similaires obtenus par M.A.Kaid et al [17] indiquent qu'il y a une diminution de l'indice de réfraction de 3.75 à 1.0 quand l'épaisseur varie de 500 à 200 nm.

Dans le but d'étudier la corrélation entre l'énergie de gap (E_g) et l'indice de réfraction (n), Trois modèles sont utilisés : Moss, Ravindra et Hervé& vandamme.

La figure (III.12) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap en utilisant les trois modèles.

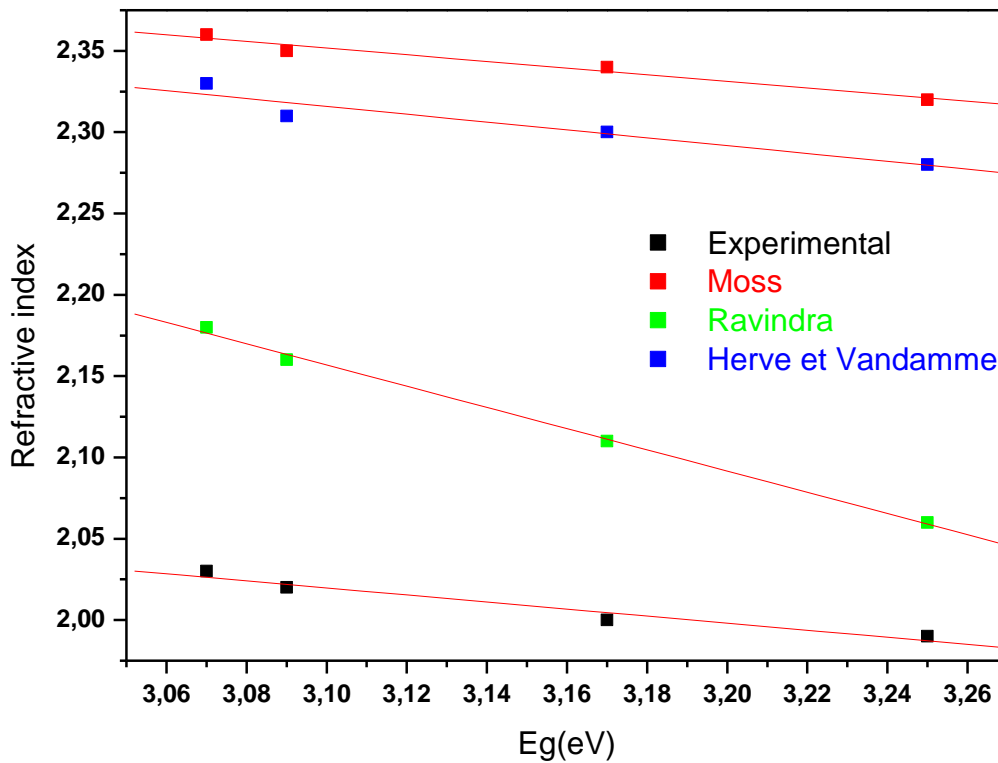


Figure III.12 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de gap.

On remarque que l'indice de réfraction dans le cas d'Ag₃O₄ déposées sur le verre de 0.1M et calculé expérimentalement est égal à 2.03. Les calculs effectués par le modèle de Ravindra et par Hervé & vandamme sont 2.18, 2.33 respectivement. Donc, le modèle de Ravindra est le modèle le plus convenable par rapport aux résultats expérimentaux. Les mêmes résultats obtenus dans le cas des autres couches minces. On note que dans le cas d'Ag₃O₄ recuit (0.1M et 0.2M), les valeurs de l'indice de réfraction sont les plus proches à celle rapportés dans la littérature qui est à l'intervalle 1.9-2.2 [18].

Le pourcentage de la déviation de l'indice de réfraction est illustré dans le tableau (III.4). On remarque que cette déviation dans le cas du modèle de Ravindra est inférieure à celle rapportées aux autres modèles pour les couches recuites et non recuites utilisé confirmant que ce modèle est convenable à l'expérimentale.

Ag ₃ O ₄ /Température	Refractive index (n)							
	Eg (eV)	n Experimental	Moss	Δn	Ravindra	Δn	Herve et Vandamme	Δn
0.1/non recuite	3.07	2.03	2.36	16.26	2.18	7.40	2.33	14.78
0.1/ recuite	3.25	1.99	2.32	16.58	2.06	3.52	2.28	14.57
0.2/ non recuite	3.09	2.02	2.35	16.34	2.16	6.93	2.31	14.36
0.2/ recuite	3.17	2.00	2.34	17.00	2.11	5.50	2.30	15.00

Tableau III.4 : Calcul de l'indice de réfraction par différents méthodes

III.2.3.5. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) k mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique lors de la traversé du matériau. Analogue au coefficient d'absorption, il prend aussi en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe : $\tilde{n}=n-ik$ où n est la partie réelle de l'indice de réfraction.

Pour l'étude du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde, nous avons tracé sur la Figure III.9 la fonction $K=f(\lambda)$ en appliquant la relation suivante [19].

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (\text{III.10})$$

La Figure III.13 représente l'évolution du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde. Il apparait clairement que les couches minces Ag₃O₄ obtenues à différentes conditions de recuit et la concentration possèdent des coefficients d'extinction relativement élevés dans la zone d'absorption fondamentale où la zone d'absorption intrinsèque. Ces grandes valeurs de k sont dues à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Nous notons aussi que les valeurs de k diminuent en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de visible et du proche infrarouge (faible absorption) indiquant la haute transparence de la couche. D'autre part, le recuit tend à faire croître le coefficient d'extinction ce qui est en accord avec les constatations précédentes concernant la variation de la rugosité de surface avant et après le recuit. Ce comportement explique le caractère transparent des films élaborés. En outre, on remarque une diminution du coefficient d'extinction avec l'augmentation du

recuit, indiquant que le recuit permet de minimiser les pertes optiques de couches mince d'Ag₃O₄.

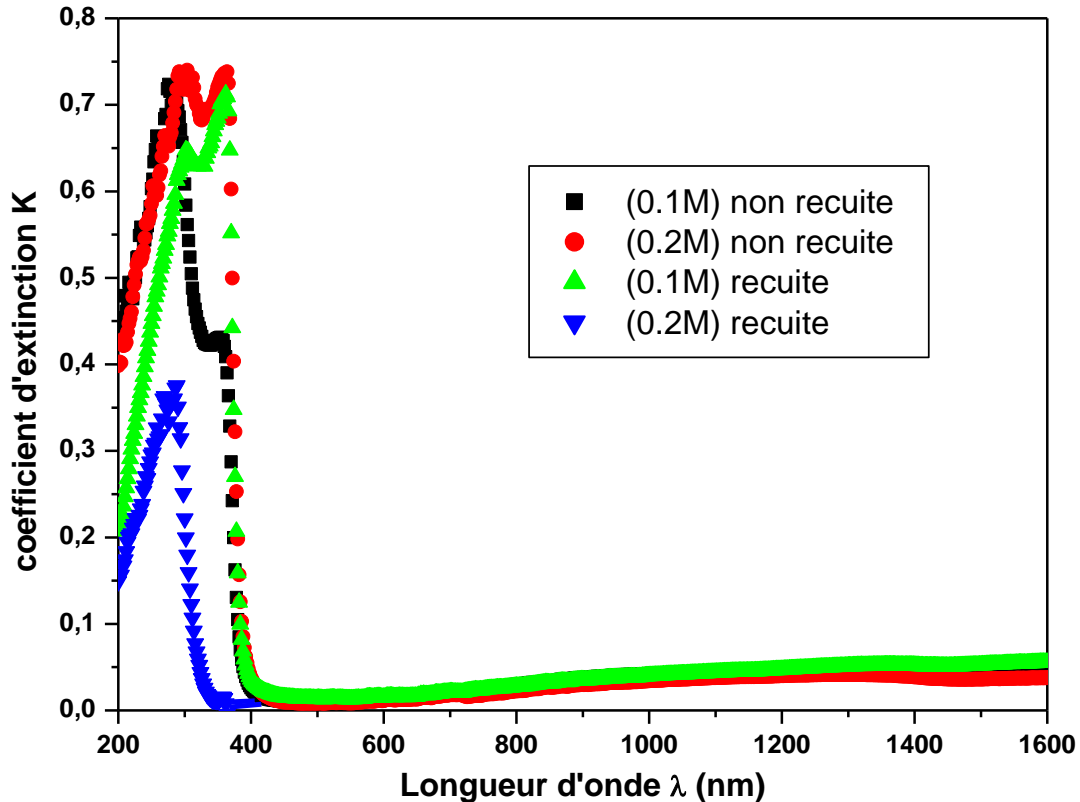


Figure III.13: La variation du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions

III.2.3.6. Conductivité optique et les propriétés diélectriques

La réponse optique d'un matériau est la plus commodément étudiée en termes de conductivité optique. La conductivité optique (σ) dans les semi-conducteurs dépend fortement de la largeur de la bande interdite, donc σ devrait être étudiée pour nos échantillons. Pour les couches minces la conductivité optique dépend de nombreux paramètres parmi eux : le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la fréquence de photons incidents. La conductivité optique peut être calculée en utilisant la relation suivante [20] :

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (\text{III.11})$$

Où : c est la vitesse du rayonnement dans l'espace, α est le coefficient d'absorption et n est l'indice de réfraction. En utilisant la relation (III.11) nous avons pu estimer la conductivité optique de nos échantillons dans le domaine spectral compris entre (200-1200) nm.

La Figure III.14 représente la variation de la conductivité optique (σ) en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches minces Ag_3O_4 recuites et non recuites. La conductivité optique présente une forte dispersion et diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. Nous notons ainsi que la variation de cette dernière s'avère suivre la même tendance que celle du coefficient d'absorption α et l'indice de réfraction n . La conductivité optique est également augmentée aux faibles longueurs d'ondes (à des valeurs élevées de $h\nu$) cela est dû à la nature fortement absorbante de la couche mince dans cette région et aussi peut être due à l'excitation des électrons par un photon d'énergie $h\nu$. L'analyse de cette figure montre que la conductivité optique des couches minces Ag_3O_4 recuites est élevée et varie de 4.10^{13}s^{-1} pour la couche recuite de molarité 0.2 jusqu'à 3.10^{13}s^{-1} pour la couche mince recuite de molarité M 0.1. Cette augmentation est peut être due à l'amélioration de la cristallinité et l'homogénéité après le recuit.

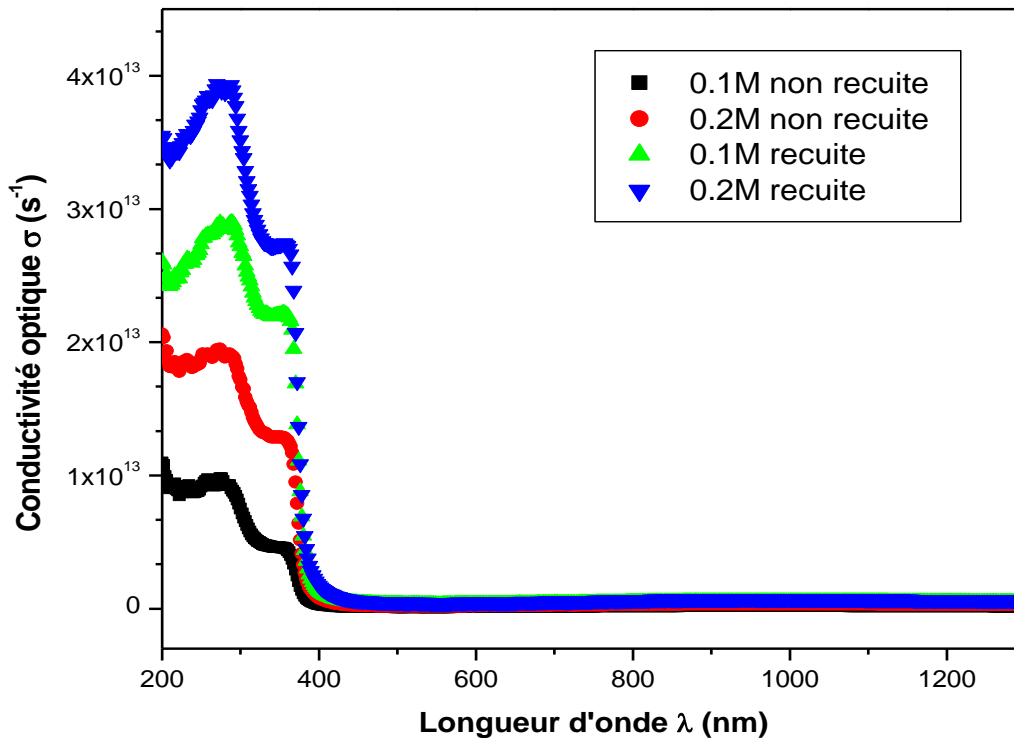


Figure III.14 : La variation de la conductivité optique σ en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration

La Figure III.15 montre le tracé de la constante diélectrique réelle et imaginaire en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches minces recuites et non recuites de Ag_3O_4 . La constante diélectrique complexe est une propriété fondamentale intrinsèque du matériau. Cette constante inclut implicitement deux parties, la partie réelle et la partie imaginaire. La partie réelle de cette constante est associée au terme qui donne le rapport de transfert de la lumière dans le matériau, tandis que la partie imaginaire montre comment un diélectrique absorbe de l'énergie d'un champ électrique en raison du mouvement d'un dipôle. La constante diélectrique complexe caractérise les propriétés optiques du matériau et est donnée par l'expression suivante [21]:

$$\epsilon = n^2 - k^2 + i2nk \quad (\text{III.8})$$

Ainsi les parties imaginaires et réelles de la constante diélectrique peuvent être calculées à partir de relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (\text{III.9})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.10})$$

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique fournit des informations sur le facteur de perte qui est défini comme le rapport entre la partie imaginaire sur la partie réelle comme suit [22-23] :

$$\delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (\text{III.11})$$

Dans la physique ce terme mesure le taux de perte de la puissance d'un mode mécanique, comme une oscillation dans un système dissipatif. A titre d'exemple, l'énergie électrique est perdue généralement dans tous les matériaux diélectriques sous forme de chaleur.

La Figure III.15 : il est clair que la variation de ε_1 suit la même tendance de l'indice de réfraction n , alors que la variation de ε_2 suit principalement le comportement du coefficient d'extinction k qui est lié à la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie du photon $h\nu$. Les valeurs correspondantes de la constante diélectrique réelle variaient dans la gamme [11,60- 13,72] et les constantes diélectriques imaginaires changent dans la gamme [2,00- 10,06].

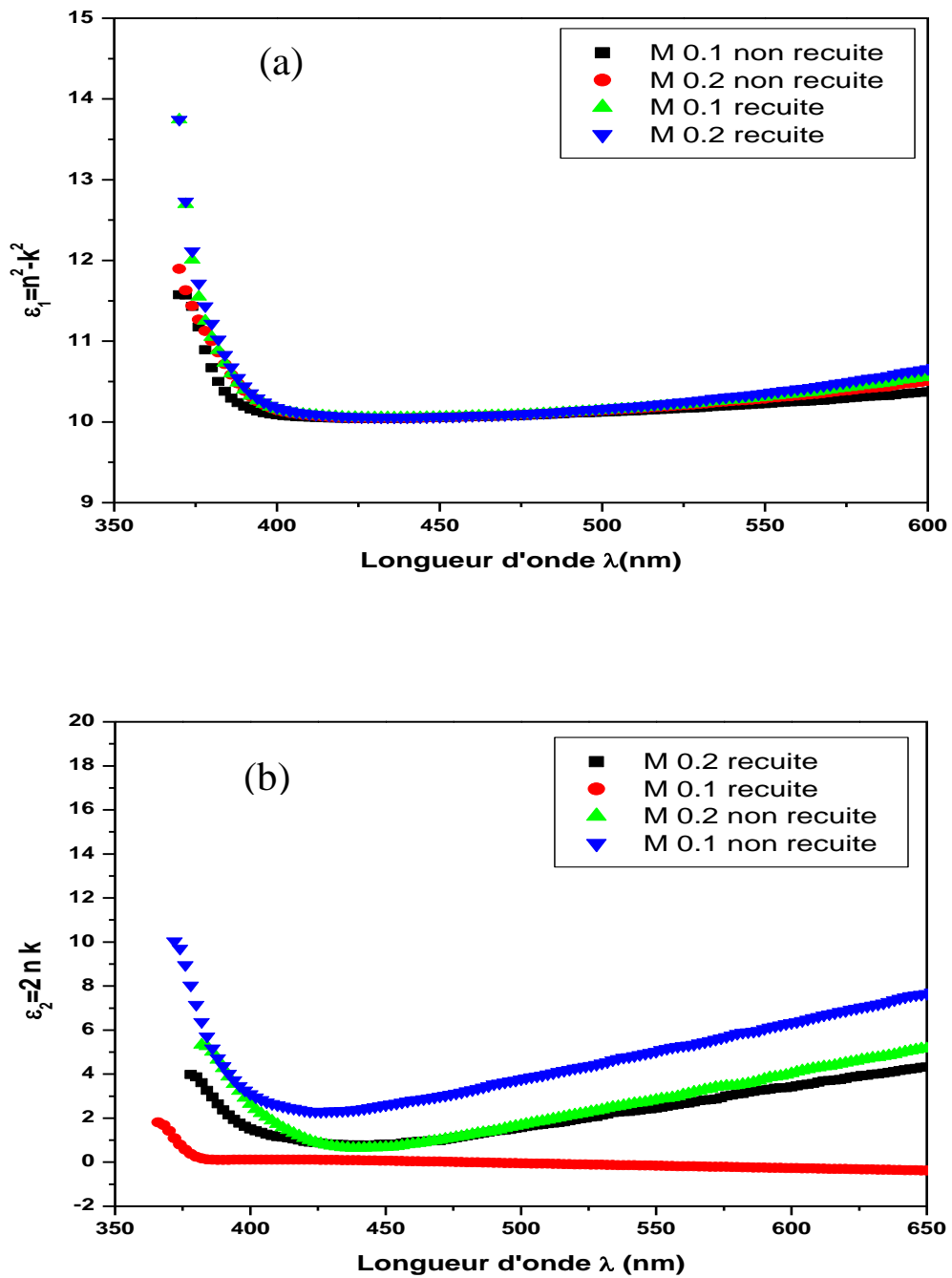


Figure III.15 : La variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la constante diélectrique complexe en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration.

La Figure III.16 montre la variation du facteur de perte en fonction de la longueur d'onde λ des différentes couches minces Ag_3O_4 recuites et non recuites. Dans le présent travail le facteur de perte diminue considérablement avec l'augmentation de la longueur d'onde λ et montre des valeurs très basses. Nous trouvons aussi que le facteur de perte diminue légèrement pour les couches recuites ce qui favorise leurs applications dans les dispositifs optiques.

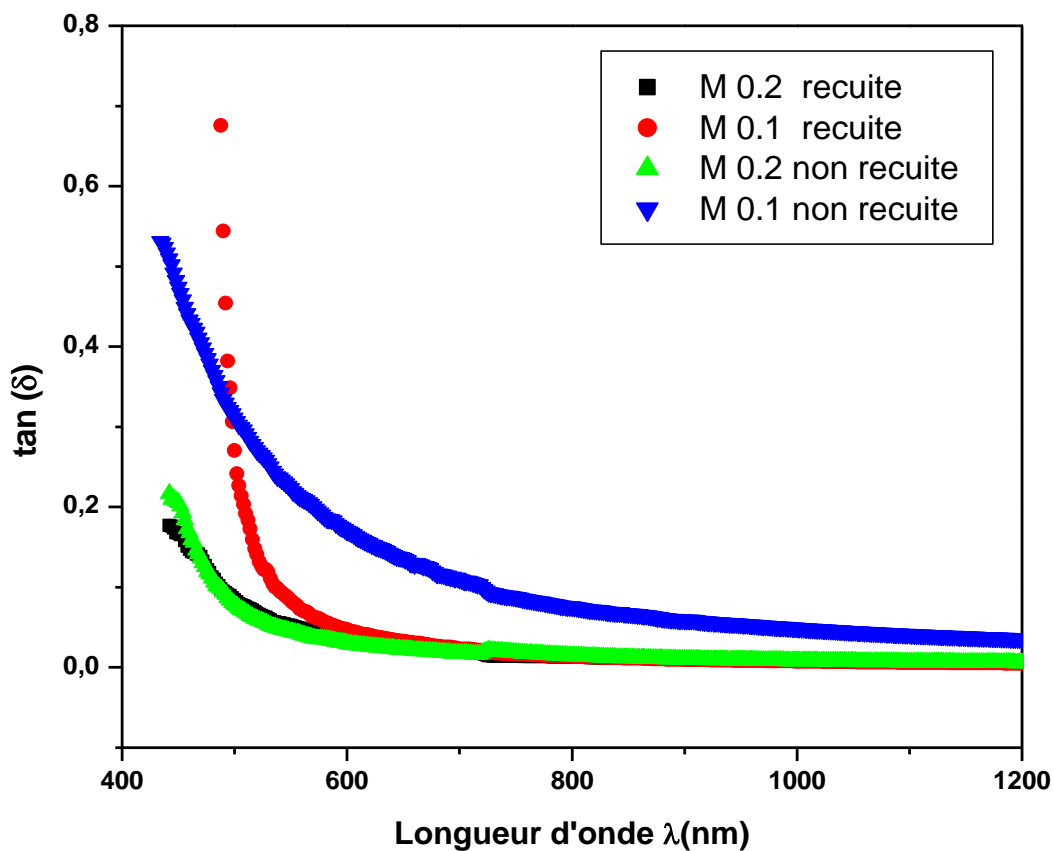


Figure III.16 : La variation du facteur de perte (δ) en fonction de la longueur d'onde λ pour les couches obtenues à différentes conditions de recuit et concentration. »

III.2.3.7. Analyse de la dispersion de l'indice de réfraction

La connaissance des constantes optiques des matériaux est un facteur primordial de la recherche dans le domaine de la réalisation et la conception de dispositifs optiques et optoélectroniques.

La dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ des couches recuite et non recuite est analysée dans le cadre du modèle à un oscillateur introduit par Wemple-Di Domenico dont le but d'estimer les valeurs de l'énergie de l'oscillateur E_0 , l'énergie de dispersion E_d , l'indice de réfraction $n(0)$ et la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ , d'autre part, afin de déterminer la constante diélectrique statique en absence de toute contribution des porteurs libres ϵ_∞ ainsi la concentration des porteurs par unité de masse effective de l'électron (N/m^*).

La dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ des différentes couches est décrite par le modèle de Wemple-DiDomenico en utilisant l'équation II.10. Ce modèle nous a permis d'estimer les valeurs E_0 et E_d à partir de l'extrapolation linéaire de chaque courbe $(n^2 - 1)^{-1}$ ($(E_0 E_d)^{-1}$, (E_0/E_d) représentent respectivement la pente et l'intercepter) relative aux couches d' Ag_3O_4 recuites et non recuites (Figure III.17). Sachant que E_0 est l'énergie de l'oscillateur, elle représente une énergie moyenne de transition inter-bande et peut être reliée à la valeur du gap optique par l'approximation $E_o \simeq (1.5 \text{ à } 2 E_g)$ et E_d est l'énergie de dispersion, qui est reliée à la densité des électrons de valence intervenant dans les transitions correspondant à E_0 . On peut également estimer la valeur de n_{0W-D} statique ainsi que la constante diélectrique de haute fréquence par ce modèle en faisant tendre $h\nu$ vers zéro dans l'équation (II.9) (voir équation II.10, II.11). Les valeurs obtenues de n_{0W-D} sont légèrement différentes que celles dérivées par la méthode de Cauchy ; mais dans les deux cas l'échantillon recuit possède l'indice de réfraction le plus élevés. Cet écart est peut être attribué au domaine étendu du modèle de Wemple-DiDomenico qui est limité au seuil d'absorption, tandis que celui de Cauchy peut être étendu même à la région de transparence.

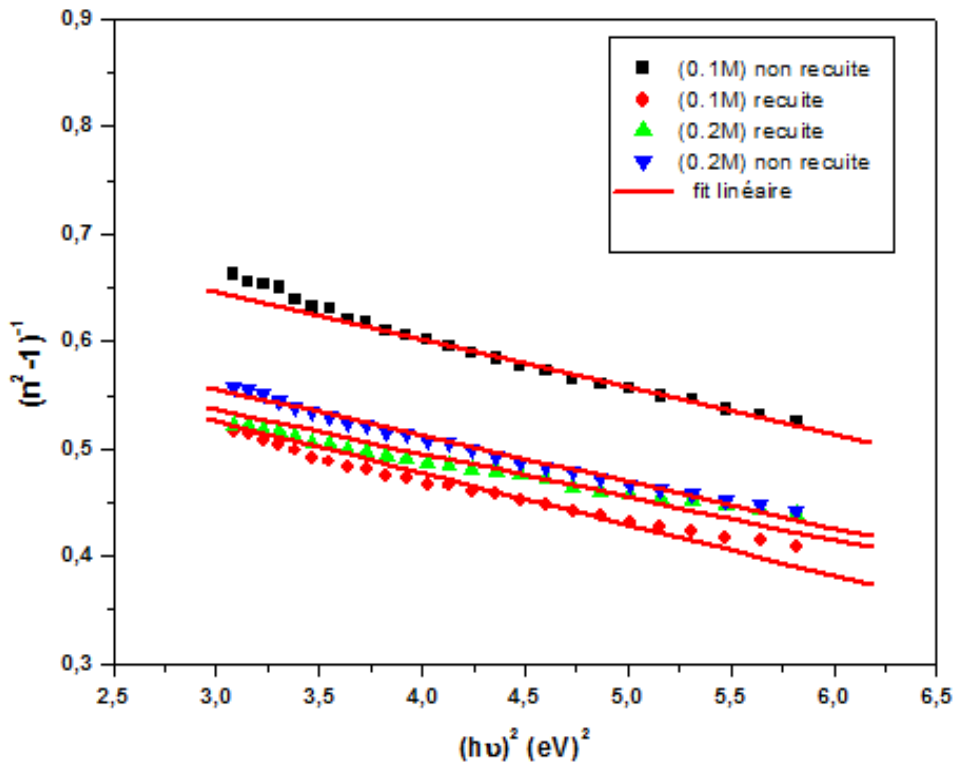


Figure III.17 : Variation de $(n^2-1)^{-1}$ en fonction de $(h\nu)^2$ des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions

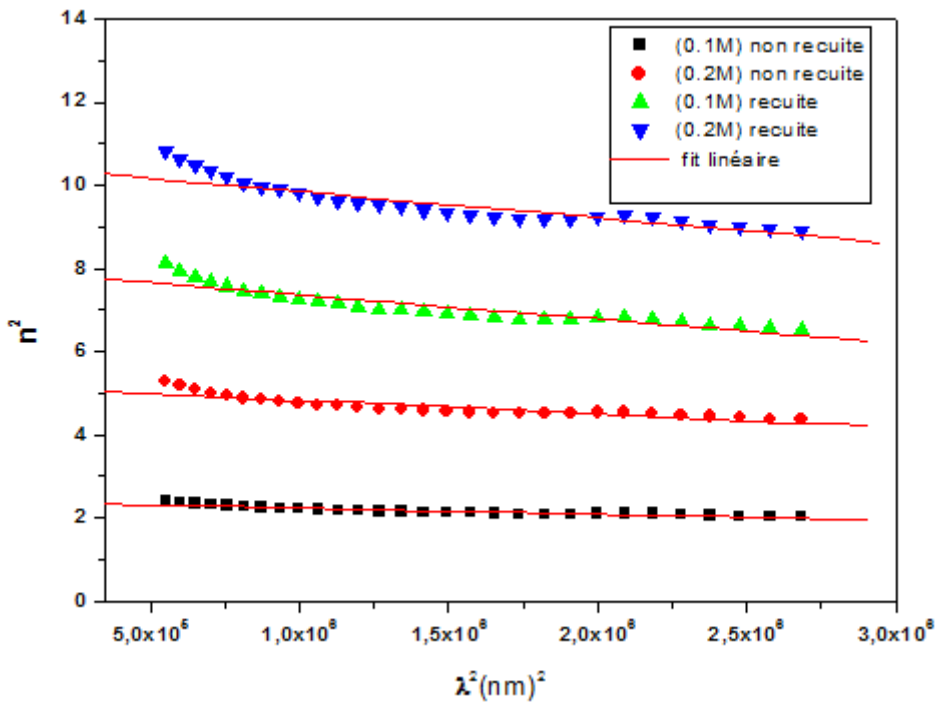


Figure III.18 : Variation de n^2 en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions

La représentation graphique de ϵ_r en fonction $(\lambda)^2$ (Figure III.19) est l'ajustement en ligne droite de ces courbes, permet de dégager les valeurs de concentration des porteurs par masse effective de l'électron N/m^* et la permittivité diélectrique en haute fréquence ϵ_∞ .

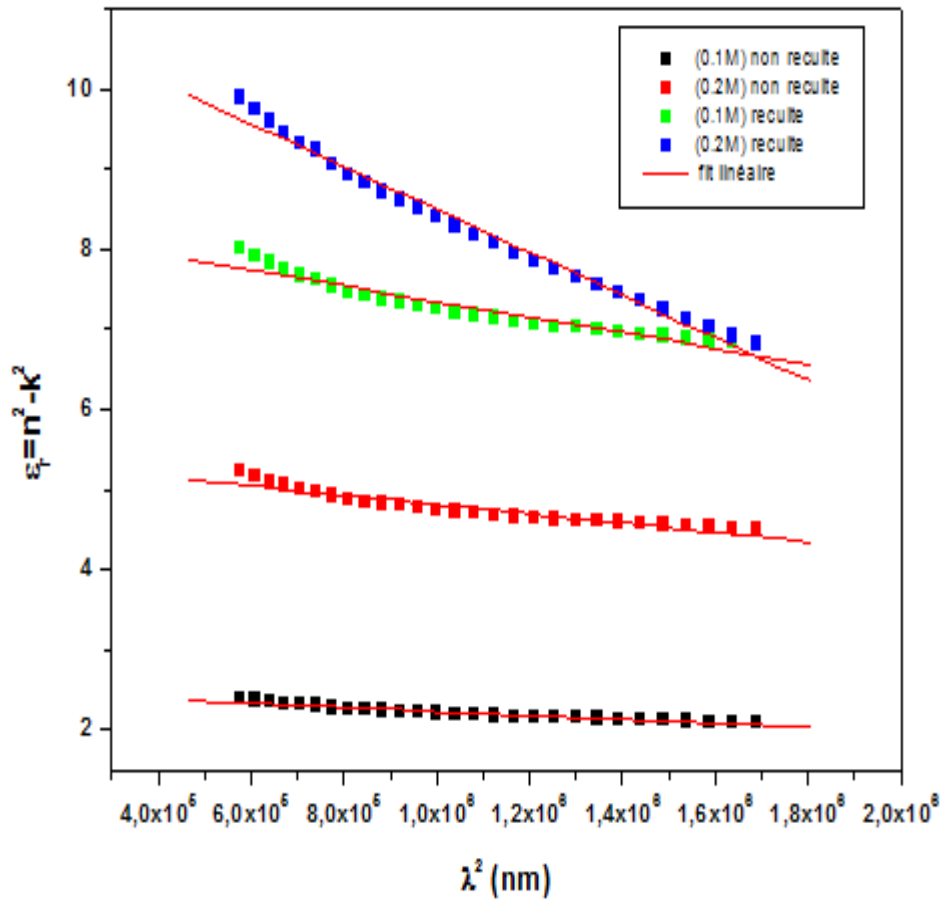


Figure III.19 : Variation de ϵ_r en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions

La Figure III.20, représente la variation de $-4\pi\chi_e$ en fonction du carré de la longueur d'onde $(\lambda)^2$ des couches minces d' Ag_3O_4 . Cette variation montre une allure linéaire et de cette dernière on peut déduire que la susceptibilité électrique augmente avec la longueur d'onde et devient suffisamment grande dans la région proche infrarouge. Ces résultats sont reliés à la qualité de couches minces à différentes conditions de recuit. Nous concluons que la couche recuite de meilleure cristallinité donne une valeur de susceptibilité plus élevée.

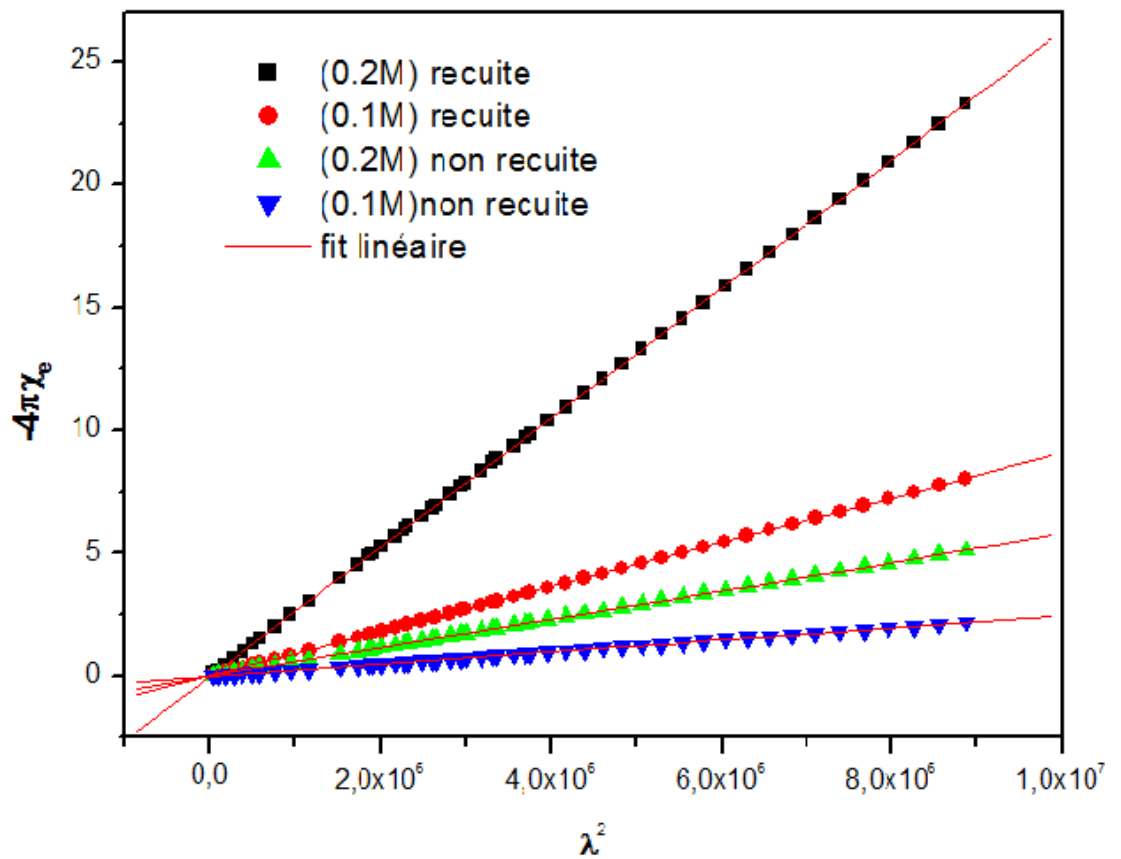


Figure III.20 : Variation de $-4\pi\chi_e$ en fonction de λ^2 des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions.

Toutes les valeurs des constantes optiques des couches minces obtenues à différentes conditions de recuit et la concentration dérivées à partir du modèle de Wemple-DiDomenico sont regroupées sur le tableau III.5

	E_0 (eV)	E_a (eV)	n_0 (W-DD)	ϵ_L	$\omega_P(10^5 \text{ s}^{-1})$	$N/m^*(\times 10^{48} \text{ cm}^{-3})$	ϵ_∞	$-4\pi\chi_e \times 10^{-6}$
0.1M/ Couche non recuite	3.70	4.35	1.47	2.7	3.9	2.70	2.47	0.24
0.2M/ Couche non recuite	4.12	6.06	1.57	5.45	5.9	6.38	5.39	0.6
0.1M/ Couche recuite	3.74	5.59	1.58	7.9	8.1	10.00	8.31	0.9
0.2M/ Couche recuite	4.03	6.20	1.59	10.47	8.4	29.00	11.15	2.63

Tableau III.5 : Récapitulation des constantes optiques des couches minces Ag_3O_4 obtenues à différentes conditions.

Selon le tableau III.5, on pourrait remarquer que le recuit a une influence importante sur les propriétés optiques des couches minces. En effet nous pouvons constater une augmentation de la constante diélectrique pour les couches recuites, cependant le rapport N/m^* augmente. Evidemment, ces paramètres sont liés à la microstructure interne.

Références

- [1] J.E. Jaffe, A. Zunger. *Physical Review B*, 64, (2001),p. 241304.
- [2] C. Lei, A. Rockett, I.M. Robertson, W.N. Shafarman, *Journal of Applied Physics*, 100, (2006),p.073518.
- [3] F. Fariza, ''mémoire de magistère'', Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).
- [4] V.V. Kindyak, V.F. Gremenok, IV. Bodnar, V. Rud Yu, G.A. Madvedkin. *Thin Solid Films*, 250, (1994), p. 33.
- [5] I. Konovalov, *Thin Solid Films*, 451, (2004),p. 413.
- [6] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, (1966), p. 627.
- [7] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, (2006).
- [8] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [9] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [10] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [11] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31,L71 (1998).
- [12] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* 63 (1950) 167.
- [13] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [14] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* ,100 (1980) 715.
- [15] P. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys.* 35 (1994) 609.
- [16] J. Gottesman, W.F.C. Ferguson, *J. Opt. Soc. Am.* 44 (1954) 368.
- [17] M.A. Kaid, A. Ashour, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3029–3033.
- [18] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193 (2000).
- [19] N. Ali, Z. Ali, R. Akram, S.M. Aslam, M. Jabeen, M. N. Chaudhry, M.A. Iqbal, N. Ahmad, *Chalcogen. Lett.* 9, (2012), p. 329 – 335.
- [20] J I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover), (1975), p .91.
- [21] A .Goswami, *Thin Film Fundamental*, (New Delhi: New Age International), (2005), p. 413.
- [22] M. Fadel, S.A. Fayek, M.O. Abou-Helal, M.M. Ibrahim, A.M. Shakra, *J. Alloys Compd.* 485, (2009),p. 604–609.

[23] M.M. Abdel-Aziz, E.G. El-Metwally, M. Fadel, H.H. Labib, M.A. Afifi, Thin Solid Films 386, (2001),p. 99.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de matériau Ag_3O_4 . Ces couches minces ont été déposées sur des substrats en verre chauffés à 350°C par la technique spray pyrolyses. Nous avons mis en évidence l'influence des différentes conditions de recuit et concentration sur les propriétés physico-chimiques des couches minces Ag_3O_4 .

Le travail consiste à l'élaboration des couches minces de matériau Ag_xO_y par la technique spray pyrolyses. Ensuite, les couches minces Ag_xO_y élaborées sur des substrats de verre ont subi de recuit à 550°C . Enfin, les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces élaborées par diverses l'analyse des résultats obtenus a été effectuée.

Pour s'assurer de la réussite de matériau Ag_xO_y , les couches minces du matériau a subi des caractérisations structurales en utilisant la diffraction des rayons X ainsi un affinement morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et la Caractérisation optiques.

L'analyse par DRX a montré que la couche mince d' Ag_3O_4 synthétisée cristallise dans une structure monoclinique avec une orientation préférentielle (031).

Afin d'étudier les effets de différentes conditions de molarité et recuit (sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons, les couches minces d' Ag_3O_4 ont été caractérisées par des différentes techniques telles que ; la diffraction des rayons X (DRX) et des images par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises de la surface des couches d' Ag_3O_4 . Des mesures optiques ont été déterminées par un spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer les propriétés optiques de nos échantillons en fonction des conditions de molarité et recuit.

L'analyse des résultats de la transmission optique des couches minces d' Ag_3O_4 en fonction des différentes conditions de concentration et recuit a montré que la concentration a pour effet d'améliorer l'absorption optique des couches minces d' Ag_3O_4 .

La valeur des coefficients d'absorption des couches minces élaborées est diminué et avoisinent la valeur 10^5cm^{-1} . Les valeurs des bandes interdites varient de 3.18 eV à 3.25 eV. D'autres paramètres optiques ont été estimés à savoir : le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n), la conductivité optique et les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique complexe. Ces paramètres présentent une décroissance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour des grandes longueurs d'onde, des valeurs plus faibles de k ont été signalées indiquant la haute transparence des couches.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous avons analysé le comportement optique des couches Ag_3O_4 dans le domaine spectral du visible en appliquant le modèle théorique de Wemple-Didomenico. Les mesures optiques portées sur les couches minces Ag_3O_4 ont montré que les propriétés optiques de ce matériau sont affectées par le recuit et concentration.

Enfin les différents paramètres que l'on peut l'envisager pour la suite de ce travail sont :

- Des efforts doivent être effectués pour optimiser les performances de l'élaboration de ces matériaux prometteurs, et pour améliorer les propriétés des couches minces pour qu'elles soient adéquates pour l'application aux domaines photovoltaïques.
- De nombreuses caractérisations sont possibles que ce soit les caractérisations électriques (des mesures de résistivité électrique...)
- L'utilisation d'autres types de supports tels que les substrats en ITO serait également intéressante.
- Un dopage aussi sera du grand intérêt pour mieux étudier les différents propriétés de ce matériau.

Annexe

ANNEXE

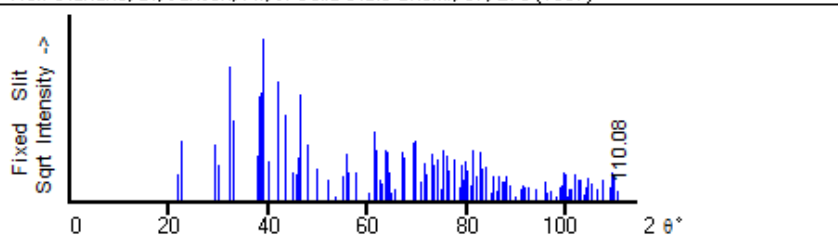
Fiches JCPDS

Ag₃O₄

PDF # 841261, Wavelength = 1.78897 (Å)

84-1261 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 387.60
 Volume[CD]: 179.70
 Dx: 7.163 Dm: 7.163
 Sys: Monoclinic
 Lattice: Primitive
 S.G.: P2₁/c (14)
 Cell Parameters:
 a 3.578 b 9.207 c 5.677
 α β 106.13 γ
 I/ICor: 4.49
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54060
 Filter:
 d-sp: calculated
 ICSD #: 202218

Ag₃O₄
 Silver Oxide
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Standke, B., Jansen, M., J. Solid State Chem., 67, 278 (1987)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
21.979	28	0	1	1	53.595	1	1	3	1	69.341	128	1	3	3
22.406	135	0	2	0	54.943	24	1	3	2	69.764	134	0	3	3
29.460	122	0	2	1	55.763	84	1	4	0	70.756	15	2	3	1
30.163	51	1	0	0	56.203	33	1	4	1	71.304	55	0	6	0
32.251	670	1	1	0	56.324	20	1	0	2	71.764	26	0	5	2
32.928	245	1	1	1	57.614	32	1	1	2	73.093	86	1	5	1
37.898	79	1	2	0	60.207	3	0	1	3	73.093	86	2	1	1
38.300	412	0	0	2	61.276	185	2	1	1	73.231	47	2	3	0
38.488	446	1	2	1	61.380	146	1	2	2	74.192	68	1	5	2
39.074	999*	0	3	1	61.683	97	0	5	1	74.749	6	2	3	2
40.013	62	0	1	2	62.524	16	1	4	1	75.374	98	1	4	2
41.886	545	1	1	1	62.717	11	2	0	0	76.119	79	2	1	3
41.886	545	1	0	2	63.438	95	1	2	3	76.456	37	2	2	1
43.499	280	1	1	2	63.880	94	0	2	3	77.341	63	1	1	3
44.823	32	0	2	2	63.880	94	2	1	0	78.611	7	2	4	1
45.731	28	0	4	0	64.347	32	2	0	2	78.845	49	1	0	4
45.994	74	1	3	0	64.915	3	2	2	1	79.331	17	1	6	0
46.540	432	1	3	1	65.541	5	2	1	2	79.439	17	2	2	3
46.540	432	1	2	1	66.874	93	1	5	0	79.702	59	1	6	1
48.029	119	1	2	2	67.270	39	1	5	1	79.945	35	1	1	4
49.893	40	0	4	1	67.487	69	2	2	0	80.647	10	1	2	3
52.054	17	0	3	2	69.058	50	2	2	2	81.001	96	2	4	0

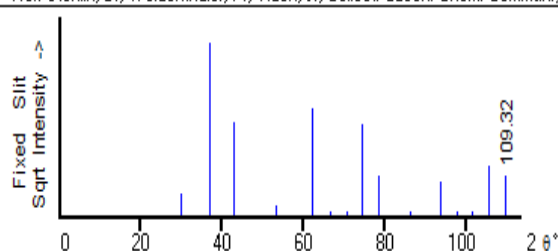
ANNEXE

Fiches JCPDS

Ag₂O₃

72-0607	Quality: C	
CAS Number:		
Molecular Weight: 263.73		
Volume[CD]: 117.94		
Dx: 7.427	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pn $\bar{3}$ m (224)		
Cell Parameters:		
a 4.904	b	c
α	β	γ
I/lor: 14.08		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 015999		

Ag₂O₃
Silver Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Stehlik, B., Weidenthaler, P., Vlach, J., Collect. Czech. Chem. Commun., 24, 1581 (1959)



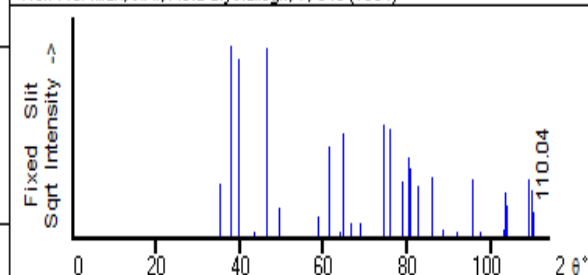
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
29.897	17	1	1	0	66.350	1	2	2	1	93.705	41	4	0	0
36.833	999*	1	1	1	70.451	1	3	1	0	97.537	1	3	2	2
42.790	292	2	0	0	74.451	276	3	1	1	101.40	1	4	1	1
53.075	4	2	1	1	78.374	52	2	2	2	105.32	83	3	3	1
62.115	381	2	2	0	86.075	1	3	2	1	109.31	54	4	2	0

Fiches JCPDS

AgO

74-1750	Quality: C	
CAS Number:		
Molecular Weight: 123.87		
Volume[CD]: 106.49		
Dx: 7.726	Dm:	
Sys: Monoclinic		
Lattice: End-centered		
S.G.: C2/c (15)		
Cell Parameters:		
a 5.790	b 3.500	c 5.510
α	β 107.50	γ
I/lor: 2.80		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 027669		

AgO
Silver Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: McMillan, J.A., Acta Crystallogr., 7, 640 (1954)



2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
35.225	78	1	1	0	66.743	4	$\bar{1}$	1	3	95.559	92	2	2	2
37.806	999*	2	0	0	68.637	5	$\bar{3}$	1	2	97.592	1	$\bar{3}$	1	4
39.807	855	0	0	2	74.481	337	2	2	0	103.18	2	1	3	0
43.466	1	1	1	1	75.777	316	0	2	2	103.66	52	$\bar{4}$	0	4
46.294	958	$\bar{2}$	0	2	78.821	87	$\bar{4}$	0	2	104.05	28	1	1	4
49.350	23	$\bar{1}$	1	2	80.303	169	$\bar{2}$	2	2	109.18	89	$\bar{4}$	2	2
58.750	11	1	1	2	80.773	131	4	0	0	109.68	58	$\bar{5}$	1	1
61.479	217	0	2	0	82.632	74	$\bar{2}$	0	4	109.68	58	4	0	2
63.985	1	$\bar{3}$	1	1	85.822	100	0	0	4	110.04	17	$\bar{5}$	1	2
64.809	291	2	0	2	88.717	2	$\bar{1}$	1	4					
66.605	6	3	1	0	91.932	1	3	1	2					