

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

MÉMOIRE

PRÉSENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPÉCIALITE : SCIENCES DES MATÉRIAUX

OPTION : CÉRAMIQUES

THÈME :

**Etude des propriétés physiques des couches minces et des
poudres du SiO₂ dopées au Cobalt**

Par :

KHALED CHETTAH

Soutenu le : / / 2014

Devant le jury :

Président : Smail HAMAMDA Prof. Université Constantine 1

Rapporteur : Rabah BENSABA Prof. Université Constantine 1

Examineurs : Abdelhamid BOUBERTAKH Prof. Université Constantine 1

Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Céramique, du département de physique, faculté des sciences exactes, université Constantine 1, sous la direction du professeur **Rabah Bensafia**. Je tiens à lui exprimer ma gratitude de m'avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de ses précieuses compétences et connaissances, de sa longue expérience dans le domaine des nanocristaux et d'avoir été disponible malgré son plan de travail chargé.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **S.HAMAMDA**, Professeur à l'Université de Constantine1, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **ABDELHAMID BOUBERTAKH**, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

J'associe à mes remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de cette thèse, en particulier l'ensemble des membres du laboratoire Option-céramiques, enseignants, doctorants pour l'ambiance chaleureuse de travail, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils m'ont apportées.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, que celles que je n'ai pas pu citer me pardonnent.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	02
------------------------------------	----

Chapitre I : Le dioxyde de Silicium

I.1. Généralités sur le dioxyde de silicium	04
I.1.1. Structure du dioxyde de silicium	04
I.1.2. Le Quartz	05
I.1.2.1. Cristallographie du Quartz.....	05
I.1.3. La tridymite	07
I.1.4. La cristobalite	09
I.2. Les transitions de phase	10
I.3. Défauts dans le SiO ₂	12
I.4. Propriétés du dioxyde de silicium	12
I.4.1. Propriétés physiques	12
I.4.2. propriétés électriques	13
I.4.2.1 Diagramme de bandes	14
I.4.2.2.La conductivité et la dilatation thermique du Quartz	15
I.4.3 .Les propriétés piézo-électriques	15
I.4.4 Les propriétés chimiques	16
I.5. Cas général des matériaux monolithiques	17
I.6. Méthodes de dopage de La solution	17
I.7. Traitements thermiques	18

Chapitre II : Généralités sur la méthode sol-gel

II.1. principe physico-chimiques	22
II.1.1. les précurseurs	22
II.1.1.1. Solution a base d'un précurseur inorganique	22
II.1.1.2. Solution a base d'un précurseur organique	23
II.2. Les mécanismes réactifs et non réactifs	23
II.2.2. L'hydrolyse	23
II.2.2. La condensation	24
II.2.3. La polymérisation	24
II.2.4. Les réactions inverses	24

II.2.5. La croissance et la structure des gels.....	25
II.3. Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel.....	25
II.3.1. Transformation sol \longrightarrow gel \longrightarrow xérogel	25
II.3.2. Cas particulier des couches minces.....	25
II.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	26
II.5. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	27
II.5.1. Dépôt en couches minces.....	27
II.5.1.1. Centrifugation « Spin-coating ».....	27
II.5.1.2. Trempage-retrait «Dip-coating ».....	29
II.5.1.2.a. Principe.....	29
II.5.1.2.b. L'épaisseur des couches.....	31
II.5.1.3. L'enduction laminaire.....	32
II.5.1.4. L'aérosol-Gel.....	33
II.5.2. densification des couches minces.....	33
II.5.2.1. le séchage des couches minces.....	34
II.5.2.2. le recuit des couches minces.....	35
II.6. Ingénierie de matériaux innovants	35
II.7. Les applications de la technique.....	37

Chapitre III: Procédures expérimentales

III.1. Elaboration des couches minces et de xérogel.....	39
III.1.1. Préparation de la solution de trempage:.....	39
III.1.1.1 Précurseur et réactifs utilisés.....	39
III.1.1.2. Préparation de la Solution de SiO ₂	41
III.1.1.3. Préparation de la solution de dopage à Cobalt	42
III.1.2. Elaboration des xérogels	43
III.1.3. Choix des substrats	44
III.1.3.1. Les lames de verre:	45
III.1.3.2. Les substrats de silicium	45
III.1.4. Nettoyage des substrats	45
III.2. Le dépôt des couches minces	46
III.2.1. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage	46

III.2.2. Influence de séchage sur la structure obtenue	48
III.2.3. Traitement thermique	48
III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	50
III.3.1. Etudes structurales	50
III.3.1.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	50
III.3.1.2. Spectroscopie Raman	50
III.3.1.3. Spectroscopie UV-Visible	51
III.3.1.4. Diffraction des rayons X (DRX):.....	52
III.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM):.....	53
III.3.1.6. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	55
III.3.1.7. Analyseur adsorption / désorption de gaz (BET)	56
III.3.1.8. Mesure de la taille des particules par diffusion dynamique de lumière (DLS)	57

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des poudres (xérogels).....	60
IV.1.1. Analyse des spectres R X (XRD).....	60
IV.1.1.1. L'influence de la température de recuit.....	61
IV.1.1.2. L'influence du pourcentage de dopant.....	62
IV.1.1.3. Détermination de la taille des grains	64
IV.1.2. Analyses thermique par DSC.....	66
IV.1.3. Analyse des spectres Raman.....	67
IV.1.3.1. L'influence de la température de recuit.....	67
IV.1.3.2. L'influence du pourcentage de dopant.....	69
IV.1.4. Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode BET.....	71
IV.1.5. Contrôle de la distribution de taille de particules par DLS.....	72
IV.1.6. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR).....	73
IV.2. Caractérisation des couches minces.....	74
IV.2.1. Analyse des spectres RX (XRD).....	74
IV.2.2. Analyse des spectres Raman	75

IV.2. 3. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR).....	76
IV.2.4.Microscopie optique à Force Atomique (AFM).....	80
IV. 2.5. PROPRIETES OPTIQUES	81
IV. 2.5.1. LES SPECTRES UV VISIBLE	81
IV. 2.5.2 .ANALYSE DES SPECTRES UV VISIBLE	83
IV.2.5.1. 1. Influence de nombre des couches déposées, traitements thermiques et le pourcentage de dopant.....	83
IV. 2.5.2. Détermination du Gap	86
IV. 2.5.3.L'indice de réfraction (n)	87
IV.3. Caractérisation des monolithes.....	88
IV.3.1. Analyse des spectres R X (XRD).....	88
IV.3.2. Analyse des spectres Raman.....	89
Conclusion générale	91
Référence	94

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

La synthèse des matériaux à une échelle nanométrique ouvre des nombreuses perspectives. L'oxyde de Silicium SiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique.

Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé sol-gel est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie sol-gel en ont fait une méthode très usitée. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à leur tour la pureté des matériaux synthétisés, la stœchiométrie des différents éléments chimiques. Celle-ci peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale, la faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé sol-gel, une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés.

L'incorporation des différents constituants dans la solution permet d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. Les taux de dopage élevés représentent le défi majeur des nouveaux matériaux. Le matériau SiO_2 dopé au Co est utilisé dans des applications biochimiques, qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique. Alors que dans le second chapitre, nous représentons les rappels sur le procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions et des films de SiO_2 dopés. L'influence des paramètres physico-chimiques sur la structure finale de l'espèce condensée sera également soulignée et illustrée. Dans le chapitre III, nous avons étudiés, d'une part les techniques de caractérisations employées, et d'autre par la synthèse des solutions pures et dopées, ainsi que l'élaboration des couches minces et xérogel de SiO_2 dopées au Cobalt sera aussi présentée. Enfin le chapitre IV, sera consacré à l'étude des propriétés thermiques et structurale des poudres ainsi que celles des couches minces. Les indices de réfractions et le gap optique des films, seront aussi soulignés dans ce dernier chapitre.

CHAPITRE I

LES MATÉRIAUX

ÉTUDIÉS

I.1. Généralités sur le dioxyde de silicium

Le dioxyde de silicium est le composé chimique de formule SiO_2 , c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. On la trouve sous des formes très variées comme par exemple le quartz (dans le sable, le grès, le granit, les roches magmatiques.....), la trydimite ou la cristobalite, mais elle peut aussi être synthétique. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH. Selon les méthodes de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (comme les fibres, les sols, les gels, les particules.....) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [1,2], comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée en particulier pour des applications biologiques [3].

I.1.1. Structure du dioxyde de silicium

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [4]. La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre.

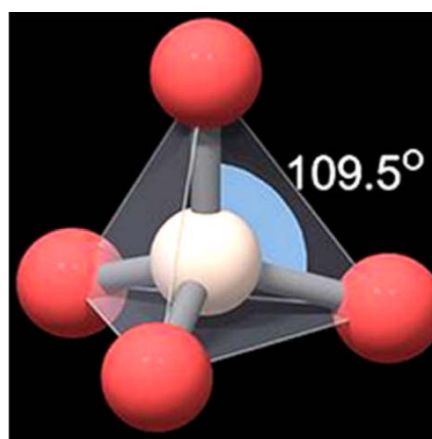


Figure I-1 : motif de base de la silice

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle Θ entre les liaisons O-Si-O (Θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [5]).

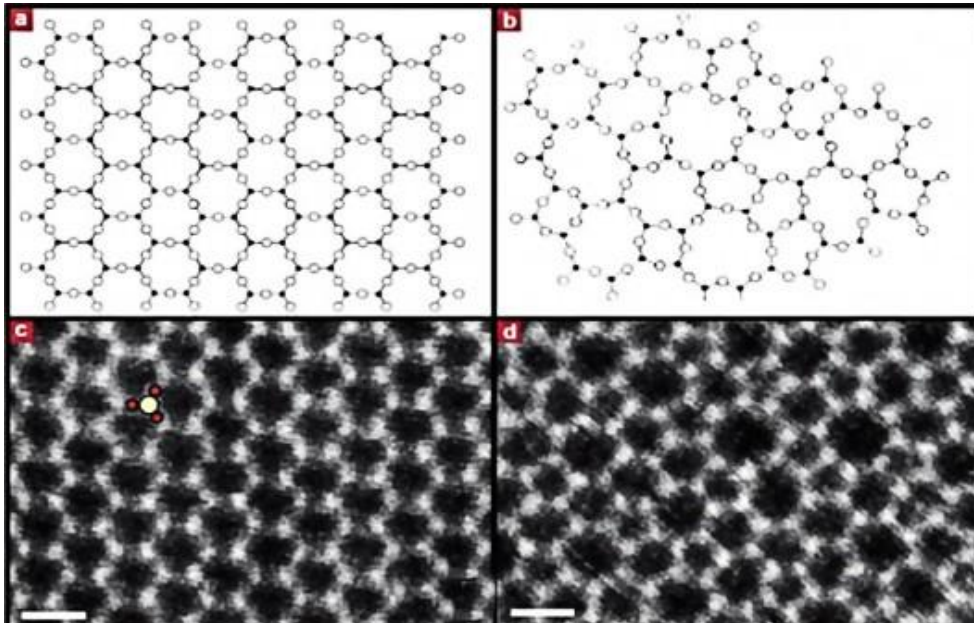


Figure I-2 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe [5].

I.1.2. Le Quartz

I.1.2.1 Cristallographie du Quartz

Le quartz appartient au groupe des silicates et plus particulièrement au sous -groupe des tectosilicates : les tétraèdres sont associés dans les trois plans de l'espace. L'ion Si^{4+} de rayon ionique 0,39 Å, est entouré par quatre atomes d'oxygène de rayon ionique 0,66 Å, disposés au sommet d'un tétraèdre quasiment régulier. Chaque tétraèdre est lié à ses quatre voisins par ses atomes d'oxygène. Tous les oxygènes étant de coordination, il n'y a aucune valence libre. La structure du quartz α est plus aisément comprise lorsque l'on considère cette phase comme une déformation de sa phase de haute température [6]. Le quartz β cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système hexagonal 622. Il est énantiomorphe et les cristaux sont droits ou gauches. Son caractère énantiomorphe permet l'existence de macles [7]. Le quartz β droit a un groupe spatial $P6_4 22$ (figure I - 4).

Le quartz α cristallise dans la tétrartoédrie holoaxe du système hexagonal 32 . Le quartz α droit a pour groupe spatial $P3_221$ (figure I - 3). Les tétraèdres aux altitudes 0 , $1/3$ et $2/3$ s'enroulent autour de l'axe ternaire 3_2 . Le groupe spatial du quartz α gauche est $P3_121$ et son hélice tourne dans le sens inverse autour de l'axe hélicoïdal 3_1 . La probabilité d'obtenir un quartz α gauche ou un quartz β droit est de $1/2$. Les données structurales récapitulatives et les paramètres du réseau pour le quartz sont donnés dans le tableau I.1.

Des variations dans les paramètres du réseau interviennent, elles sont dues à la présence d'ions étrangers, de défauts du réseau et à l'influence de la pression et de la température lors de la cristallisation [8].

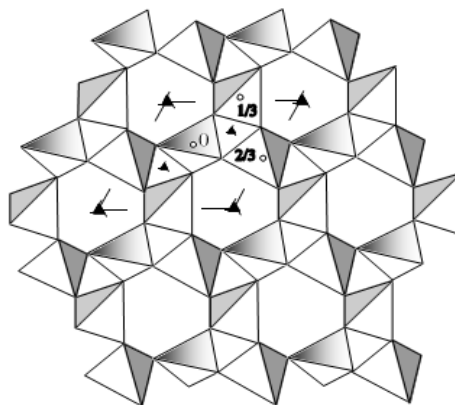


Figure I-3: Quartz α dextrogyre $P3_221$, projection suivant C [6].

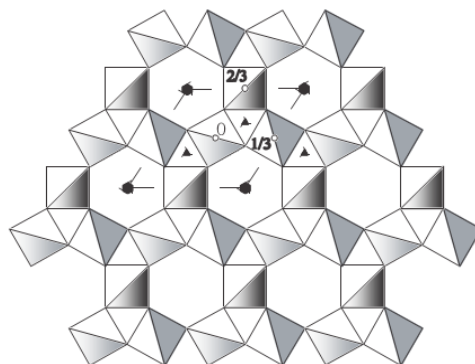


Figure I-4: Quartz β dans le groupe $P6_422$, suivant l'axe C [6].

Tableau I. 1 : Données structurales récapitulatives et les paramètres du réseau pour le quartz.

	Quartz β		Quartz α	
a (Å)	4,9977		4,91239	
C (Å)	5,4601		5,40385	
V (Å ³) moyenne	118,11		112,933	
ρ (g/cm ³)	2,5334		2,6495	
Groupe spatial	P6 ₄ 22 P6 ₂ 22		P3 ₁ 21	P3 ₂ 21
Position des atomes				
x(Si)	1/2	1/2	0,4701	0,5299
Y(Si)	0	0	0	0
Z(Si)	0	0	1/3	2/3
x(O)	0,2072	0,2072	0,4139	0,5861
Y(O)	0,4144	0,4144	0,2674	0,7326
Z(O)	1/2	1/2	0,2144	0,7856

Le volume de la maille dépend de la taille des liaisons cristallines. Cette propriété souvent présentée comme une valeur unique est en fait dépendante, par l'entremise des paramètres linéaires et angulaires de réseau, des conditions de pression et température de formation du minéral [8].

I.1.3. La tridymite

Cette phase comporte beaucoup de polymorphes de basse pression [7]. La tridymite- β (tridymite-HP) appartient à l'holoédrie du système hexagonal : P6₃/mmc. La structure consiste en couches dont la trame est formée d'anneaux de 6 tétraèdres, trois pointant vers le haut et trois pointant vers le bas, pour assurer la liaison entre les couches (Figure II 5). Les couches se superposent de façon à ce qu'un feuillet soit tourné de 180° par rapport à l'autre afin de permettre une superposition (figure I- 6). Les données structurales pour la tridymite - HP sont disponibles dans le tableau II.2. Les tridymites de basse température présentent des structures assez similaires, mais subissent des déformations importantes des feuillets

tétraédriques (translations et/ou rotations d'un feuillet par rapport à l'autre et des tétraèdres entre- deux).

Tableau I. 2 : Données structurales de la tridymite - HP [6].

a (Å)	5,052		
c (Å)	8,27		
V (Å ³)	182,8		
ρ (g/cm ³)	2,183		
Groupe spatial	P6 ₃ /mmc		
Position des atomes	X	y	z
Si(1)	1/3	2/3	0,0620
O(1)	1/3	2/3	1/4
O(2)	1/2	0	0

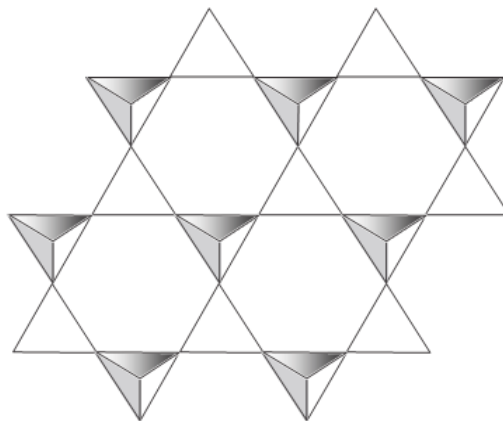


Figure I-5 : Feuillet servant de base à la structure de la tridymite [6]

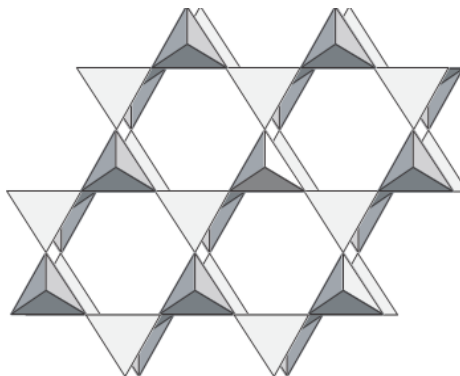


Figure I-6 : Vue en perspective de la structure de la tridymite, Structure ABAB..., B étant le feuillet miroir de A [6].

I.1.4. La cristobalite

La cristobalite β est cubique ($a = 7,126 \text{ \AA}$), sa structure se rapproche de celle du diamant. Les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone et les oxygènes sont à égale distance des atomes de silicium [9]. Les anneaux de six membres sont de forme ditrigonale (figure I - 7). Le groupe spatial pour cette structure est Fd3m (tableau I.3). [7].

La cristobalite α est quadratique, elle aussi très proche de celle la cristobalite β , les anneaux ditrigonaux se transformant en anneaux ovales distordus (figure I - 8). [6].

Tableau II.3 : Données structurales de la cristobalite [6].

	Cristobalite β	Cristobalite α
a (Å)	7,12637	4,96937
c (Å)	identique.	6,92563
V (Å ³) moyenne	361,914	171,026
ρ (g/cm)	2,205	2,333
Groupe spatial	Fd3m	P4 ₁ 2 ₁ 2
Position des atomes		
x(Si)	0	0,3006
Y(Si)	0	0,3006
Z(Si)	0	0
x(O)	1/8	0,2392
Y(O)	1/8	0,1049
z(O)	1/8	0,1789

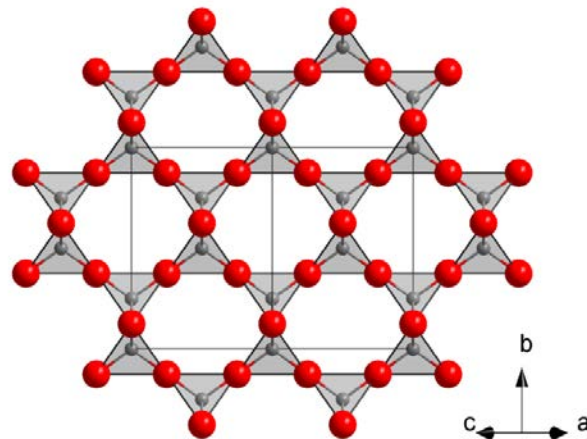


Figure I.7 : Structure de la cristobalite β , Cette configuration est la plus stable, les forces de répulsion étant les plus faibles [6]

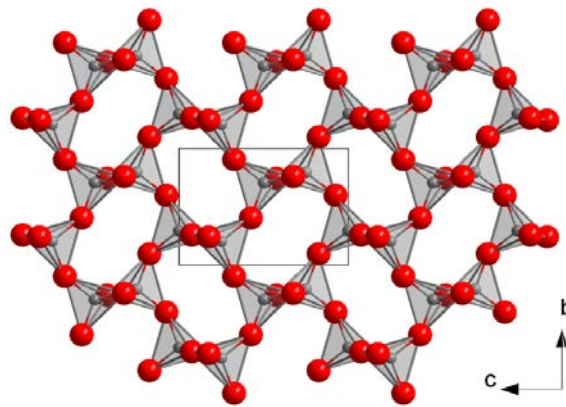


Figure II.8 : Structure de la cristobalite α [6]

I.2. Les transitions de phase

Le procédé électrométallurgique étant réalisé sous haute température et à pression atmosphérique, notre étude se limitera aux polymorphes de basse pression.

Les relations de phase des polymorphes de basse pression ont été définies dès le début du siècle dernier (Fenner, 1913) [10] et leurs propriétés thermodynamiques continuent d'être étudiées.

Les trois principales formes de la silice présentent chacune une forme à basse température α et une forme à haute température β avec deux types de transformations, paramorphiques ou displacives, n'entraînant aucune rupture de liaisons chimiques comme les transformations α en β ou à l'inverse reconstructives, avec rupture des liaisons et réarrangement atomique comme la transformation du quartz en tridymite. Ces transformations

sont essentiellement dépendantes de la pression, de la température et de la pression de vapeur d'eau (figure II.9).

La transformation du quartz- α (bas quartz) en quartz- β (haut quartz) a été placée à 573° C à pression atmosphérique. La conversion solide–solide du quartz α en quartz- β est rapide, réversible et accompagnée d'une faible énergie d'absorption. Cette transformation est si simplement accomplie qu'un cristal de quartz α transformé en quartz β par chauffage, puis retransformé en quartz α par refroidissement, peut redonner un quartz β identique au précédent par un nouveau chauffage. La raison principale est que la différence entre ces deux quartz est relativement faible. Les liaisons entre les oxygènes et les siliciums sont courbées dans le quartz- α , mais moins courbées dans le quartz- β .

A haute température, les atomes s'éloignent les uns des autres et tendent à linéaires les liaisons, ce qui se traduit par l'acquisition d'une symétrie plus haute. Par contre à basse température, les atomes se rapprochent, ce qui provoque la courbure des liaisons, nécessaire pour stabiliser la structure. L'augmentation de pression stabilise la phase α par rapport à la phase β (Figure I.9) La transition quartz- β - tridymite-HP (tridymite β) se déroule à 867° C. La conversion solide–solide quartz β – tridymite β est très facile. La tridymite est métastable à P et T atmosphérique mais la transformation en quartz est très longue car elle implique la rupture de liaisons et le réarrangement des atomes (transformation reconstructive)] [10].

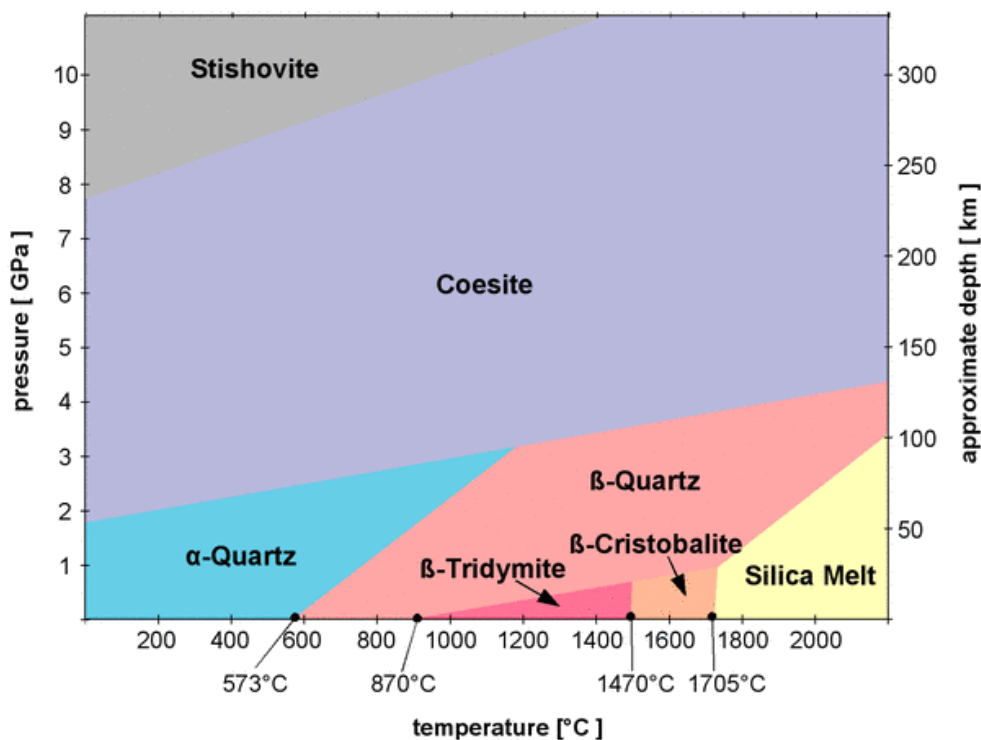


Figure I.9 domaines de stabilité des polymorphes de basse pression de la silice. [10]

I.3 .Défauts dans le SiO₂

Ils sont liés à l'arrangement des atomes de silicium et d'oxygène entre eux : si la structure est telle que localement les distances et les angles θ entre les atomes varient, mais pas suffisamment pour qu'il y ait rupture de liaisons entre atomes, alors on parle de micro-hétérogénéités (réseau continu mais orienté de façon aléatoire), Si non, peuvent apparaître des défauts ponctuels (imperfections qui perturbent la périodicité du réseau sur un ou deux sites atomiques), qui, combinés entre eux, conduisent à la formation de défauts complexes. Ces défauts sont dus à des interstitiels (substitution d'un atome du réseau par un autre) ou à des lacunes (d'oxygène ou de silicium) associés à des liaisons contractées, cassées ou pendantes.

Ils sont aussi liés à la présence dans l'oxyde d'atomes étrangers qui se combinent avec le réseau de nombreuses manières, selon la valeur de leur rayon atomique, selon qu'ils sont ionisés ou non ou selon les conditions thermodynamiques de leur introduction. Un atome de silicium, par exemple, peut être remplacé par un atome de type accepteur (groupe III) ou de type donneur (groupe V), tandis qu'un atome d'oxygène peut être remplacé par un autre anion. De façon analogue aux défauts intrinsèques, on parlera de défauts ponctuels ou complexes.

I.4. Propriétés du dioxyde de silicium

I.4.1. propriétés physiques

La surface spécifique

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m².g⁻¹. La détermination de la surface spécifique est basée sur la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET).

La porosité

Ce facteur est important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité n'est élevée et la distribution homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores, la silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm).

La taille des particules primaires

Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules primaires peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats

dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 μm . On obtient alors des supports présentant des formes variées.

La viscosité

Lorsque la viscosité d'un fluide augmente, sa capacité à s'écouler diminue. L'introduction de particules colloïdales dans un liquide permet d'augmenter sa viscosité. Par exemple, la silice est mélangée à la peinture ainsi qu'à certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques.

La dureté

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres justifient leur intérêt en tant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique.

La spécifique et la porosité sont à prendre en compte pour de larges applications telles que la chromatographie faisant appel aux propriétés d'adsorption, alors que la dureté et la viscosité sont mises en valeur pour des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. Du point de vue chimique, la silice présente une haute température de fusion (supérieure à 1500°C) et une réactivité oxydoréductrice nulle ce qui en fait un matériau très stable. Son potentiel à charge nulle égal à deux s'explique par la présence de silanols à la surface. Ces groupements justifient les propriétés d'ionisation et d'hydrophilie de la silice. Ce sont les sites réactifs permettant la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques.

I.4.2. propriétés électriques

La résistivité du quartz a été étudiée par Wenden H.E [11]. L'auteur montre que le quartz comme beaucoup d'autres diélectriques ne répond pas rigoureusement à la loi d'Ohm ($U=RI$). La résistivité apparente varie avec l'intensité du champ électrique appliqué. La résistivité varie également avec la durée du passage du courant et avec la température. Elle augmente avec de la durée de passage du courant et diminue avec l'augmentation de température. L'auteur s'est également penché sur le lien entre résistivité et orientation cristallographique. Les différents auteurs [12] affirment souvent que la résistivité équatoriale du quartz est des milliers de fois plus petite que la résistivité axiale (suivant l'axe C). Cependant, cette affirmation est vraie uniquement pour des résistivités axiales mesurées un court instant après l'application du courant. Il s'agit en fait plus de la mesure de la mobilité des impuretés

ioniques que de la mesure de la résistivité du quartz. Les faits semblent indiquer que lorsque la mesure est appliquée suffisamment longtemps après l'application du courant, la résistivité axiale augmente avec le même ordre de grandeur que la résistivité équatoriale. L'étude montre que la différence entre les deux résistivités est faible au même titre que les autres propriétés vectorielles du quartz.

Dans le même ordre d'idée, Verhoogen J a étudié la diffusion ionique et la conductivité électrique dans le quartz. Il a trouvé que la conductivité électrique axiale à 500°C varie entre 5.10^{-10} et $5.10^{-9}\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Il rappelle, d'après les travaux de Rochow, que la conductivité équatoriale est essentiellement électronique, alors que la conductivité axiale est ionique. Il indique également que la conductivité diminue avec le temps lorsqu'un courant est appliqué suivant l'axe C [13].

I.4.2.1. Diagramme de bandes

Un diagramme de bandes représente les états d'énergie permis des électrons. La théorie des bandes repose sur celle des orbitales atomiques. Le premier diagramme de bandes du système Si-SiO₂ a été obtenu par Williams à partir de mesures de photo-émission [14]. Ce diagramme est représenté ci dessous (figure I.10) :

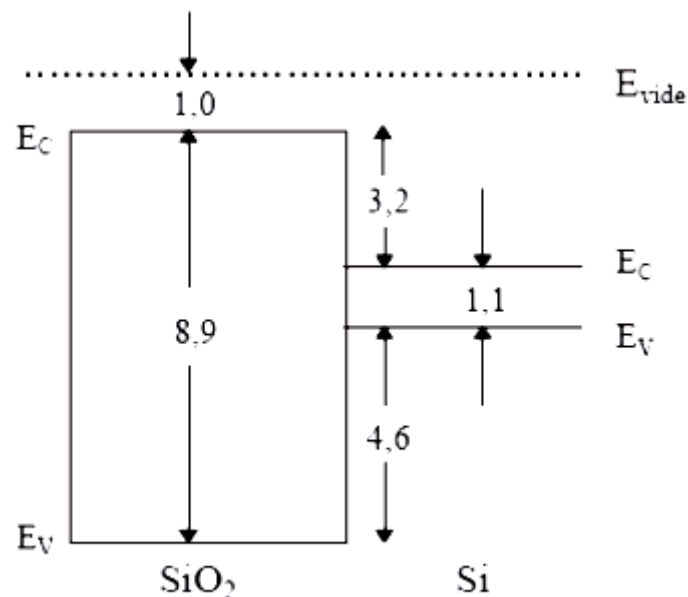


Figure I.10 : Diagramme de bandes du système Si-SiO₂ [14].

A partir de ce diagramme on constate que la largeur de la bande interdite de l'oxyde est importante (environ 8,9 eV), ce qui est à l'origine du caractère isolant du SiO₂. Les valeurs des hauteurs de barrière vues par les porteurs sont élevées : 3,2 eV pour les électrons et 4,6 eV pour les trous. L'oxyde est donc assez bien protégé contre les injections de porteurs, en particulier de celle des trous. C'est ce que confirment les expériences de séparation de porteurs dans le SiO₂ [15].

I.4.2.2. La conductivité et la dilatation thermique du Quartz

La conductivité thermique est l'une des nombreuses propriétés qui dépend de la direction dans laquelle, elle est mesurée. La conductivité thermique du quartz à 0° C est de $27,3 \cdot 10^{-3}$ cal./cm.sec.°C parallèlement à l'axe C et de 16,3 perpendiculairement à cet axe [8]. La dilatation thermique est de ce fait également une propriété anisotrope. Selon le principe de Neumann, la dilatation thermique d'un cristal doit posséder la symétrie de ce cristal [16].

L'ellipsoïde de dilatation thermique est donc un ellipsoïde de révolution dans le cas du quartz : $\alpha_1 = \alpha_2 = 13 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ et $\alpha_3 = 8 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$. α_3 est suivant l'axe C.

I.4.3. Les propriétés piézo-électriques

Sous contrainte, certains cristaux, les espèces non centrosymétriques, excepté celles appartenant au groupe de symétrie ponctuelle 432, sont le siège d'un moment électrique dont l'intensité est proportionnelle à la contrainte appliquée : c'est l'effet piézo-électrique direct. Si un champ électrique est appliqué sur ces mêmes cristaux, il apparaît alors une déformation directement proportionnelle au champ appliqué : c'est l'effet piézo-électrique inverse [16]. Le quartz est l'un des minéraux piézo-électriques les plus intéressants. La principale raison réside dans le fait que le rapport Q, correspondant à l'énergie emmagasinée sur l'énergie dissipée, est de loin le plus élevé des matériaux piézo-électriques. Cela en fait un matériau de choix pour une utilisation comme résonateur. Bien que ces matériaux soient très largement exploités, il reste encore à définir une explication physique de ce mécanisme. Le travail de Guillot [17] a montré que l'effet d'un champ électrique peut être interprété par une déformation et une réorientation de tétraèdres SiO₄. Cette conclusion provient de l'observation de la faible modification des distances Si-O et de la modification significative des angles O-Si-O.

La piézo-électricité n'est pas un effet isotrope. Suivant la direction choisie, il est possible de faire varier cet effet ou de le supprimer, [18]. Le tenseur piézo-électrique du quartz (d_{ijk}) est de la forme :

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les coefficients : $d_{11}= 2,31$ PC/N et $d_{14}= 0,72$ PC/N.

Suivant l'orientation et la taille des coupes réalisées dans un cristal de quartz, il est possible d'obtenir des fréquences précises et différentes (figure I.11).

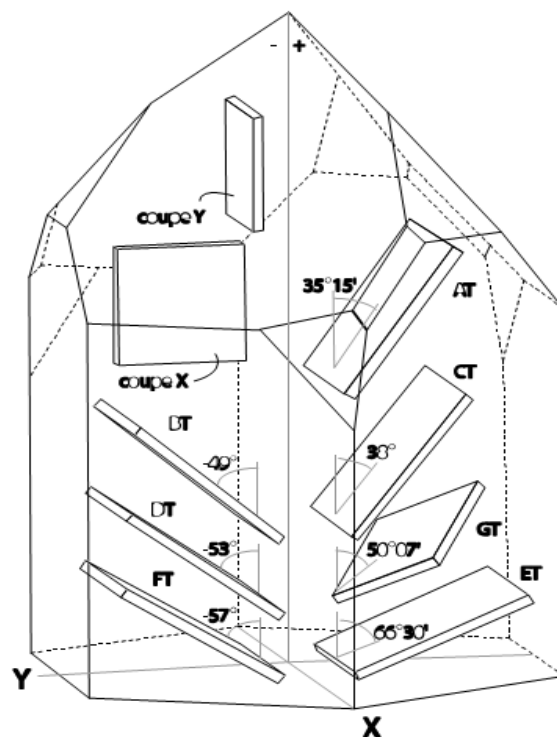


Figure I.11 : Orientation des coupes par rapport aux axes piézo-électriques du quartz, X et Z sont identiques aux axes a et c du quartz, (Y =12.0). [18].

I.4.4. Les propriétés chimiques

La forme cristallisée du dioxyde de silicium à température ambiante, est le quartz α . C'est une structure polymorphe de la silice. Pour considérer la chimie du quartz, il est important de considérer la spéciation des impuretés chimiques dans un cristal. Ces impuretés, isolées ou en association chimique peuvent intégrer trois ensembles distincts : le réseau, les inclusions solides et les inclusions fluides. On peut également les trouver en adsorption dans

les imperfections du réseau, sur les surfaces, [19] et bien entendu dans les fractures totales ou partielles.

La contribution de chacune des trois composantes principales à la chimie globale du quartz peut s'évaluer comme suit : contribution des inclusions solides (contribution des Inclusions fluides) contribution du réseau. En effet, Heynke et al [20], déclarent que les Variations en éléments traces dans le quartz sont contrôlées par les impuretés et les minéraux observables en microscopie électronique. Ceci confirme également les observations d'autres auteurs parmi lesquels on trouve Götze et Zimmerle [21] et Wünsch [22].

I.5. Cas général des matériaux monolithiques

Les contraintes capillaires s'exerçant sur le réseau lors du séchage sont extrêmement intenses. Dans le cas de gels monolithiques, il est donc généralement nécessaire de ralentir très fortement la cinétique de retrait de la phase liquide. En effet, un séchage trop rapide dans des conditions ambiantes conduit à l'apparition de fractures voire à la ruine totale du produit. Ainsi, pour la préparation de verres et de céramiques monolithiques, la cinétique de séchage est nécessairement très lente, et peut s'étaler sur plusieurs jours. Ces matériaux monolithes sont par exemple étudiés en optique pour la réalisation de lentilles ou de fibres optiques. Le retrait du liquide peut aussi se faire de manière à prévenir tout affaissement ou évolution de la structure. Pour se faire, le gel est séché dans des conditions supercritiques, par exemple sous forte pression de CO₂, qui induisent le retrait du liquide sans que ne soient exercées de forces capillaires sur le gel. Ce séchage supercritique évite donc la densification du gel initialement obtenu et la ramification du réseau inorganique. Il permet l'obtention de solides appelés aérogels dont la fraction volumique de la phase solide peut ne pas excéder 1%. Les matériaux aérogels sont notamment utilisés pour la filtration en raison de leur porosité, en tant qu'isolant thermique grâce à leur faculté d'encapsulation de grandes quantités d'air, mais aussi en catalyse du fait de leur très grande surface spécifique.

I.6. Méthodes de dopage de La solution

La préparation de la solution de dopage est modifiée selon la forme chimique du composé primaire et les conditions de préparation de la solution de SiO₂, X. Zhang et Q. Liu [23] dans le cadre d'étude des propriétés photocatalytiques ont utilisé les composées H₃BO₃, Ni(NO₃)₂ et Ce(NO₃)₃ qui ont été dissous dans un mélange de l'eau désionisée, d'acide acétique et de l'éthanol (CH₃CHOH). D'autres [24] utilisant la dissolution des éléments

dans l'acide chlorhydrique (HCl) ainsi que la diffusion thermique des nano poudres et d'autres composés et le dopage direct des nano poudres dans la solution.

II.7. Traitements thermiques

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins à haute température et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Dans le cas de xérogel monolithiques, un traitement à haute température permet l'obtention de matériaux vitreux (par exemple à base de silice) ou conduit à la fragmentation sous forme de nanoparticules qui peuvent ensuite être compactées sous la forme de céramiques denses (par exemple TiO_2 ou matériaux dérivés). Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur le traitement thermique de couches minces. Dans le cas de couches minces obtenus à partir de sols particuliers, un traitement à basse température permet d'éliminer les résidus de solvants et d'améliorer l'adhérence de la couche sur son substrat. Si ce traitement est réalisé à suffisamment haute température, il produira une densification de la couche par frittage des particules initialement déposées. Ce frittage pourra s'accompagner éventuellement d'une cristallisation et d'une croissance cristalline des particules formant le matériau. Dans le cas de couches minces obtenues à partir de sols polymériques, les traitements thermiques pourront avoir différentes utilités. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans la couche xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un couche oxyde pur. Le traitement induit également une densification thermoactivée du réseau oxyde, laquelle est généralement bien plus efficace que la densification induite lors du séchage du gel à température ambiante. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des couches minces sol-gel. Des approches polymériques conduisant au même résultat lors d'un traitement à basse température ont également été prospectées dans la littérature récente, dont celle qui sera présentée au chapitre IV. Par ailleurs, des couches oxydes cristallins peuvent également être obtenues après un traitement à plus ou moins haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semi-conductrices des couches d'oxydes métalliques. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxydes (ou des ligands organiques ajoutés) qui jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Or, ces espèces sont en principe très stables d'un point de vue thermique. Ainsi, des couches sol-gel SiO_2 cristallisés, formés à

partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenues qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température (550 °C ou plus). Par ailleurs, nous avons également mentionné qu'un mécanisme de peptisation acide peut conduire à la formation de nanoparticules en solution liquide.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LA

MÉTHODE SOL-GEL

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

Mendeleyev [25] proposa l’intervention de multiples phénomènes de condensation pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le début réel des matériaux sol-gels n’eut lieu qu’à partir des années 1930. Ce lui-ci coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d’établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d’hydrolyse et de condensation. Mais il fallut attendre près d’un siècle pour que cette idée soit reprise par l’industrie verrière. Le premier brevet “sol- gel“ a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces derniers étaient commercialisés en 1959, en particulier les revêtements antireflets, qui améliorent les propriétés optiques des vitrages. Le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d’oxydes d’aluminium, de silice, de titane, de zirconium.....etc, dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d’élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d’années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau, permet d’élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme, comme illustré sur la figure II.1

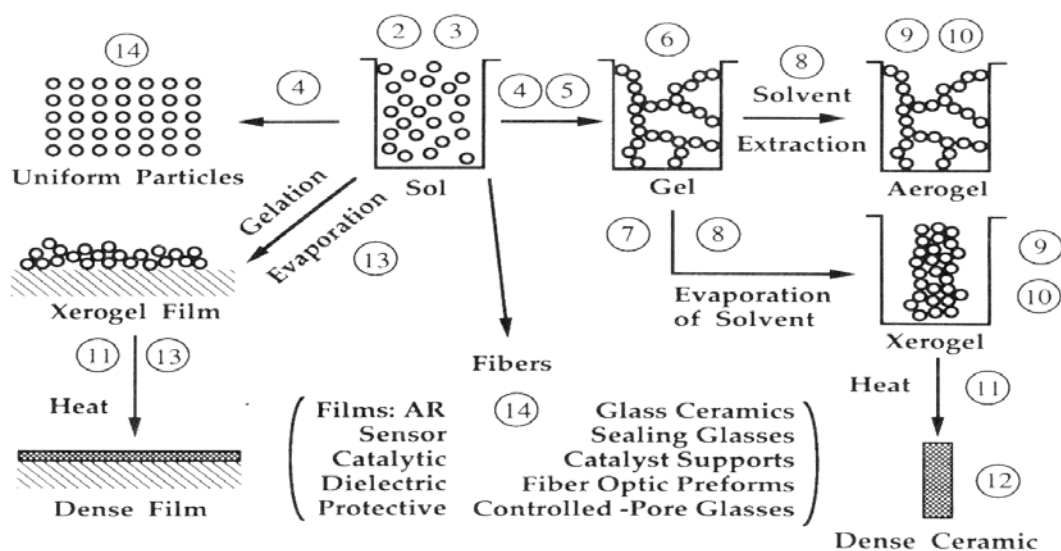


Figure II.1 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [26]

Ainsi, par le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir aussi bien des couches minces denses, des fibres ou des monolithes (verres massifs) [27]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique l'électronique, les biomatériaux [28, 29, 30]. Il présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [31]. 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 température ambiante [32].

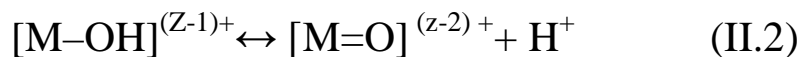
II.1.Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général d'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 [33].

II.1.1.Les précurseurs

II.1.1.1. Solution a base d'un précurseur inorganique

On utilise la solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{z+} sont captés par des molécules polaires H_2O . Une liaison $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée σ est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous avons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants

- ✓ Ligand hydroxo $[M-(OH)]^{(z-1)+}$
- ✓ Un ligand Oxo: $[M=O]^{(z-2)+}$

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo $[M-(OH)]^{(z-1)+}$ conduisent à la formation des liaisons (M–OH–M) ou (M–O–M). Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

II.1.1.2. Solution a base d'un précurseur organique

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alkoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1}) .

Les alkoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [34].

Le principal avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produire des verres et des céramiques à plusieurs composants.

II.2. Les mécanismes réactifs et non réactifs

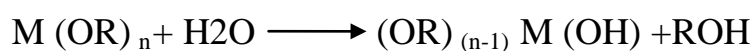
La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux instaurations de coordinance [35-36].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.2.1. L'hydrolyse

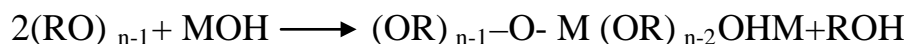
Pour obtenir des oxydes à partir de alkoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements –OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles –OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :



Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

II.2.2. La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [37]. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence.



II.2.3. La polymérisation

Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, Il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Il s'agit dans ce cas de la polymérisation.

Ces réactions se produisent si la coordinence du métal est insaturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal.



Ces trois types de réaction se produisent également lorsque différents centres métalliques sont présents simultanément en solution. Dans ce cas les cinétiques de réactions des différents précurseurs gouvernent la structure du matériau oxyde final.

II.2.4. Les réactions inverses

Toutes les réactions décrites précédemment sont réversibles.

Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification. Ces réactions de réestérifications sont bien plus importantes [38] en catalyses acides comparées aux catalyses basiques. De multiples explications ont été avancées. La plus simple est que dans les conditions utilisées en catalyse acide (pH = 1-3), il est plus facile de protoner une fonction

hydroxyle du silane que de déprotoner l'alcool dans les conditions faiblement basique normalement utilisées (pH = 8-10).

Pour la polymérisation, la réaction inverse est l'hydrolyse ou l'alcoololyse des ponts oxo. Les mécanismes sont encore mal connus. On sait seulement que la dissolution de gels en milieu aqueux est très fortement dépendante des ions hydroxydes, qui en augmentant la coordination des centres métalliques diminueraient la stabilité des ponts oxo [39-40].

II.2.5. La croissance et la structure des gels

La microstructure d'un gel est relativement difficile à appréhender. Elle est décrite à une échelle nanométrique, et est définie comme ayant une géométrie fractale [41]. Les mécanismes d'agrégation peuvent être interprétés par diffusion centrale des rayons X [42] ou encore par des moyens numériques tels que: les modèles d'agrégation particule-amas type DLA (« Diffusion Limited Aggregation ») [43, 44].

Ces modèles permettent de comprendre comment le gel final se structure en trois dimensions de manière fractale (en occupant finalement une petite partie seulement du volume global) tout en emprisonnant le solvant. Une fois les agrégats suffisamment interconnectés, la structure se rigidifie et forme un gel. On dit que le sol, qui avait les propriétés d'un liquide, a passé la transition sol-gel.

II.3. Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel

II.3.1. Transformation sol \longrightarrow gel \longrightarrow xérogel

Comme nous venons de le voir, la formation d'espèces inorganiques en solution liquide par voie sol-gel suit un déroulement multi étapes. Après une première étape d'hydrolyse condensation, des molécules oligomères sont produites. Puis, par réactions successives (polycondensation), les oligomères vont se lier pour former des chaînes polymères inorganiques, plus ou moins longues et ramifiées, voire même des particules tridimensionnelles. Dans des conditions conduisant à un sol polymérique (généralement en conditions acides) si les oligomères initialement formés dans le sol peuvent réaliser plus de deux liaisons chimiques, alors la taille maximale des polymères n'a pas de limite [45].

II.3.2. Cas particulier des couches minces

Dans le cas de couches minces, les étapes de gélifications et séchage sont extrêmement rapide du fait de la faible quantité de liquide déposé (typiquement quelques

secondes), et généralement indissociables. Après dépôt d'une couche liquide, l'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymériques. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer et se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées (conditions acides). Dans un deuxième temps, l'interpénétration des chaînes polymériques favorise des nouvelles réactions de condensation, ce qui rigidifie progressivement le réseau inorganique et ralentit sa densification. L'évaporation finale du solvant aboutit à la formation de pores dans le réseau solide. Bien que cinétiquement très différent du cas des gels monolithiques, le séchage des gels en couches minces être lui aussi une étape critique. En effet, dans des conditions ambiantes de séchage la rapidité d'évaporation du solvant provoque la formation accélérée de contraintes capillaires intenses au sein de la couche. L'intensité de ces contraintes peut être supérieure à 100 MPa [45]. De plus, la présence du substrat nuit à l'homogénéisation de ces contraintes dans l'épaisseur de la couche car le solvant ne peut s'évaporer que par la face externe en contact avec l'air. Il en résulte donc un gradient de contrainte qui fragilise mécaniquement la couche xérogel. De plus, l'adhésion de la couche sur le substrat s'oppose en partie à la relaxation des contraintes présentes dans la couche. Ces différents aspects font que des couches xérogel inorganiques dont l'épaisseur est trop importante (supérieure à quelques centaines de nanomètres).

II.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation [46]. Plusieurs paramètres permettent d'influer sur ces cinétiques de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de ces solutions.

- **La température** intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution.
- **Le pH** [47] de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation, c'est donc la catalyse acide que nous avons utilisée.

- **Le taux d'hydrolyse** est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre.
- **La concentration en alcoxyde** [48] de la solution influe sur la cinétique de la condensation, plus elle est faible, plus les molécules sont loin les unes des autres et plus la vitesse de la condensation est faible. Inversement, plus la solution est concentrée, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus la condensation est rapide.
- **Les vitesses de réaction** peuvent être sensibles à la nature du solvant [49], pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique.

II.5. Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

II.5.1. Dépôt en couches minces

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et μm . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées :

II.5.1.1. Centrifugation « Spin-coating »

La technique « spin-coating » [50] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat.
- ✓ L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- ✓ La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- ✓ L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du couche déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.2:

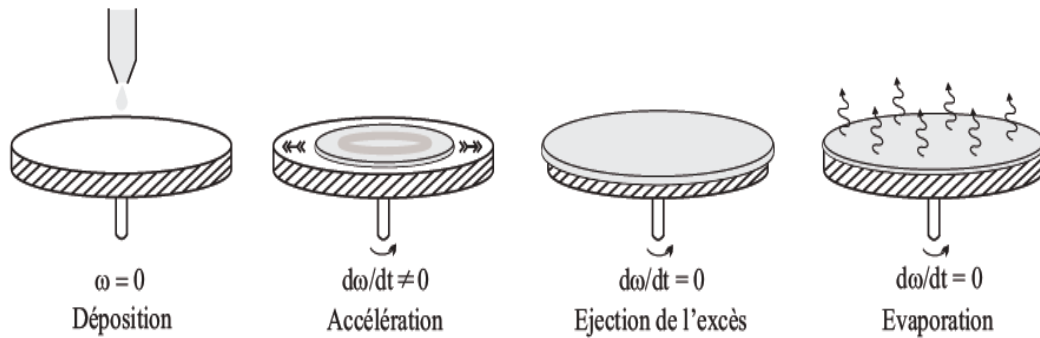


Figure II.2 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat [50].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm^2 . L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique [51] :

Avec :

$$d = A. \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3}$$

- A : une constante sans unité,
- η : la viscosité de la solution en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$,
- ω : la vitesse de rotation du substrat en rad.s^{-1} ,
- ρ : la densité du sol en Kg.m^{-3} ,
- e : le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation,

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

II.5.1.2. Trempage-retrait « Dip-coating »

II.5.1.2.a. Principe

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la figure II.3, est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [52].

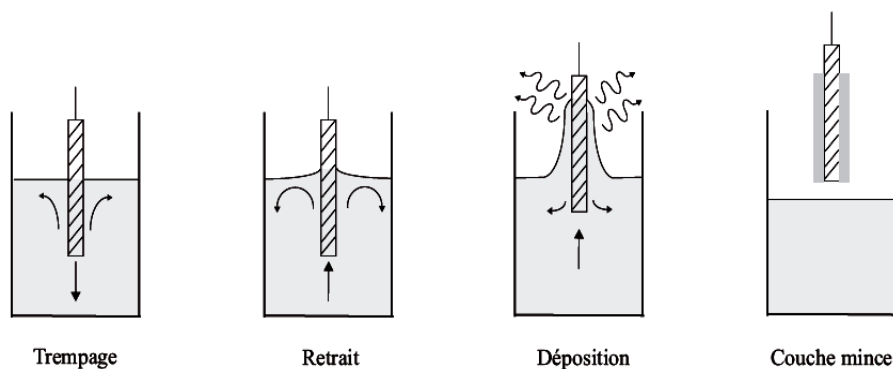


Figure II.3: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [52].

La figure II.4 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires.

L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

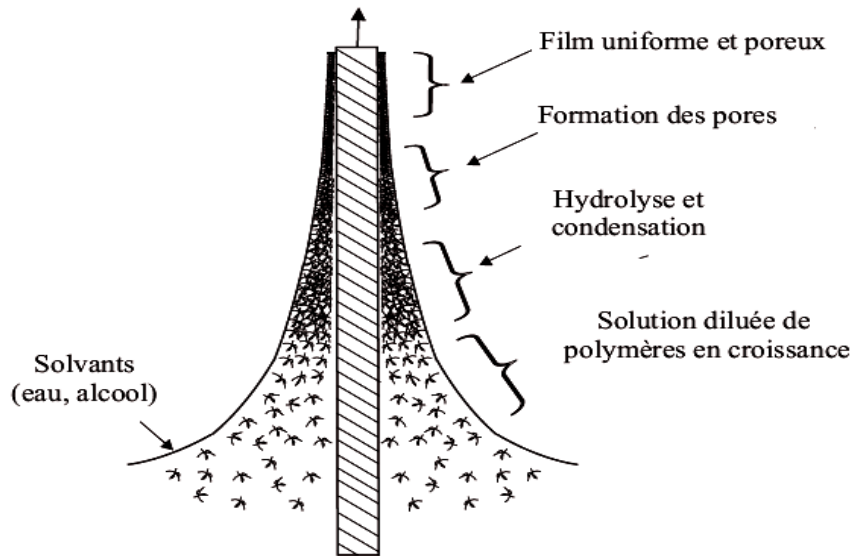


Figure II.4: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [52].

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [53]. La figure II.5 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Six forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- ✓ La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U ;
- ✓ La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité ρ du sol ;
- ✓ La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque ;
- ✓ Le gradient de tension superficielle ;
- ✓ La force d'inertie de la ligne de séparation (entre les parties ascendante et descendant du sol) arrivant dans la région de dépôt ;

✓ La pression de raccordement (où inversement de rupture), importante pour des épaisseurs inférieures à 1 μm .

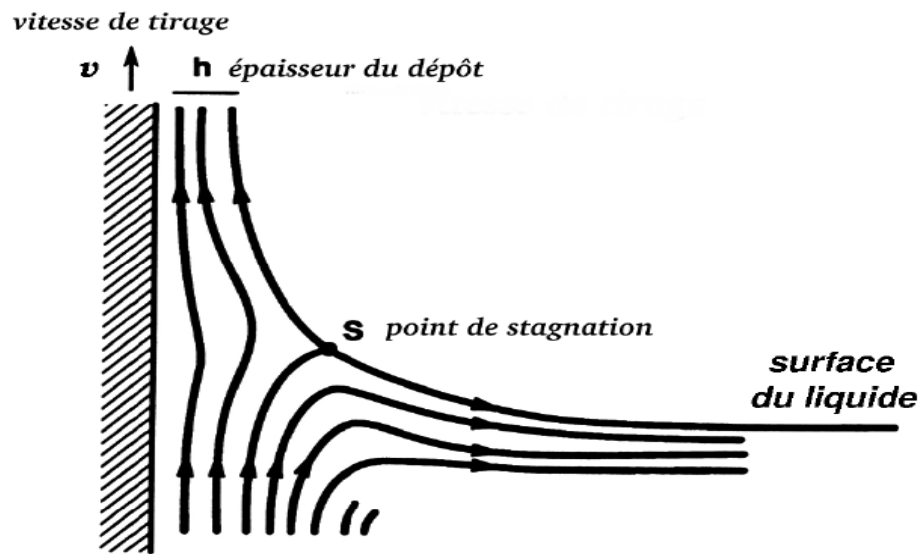


Figure II.5 : Aspect physique du dépôt de couche par “dip-coating” [53].

II.5.1.2.b. L'épaisseur des couches

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude, l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur du couche déposé, notée d , est donnée par la relation suivante [54] :

$$d = c. \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Avec :

- c une constante, elle égale à 0, 8 pour un liquide considéré comme newtonien.

- η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$.
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$.
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$.

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [52] :

$$h = c. \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}}$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Le tableau II.1 résume les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé.

Tableau II.1 : Paramètres qui affectent l'épaisseur des couches par "dip-coating"

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	↗
Vitesse du dépôt	↗
Concentration de la solution	↗
Température et temps de recuit	↘

II.5.1.3. L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [55]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

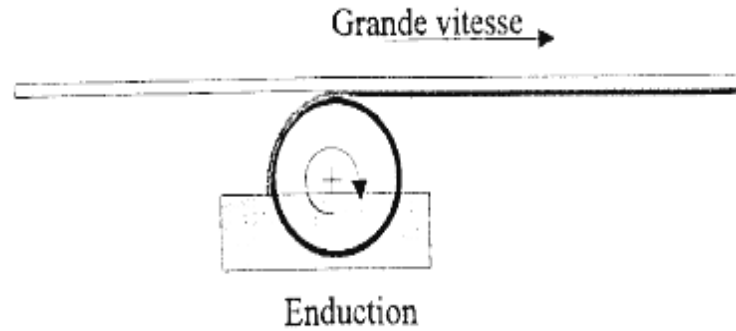


Figure II.6: Dépôt de couches minces : enduction laminaire

II.5.1.4. L'aérosol-Gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose figure (II .7). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes [56]. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

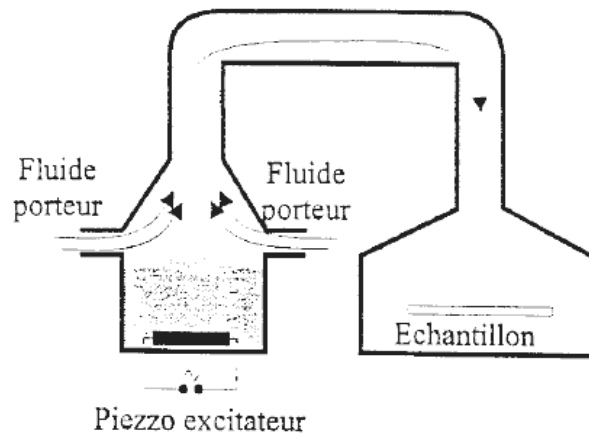


Figure II.7: Dépôt de couches minces : Aérosol-gel

II.5.2. densification des couches minces

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

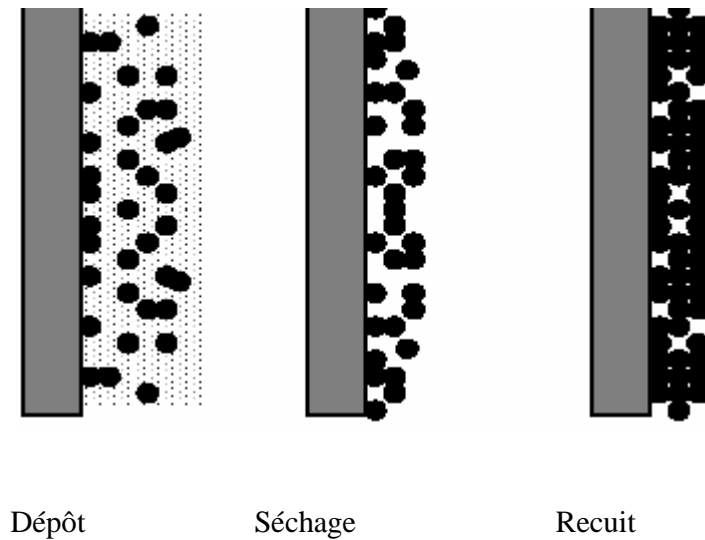


Figure II.8: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.5.2.1. le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [57] comme l'illustre la figure II.9, où les forces capillaires sont données par la relation suivante :

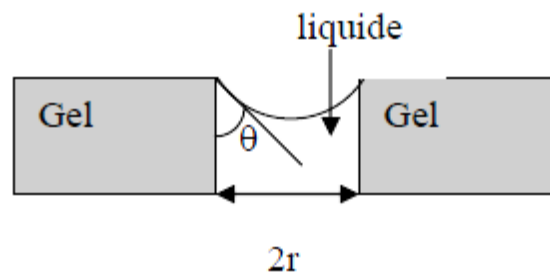


Figure II.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

Où θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très

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

II.5.2.2. le recuit des couches minces

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

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

II.6. Ingénierie de matériaux innovants

Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande

pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables. A titre d'exemple relativement exotique, un gel massif de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ a été préparé avec succès pour minimiser le coefficient d'expansion thermique [58].

Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans le travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur [59]. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.

Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité)

L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se fait à partir d'une solution, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats.

Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influent sur le coût du procédé.

La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [60]. L'épaisseur des couches [61,62], la nature du séchage (thermique ou UV) [63], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau

lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.

Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

II.7. Les applications de la technique

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,
- Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.
- Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

Pour conclure, nous dirons que les produits issus de la technologie sol-gel sont de hautes technologies et de grandes valeurs ajoutées.

CHAPITRE III

PROCÉDURES

EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces et des xérogels de SiO₂ dopées au cobalt à partir d'un alkoxyde organométallique de SiO₂ et un acétate de cobalt pour la solution de dopage. Les couches minces sont déposées différents substrats. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et des xérogels obtenues.

III.1. Elaboration des couches minces et de xérogel

III.1.1. Préparation de la solution de trempage

La solution de SiO₂ dopée au Co est obtenue suivant les étapes suivantes :

- La première est la préparation de la solution de SiO₂.
- La deuxième étape consiste à préparer la solution de dopage du Cobalt
- En dernière étape nous mélangeons les deux solutions avec des proportions contrôlées.

III.1.1.1 Précurseur et réactifs utilisés

La qualité des films élaborés par la voie sol-gel dépend étroitement des propriétés des précurseurs utilisés. Ils doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. En d'autres termes, les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent être réactifs entre eux. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film.

Le précurseur moléculaire utilisé, dans cette étude, pour l'élaboration de la solution de SiO₂ est: l'alkoxyde de silicium (Tetraethyl-orthosilicate, TEOS) (figure III.1).

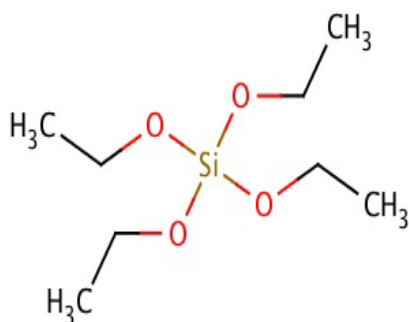


Figure III.1. Schéma de la structure moléculaire de Tetraethyl-orthosilicate (TEOS)

Les propriétés physico-chimiques de l'alcoxydes, utilisé dans notre travail, sont répertoriées dans le tableau (III.1)

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques de Tetraethyl-orthosilicate (TEOS)

Formule	$Si(C_2H_5O)_4$
Appellation	Tetraethyl-orthosilicate
Abréviation	TEOS
Masse molaire	280.33 g/mol
Température d'ébullition	168°C
Densité à 20°C	0.93 g/ml
Indice de réfraction	1,382
La forme	Liquide
La pureté	98.0 %

L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. L'incorporation des différents constituants se faisant dans la solution, il est très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages.

Les réactifs que nous avons utilisés sont donnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions

Réactifs	Formule	Masse molaire M (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Indice de réfraction	Densité à 25°C (g/ml)	pureté %
Ethanol	C_2H_5OH	46.07	78	1.360	0.789	≥ 99.5
Acide Chlorhydrique	HCl	36.46	100	1.005	1.17-1.18	35.0
Acétate de cobalt	$(CH_3COO)_2Co$ * 4 H_2O	249.08	2927	1.542	1.70	≥ 98

III.1.1.2. Préparation de la solution du SiO₂

Nous utilisons comme alkoxyde de silicium, le tetra-ethyl-ortho-silicate (Si(C₂H₅O)₄) ou (TEOS). La procédure de préparation inclut la dissolution d'éthanol (C₂H₅OH) comme dissolvant, suivi de l'ajout d'eau distillée permettant de contrôler les réactions de polymérisation, Cette solution est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de six mois, stockée à la température ambiante en vase clos.

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient couches minces ou en xérogel.

L'organigramme ci- dessous résume les différentes étapes de préparation, nous avons suivi pour élaborer les couches minces d'oxyde de silicium.

L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle de préparation et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue. La figure (III.2) résume les différentes étapes de préparation de la solution de SiO₂.

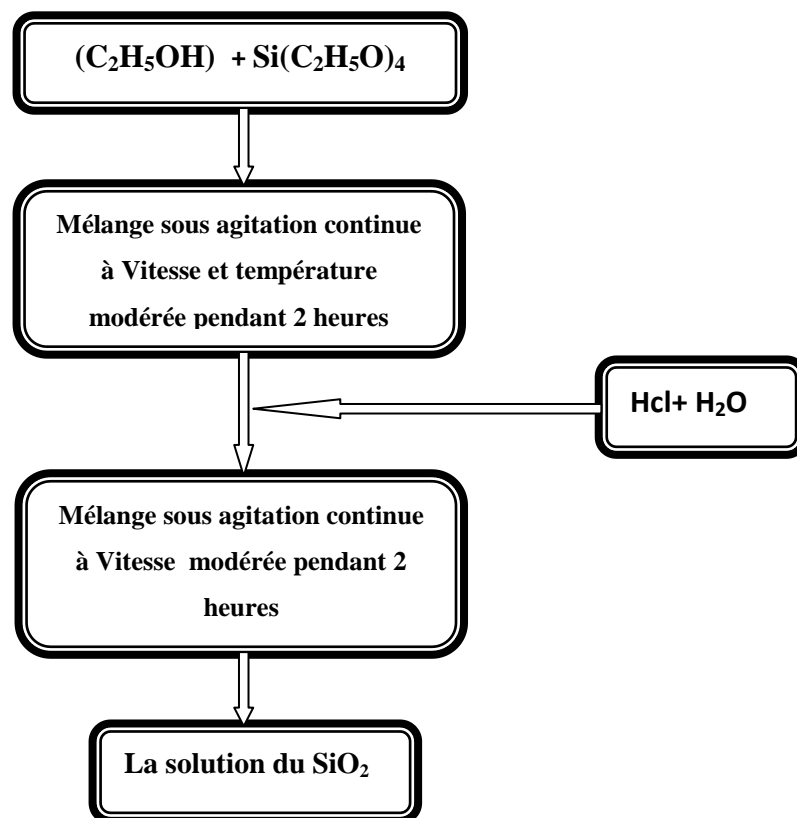


Figure III.2. Les différentes étapes de préparation de la solution de SiO₂.

III.1.1.3. Préparation de la solution de dopage de Cobalt (Co)

Lors de cette étape, la solution du dopage est constituée de Cobalt (Co) sous forme de poudre ($\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dissous dans l'eau distillée.

La quantité de Cobalt est d'1g pour 10 ml d'eau distillée, cette réaction est réalisée à la température ambiante et homogénéisée par agitation magnétique pendant 5 heures. Elle est conservée sous hotte pendant 15 jours. A la fin, nous obtenons la solution recherchée, de couleur rose claire. La figure (III.3) résume les différentes étapes de préparation de la solution de dopage au Cobalt.

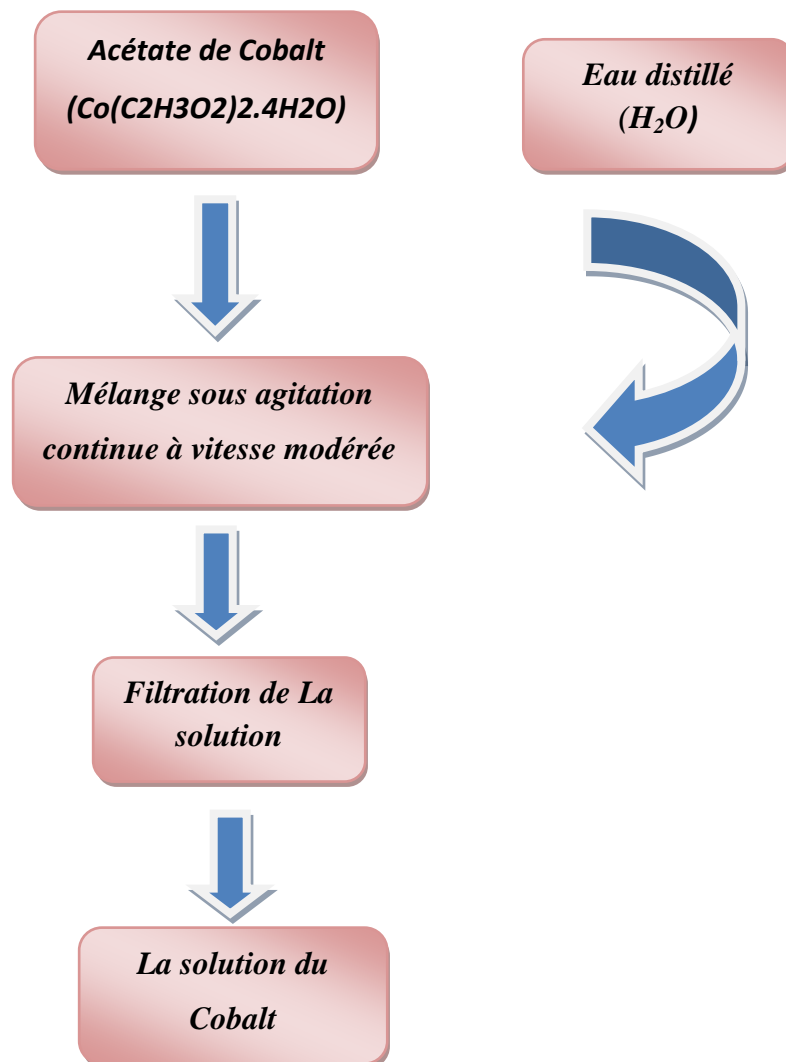


Figure III.3: Organigramme représentant les différentes étapes de préparations de la solution de Cobalt

La solution de trempage finale est le mélange des deux solutions (SiO_2 et $(\text{Co}(\text{OH}))$) :

- ✓ solution 1 : un mélange de 99 ml de solution de SiO_2 et 1 ml de solution de $(\text{Co}(\text{OH}))$ (dopée 1% en volume)
- ✓ solution 2 : un mélange de 97 ml de solution de SiO_2 et 3 ml de solution de $(\text{Co}(\text{OH}))$ (dopée 3% en volume).
- ✓ solution 3 : un mélange de 95 ml de solution de SiO_2 et 5 ml de solution de $(\text{Co}(\text{OH}))$ (dopée 5% en volume)

Nous remarquons que la solution de trempage est stable pendant plus de 15 jours si on la garde à une température de 10°C . Par contre la solution mère est stable pendant plus de 6 mois.

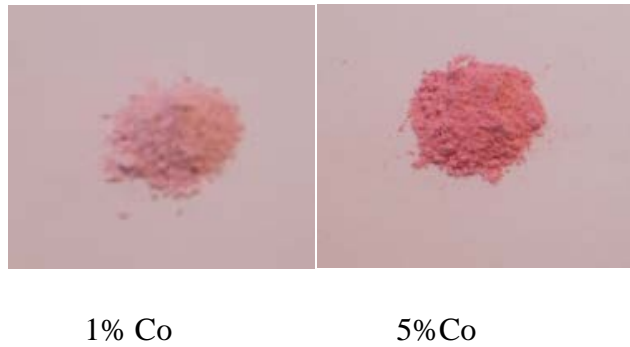
III.1.2. Elaboration des xérogels

Comme, il à été indiqué au deuxième chapitre, l'avancement des deux réactions (hydrolyse et polycondensation) conduits à l'apparition des amas, dont la tailles augmentent avec le temps, se traduisant par un changement de la viscosité, donc de l'apparition des précipités dans la solution.

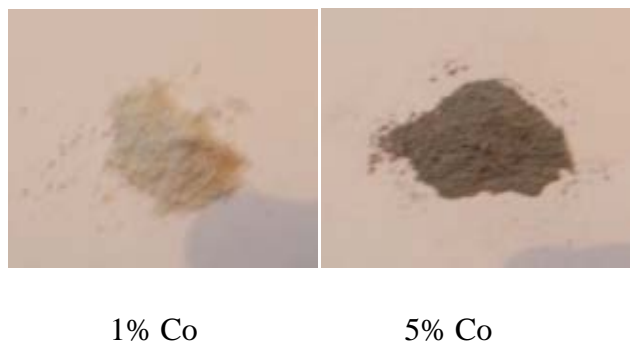
Après 45 jours de vieillissement de la solution à l'air libre, nous observons l'apparition des premiers précipités dans la solution dopée à 1 et 5% de cobalt, alors que dans la solution non dopée les précipités apparaissent qu'après 6 mois. Au bout de 60 jours, la solution dopée se transforme en xérogel.

La poudre obtenue (Xérogel) figure III.4 est distincte d'un état à un autre (la couleur et la taille sont différentes pour les trois états : non dopée, dopée, 1 et 5% en volume).

Avant le recuit:



Après recuit à 1000°C:



Les monolithes:

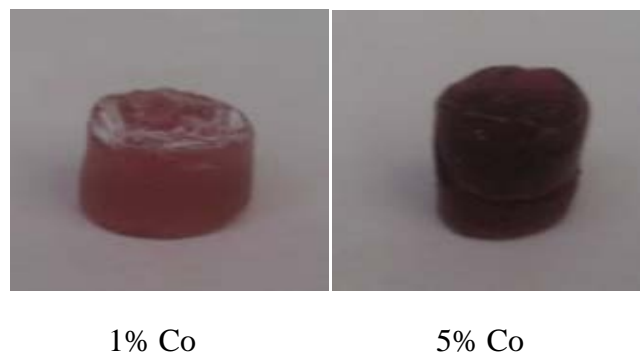


Figure III.4. les poudres et monolithes avec et sans recuit

III.1.3. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du

substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau; cette dernière propriété sera explorée beaucoup plus précisément dans le chapitre suivant.

III.1.3.1. Les lames de verre

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

III.1.3.2. Les substrats de silicium

Les substrats de silicium sont adaptés pour la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence.

III.1.4. Nettoyage des substrats

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

Lors de cette étude des couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations est très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le nettoyage de la surface des substrats se fait comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- ✓ Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;

✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.

✓ Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

Les substrats eux sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt, afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

III.2. Le dépôt des couches minces

Les substrats (lame de verre, silicium) soigneusement lavé et séché sont trempés dans la solution de dépôt aux conditions de la salle (température ambiante et le taux d'humidité). Après 10 minutes de maintien dans la solution, nous les retirons de celle-ci avec une vitesse de tirage contrôlée ($0,6 \text{ cm.s}^{-1}$), nous formons aussi le dépôt sur le substrat.

III.2.1. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage

Nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Le dépôt des couches minces de SiO_2 sur un substrat en verre ou silicium, obtenus par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par notre équipe (figure III.5).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pincette et descendu avec vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on le laisse quelques minutes pour se stabiliser et s'homogénéiser dans la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon, traces qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La figure III.6 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait.

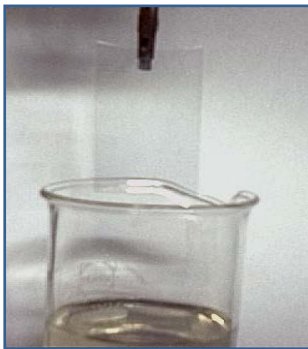


Figure III.5 : Dispositif de dépôt des couches minces par dip-coating (conception et mise au point au laboratoire).

(1)

(2)

(3)



(4)

(5)

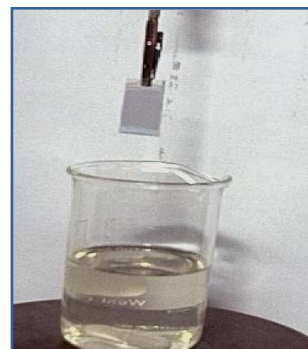


Figure III.6: Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage : le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques minutes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (5).

III.2.2. Influence de séchage sur la structure obtenue

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Si-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé à pression atmosphérique, soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résistera pas aux contraintes exercées par les forces capillaires, ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Cependant, il est possible d'obtenir des xérogels. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel [58] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté [23], afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

III.2.3. Traitement thermique

Le traitement thermique est nécessaire pour durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ, il est important de signaler que la température du substrat est étroitement liée à la délitation thermique proche de celui de la couche mince car, comme le substrat est plus épais il va imposer sa déformation, ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film ; de tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. L'organigramme ci-dessous (Figure III.7), résume

Les différentes étapes de réalisation des couches minces d'oxyde de silicium dopées au Cobalt.

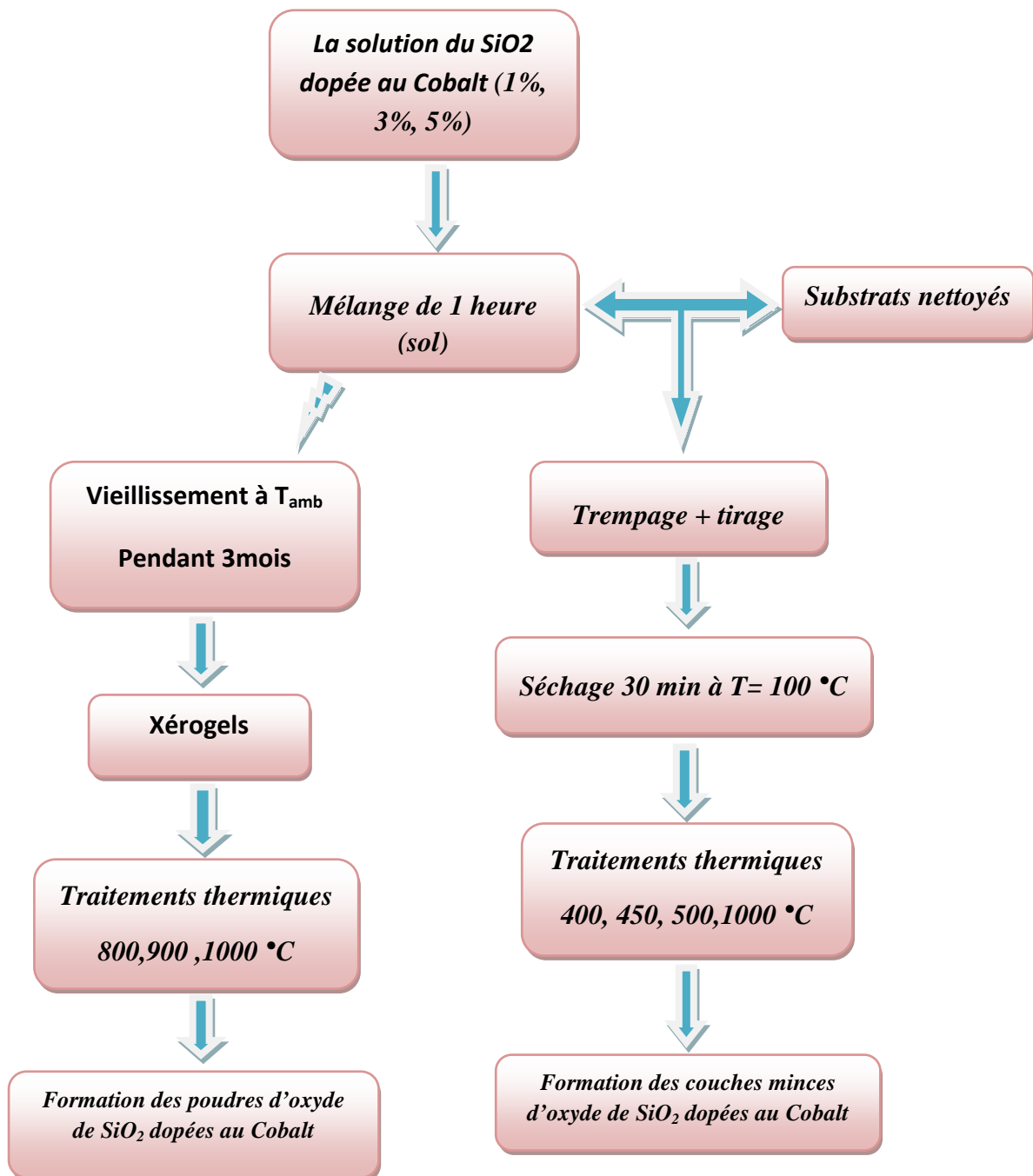


Figure III.7 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de silicium dopées au Cobalt

III.3. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées

Nous présenterons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces et des xérogels de SiO₂ dopées au Cobalt. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales.

III.3.1. Etudes structurales

III.3.1.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence inerte était mesurée. L'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce ΔT en une différence de flux thermique. Et pour cela nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92, afin de suivre l'évolution structurale des poudres, le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 1000°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

III.3.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

- Si $\nu_{\text{diff.}} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes,
- Si $\nu_{\text{diff.}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La figure III.8 illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente, $h\nu$.

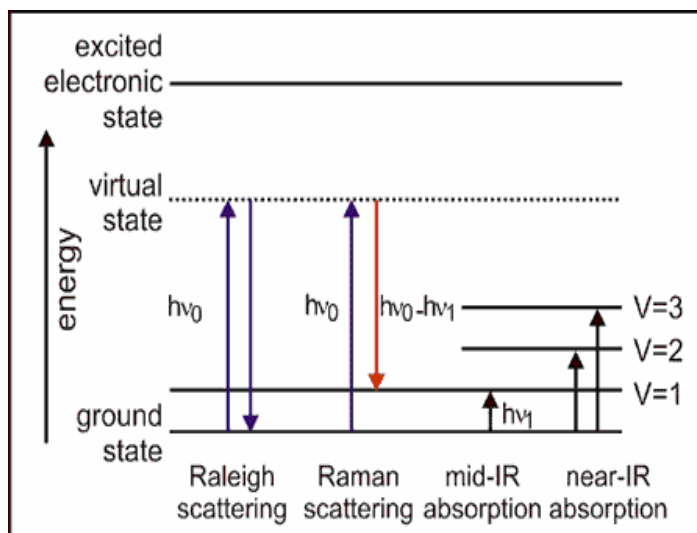


Figure III.8 : Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR).

III.3.1.3. Spectroscopie UV-Visible

La qualité optique des couches minces de TiO_2 dopées et non dopées, déposées sur des substrats transparents, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique de la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en

couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'indice de réfraction et la porosité.

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III.9.

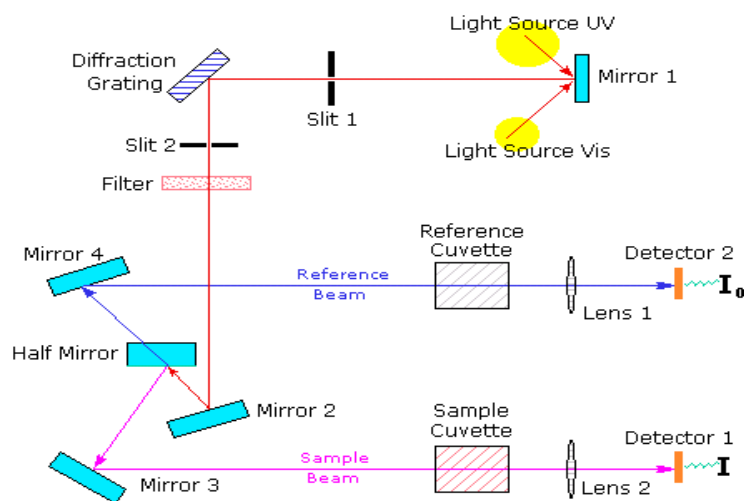


Figure III.9 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

III.3.1.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée, afin d'identifier les phases cristallines et de calculer la taille des cristaux constituant les couches minces de SiO₂ dopées au Cobalt.

Les mesures DRX des poudres ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde de 1.542 Å, avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.

Alors que les analyses des couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Brunkers Axs Advenced (figure III.10). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le balayage a été fait entre $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, avec un angle d'incidence $\theta = 0.5^\circ$ et un pas de déplacement de 0.05° avec un temps de 0.6s.

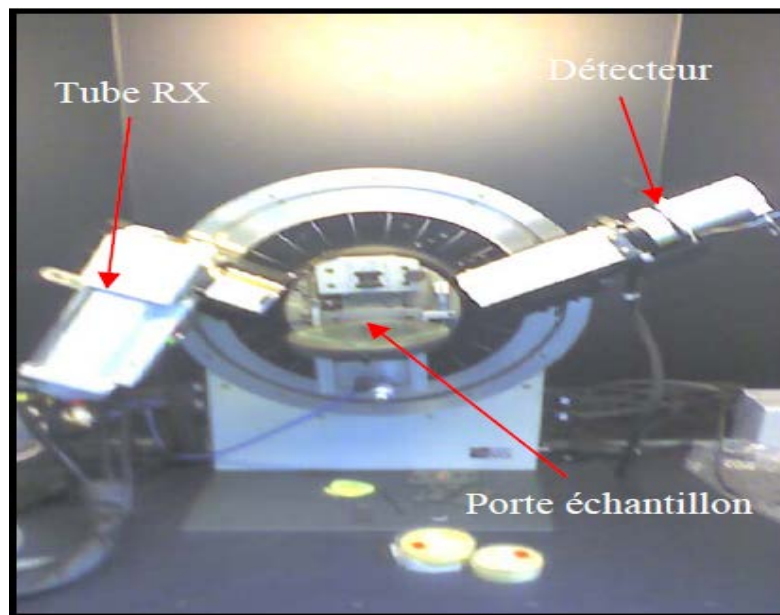


Figure III.10 : Diffractomètre Brunkers Axs Advenced

III.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure III.11). Cette surface d'échantillons. La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure III.12).

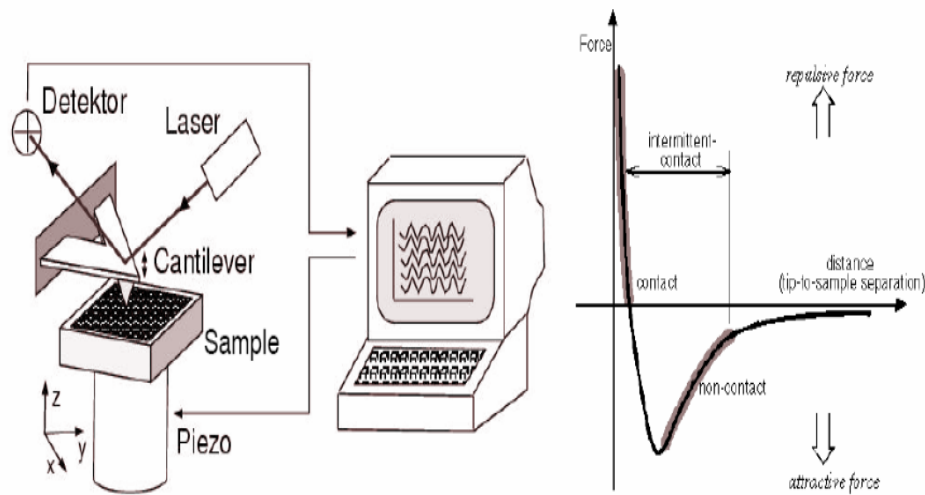


Figure III.11: Schéma de principe de la Microscopie à force atomique (AFM).

Il existe deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure III.11. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion.

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) en mode contact. La résolution de l'appareil est de $2\mu\text{m}$ en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

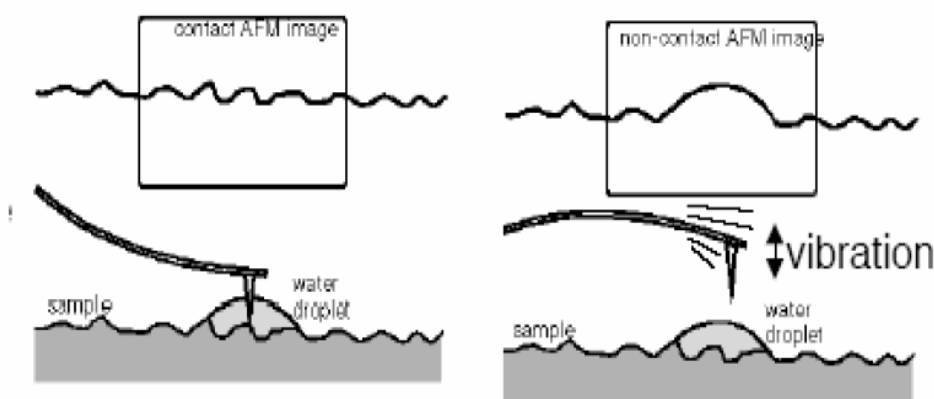


Figure III.12 : les modes d'utilisation de l'AFM : contact (a) et mode vibratoire (b).

III.3.1.6. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infra-Red) nous a permis d'analyser les propriétés chimique de couches minces. Cette technique spectrométrique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et à l'analyser. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de $2,5\mu\text{m}$ (3000 cm^{-1}) à $40\mu\text{m}$ (400 cm^{-1}). L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux, mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons (figure III.13). Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques.

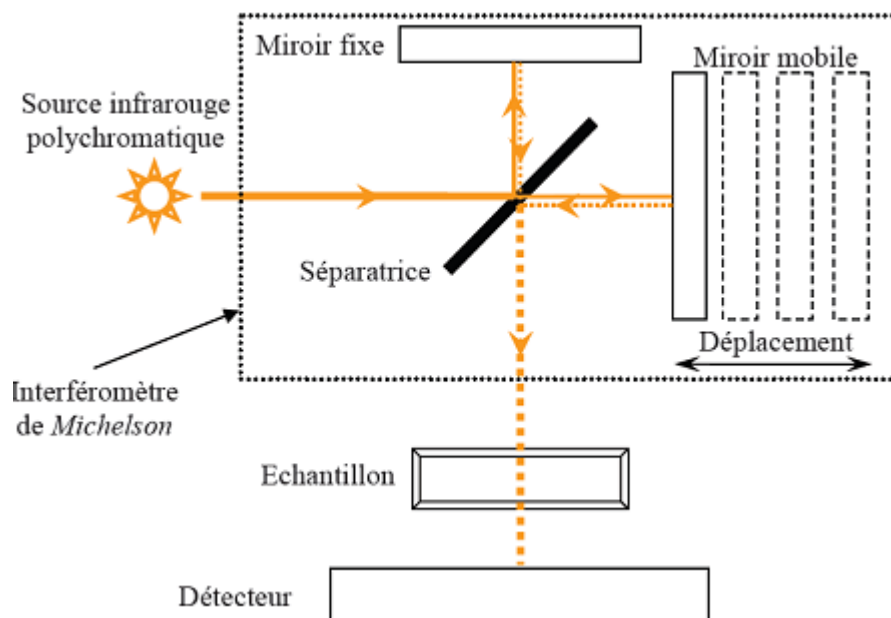


Figure III.13. Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.

III.3.1.7. Analyseur adsorption / désorption de gaz (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de la surface spécifique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- ✓ Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- ✓ La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Vander Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938... Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

Dans notre étude nous avons utilisé un analyseur TRISTAR 3020 par la méthode BET azote multipoints (figure III.14).

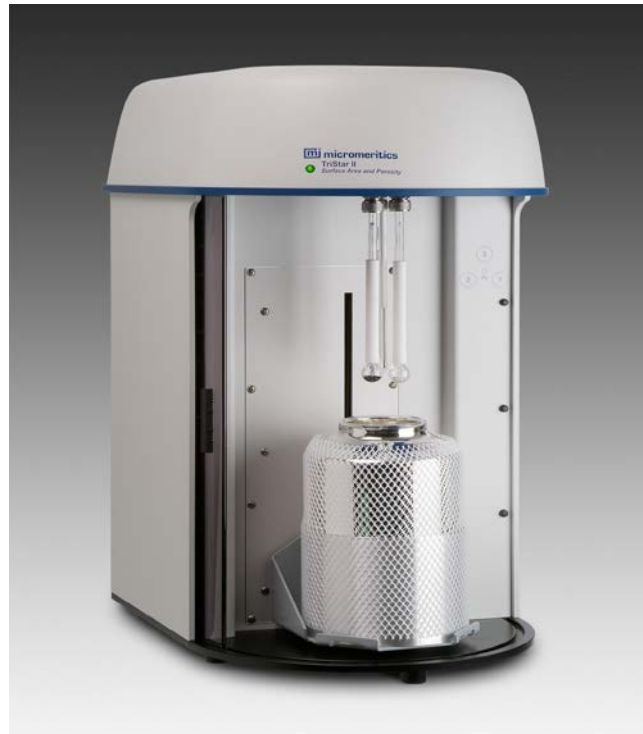


Figure III.14. Analyseur adsorption / désorption de gaz TRISTAR 3020

III.3.1.8. Mesure de la taille des particules par diffusion dynamique de lumière (DLS)

Les mesures de taille des particules de SiO₂ dopée au Cobalt, en solution aqueuse à 0,1 % ont été réalisées avec un appareil de diffusion dynamique de la lumière type Zetasizer Nano ZS 90 (HPPS 5001, Malvern Instruments, Angleterre) ayant une gamme de mesure de taille allant de 1 nm à 10 μm. Il est équipé d'un faisceau laser de type He/Ne (puissance 4 mW) de longueur d'onde 633 nm, d'un détecteur photodiode à avalanche , d'un photomultiplicateur et d'un corrélateur. Des cuvettes verticales de 10 mm de trajet optique ont été utilisées comme cellules de mesure. Les mesures ont été effectuées à un angle de diffusion de 173° et à une température de 25 °C. Les fonctions d'auto corrélation ont été analysées par l'algorithme d'analyse CONTIN (modèle de calcul intégré dans le logiciel Malvern) permettant de déterminer la distribution des coefficients de diffusion translationnelle (D_T). Le coefficient de diffusion D_T ($m^2.s^{-1}$) est relié au rayon hydrodynamique (R_h) des particules qui diffusent selon la relation de Stokes-Einstein:

$$D_T = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h}$$

Avec:

η : la viscosité du solvant (Pa.s),

k_B : la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{N.m.k}^{-1}$)

et T : la température absolue ($^{\circ}\text{K}$). Les résultats obtenus par l'algorithme CONTI permettent de déterminer les distributions de $R_h(m)$ et l'amplitude respective de chaque population de particules. Les résultats sont présentés en diamètre hydrodynamique (D_h).

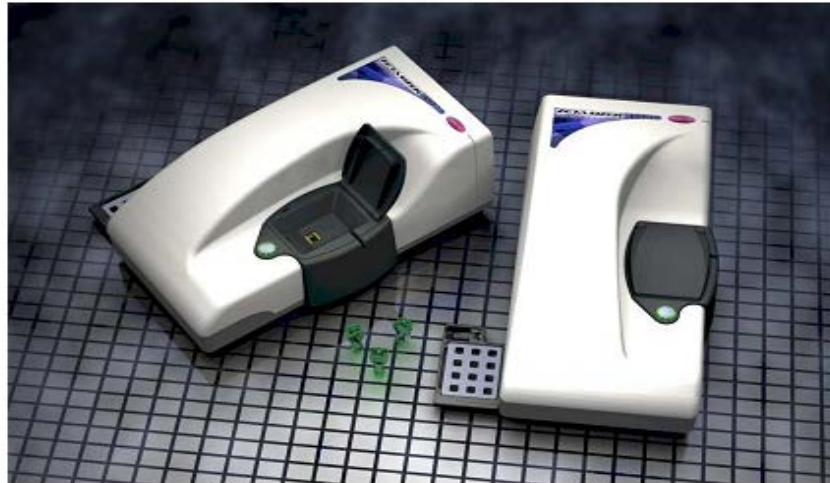


Figure III.15. Zetasizer Nano ZS 90

CHPITRE IV
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale, thermique et optique des couches minces nanostructurées, des poudres et des monolithes d'oxyde de silicium (SiO_2) dopées au Cobalt.

IV.1. Caractérisation des poudres (xérogels)

IV.1.1. Analyse des diagrammes des rayons X (XRD)

La figure IV.1 illustre l'évolution des diagrammes des rayons X des xérogels de SiO_2 non dopé ainsi que celui dopé à 5% de Co, obtenu après un vieillissement de trois mois à la température ambiante. Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant au xérogels d'oxyde de Silicium dopé et non dopé, obtenus après l'évaporation des composés organiques, montrent qu'il n'y a aucune formation de phase; ce qui veut dire que nos poudres ont une structure amorphe. Donc pour les cristalliser il faut faire des recuits à haute température.

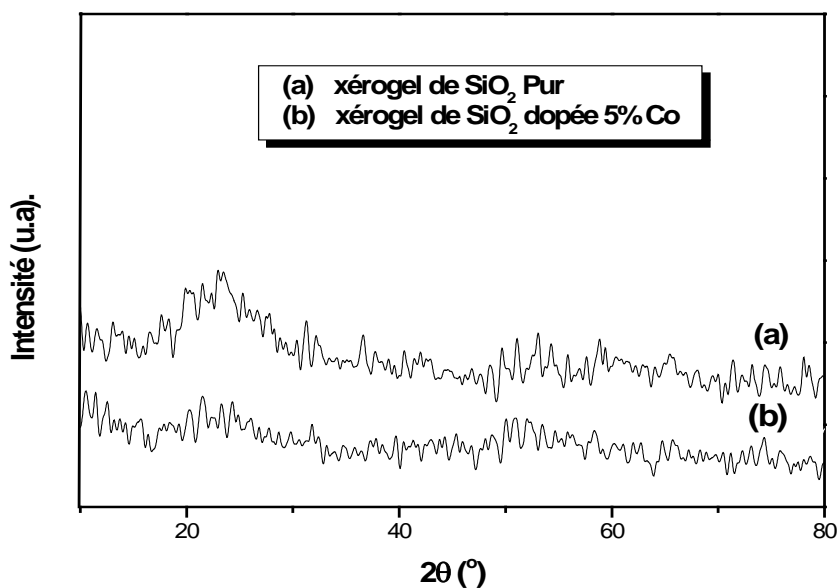


Figure IV.1. Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels de SiO_2 : (a) non dopé et (b) dopé à 5% de cobalt.

Nous avons suivi l'évolution structurale des poudres de SiO_2 en fonction des deux concentrations de Cobalt (1 et 5% Co). Ces échantillons ont subi des recuits dans un domaine de température allant de 800°C à 1000°C , pendant un temps de maintien de 2 heures.

IV.1.1.1. L'influence de la température de recuit

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure IV.2 et IV.3) indiquent l'évolution structurale des poudres de SiO_2 dopées à 1% et à 5% de cobalt respectivement en fonction de la température de recuit de 800°C à 1000°C . Ils montrent que les poudres traitées se cristallisent dans tout le domaine de température considéré. La figure IV.3.a montre la présence de plusieurs raies de diffraction situées à $2\theta(^{\circ})$: 29.44, 48.67, correspondent aux plans : (111), (220) qui sont attribués à la phase SiO_2 , et les raies à: 31.99 , 36.25 , 64.78 , correspondent aux plans : (220), (311), (440), de la phase Co_3O_4 , et enfin les raies: 47.52 , 59.53 , correspondent respectivement aux plans : (220), (311), de la phase CoO et la phase Co . Alors que les spectres de la figure IV.3.b et IV.3.c exposent la présence des nouveaux raies de diffraction qui sont situées à $2\theta(^{\circ})$: 25.36, 35.29, 52.15, ces derniers correspondent respectivement aux plans : (111), (131), (222), attribués à la phase Co_2SiO_4 (Silicate de Cobalt). Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la température de recuit. Nous pouvons donc affirmer que la transition de la phase silicate de Cobalt (Co_2SiO_4) s'amorce entre 900°C et 1000°C [64, 65, 66,67].

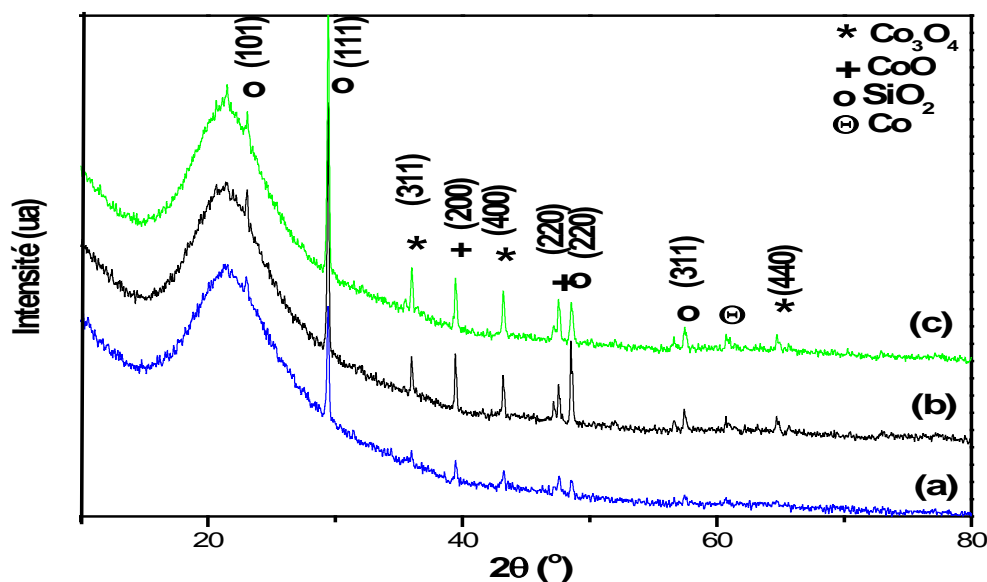


Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à 1% de Co , traitées à différentes température de recuit. ((a) : 800°C , (b) : 900°C , (c) : 1000°C).

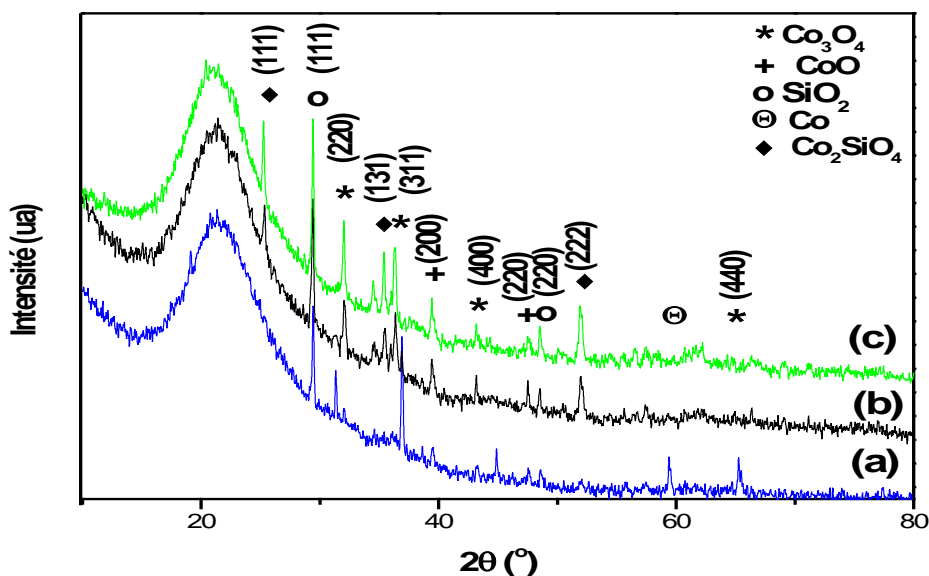


Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à 5% de Co, traitées à différentes température de recuit. ((a) : 800°C , (b) : 900°C , (c) : 1000°C).

IV.1.1.2. L'influence du pourcentage de dopage

Les figures IV.4, 5, 6 illustrent les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à deux taux de Cobalt (1% et 5 %), et traitées à différentes températures de recuit 800°C , 900°C et 1000°C . Nous remarquons la présence de plusieurs raies de diffraction. Ces derniers sont celles caractéristiques des phases Co_3O_4 , CoO , Co , SiO_2 et ceci quel que soit la teneur de Cobalt. Nous observons aussi pour les poudres dopées à 5% de Cobalt et traités à 900°C et 1000°C l'apparition d'une nouvelle phase de silicate de Cobalt (Co_2SiO_4). Cette présence est due probablement à l'augmentation du pourcentage de dopage. Aussi, nous remarquons une élévation de l'intensité des pics en fonction de la teneur du dopant. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée du plan (311) de Co_3O_4 , couplée à une diminution de l'intensité diffractée des plans (101), (111), (220), (311) de la phase SiO_2 et les plans (200), (220) de la phase CoO (figure IV.6).

A la température de 900°C , nous distinguons en plus des autres phases formées, l'apparition de la phase Co_3O_4 et ceci quel que soit la teneur de Cobalt incorporé dans la matrice du SiO_2 . Par contre, celle-ci apparait aussi pour l'échantillon traité à 800°C et dopé à 5% Co. Cette apparence est du probablement à la température de recristallisation et au rôle que joue le taux de Cobalt sur l'accélération ou la diminution du phénomène de nucléation et de croissance. Nous pouvons donc affirmer que la transition de la phase silicate de Cobalt

(Co_2SiO_4) s'amorce à partir de 900°C , alors que celle de la phase Co_3O_4 débute à 800°C [64, 68, 69,70].

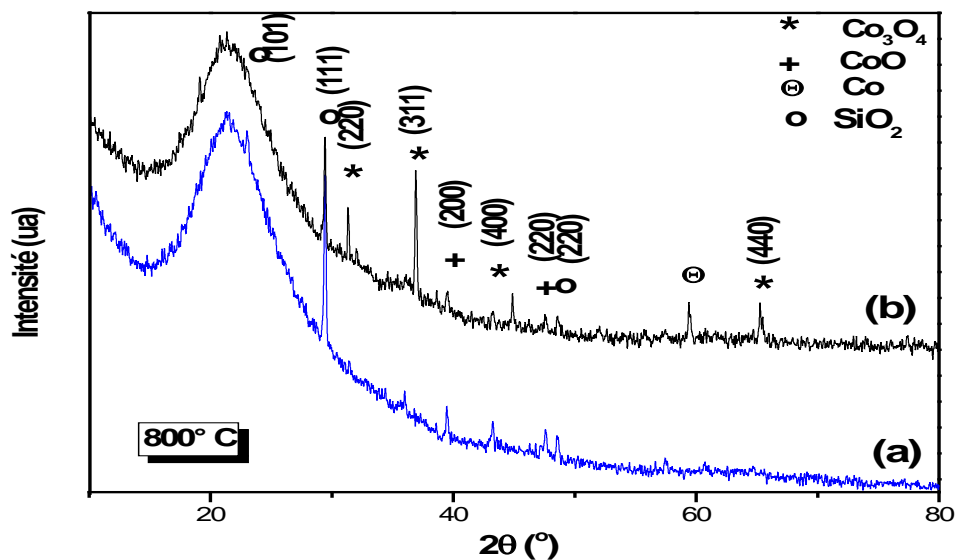


Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à (a) 1 % Co, (b) 5% Co, et traitées à 800°C

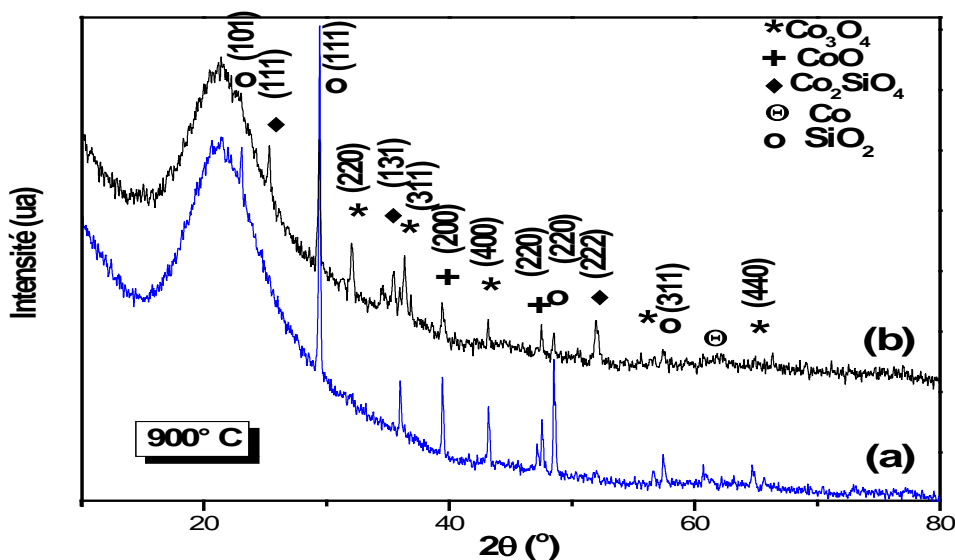


Figure IV.5. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à (a) 1 % Co, (b) 5% Co, et traitées à 900°C

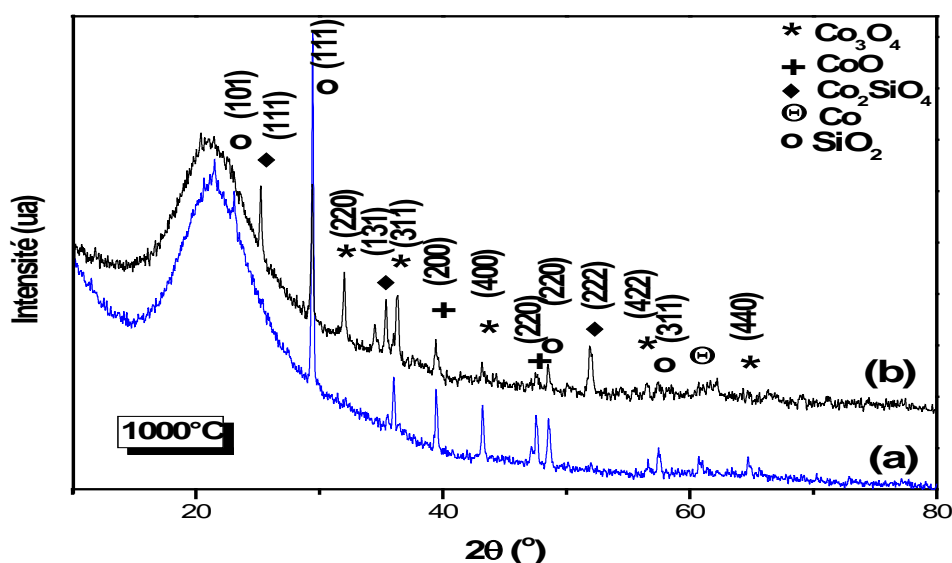


Figure IV.6. Diagramme de diffraction des rayons X des poudres de SiO_2 dopées à (a) 1 % Co, (b) 5% Co, et traitées à 1000°C .

IV.1.1.3. Détermination de la taille des grains

Les diagrammes des rayons X réalisés sur les différents échantillons recuits pendant 2 h à 800 , 900 et 1000°C montrent un bon taux de cristallinité. Ces diagrammes ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano cristaux de l'oxyde de silicium dopé avec le cobalt. La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [71] :

$$L = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- ✓ L (nm) : Taille apparente des cristallites.
- ✓ K est une constante égale à 0,94.
- ✓ λ (nm): Longueur d'onde de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.542\text{\AA}$).
- ✓ β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- ✓ θ l'angle de diffraction.

Les valeurs calculées de la taille des grains ainsi que les plans réticulaires sont données dans le tableau IV.4.

Tableau IV.1. Taille des grains et identification des pics de diffraction des couches minces.

	Temps de maintien et T de recuit	phase	(hkl)	d(nm)	
<i>SiO₂ dopée</i> <i>1 % Co</i>	2 heures à 800°C	SiO ₂	(111)	53,22	
		CoO	(200)	11,40	
		Co ₃ O ₄	(400)	64,68	
	2 heures à 900°C	SiO ₂	(111)	61,15	
		Co ₃ O ₄	(311)	64,45	
		CoO	(200)	56,44	
	2 heures à 1000°C	Co	()	142,45	
		SiO ₂	(111)	56,22	
		CoO	(200)	52,94	
		Co ₃ O ₄	(400)	51,95	
	<i>SiO₂ dopées</i> <i>5 % Co</i>	2 heures à 800°C	Co	()	66,08
			SiO ₂	(111)	66,30
Co ₃ O ₄			(311)	53,25	
CoO			(200)	20,50	
2 heures à 900°C		Co	()	45,79	
		SiO ₂	(111)	54,61	
		Co ₃ O ₄	(220)	40,57	
		CoO	(200)	32,95	
2 heures à 1000°C		Co ₂ SiO ₄	(222)	29,52	
		SiO ₂	(111)	57,89	
		Co ₃ O ₄	(220)	49,41	
		CoO	(200)	87,63	
		Co ₂ SiO ₄	(222)	24,72	

Le tableau IV.1 présente les différentes tailles des grains calculées pour différentes températures de recuit et deux pourcentages de cobalt. Nous constatons que la taille des cristallites augmente en fonction de la température du recuit. Mais celle-ci diminue lorsqu'on introduit les ions de Co²⁺ qui font changer la charge extérieure des particules de la solution de SiO₂ et font éloigner les particules de l'oxyde de silicium les unes des autres pendant le processus de synthèse [72].

IV.1. 2. Analyses thermique par DSC

Afin de suivre l'évolution structurale en fonction de la température de recuit des xérogels de SiO_2 dopés au Co, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) de la poudre (xérogel) de SiO_2 non dopée et dopée à 1 % et 5 % atomique en Co par balayage à faible vitesse ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) entre la température ambiante et 1000°C .

Les courbes d'analyse thermique DSC (figure. IV.7) des xérogels de SiO_2 non dopé ainsi que ceux dopés à 1 % et 5 % atomique en Co se subdivisent en deux parties l'une endothermique et l'autre exothermique:

✓ Le pic endothermique s'étale de 245 à 475°C présente un comportement similaire dans leur perte de poids. En général, il est attribué à l'élimination de l'eau et de l'alcool adsorbé, à la décomposition thermique de l'éthanol, à la carbonisation de l'acide et aussi aux résidus de matières organiques [73-75] provenant de la synthèse.

✓ Lorsqu'on dope le SiO_2 avec du cobalt, nous observons l'apparition d'un premier pic exothermique à 557°C , correspondant à un début de transformation de la phase Co pour le dopage du SiO_2 à 1 % de Cobalt (figure IV.7.b), alors que l'ajout de 5% de cobalt provoque un décalage du pic exothermique de la phase Co vers les hautes températures de 557°C à 597°C . Donc, nous pouvons conclure que le dopage au Cobalt déclenche la cristallisation de la phase SiO_2 ainsi que celle du Co, alors que l'augmentation du pourcentage du dopage mène à une accélération de la cristallisation des phases SiO_2 et Co.

✓ l'apparition d'un second pic exothermique qui est proche de 780°C pour un dopage avec 1 % de Cobalt (figure IV.7.b), celui-ci correspond à un début de transformation de la phase Co_3O_4 , par contre l'ajout de 5% de cobalt provoque un décalage du pic exothermique de cette phase vers les hautes températures de 780°C à 827°C . Donc le dopage de la matrice SiO_2 avec du Cobalt déclenche la cristallisation de la phase Co_3O_4 et l'augmentation du pourcentage du dopage cause une accélération de la cristallisation de cette phase.

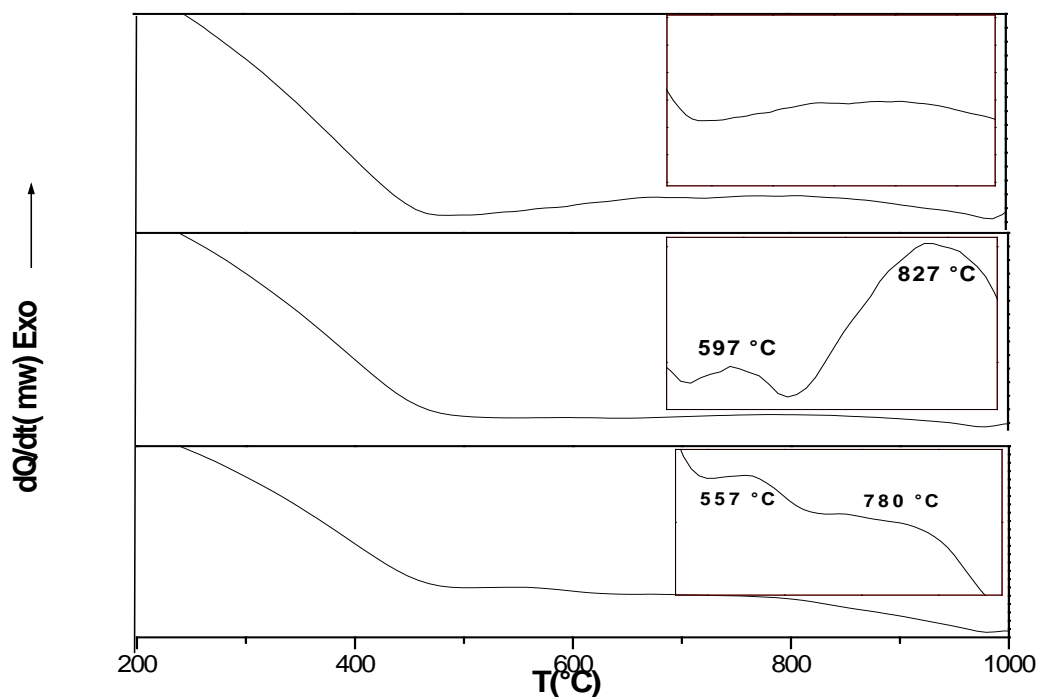


Figure. IV.7. Courbe d'analyse thermique des xérogel de SiO_2 :
(a) non dopés ; (b) dopés à 1 % Co et (c) à 5% Co.

IV.1.3. Analyse des spectres Raman

Des études par spectrométrie Raman ont été réalisées afin de valider et renforcer les conclusions tirées des études faites par la diffraction des rayons X.

L'intérêt de l'étude structurale par spectrométrie Raman est d'observer l'évolution des différentes espèces qui entrent en jeu au cours de la cristallisation.

IV.1.3.1. L'influence de la température de recuit

Les figures IV.8 et IV.9 illustrent la superposition des spectres de déplacement Raman des xérogels de SiO_2 dopés respectivement à 1% et 5% de cobalt et traités dans un domaine de températures allant de 800°C à 1000°C, pendant un temps de maintien de 2 heures. Comme nous pouvons le voir, Les spectres montrent les mêmes phénomènes que ceux observés par la diffraction des RX.

Les spectres Raman des échantillons dopés à 1% Co et traités à des températures de recuit 800°C, 900°C et 1000°C (figure IV.8), montrent une série des bandes de vibration situé autour de: 190, 482, 605, 690. cm^{-1} qui sont octroyées à la présence de la phase Co_3O_4 , et une bande de vibration située à 440 cm^{-1} correspond au mode de déformation $\delta(\text{Si-O-Si})$ de la

structure de polymérisation de SiO₂ amorphe, par contre la bande de vibration située à 788cm⁻¹ correspond à la liaison (Si-O-Si). Les bandes situées à 982 cm⁻¹ et 1045 cm⁻¹ sont attribuées à la présence de vibration C-C [76, 77, 78,79]. Ces spectres montrent aussi une élévation de l'intensité des pics lorsque la température de recuit augmente. Donc, ces bandes deviennent de plus en plus intenses et mieux définies, ce qui implique une augmentation de la cristallinité du matériau. L'augmentation du taux de dopage de 1% de Co à 5%, pour la même température de recuit, présente d'autre bande de vibration, la première située à 840 cm⁻¹ attribuée à la phase silicate de Cobalt [79]. L'intensité de ce pic augmente avec la température, par conséquent la taille de grain croit aussi au fur et à mesure que la température de recuit (figure IV.9(b) et IV.9(c)).

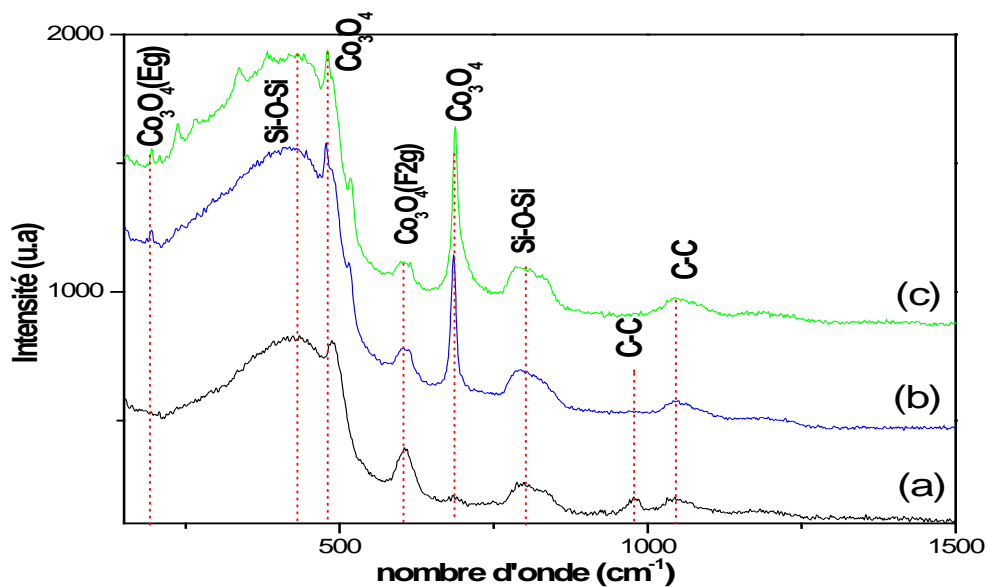


Figure IV.8. Spectres Raman des poudres de SiO₂ dopées à 1% de Co et traitées :
(a) : 800°C, (b) : 900°C, (c) : 1000°C.

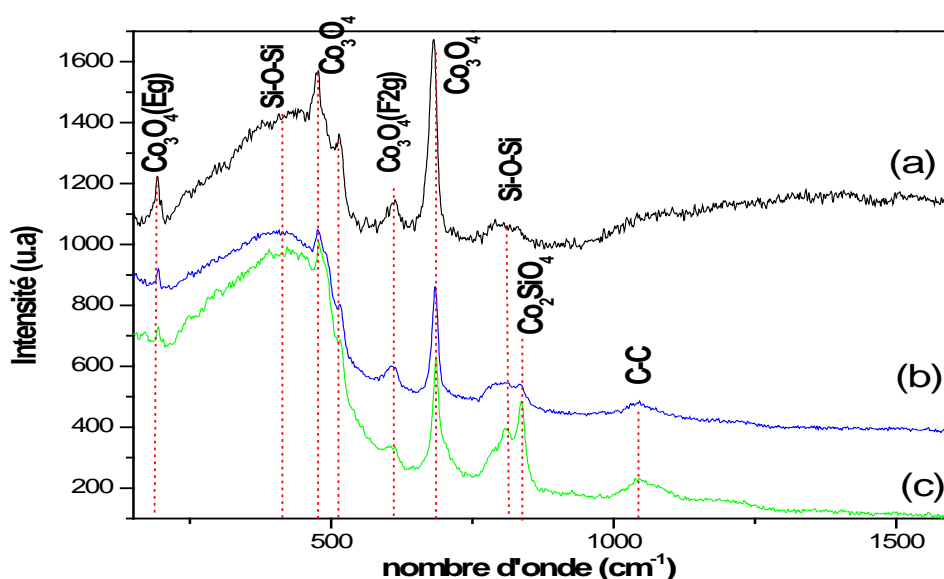


Figure IV.9. Spectres Raman des poudres de SiO_2 dopées à 5% de Co et traitées :

(a) : 800°C, (b) : 900°C, (c) : 1000°C).

IV.1.3.2. L'influence du pourcentage du dopant

Les figures IV.10, 11, 12 illustrent les spectres de diffusion Raman des xérogels de SiO_2 dopés à deux taux de Cobalt (1% et 5 %), et traités aux températures de recuit 800°C, 900°C et 1000°C. Nous observons que les spectres Raman des xérogels de SiO_2 dopées à 1% ou 5% de Cobalt et traités à 800°C (figure IV.10) présentent une série de bandes de vibration, situées vers: 190, 482, 605, 690. cm^{-1} , qui sont attribuées à la présence de la phase Co_3O_4 et les deux bandes situées à 190, 605 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes des vibrations (Eg) et (F2g) de Co_3O_4 . Cependant la bande de vibration qui est située à 440 cm^{-1} , correspond au mode de déformation $\delta(\text{Si-O-Si})$ de la structure de polymérisation de SiO_2 amorphe, alors que la bande de vibration située à 788 cm^{-1} correspond à la liaison (Si-O-Si) de vibration symétrique [80]. Enfin les deux bandes situées à 982 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} sont attribuées à la présence de la bande de vibration C–C.

Les figures IV. 11 et 12 illustrent les spectres Raman des xérogels de SiO_2 dopées à 5% de Cobalt et traités à 900°C et 1000°C. Elles montrent une nouvelle bande de vibration située à 840 cm^{-1} qui n'apparaisse pas dans l'état dopé à 1% de Cobalt, et qui correspond à la phase silicate de Cobalt.

Nous pouvons conclure donc que l'ajout de Cobalt active la cristallisation de la phase Co_2SiO_4 .

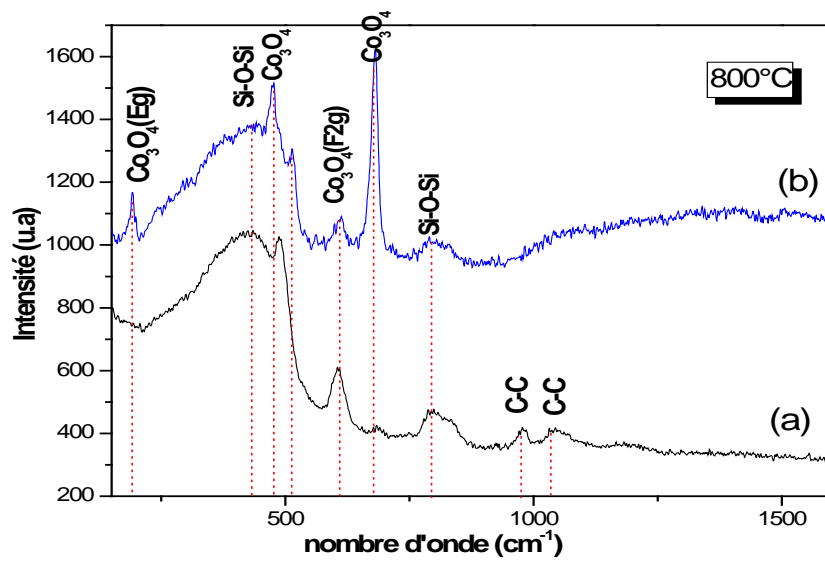


Figure IV.10. Spectres Raman des poudres de SiO_2 traitées à 800°C et dopées :
(a) 1 % Co, (b) 5% Co.

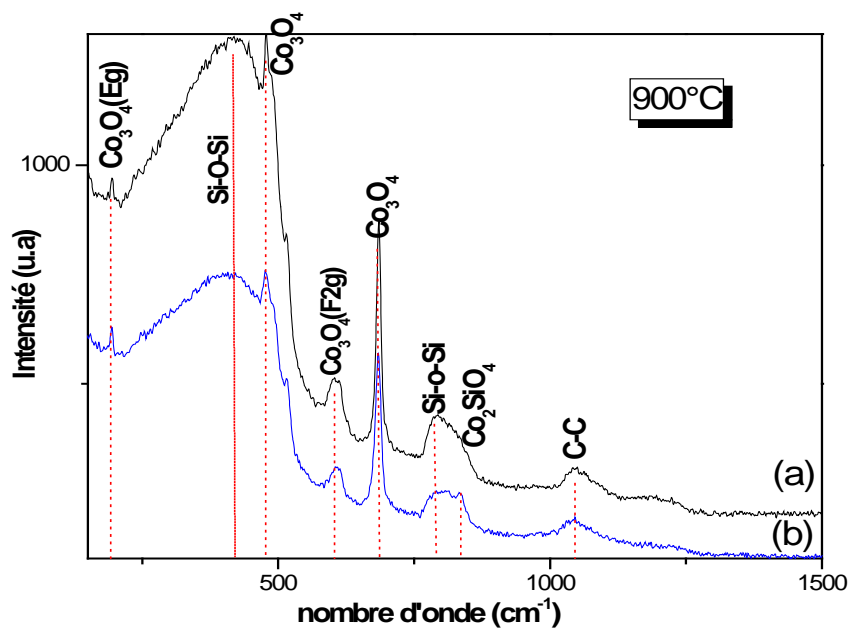


Figure IV.11. Spectres Raman des poudres de SiO_2 traitées à 900°C et dopées :
(a) 1 % Co, (b) 5% Co.

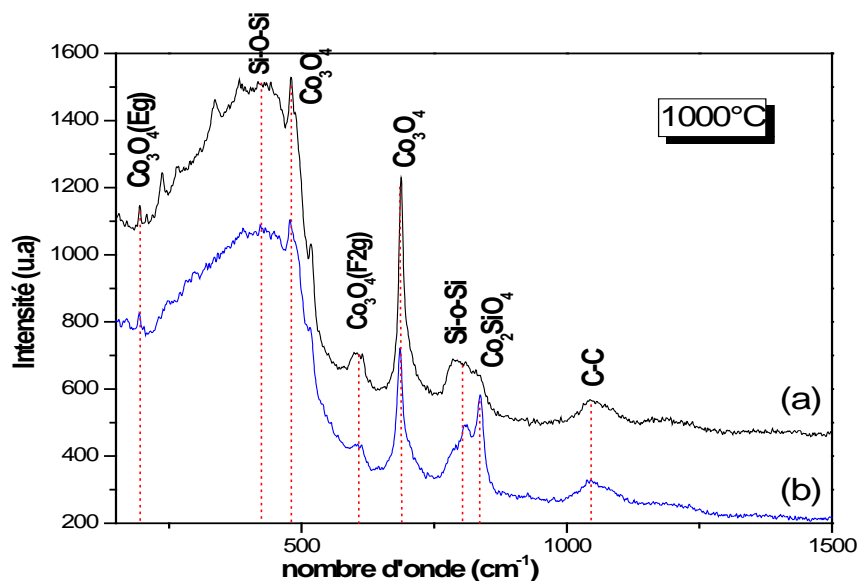


Figure IV.12. Spectres Raman des poudres de SiO_2 traitées à 1000°C et dopées : (a) 1 % Co, (b) 5% Co.

IV.1.4. Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode BET

La surface spécifique des poudres a été mesurée avec un analyseur TRISTAR 3020 utilisant la méthode BET à azote multipoints. Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité des molécules d'azote physisorbée à la surface des particules à la température de l'azote liquide. Le traitement mathématique de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, mise au point par Brunauer, Emmett et Teller [81], permet de calculer l'aire spécifique des poudres en connaissant les dimensions d'une molécule de gaz et en faisant l'hypothèse que le gaz est absorbé sur une monocouche. Afin d'éliminer les molécules d'eau ou de dioxyde de carbone de la surface des particules, un dégazage sous vide est nécessaire au préalable.

La température la plus efficace pour le dégazage de nos poudres est de 300°C pendant 3 heures. Les surfaces spécifiques mesurées sont consignées dans le tableau IV.2.

Nous remarquons que l'aire spécifique de la poudre de SiO_2 dopée à 1% de Cobalt est de l'ordre de $145.7149 \pm 0.2019 \text{ m}^2/\text{g}$, par contre celui de la poudre SiO_2 dopée à 5% de Cobalt est $51.2201 \pm 0.2019 \text{ m}^2/\text{g}$. Alors en ce qui concerne la poudre du SiO_2 non dopée, nous observons que l'aire des échantillons diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en Cobalt. Ce résultat peut être attribué au fait que l'ajout du Cobalt entraîne l'obturation des petits pores.

Tableau IV.2. Surface spécifique de la poudre SiO_2 dopée à 1% Co et la poudre SiO_2 dopée à 5 % Co, obtenues par la méthode BET.

	SiO_2 dopée à 1% Co	SiO_2 dopée à 5% Co
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	145.7149 ± 0.2019	51.2201 ± 0.2019

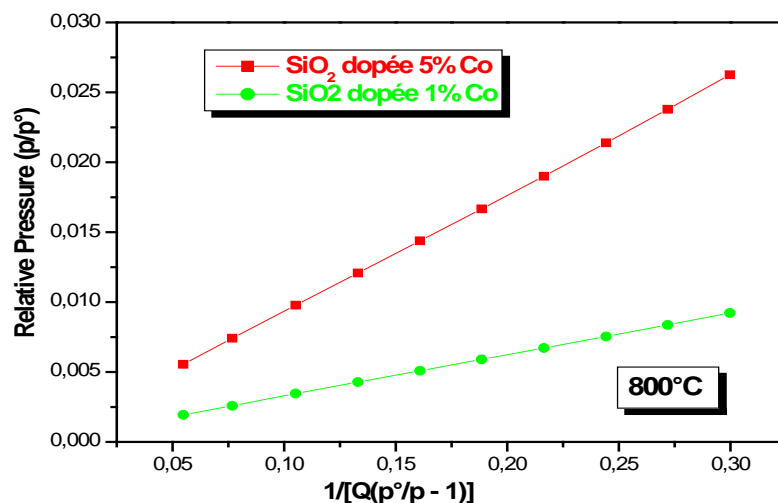


Figure IV.1 3. Spectres BET des poudres de SiO_2 dopées à 1 % et 5% Co, et traitées à 800°C

IV.1.5. Contrôle de la distribution de taille des particules par DLS

Les distributions des tailles des particules sont obtenues par DLS sur le Zetasizer ZS 90 en milieu dilué.

Les figures IV.14 et IV.15 illustrent les spectres de la distribution de taille (en volume) par DLS de particules de SiO_2 dopées à 5% Co et traitées respectivement à 800°C et à 1000°C , dilués dans de l'eau distillé.

Les mesures de l'évolution du diamètre hydrodynamique D_h de SiO_2 dopée à 5% Co et traitées à 800°C et à 1000°C ont été déterminée à la température de l'ambiante et au pH égale 7. Nous constatons que la dispersion de la poudre du SiO_2 dopée à 5% Co et traité à 800°C , est caractérisée par un seul pic mono-disperse avec un diamètre hydrodynamique de 410 nm par rapport à celui de la dispersion la poudre de SiO_2 traitée à 1000°C qui est de l'ordre de 499.5 nm. Nous relevons que La taille de particules évolue en fonction de la température de recuit.

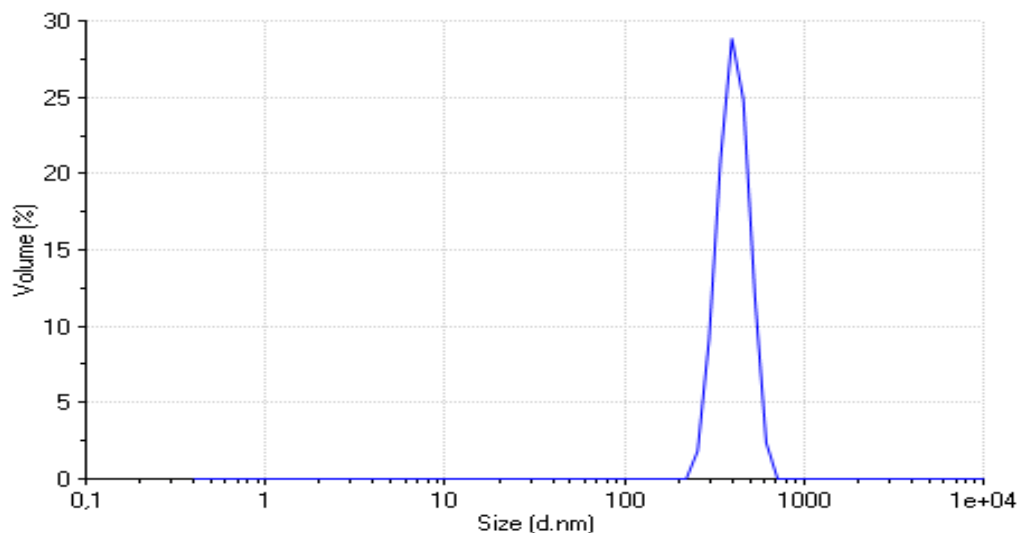


Figure IV.14. Distributions de taille de particules en volume mesurées en milieu dilué de SiO₂ dopée à 5% Co et traitée à 800°C.

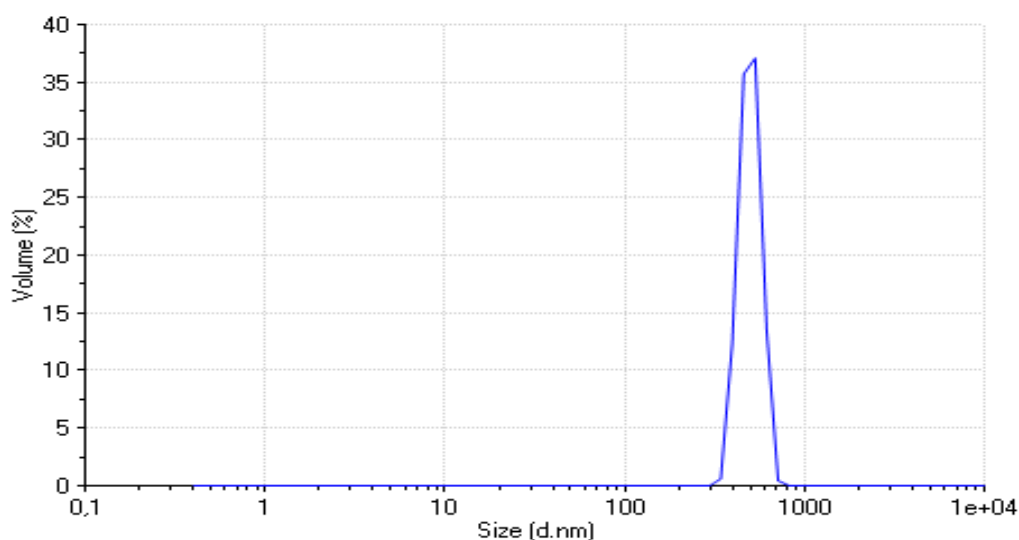


Figure IV.15. Distributions de taille de particules en volume mesurées en milieu dilué de SiO₂ dopée à 5% Co et traitée à 1000°C.

IV.1.6. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La plus part des fréquences et vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

La figure IV-16 illustre les spectres infrarouges des poudres de SiO₂ dopées à 5% Co et recuit à deux températures différentes. Les spectres présentent une première bande au

voisinage de 1100 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si de tétraèdres SiO_4 , tandis que la bande à 1050 cm^{-1} est octroyée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si, alors que la bande à 800 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si. Deux autres bandes sont situées autour de 723 cm^{-1} et 620 cm^{-1} sont observées concordent aux vibrations de déformation CH. Enfin, nous observons deux bandes, dont l'un des côtés de la liaison, le Co est responsable de cette absorption. La première se trouvant à 660 cm^{-1} est caractéristique de la vibration Co- SiO_3 ou l'ion Co^{2+} est dans le site tétraédrique, et la deuxième à 670 cm^{-1} , concordant au mode de vibration Co-O, selon la littérature [82, 83,77].

Le spectre de l'échantillon traité à 1000°C présente, quant à lui une bande supplémentaire à 930 cm^{-1} , et qui n'apparaît pas dans le cas du traitement à 900°C , cette bande est octroyé au mode de vibration Co-O-Si [84].

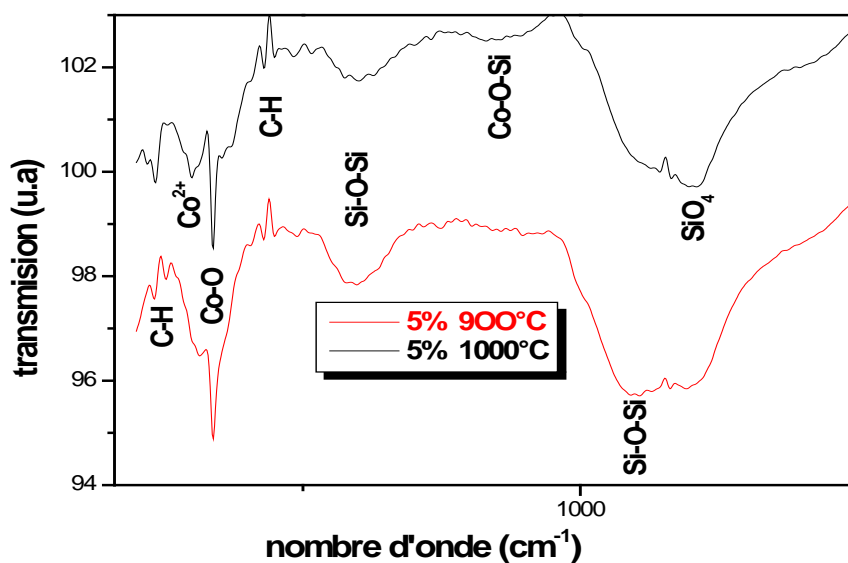


Figure IV.16. Spectres FTIR des couches minces de SiO_2 dopées à 5% de Co et traitées à deux températures de recuit.

IV.2. Caractérisation des couches minces

IV.2.1. Analyse des diagrammes des rayons X (XRD)

La figure IV.17, illustre la superposition des diagrammes de diffraction des RX des couches minces de SiO_2 dopées à différent taux de Co et traitées à 500°C et 1000°C . Nous observons que les diagrammes de diffraction, ne présentent aucune raie de diffraction. Cette

absence de pics est due probablement à l'épaisseur des couches minces obtenues, qui est de l'ordre de quelques nanomètres.

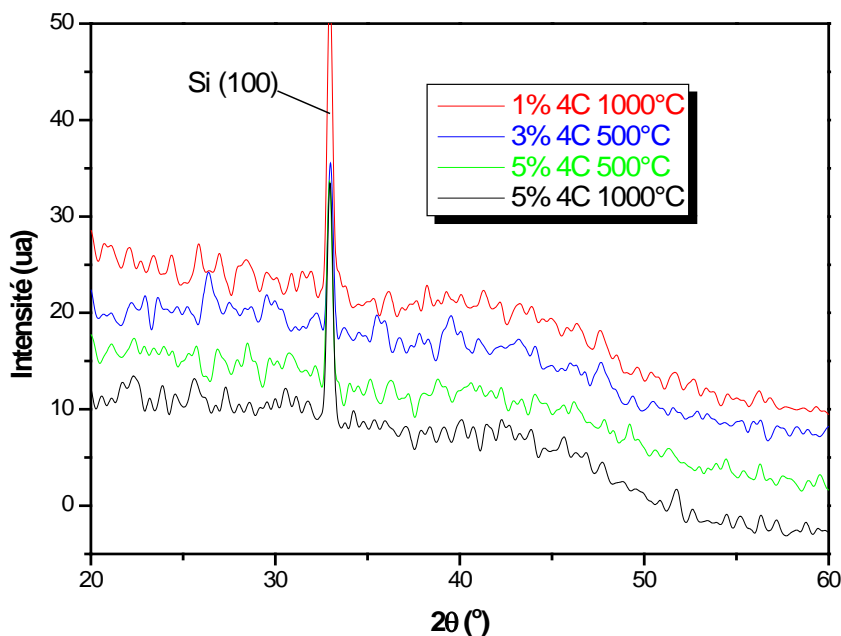


Figure IV.17. Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de SiO_2 dopées à 1%, 3% et 5% de Co, traitées à 500°C et 1000°C.

IV.2.2. Analyse des spectres Raman

La figure IV.18 illustre les spectres de diffusion Raman des couches minces de SiO_2 dopées avec 1%, 3% et 5% de Co, déposées sur le silicium et traitées à 1000°C. Les spectres présentent plusieurs bandes de vibration : les deux bandes de vibration situées à 620 et 670 cm^{-1} sont attribuées à la présence de la phase Co_3O_4 , alors les deux autres bandes de vibration situées à 440 et 520 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de déformation $\delta(\text{Si-O-Si})$ de la structure de polymérisation de SiO_2 amorphe et à la liaison (Si-O-Si) vibration symétrique, enfin les bandes de vibration situées à 307, 943 et 980 cm^{-1} correspondent aux liaisons CH_3 , mode de vibration Si-H₃ et le mode de vibration Si-OH respectivement. Ces bandes deviennent plus intenses et mieux définies au fur et à mesure que le pourcentage de dopage augmente, ce qui implique une croissance de la cristallinité du matériau [76,77,78,80].

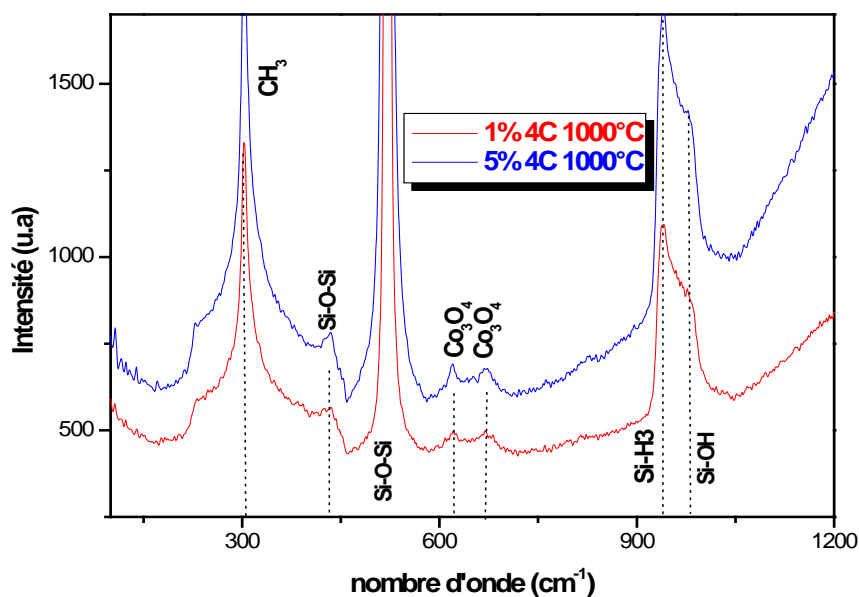


Figure IV.18. Spectres Raman des couches minces de SiO₂ dopées à 1 et 5% CO.

IV.2. 3. Analyse des Spectres infrarouge (FTIR)

La Figure IV-19 montre les spectres infrarouges des couches minces de SiO₂ dopées à 1% de Co et traitées à 500°C et 1000°C.

Pour le recuit à 500°C, les spectres obtenus présentent des bandes de vibration qui sont situées entre 3900 cm⁻¹ et 2600 cm⁻¹, correspondant essentiellement aux modes de vibrations attribués aux groupements organiques, une bande située à 2400 cm⁻¹ correspond au mode de vibration d'élongation des groupes -OH absorbés à la surface et finalement deux autres bandes se trouvant autour de 1520 cm⁻¹ et 615 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations de déformation CH [82,83,85].

Pour le recuit à 1000°C, nous observons aussi plusieurs bandes de vibration. La bande au voisinage de 1070 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si de tétraèdres SiO₄, la bande à 466 cm⁻¹ correspond au mode de déformation Si-O-Si et la bande située à 820 cm⁻¹ caractéristique du mode longitudinal optique (LO2), correspondant à la liaison Si-O. Alors que, dans les deux dernières bandes nous observons la première à 660 cm⁻¹, qui est caractéristique de la vibration Co-SiO₃ ou l'ion Co²⁺ est dans le site tétraédrique, et la deuxième à 720 cm⁻¹ est octroyé au mode de vibration Co-O-Si [77,78,84,86,87].

Pour un dopage à 3% de Co (figure IV.20), les spectres infrarouges présentent des modes de vibration supplémentaires situés à 1170 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} qui n'apparaissent pas pour le dopage à 1% de cobalt. Ces derniers sont attribués successivement au mode de vibration transversal optique TO et longitudinal optique LO correspondant à la liaison Si-O-Si. Par ailleurs, la bande autour de 930 cm^{-1} observée sur le spectre d'une couche mince traitée à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ est octroyée au mode de déformation relatif aux groupes OH dans l'eau et dans l'alcool résiduel. Cette bande disparaît après un recuit thermique à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La figure IV.21 montre les spectres FTIR des échantillons dopés à 5% de Cobalt. Ces spectres exposent l'ensemble de modes de vibration observés dans les deux cas précédents. Il est indispensable de noter que la forte intensité d'absorption observée dans les cas de l'échantillon traité à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ est due essentiellement à la quantité importante des groupements organiques résiduelles. L'effet du pourcentage de dopage serait clair lors de la combinaison des spectres précédents (figures IV.19 et IV.20).

Les figures IV.22 et IV.23 montrent que l'augmentation de la proportion du dopage rend l'évaluation des éléments organique plus difficile, celle-ci exprimé par la variation de l'absorption dans l'intervalle $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, et plus nettement sur l'intervalle $2600\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$. La disparition de ces bandes, lorsque les échantillons sont recuits à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, confirme l'élimination presque complète des groupes hydroxyles et organiques dans les échantillons et démontre l'amélioration des processus de densification.

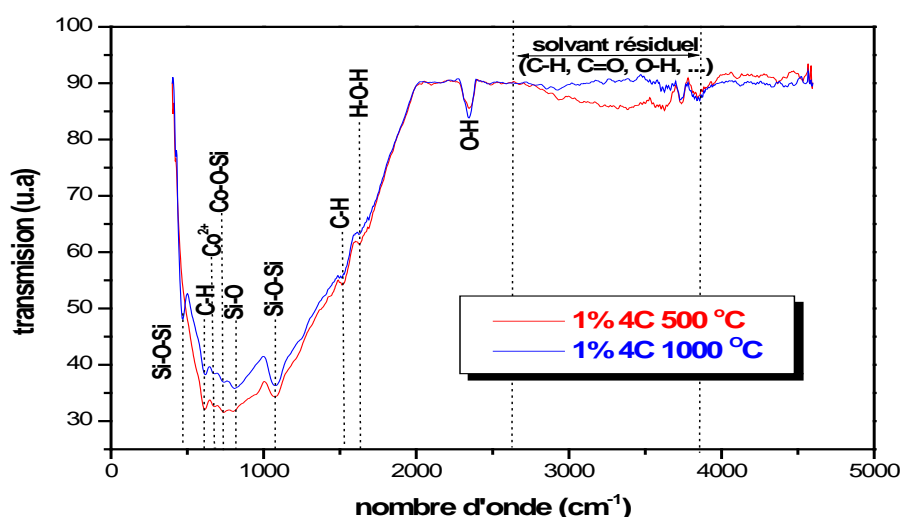


Figure IV.19. Spectres Infrarouge des couches minces de SiO₂ dopées à 1% de Co, traitées à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

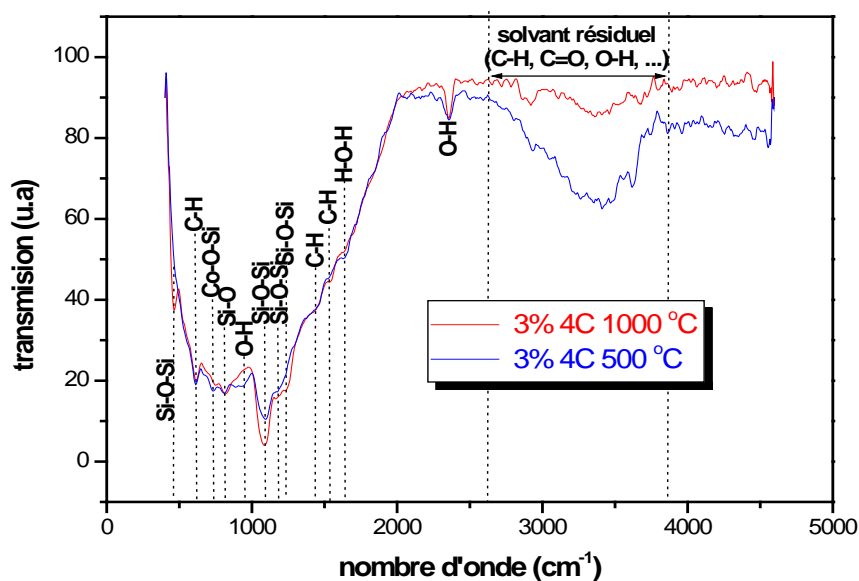


Figure IV.20. Spectres Infrarouge des couches minces de SiO₂ dopées à 3% de Co, traitées à 500°C et 1000°C.

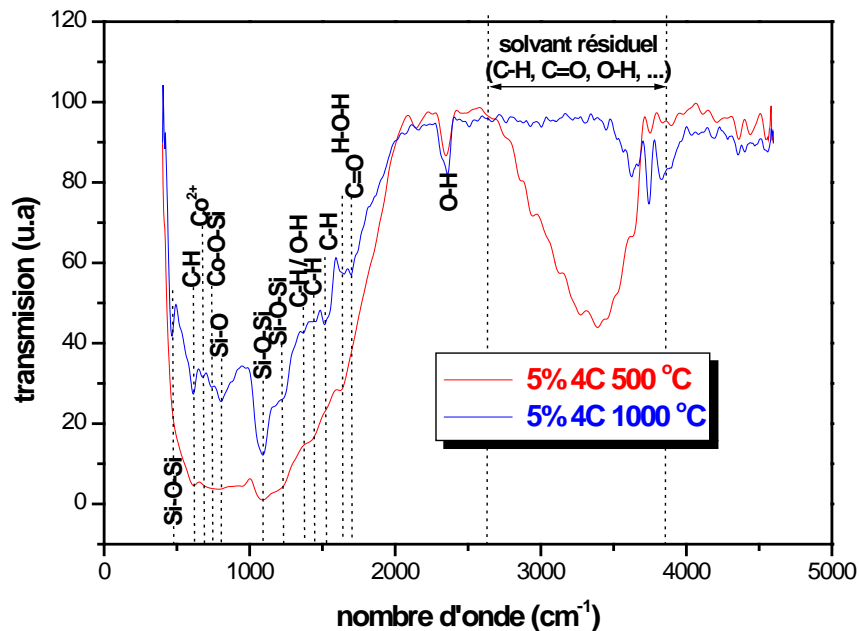


Figure IV.21. Spectres Infrarouge des couches minces de SiO₂ dopées à 5% de Co, traitées à 500°C et 1000°C.

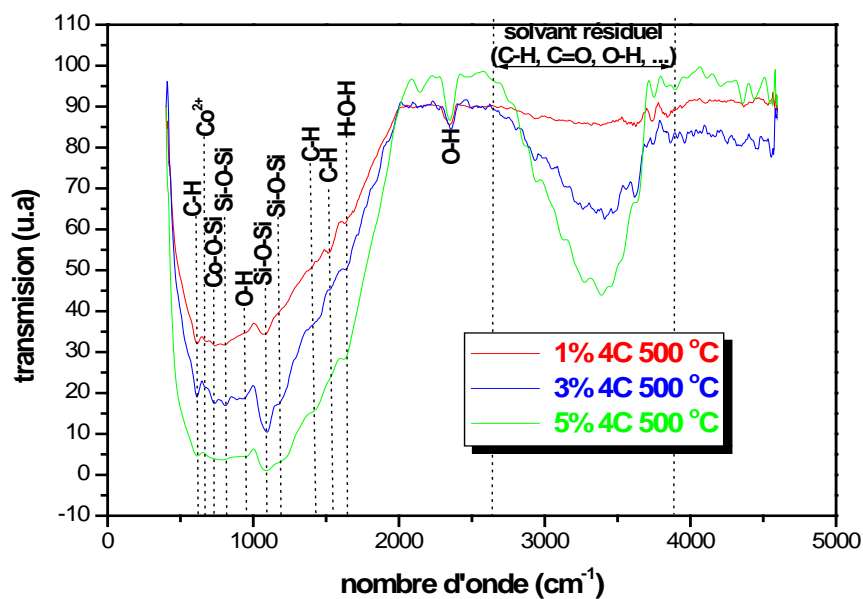


Figure IV.22. Spectres Infrarouge des couches minces de SiO_2 traitées à 500°C pour différentes proportion de Co.

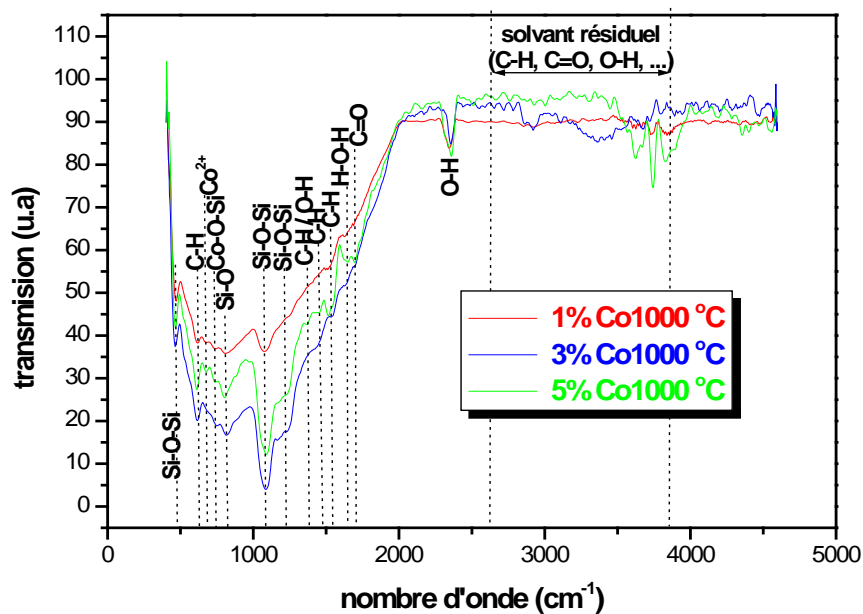


Figure IV.23. Spectres Infrarouge des couches minces de SiO_2 traitées à 1000°C pour différentes proportion de Co.

IV.2.4. Microscopie optique à Force Atomique (AFM)

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de SiO₂ en utilisant la microscopie à force atomique pour mettre en évidence certains effets sur la morphologie et la rugosité due au changement du taux de dopant et de la température de recuit sur les couches minces de SiO₂.

La figure. IV. 24 illustre les micrographies obtenues par microscopie à force atomique (AFM) des couches minces de SiO₂ dopées à 1% et 5% de Co, traités à 500°C et 1000°C pendant 2 heures.

L'effet du dopage et de la température sur la rugosité des couches a été également mis en évidence. Nous avons suivi l'évolution de la rugosité de la surface des films en fonction du taux de Co et de la température de recuit. Ces micrographies exhibent la coalescence des grains résultant à la température de recuit et aussi à l'effet de Cobalt sur la matrice du SiO₂. D'après ces micrographies, nous observons une accroissement de la rugosité RMS (Ra) dans le cas de l'échantillon dopé à 1 % de Co et traité à 1000°C, qui est de l'ordre de 14 nm, puis elle décroît pour le même échantillon mais à 500°C, elle est de 6 nm. Nous pouvons conclure que la surface est plus lisse dans le cas traité à 500°C que dans le cas traité à 1000°C. Alors que pour un film de SiO₂ dopé à 5 % de Co et traité à 1000°C, nous constatons une augmentation de la rugosité, qui est de 16 nm. Nous remarquons aussi que la rugosité est supérieure dans le cas du film dopé à 5 % de Co que dans celui dopé à 1 % de Co et traité à 1000°C. Donc, l'effet du dopage et de la température semble suivre une logique sur la rugosité des films.

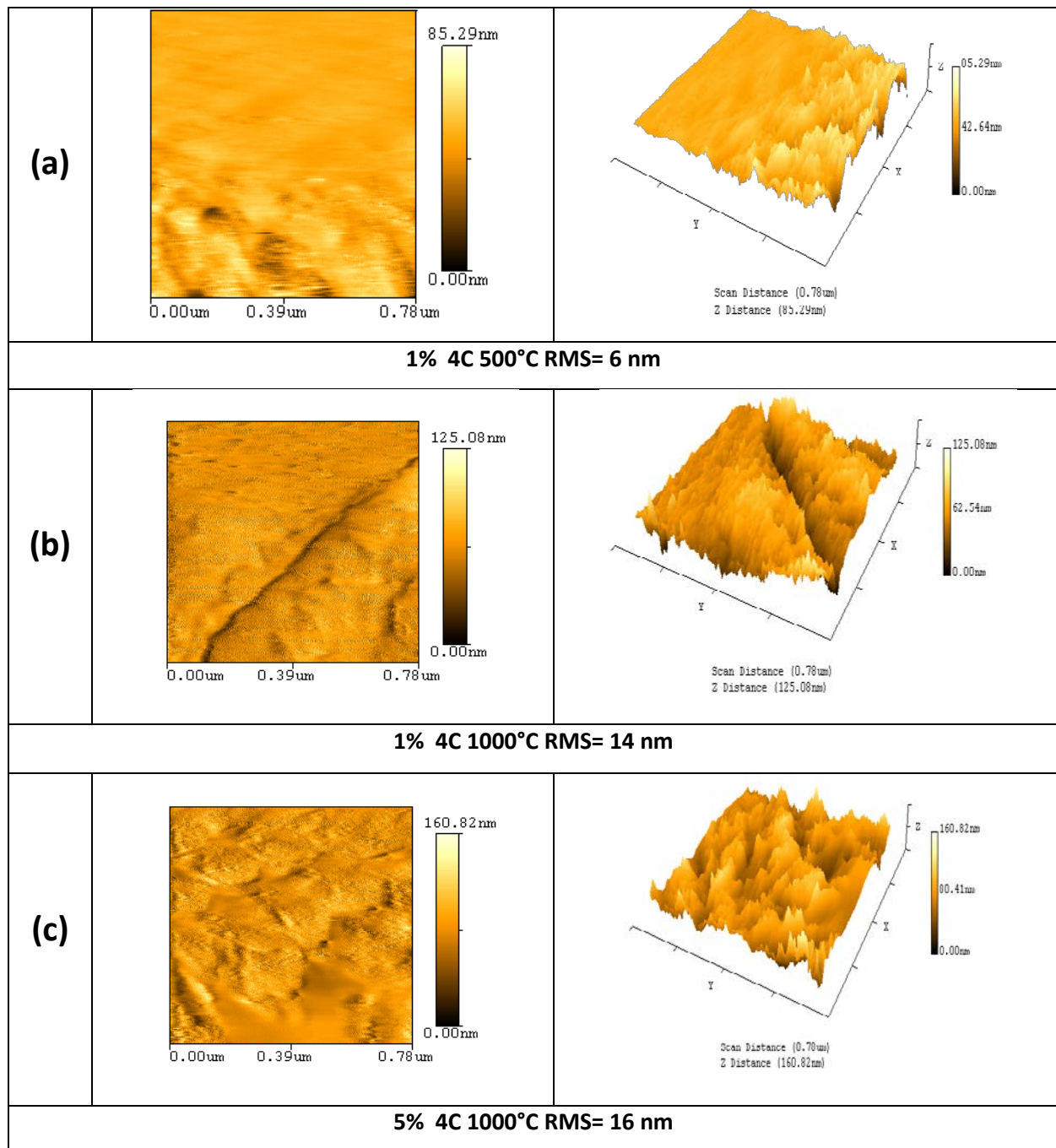


Figure IV.24: Image AFM des couches minces de SiO_2 , déposées sur des substrats en Si ; (a) dopées à 1 % Co traitées à 500 °C, (b) dopées à 1% Co traitées à 1000 °C et (c) dopées à 5% Co traitées à 1000 °C.

IV. 2.5. PROPRIETES OPTIQUES

IV. 2.5.1. LES SPECTRES UV- VISIBLE

Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution des spectres de la transmittance (T%) en fonction de la longueur d'onde (λ (nm)) dans la gamme spectral 300-800 nm des couches

minces obtenues de SiO₂ dopées avec différents teneur de cobalt et traitées à différentes température de recuit. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, le gap optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

La figure IV.25 montre les spectres de transmission des couches minces de SiO₂ dopées avec différents teneur de Cobalt obtenues après 6 trempages et traitées à la même température de recuit (400°C). Elle montre l'influence du pourcentage du dopant sur les propriétés optiques de nos films. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

✓ Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 360$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

✓ Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 90 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 360 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de SiO₂ dopées.

Il faut noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh et al. [88], Kim et al. [89] montrent que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces.

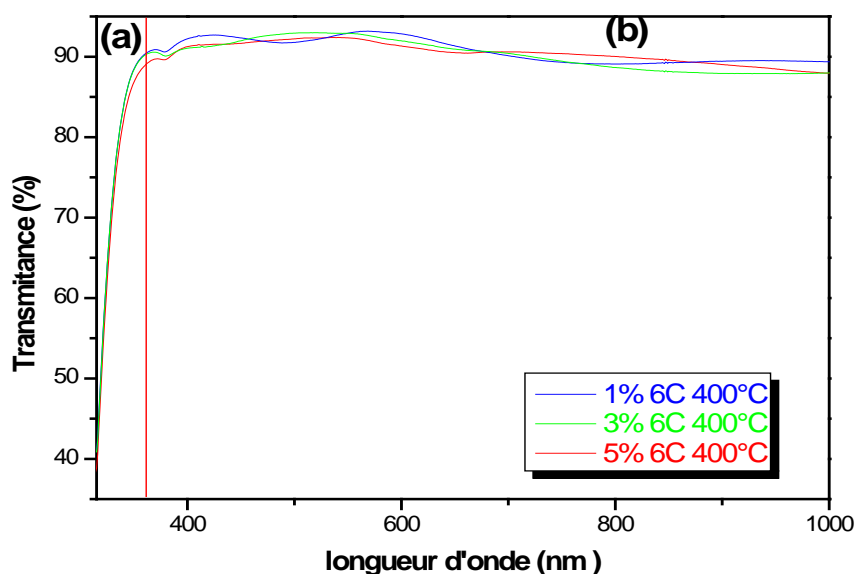


Figure IV.25. Spectres de transmittance : (a) Région inférieure ($\lambda < 360$ nm) du spectre de transmission proche ultra-violet, (b) Région supérieure ($\lambda > 360$ nm) du spectre de transmission domaine visible

IV. 2.5. 2. ANALYSE DES SPECTRES UV- VISIBLE

IV.2.5.2.1. Influence de nombre de trempage (épaisseur), de la température de recuit et du pourcentage de dopant

Les couches minces de SiO₂ dopées au Cobalt sont caractérisées par des spectres de même allure. Ces derniers montrent que nos films sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra-violet. Nous remarquons que l'augmentation de nombre de trempage conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les grandes longueurs d'onde. Lorsque les épaisseurs sont prépondérantes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre des couches déposées, qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ces dernières sont dues à l'augmentation de la température de recuit, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces ainsi que de la teneur du dopant. Ces amplitudes sont d'autant plus importantes dans le cas des couches minces de 6 trempages (Figures IV. 26.).

Les figures IV. 26. IV.27. et IV.28 regroupent les spectres de transmission des couches minces de SiO₂ dopées à 1, 3 et 5 % de Co obtenues à différentes températures de recuits allant de 400 à 500 °C et pour différent nombres de trempages (épaisseur) : 2, 4 et 6

trempages. Les courbes montrent l'influence de la température de recuit, l'influence de l'épaisseur et l'influence du dopant sur les propriétés optiques des couches minces. L'allure générale des spectres est presque identique, mais nous observons que l'amplitude des franges d'interférences augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces dernières sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction du Cobalt ainsi que de l'épaisseur des couches minces obtenues. Cette élévation de l'amplitude des franges d'interférences, implique une augmentation du gap optique.

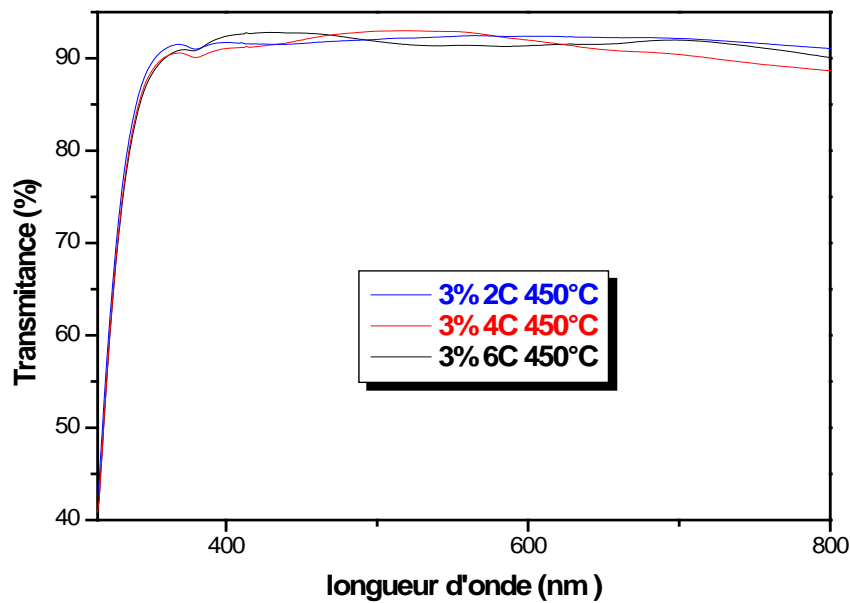
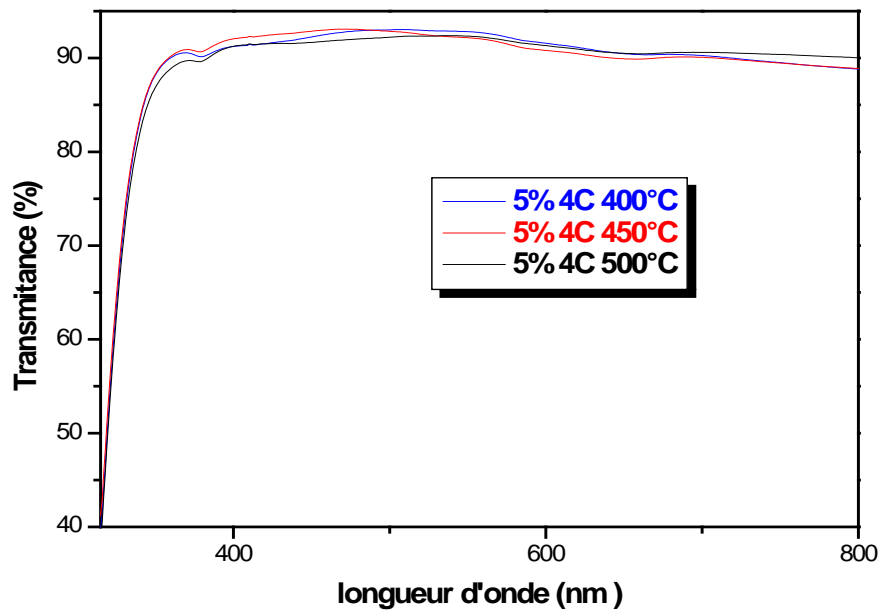


Figure IV. 26. Spectres de transmission des couches minces de SiO₂ dopées à 3 % de Co, traitées à 450°C, pendant 2h.



. **Figure IV. 27.** Spectres de transmission des couches minces de SiO₂ dopées à 5 % de Co, traitées à 400°C, 450°C, et 500°C, pendant 2h.

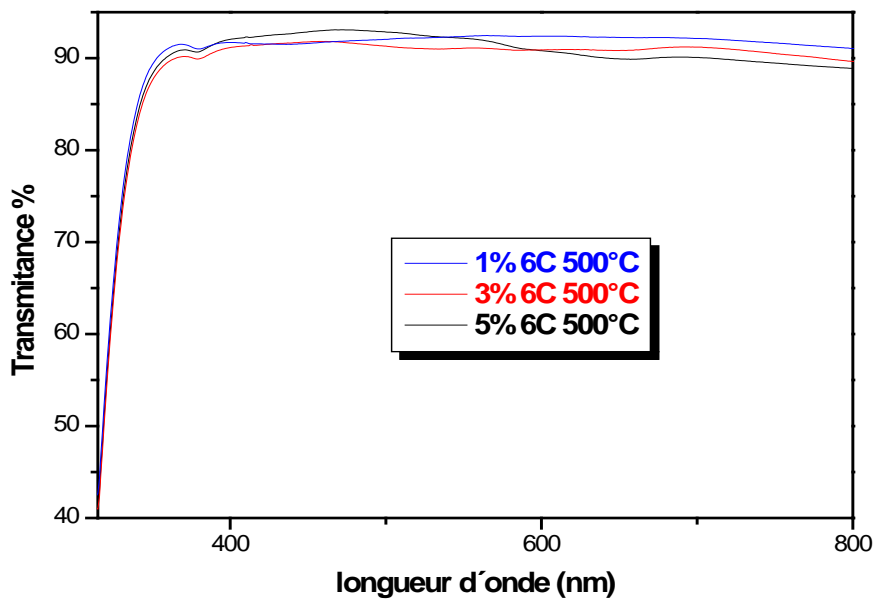


Figure IV. 28. Spectres de transmission des couches minces de SiO₂ dopées à différent teneur de Co: 1%, 3%, 5%, traitées à 500°C, pendant 2h.

IV. 2.5.2. Détermination du Gap

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Wang [90], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

α : Le coefficient d'absorption. A : est une constante, E_g : le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Les valeurs de la bande interdite des couches minces de SiO₂ dopées au cobalt (tableau IV. 3) varient de 4,02eV à 4,11 eV. Nous remarquons une augmentation de la bande interdite au fur et à mesure que la température de recuit ou le nombre de couche diminue. Cette diminution peut être corrélée avec la taille des grains qui croît avec la température. Lorsque cette dernière augmente les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque une réorganisation de la structure. Nous constatons que le dopage à 5 % de Cobalt provoque une augmentation de la bande interdite par rapport à celle de l'état dopé à 1%.

Tableau IV.3 la variation du Gap optique en fonction de nombre de trempage et du pourcentage de dopant.

Nombre trempage	Température (°C)	Gap optique (eV)	
		Pourcentage de dopant (Co %)	
		dopé 1 %	dopé 5%
6	400	4,08	4,08
	450	4,06	4,08
	500	4,02	4,05
4	400	4,10	4,11
	450	4,10	4,09
	500	4,02	4,07

V. 2.5.3.L'indice de réfraction (n)

Les indices de réfraction des couches minces de SiO₂ dopées au cobalt ont été calculés à partir du spectre de transmittance (figures IV- 27et IV- 28). La méthode de calcul est basée sur l'analyse du spectre de la transmission d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non absorbant. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités [91] :

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_0^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}}$$

$$S = \frac{1}{2} (n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)) + 2n_0n_s \frac{T_{max}(\lambda) - T_{min}(\lambda)}{T_{max}(\lambda) + T_{min}(\lambda)}$$

Où :

n_0 : est l'indice de réfraction de l'air.

n_s : est l'indice de réfraction du substrat.

T_{max} et T_{min} : sont respectivement les transmissions maximale et minimale.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) des couches minces obtenues pour différents trempages (4 et 6), dopées à différents teneur de cobalt et traitées à différentes température de recuit (tableau. IV. 4).

On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de silicium dopées au Cobalt varie en fonction de l'augmentation de la température de recuit, du nombre de trempage et de la teneur de cobalt. Cette fluctuation peut être liée d'une part à la cristallisation, la destruction des pores et à la densification du film associé, ainsi qu'à l'élimination des composés organiques, et d'autre part à l'apparition des nouvelles phases.

Tableau IV.4. Variation d'indice de réfraction calculé en fonction de la température de recuit et du taux de dopant.

<i>Nombre trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Indice de réfraction (n)</i>	
		<i>Pourcentage de dopant (% Co)</i>	
		<i>dopé 1 %</i>	<i>dopé 5%</i>
6	400	1,97	2,12
	450	2,11	2,23
	500	2,23	2,24
4	400	1,80	1,93
	450	1,87	1,92
	500	1,87	1,86

IV.3. Caractérisation des monolithes

IV.3.1. Analyse du spectre R X (XRD)

La figure IV.29 illustre l'évolution du spectre des rayons X du monolithe de SiO₂ dopé à 5% de Co et obtenu après un vieillissement pendant trois mois à la température ambiante. Nous constatons que le monolithe obtenu est amorphe.

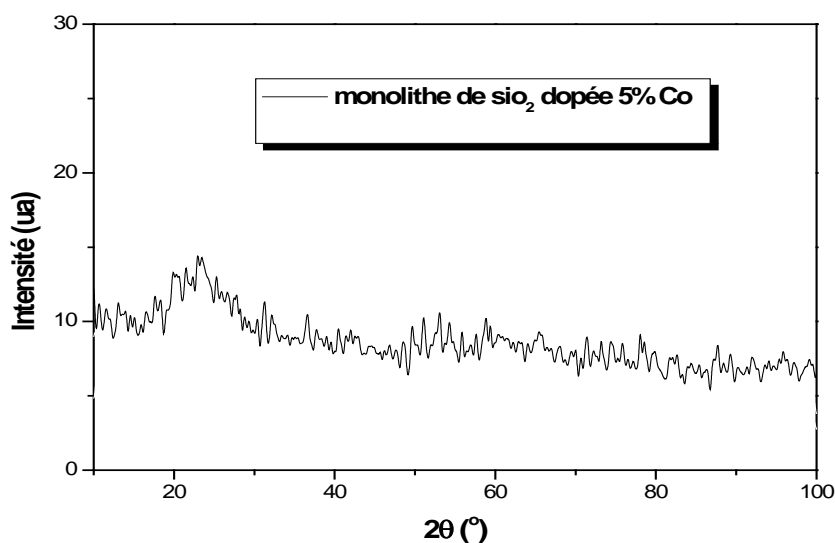


Figure IV.29. Diagramme de diffraction des rayons X de monolithe de SiO_2 dopé à 5% de cobalt.

IV.3.2. Analyse du spectre Raman

Une étude par spectrométrie Raman a été réalisée afin de valider et renforcer les conclusions tirées des études faites par la diffraction des rayons X.

La figure IV.30, illustre le spectre expérimental de diffusion Raman de monolithe de SiO_2 dopé à 5 % de cobalt. Le spectre ne présente aucune bande de vibration.

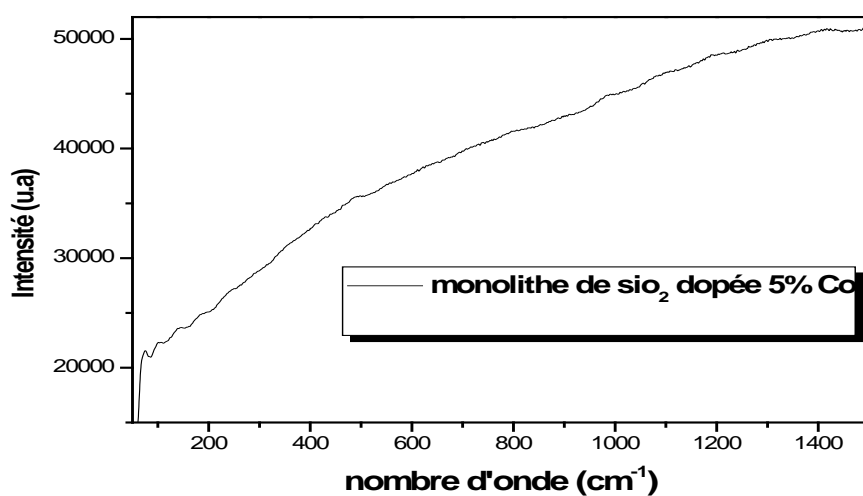


Figure IV.30. Spectres Raman de monolithe de SiO_2 dopées à 5% de Co sans traitement thermique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé des couches minces et des poudres de SiO₂ dopées au Cobalt, obtenues par voie sol-gel. Nous avons mis en évidence l'influence de la teneur de Cobalt et la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces et des poudres obtenues.

La solution de dépôt est homogène et stable dans le temps. Nous remarquons lorsqu'on augmente le taux de Cobalt la solution de SiO₂ dopée devient de plus en plus visqueuse au cours du temps. Cette évolution s'explique par l'influence de Cobalt sur le taux d'avancement des réactions chimiques qui forment le réseau minéral.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) illustre la cristallisation des xérogels de SiO₂ non dopé ainsi que ceux dopés à 1% et 5% de Co. Elle montre que l'effet de dopage au Cobalt sur les xérogels, provoque la formation des nouvelles phases cristallines. L'ajout de 1% et 5% de Cobalt décale la transformation du Co₃O₄ vers les basses températures de 827°C à 780°C ainsi que la transformation du Co de 597°C vers 557°C. Alors que le dopage du SiO₂ à 5% de Co accélère la transformation des phases Co₃O₄ et Co. Il conduit aussi à la formation des nouvelles phases par rapport à l'état non dopé.

L'analyse par diffraction X des poudres élaborées montre qu'elles cristallisent dans les structures suivantes : SiO₂, Co, CoO, Co₃O₄, et Co₂SiO₄. Nous pouvons conclure que l'ajout du Co dans la matrice de l'oxyde de silicium conduit à des changements des phases par rapport à l'état non dopé.

Nous constatons aussi une élévation de l'intensité des pics en fonction de la teneur du dopant et l'augmentation de la température de recuit, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant. Ceux-ci se traduisent par une augmentation de la taille de grain.

Nous observons l'apparition d'autres raies de diffraction qui correspondent à la phase silicate de Cobalt (Co₂SiO₄), uniquement pour les poudres dopées à 5% Co et traitées à 900°C et 1000°C. Dans ce cas-ci, nous pouvons affirmer que la transition de phase Co₂SiO₄ s'amorce à partir de 900° C pour les poudres dopées à 5% Co.

Conclusion générale

Les spectres Raman et les spectres FTIR confirment la présence des séries de bandes de vibration correspondant à la formation des phases : SiO_2 , Co, CoO, Co_3O_4 , et le silicate de Cobalt (Co_2SiO_4).

Les mesures par BET (Brunauer, Emmett, Teller) des poudres dopées à 1% et 5% de Co révèlent que la surface spécifique diminue de $145.7149 \pm 0.2019 \text{ m}^2/\text{g}$ à $51.2201 \pm 0.2019 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement, en fonction de l'augmentation de la teneur de Cobalt dans la matrice du SiO_2 . Ce résultat peut être attribué à l'ajout du Cobalt entraînant la diminution des nano pores.

La détermination des distributions de la taille par DLS (Dynamic Light Scattering) des poudres traitées à 800 et 1000°C dans un milieu dilué, montre que le diamètre hydrodynamique D_h augmente de 410 nm à 499,5 nm, ceci est probablement dû à l'évolution de la taille de particules en fonction de la température de recuit.

Les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de SiO_2 dopées et non dopées montrent que les films sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Nous constatons que la transmission change en fonction de l'épaisseur, la concentration de dopant et la température de recuit. Le gap optique a été déterminé à partir de ces spectres et il dépend des paramètres de dépôt. Nous remarquons que les indices de réfractifs calculés et mesurés dépendent aussi des conditions de dépôt.

D'après les résultats obtenus, il est possible de modifier les poudres et les films de dioxyde de silicium en y insérant un ou plusieurs dopants. Ceci laisse espérer dans un proche avenir des applications de ce type de matériau en : médecine, électrochimie, guides ondes, fibres optiques, les cellules solaires...etc.

RÉFÉRENCES

Référence:

- [1] B.J.S. Johnson et A. Stein, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 801-808
- [2] M.T. Hoffmann, S.M.C. Neiva, M.R. Martins et D.W. Franco, dans *Chemically Modified Surfaces*, H.A. Mottola et J.R. Steinmetz Eds, Elsevier, Amsterdam, (1992), 257
- [3] K.M.R. Kallury, W.E. Lee et M. Thomson, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2459-2467
- [4] B. Bland, G. Barbottin, *Defects in silica films, their nature, their properties tire de instabilities in silicon devices*, G. Barbottin et A. Vapaille, vol. 1, p.104- 149, Elsevier editions (1986).
- [5] J.R.L. Mozzi, B.E. Wren, the structure of vitreous silica, *J. Appl. Cryst.*, vol.2, p.164, (1969).
- [6] Heaney P. J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In *Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy*, N°29, Washington, D.C., p. 1 - 40, (1994).
- [7] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.- M., Deville J. Quartz et autres minéraux de la silice, *Minéraux et fossiles*, Hors série n° 11, p100, (2000).
- [8] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. *Rock-forming minerals*, vol. 4: framework silicates, London, p 435, (1967).
- [9] Dusausoy Y. *Cours de minéralogie : les silicates*, (1981).
- [10] Fenner C.N the stability relation of the silica minerales, *American Journal of science*.vol.36,p331-384,(1913).
- [11] Wenden H.E. Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity, *American Mineralogist*, vol. 42, p. 859- 888, (1957).
- [12] M.Caroline and all. *Journal of Non-Crystalline Solids* 279 (2001) 119±125
- [13] Verhoogen J. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz, *American Mineralogist*, vol. 37, p. 637- 655, (1952).
- [14] R. Williams. *phys.Rev.A*, Vol.56 (9), p.140, (1965).
- [15] Z.A. Weinberg, W.C. Jonson, M.A. Lampert, Détermination of the sign of the carrier Transported across SiO₂ films on Si, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.25(1), p.42.43, (1974).
- [16] Nye J.F. *Propriétés physiques des cristaux, leur représentation par des tenseurs et des matrices*, Dunod, Paris, p344, (1961).
- [17] Guillot R. *Etudes des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons X*, Thèse, Université H. Poincaré, Nancy I, p250, (2002).
- [18] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.- M., Deville J. Quartz et autres minéraux de la silice, *Minéraux et fossiles*, Hors série n_11, p100, (2000).

- [19] Usnarski G. Caractères et conditions de gisement de deux quartz industriels. Clermont, Université de Clermont: p149 , (1974).
- [20] Heynke U., Leeder O., Schultz H. On distinguishing quartz of hydrothermal or metamorphogenic origin in different monomineralic veins in the eastern part of Germany, *Mineralogy and petrology*, n_46, p . 315- 329, (1992).
- [21] Götze J., Zimmerle W. Quartz and silica as guide to provenance in sediments and sedimentary rocks, *Contribution to sedimentary geology*, vol. 21, Stuttgart: Schweizerbart, p91 , (2000).
- [22] Wunsch K. Zur Mineralassoziation und Spurenelementgeochemie metamorphogener Quarzkörper im südteil der DDR, *Z. Ang. Geol.*, n_36, p 54- 59, (1990).
- [22] J.H.VANDER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972)
- [23] Xiaohua Liu, Shaojun Chen, Ming Li, Xiaodong Wang *Thin Solid Films* 515 (2007) 6744–6748.
- [24] H.-H. Tseng , M.-C. Wei, S.-F. Hsiung , C.-W. Chiou, Degradation of Xylene Vapor over Co-doped SiO₂ Photocatalysts prepared by Polyol - mediated Synthesis , *Chemical Engineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.(2008).12.015.
- [25] Lozovskii-VA, Novoselvo-SS, Svetlichny-VA, Ryzhkov-VA, Simachev-VYU, The role of ozone in oxidizing reactifs when it interacts with the gases from thermal power stations: *thermal-engineering*, vol. 35, (1988), no. 8, p.442-444.
- [26] J. Brincker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*. (1990): Academic Press.
- [27] H Phalippou, J., "From Gel to Glass", *C. R. Chimie* , 5, 855 - 863 , (2002)
- [28] J.P. Boilot , F . Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de Physique*, 44 (1998).
- [29] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon , M. Blanchard-Desce, *Optical Materials* 9, 265 (1998).
- [30] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, *Appl. Phys. Let.* 80, 12 (2002) 2222.
- [31] J. Zhang, B . Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Analytica Chimica Acta* 388, 71 (1999) .
- [32] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic press, San Diego (1990). titania," *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).
- [33] S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003)

- [34] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramics films, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [35] C. J. Brinker, Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego,(1989).
- [36] H. Cattey, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [37] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, Molecular Characterisation of Composites Interfaces, New York, (1985).
- [38] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D. W .Schaefer, and C.S.Ashley, *J. Non crystalline Solids*, 48 (1982)47.
- [39] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, (1979).
- [40] K. D. Keefer, D.E.Clark C.J. Brinker, *Better Ceramics Through Chemistry*, D. R. Ulrich, North-Holland, New York, (1984).
- [41] B. Mandelbrodt, *The fractal geometry of nature*, San Francisco: Freeman, (1982).
- [42] A. Lecomte, Thèse, Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparations de phase amorphes et aux procédés sol-gel, Limoges, France, (1988).
- [43] T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1400.
- [44] N. Olivi-Tran, A. Lecomte, P. Lenormand, A. Dauger, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 7547.
- [45] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol - gel science, the physics and chemistry of sol - gel processing*, Academic Press,(1990).
- [46] C.J. Brinker et G.W. Scherer, Sol → gel → glass : I. Gelation and gel structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 70 (3) (1985) 301.
- [47] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (4) (1988) 259.
- [48] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1) (1988) 65.
- [49] D. Gallagher et T.A. Ring, Sol-Gel processing of ceramic films, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [50] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [51] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993-3997,.
- [52] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 (1992) 424-436.
- [53] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [54] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. *Chem. Eng. Sci.*, 29 (1974) 389-396.

- [55] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [56] S. Rabaste, Thèse doctorat, Claude Bernard Lyon1 (2003).
- [57] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974)
- [58] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processing, édité par L. L. Hench, D. R. Ulrich., John Wiley, New York, Chap.24, p.224, 1986
- [59] Dossier Technique Sol-Gel Technologie et www.solgel.com
- [60] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence
- [61] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19 (2000) 205.
- [62] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 36 (2005) 25.
- [63] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, Optical Materials, 28(2006) 374.
- [64] Jozwiak, Szubiakiewicz, Góralski, Klonkowski, Paryjczak . Kinetics and Catalysis, Vol. 45, No. 2, (2004), pp. 247–255.
- [65] Ernst, B., Besaddik, A., Hilaire, L., et al., Catal. Today, (1998), vol. 39, p. 329.
- [66] Jablonski, J., Wolcyiz, M., and Krajczyk, L., J. Catal.,(1998), vol. 173, p. 530.
- [67] Coulter, K. and Sault, A., J. Catal., (1995), vol. 154, p. 56.
- [68] Puskas, L., Fleisch, T.H., Hall, J.B., et al., J. Catal.,(1992), vol. 134, p. 615.
- [69] Kogelbauer, A., Weber, J.C., and Goodwin, J.C., Jr. Catal. Lett., (1995), vol. 34, p. 259.
- [70] JULIANA B. SILVA .Journal of Sol-Gel Science and Technology 35, 115–122, (2005).
- [71] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, 1978.
- [72] S. D. Sharma, D. Singh, K. K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. C. Jain, C. P. Sharma, *Appl. Catal. A-Gen.* 314 (2006), 40.
- [73]] R. Pérez-Hernandez, A. Gomez-Cortes, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Diaz, Catal. Today 107/108 (2005) 149.
- [74] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B, 45(1992) 13244.
- [75] I.A. Montoya, T. Viveros, J.M. Dominguez, L.A. Channels, I. Schifter, Catal. Lett. 15 (1992) 207.
- [76] A. Koltsov and all. Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2759–2768.
- [77] T.T.V. TRAN. Vitroceramiques nano-structures SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et..... ,(2011).l'universite lille 1 sciences et technologies.
- [78] C.W. Tang. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 473 (2008) 68–73.
- [79] A. Gustavo and all. Physicochem. Eng. Aspects 395 (2012) 217– 224

- [80] S. MAEKAWA and all. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 497-501 (1994).
- [81] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J.A.C.S.*, (1938), 60, 309.
- [82] M. Mokhtarimehr and all. Super-hydrophilic property of vanadium doped TiO₂-SiO₂ sol-gel derived thin film, *Thin Solid Films* (2013).
- [83] A.K. Bhosale and all. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 781-787.
- [84] E. Barrera and all. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 387-398.
- [85] A. Adamczyk and all. *Spectrochimica Acta Part A* 89 (2012) 11- 17.
- [86] T. Huang and all. *Surface & Coatings Technology* 213 (2012) 126-132.
- [87] C.C. Stanescu. SiO₂ sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds, 2002. thèse de l'UNIVERSITE de CAEN.
- [88] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [89] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [90] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing. Coat. Technol.* p140 ,155, (2001).
- [91] [www.wikipédia .com](http://www.wikipédia.com) .

RÉSUMÉ

دراسة الخصائص الفيزيائية للمساحيق و الشرائح الرقيقة لأكسيد السيليسيوم (SiO₂)المطعم بالكوبالت (Co)

ملخص

هذه الدراسة تهتم بتطوير وتوصيف الشرائح الرقيقة من أكسيد السيليسيوم (SiO₂) المطعمة ب الكوبالت بنسب مئوية مختلفة (1 و 3 و 5 % الحجم) ، ومعالجتها في المجال الحراري 400-500 درجة مئوية وهذا بالنسبة لشرائح الرقيقة و800-1000 درجة مئوية بالنسبة للمساحيق المحضرة بطريقة (سائل -جامد). وتوضع هذه الشرائح الرقيقة على صفائح الزجاج والسيليسيوم المسامي. لقد بينا تأثير السمك، ومعدل التطعيم و درجة الحرارة على الخصائص البصرية، والخصائص البنيوية والحرارية للشرائح الرقيقة و xerogels. ولقد حصلنا على هذه النتائج باستخدام عدد من التقنيات كالماسح المسعري التفاضلي (DSC) ، حيود الأشعة السينية (DRX) spectroscopic Raman، والمجهر الماسح الالكتروني (MEB) ، مجهر القوة الذرية (AFM) ، FTIR، الطيفية فوق البنفسجية (UV-visible) .

النتائج التي حصلنا عليها باستخدام DSC تبين أن تطعيم SiO₂ بالكوبالت بنسبة 5 % بالنسبة للعينة المطعمة بنسبة 1 %، يدفع إلى تراجع مواضع تكوين الطورين (Co) Co₃O₄ نحو درجات الحرارة المنخفضة . وعليه فان تطعيم SiO₂ بالكوبالت بهذه النسبة يؤدي إلى تسارع تبلور الطوري Co₃O₄ (Co) مقارنة مع الحالة المطعمة بنسبة 1 %.

وأما نتائج حيود الأشعة السينية لمساحيق أكسيد السيليسيوم المطعمة بالكوبالت بالنسبتين 1 % و 5 %، تبين تكوين الطورين Co₃O₄ والذي Co₂SiO₄ يتعلق بارتفاع درجة الحرارة و كذلك زيادة نسبة التطعيم بالكوبالت . و spectroscopic Raman يؤكد هذه الأخيرة.

. أما أطياف النفوذية للشرائح الرقيقة من أكسيد السيليسيوم الهطعم تشير إلى أنها شفافة في المجال المرئي وغير شفافة في المجال فوق البنفسجي . إن حساب معامل الانكسار ومسامية الشرائح الرقيقة (SiO₂) المطعمة بالكوبالت ، انطلاقا من أطياف النفاذية، يظهر تذبذب هذا الأخير بدلالة سمك الشرائح ودرجة الحرارة المعالجة ونسبة الكوبالت. بينما يتيد الفجوة البصرية.

الكلمات الرئيسية: SiO₂، الشرائح الرقيقة، Co، سول جل، CoO ، Co₃O₄، Co₃O₄ .

Résumé

Résumé :

Cette étude consiste à l'élaborer et caractériser des couches minces et des poudres d'oxyde de silicium (SiO_2) dopées à différentes teneur de Cobalt (1, 3 et 5 % en volume) et traitées dans un domaine de température 400-1000°C , obtenues par voie sol-gel. Les couches minces sont déposées sur des substrats en verre et en silicium. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur, le taux de dopant et la température de recuit sur les propriétés optiques, structurales et thermiques des couches minces et des xérogels. Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, DRX, FTIR, spectroscopie Raman, Microscopie à Force Atomique (AFM) et la Spectroscopie UV-visible.

Les résultats obtenus par la DSC montrent que le dopage de SiO_2 avec 5% Co provoque un décalage de transformation de phases : Co, Co_3O_4 , vers les basses températures.

Les résultats des spectres de diffractions X des xérogels de SiO_2 dopées aux deux concentrations de Cobalt montrent que la formation des phases : Co_3O_4 , silicate de Cobalt (Co_2SiO_4) dépende de la température de recuit, la teneur de Cobalt. Ces résultats sont confirmés par Raman.

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de silicium dopées au Co indiquent que ces derniers sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Le calcul de l'indice de réfraction et la porosité des couches minces de SiO_2 dopées au Cobalt, à partir des spectres de transmittance, montre une fluctuation de ces derniers en fonction de la température de recuit, de l'épaisseur et la teneur de Cobalt. Alors que, le gap optique augmente.

Mots clés : SiO_2 , Couches Minces, Co, Sol-Gel, Monolithe, Xerogel.

Study of the physical properties of thin films and powders of SiO₂ doped Cobalt

ABSTRACT:

This study is to develop and characterize and thin silicon oxide layers powders SiO₂ doped with different content of cobalt (1 , 3 and 5% by volume) and treated in a temperature area 400-500 ° C for thin films , and 800-1000 ° C for the powders , which are obtained by the sol- gel . These thin films are deposited on glass substrates and porous silicon. We have shown the influence of the thickness, the rate of dopant and the annealing temperature on optical, structural and thermal properties of thin films and xerogels. For this, various investigative techniques were used: DSC, XRD, FTIR, Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and UV-visible spectroscopy.

The results obtained by DSC showed that doping with 5 % Co relative to the other which is doped to 1 % Co , causes a shift of phase transformations : Co , Co₃O₄ , to the low temperatures. So doped with 5% Cobalt leads to a beginning of the acceleration of the crystallization phase Co , Co₃O₄ relative to the doped with 1% Cobalt state .

The results of the diffractions spectra of X xerogels SiO₂ doped two cobalt concentrations show that the formation of phases : Co₃O₄ , silicat Cobalt (Co₂SiO₄) Depend depending on the annealing temperature , and the content of cobalt . And on the other hand, the Raman spectrum confirmed these results.

The transmission spectra of thin silicon oxide layers doped indicate that they are transparent in the visible and UV opaque. The calculation of the refractive index and the porosity of the thin film of SiO₂ doped with Cobalt, from the transmittance spectra, show a variation of the latter depending on the annealing temperature, the thickness and the content of Cobalt. While, the optical gap increases.

Keywords: SiO₂ Thin Films , Co , Sol-Gel , CoO , Co₃O₄ , Co₂SiO₄ .