

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité

SCIENCES DES MATERIAUX

Option

CERAMIQUES

THEME

**Elaboration et caractérisation des couches minces
d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel.**

Présenté Par :

ATTALLAH MOURAD

Soutenu le : 08 / 03 /2010

Devant le jury :

Président :	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Rapporteur :	R. BENSAHA	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
Examineurs :	A. BOUBERTAKH	Prof.	Univ. Mentouri – Constantine
	S. BOUDJADAR	M.C.	Univ. Mentouri – Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Céramique, au sein de l'équipe « Optocéramiques », département de Physique, Faculté des Sciences exactes, Université Mentouri de Constantine.

Monsieur le Prof **R. BENSAHA**, mon Directeur de Thèse, avait bien voulu m'y accueillir, m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, me proposer ce thème et me diriger pour sa bonne réalisation. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, ses orientations, ainsi que pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.

Je remercie vivement Monsieur **A. BOUDJADA** Professeur au Département de Physique à l'université Mentouri - Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **A. BOUBERTAKH**, Professeur à l'Université Constantine, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **S. BOUDJADAR**, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, qui a accepté de se participer à mon jury.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	02
Chapitre I : La voie Sol-Gel	05
I.1. Généralités sur les couches minces	06
I.2. Synthèses classiques des couches minces:	06
I.2.1. Déposition chimique en phase vapeur «CVD»	07
I.2.2. Pulvérisation cathodique ou sputtering	07
I.2.2.1. Pulvérisation cathodique directe	07
I.2.2.2. Pulvérisation cathodique réactive	07
I.2.3. Spray Pyrolyse	08
I.3. La Méthode Sol-Gel	08
I.4. La Chimie du procédé Sol-Gel	10
I.5. Etape Physico-Chimique	11
I.5.1. Solution à base d'un précurseur inorganique	11
I.5.2. Solution a base d'un précurseur organique	12
I.5.2.1. La réaction d'hydrolyse	12
I.5.2.2. La réaction de condensation	12
I.5.3. La transition sol-gel	13
I.5.4. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction	14
I.6. Description des étapes réalisation des films	15
I.6.1. Spin-Coating ou centrifugation	15
I.6.2. Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire	17
I.6.3. Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait	17
I.6.3.1. Le dépôt de films par Dip-Coating	18
I.6.3.2. Séchage et traitements thermiques	21
a) Le séchage des couches minces	22
B) Le traitement thermique des couches minces	23
I.7. L'influence de différents paramètres sur les couches minces	23
Chapitre II: Oxyde de silicium	24
II.1. Généralités sur le dioxyde de silicium	25
II.1.1. La structure du SiO₂	25

II.1.2. Le quartz	27
II.1.2.1 Cristallographie du Quartz	27
II.1.3 La Tridymite	29
II.1.4 La Cristobalite	31
II.1.5 Les Transitions de phase	33
II.2. Propriétés du dioxyde de silicium	35
II.2.1 Les propriétés électriques	35
II.2.1.1 Diagramme de bandes	35
II.2.2 La conductivité et la dilatation thermiques du Quartz	36
II.2.3 Les propriétés piézo-électriques	37
II.2.4 Les propriétés chimiques	38
II.3. Domaines d'applications	39
Chapitre III : Procédures expérimentales	40
III.1. Elaboration des couches minces	41
III.1.1. Préparation de la solution de trempage	41
III.1.2. Nettoyage des substrats	43
III.1.4. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage	43
III.1.5. Optimisation des paramètres de dépôt	46
III.1.6. Dépôt des couches minces	46
III.2. Méthodes d'analyse des couches minces élaborées	47
III.2.1. Etudes Structurales	47
III.2.1.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	47
III.2.1.2. Diffractomètre des rayons X	48
III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier	49
III.2.2. Études optiques	50
III.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible	50
III.2.2.2. Microscopie optique	51
Chapitre IV : Résultats et discussions	53
IV.1 - Etudes des propriétés structurales	55
IV.1.1- Caractérisation de la poudre	55
IV.1.1.2. Spectre Infra-Rouge	57
IV.1.2. Spectre de diffraction des rayons X	58
IV.1.2.1 Caractérisation des films minces de SiO ₂	58

IV.1.2.2 Détermination la taille du grain	61
IV.1.3 Observation par la microscopie optique	62
IV.2 - Etudes des propriétés optiques	64
IV.2.1-Comportement dans l'ultra violet et le visible	64
IV.2.1.1 - Influence de la multiplicité des couches	64
IV.2.1.2 - Influence de la température de recuit	65
IV.2.1.3 - Influence du temps de recuit	67
IV.2.2 Détermination de propriétés optogéométriques	68
IV.2.2.1 Calcule de l'épaisseur	69
IV.2.2.2 Les franges d'interférences	73
IV.2.2.3 Calcule de l'indice de réfraction	75
IV.2.2.4 Détermination de la porosité	75
IV.2.2.5 Détermination du gap optique	76
Conclusion générale	79
Références bibliographiques	82

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par une couche protectrice prévient leur dégradation, quelque soit l'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, par exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse, par exemple. Enfin, l'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique.

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film.

Les films minces d'oxyde de silicium (SiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, transparence dans le visible,.....) qui permettent leur utilisation comme des composants optiques, optoélectroniques, support électronique, amplificateurs optiques intégrés et en structure multicouches alternées ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg.

Le SiO_2 cristallise dans l'une des trois phases appelées: quartz (dans le système hexagonal), tridymite (hexagonal $\text{P6}_3/\text{mmc}$), et cristobalite (diamant). La formation des phases dépend ainsi de la composition initiale, de la méthode de dépôt et de la température de traitement thermique. En particulier les couches minces de SiO_2 peuvent se transformer de l'état amorphe à la phase cristalline quartz α , et à celle quartz β , par augmentation de la température de recuit. L'indice de réfraction des couches minces de SiO_2 est relié à la structure cristalline, la taille des cristallites et à la densité des couches.

Les différentes techniques de dépôt de couches minces sont : les méthodes d'évaporation, la pulvérisation, et le processus sol-gel. Ce dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces de SiO_2 la plus simple et parmi les plus performantes en terme de qualité de couches et de son moindre coût de revient. La facilité de dopage des solutions des

précurseurs la rend attractive pour réaliser des couches minces de SiO₂ dopées avec une large gamme de matériaux tels que les ions de terres rares

A partir d'une molécule (généralement un alcoxyde) et en fonction des conditions opératoires, il est possible de préparer divers types de matériaux tels que les particules nanométriques ou les structures monolithiques. La méthode sol-gel est très prometteuse dans l'élaboration des nanomatériaux d'oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, ZrO₂...). Cependant, l'obtention de bonnes propriétés de ces nanomatériaux implique un bon contrôle de leurs tailles et structures.

En général, les conditions de préparation des couches minces de SiO₂ par procédé sol-gel ont une influence majeure sur les propriétés de ces couches. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés physiques (structurales, optiques,...) des couches minces de SiO₂ préparées par procédé sol-gel en fonction des conditions opératoires (vitesses de retrait, taux d'humidité,.....).

L'objectif de ce travail est :

- Synthétisée la solution et réaliser des dépôts de couches minces, à l'aide d'un appareillage réalisé au sein du laboratoire.
- Réalisé les caractérisations structurales et optiques de couches minces de SiO₂, obtenues par voie sol-gel.
- Optimisé les conditions de synthèse et de travail.

Pour cela, nous avons étudié l'influence des différents paramètres : les traitements thermiques et le nombre de trempages.

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de SiO₂ par voie sol-gel, et nous avons choisi le procédé dip-coating ou trempage-retrait. La solution que nous avons utilisée est le (tetra-éthyl-ortho-silicate), hydrolysée par un mélange eau/alcool/acide pour la réalisation des couches minces de SiO₂.

Lors de cette étude, les couches minces ont été obtenues à différentes températures de recuit allant de 450 à 600°C pour les substrats en verre.

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

Dans le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous présentons une analyse de la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation des couches minces d'oxyde de

silicium. Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale.

Le deuxième chapitre, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de silicium et les domaines de son application dans l'industrie.

Les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces de SiO₂ et les différentes techniques d'investigations sont décrites dans le troisième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

CHAPITRE I

Dans ce chapitre nous commencerons dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis nous décrirons ensuite les techniques utilisées pour leurs synthèses. Nous exposerons, de manière détaillée l'élaboration de couches minces en solution par la voie Sol-Gel.

I.1 - Généralités sur les couches minces:

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [1]. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est du au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

I.2 - Synthèses classiques des couches minces:

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. Après une brève description de ces techniques, nous présentons de manière assez détaillée la dernière voie développée, à savoir la méthode Sol-Gel. Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs [2]. Nous citons en autres : le matériau à déposer, la nature du substrat et l'application désirée.

I.2.1 - Dépôt chimique en phase vapeur «CVD»:

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [3]. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

I.2.2 - Pulvérisation cathodique ou sputtering:

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible.

Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionnés pour la CVD. Il existe deux variantes de ces techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

I.2.2.1 - Pulvérisation cathodique directe:

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [4]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

I.2.2.2 - Pulvérisation cathodique réactive:

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive.

I.2.3 - Spray pyrolyse:

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [5].

I.3 - La Méthode Sol-Gel:

Depuis l'antiquité, le verre était fabriqué par la fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que : la soude, la potasse et la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange ou gel, permet de le travailler à façon : coulage de verre plat, moulage de motifs à trois dimensions et soufflage de verre creux. Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie d'élaboration, qui permet d'obtenir du verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique de synthèse est connue sous le nom de méthode Sol-Gel. En effet, ce nouveau procédé permet l'élaboration du verre par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette technique a ainsi offert aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaboration originales, particulièrement performantes pour les dépôts de revêtements. Historiquement, la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen. 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. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière[6].

L'idée de base du procédé sol-gel ; qui est l'abréviation de Solution-Gélification ; consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

De nos jours, les procédés de synthèse par voie Sol-Gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé Sol-Gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [6].

Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol-Gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou organominéraux et même depuis peu aux biomatériaux [7].

L'originalité du procédé Sol-Gel réside dans l'obtention en solution et à basse température ; c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [8,9], l'électronique [10] et les biomatériaux [7].

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt.

De manière Synoptique, nous pouvons dire que le processus Sol-Gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.

4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

I.4. Chimie du procédé Sol-Gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [11]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes "le gel". Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure I.1.

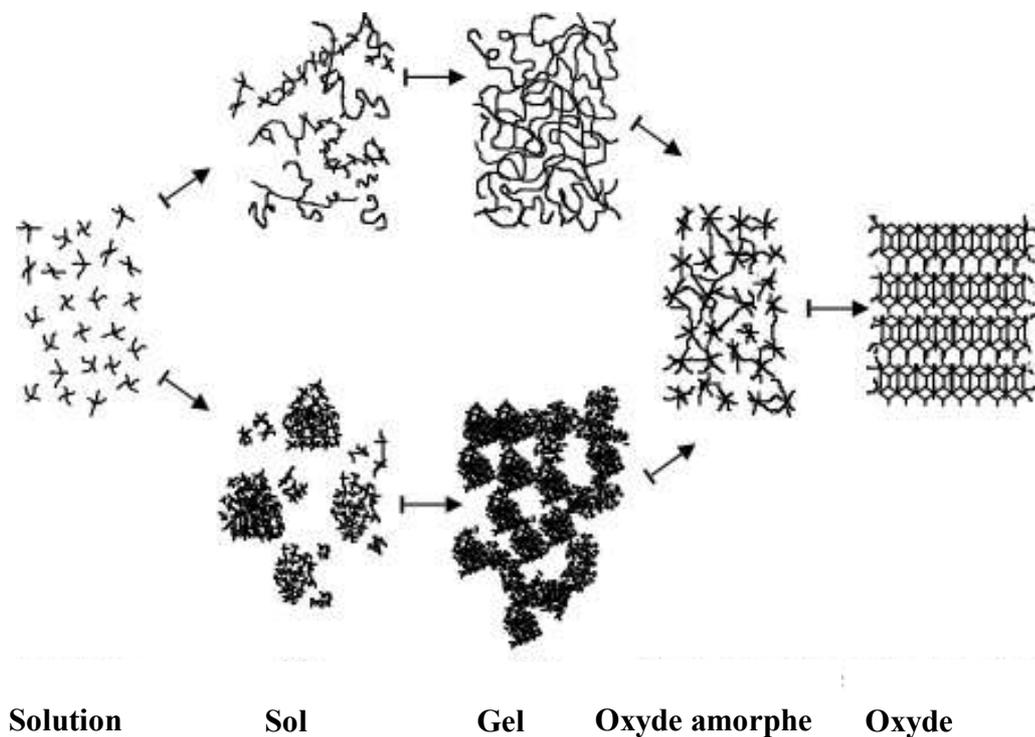


Figure I.1: Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [12].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nano-particules. Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol–gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip–coating, spin–coating,..). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol–gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et séchage pour former des poudres.

Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés. La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol–gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications.

I.5. Etape Physico–Chimique :

Les processus sol–gel utilisent comme précurseurs des composés aussi bien minéraux qu'organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [13, 14]. Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrites ci-dessous.

I.5.1. Solution à base d'un précurseur inorganique :

On utilise une 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.

I.5.2. 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 [15].

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.

La réaction chimique comprend deux étapes: l'hydrolyse et la condensation.

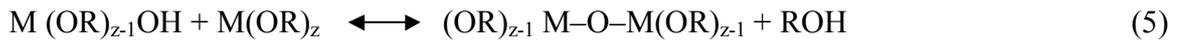
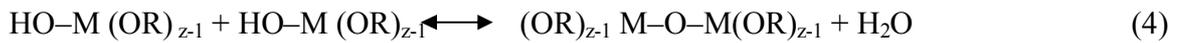
I.5.2.1. La réaction d'hydrolyse :

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle $(OH)^-$ se lie à une molécule $M(OR)_z$ de l'alkoxyde métallique pour former une liaison $HO-M(OR)_{z-1}$.



I.5.2.2. La réaction de condensation :

Durant cette phase, les groupements actifs HO-M(OR)_{z-1} générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alkoxyde M(OR)_z en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison $\text{M(OR)}_{z-1}\text{-O-M(OR)}_{z-1}$ selon les réactions :



Dans la majorité des alkoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette condensation des solutions non hydrolysées, l'hydrolyse se produit soit grâce à l'atmosphère humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique.

Le précurseur utilisé dans cette méthode est un alkoxyde métallique : TEOS (tetra-éthyl-ortho-silicate) $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ par réaction d'hydrolyse et de condensation, le précurseur dissout dans un alcool, est d'abord hydrolysé et ensuite condensé pour produire des polymères inorganiques contenant des liaisons Si-O-Si .

I.5.3. la transition sol-gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [16].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.2, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [17]. Leurs éliminations se fait par l'évaporation.

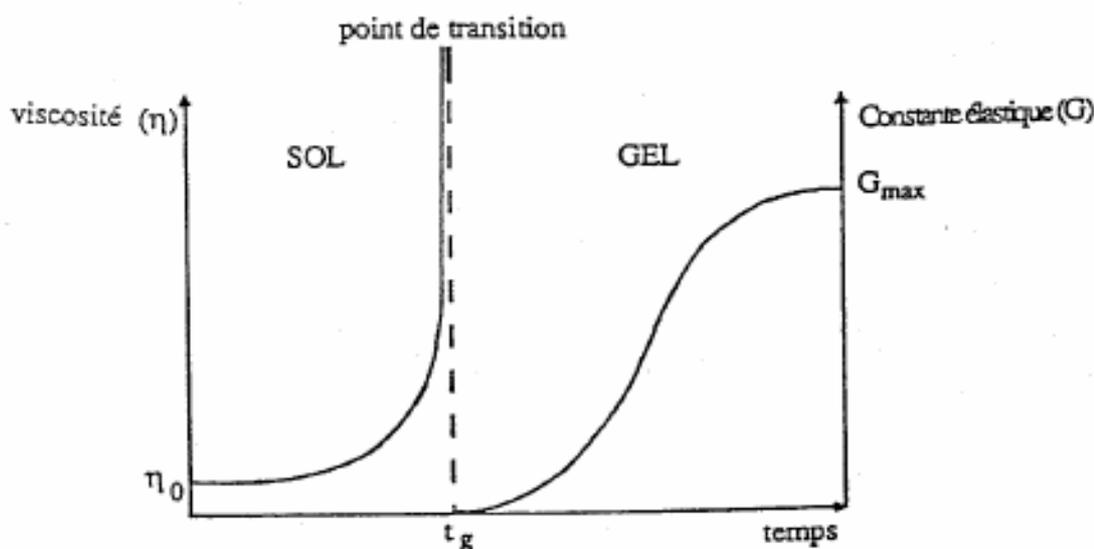


Figure I.2 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [17].

I.5.4. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction :

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Etant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [18].

Comme les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. On utilisera de préférence l'alcool correspondant au ligand $-(OR)$ de l'alkoxyde. Cette précaution est prise afin d'éviter aussi d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Etant donné les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet les radicaux libres, hydronium $-(H_3O)^+$ et hydroxyle $-(OH)^-$, n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation hydronium $-(H_3O)^+$ attiré par l'oxygène facilitera la substitution des groupements $-(OR)^-$ par $-(OH)^-$, donc la présence d'ions hydroniums $-(H_3O)^+$ favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que l'anion hydroxyle $-(OH)^-$ attiré par le cation métallique M^{z+} privilégiera la formation de liaisons $M-O-M$, donc la présence d'anions hydroxydes $-(OH)^-$ favorisera la réaction de condensation.

I.6. Description des étapes réalisation des films :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [19].

I.6.1. Spin-Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure I.3 :

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

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [20] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

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

Avec :

- c : une constante
- e : la vitesse d'évaporation,
- η : la viscosité de la solution
- ω : la vitesse de rotation
- ρ : la densité de la solution.

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

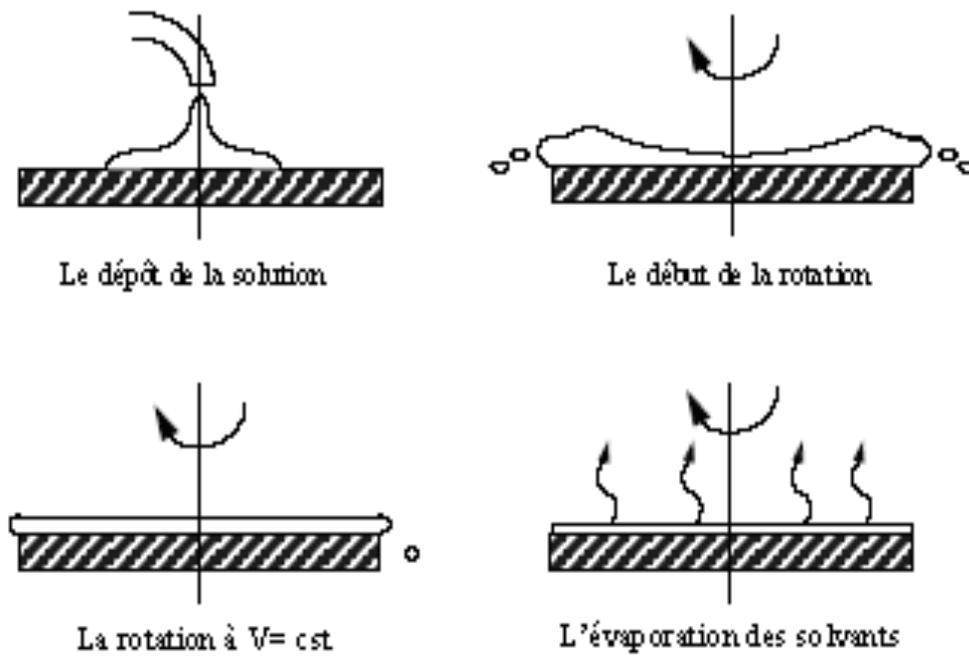


Figure I.3: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [20].

I.6.2. Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire :

On fait défilier le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [21] (Fig. I.4). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

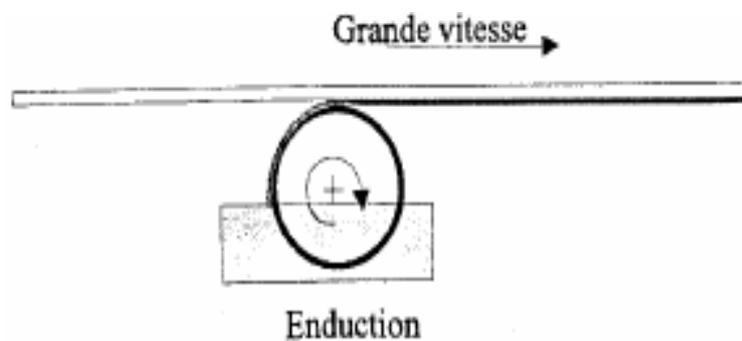


Figure I.4: Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [21].

I.6.3. Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait :

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [22], les cellules solaires [23], les systèmes photo-catalytiques [24], les systèmes électrochromes [25], les capteurs [26] et les guides d'onde [27,28].

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'aggrégation [29]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [30].

Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes, et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Si, Verre, ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de broyage et de pressage de poudre.

I.6.3.1. Le dépôt de films par Dip-Coating :

Cette méthode (Fig. I.5) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste les nombreux travaux effectués au Laboratoire de Céramiques de Constantine [28, 31, 32].

Le dispositif utilisé est composé d'un béccher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure I.6. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les

cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [33].

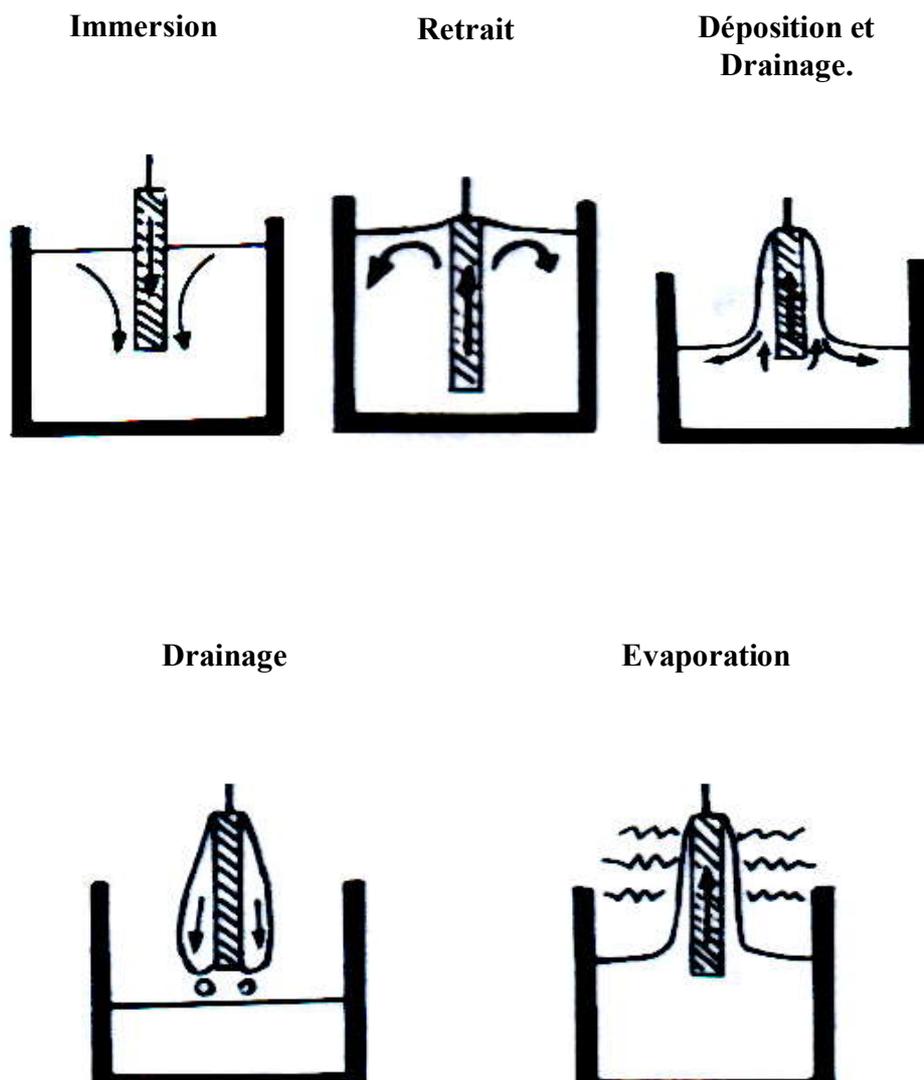


Figure I.5: Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.

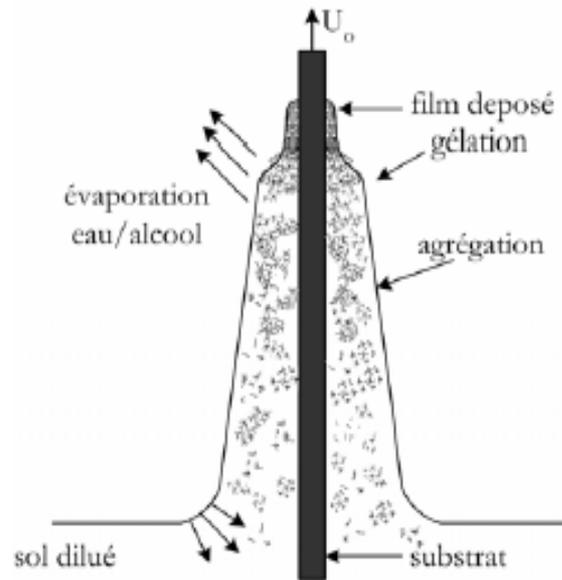


Figure I.6 : Le liquide déposé sur le substrat [33]

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [34]. La figure I.7 en rappelle les principaux aspects.

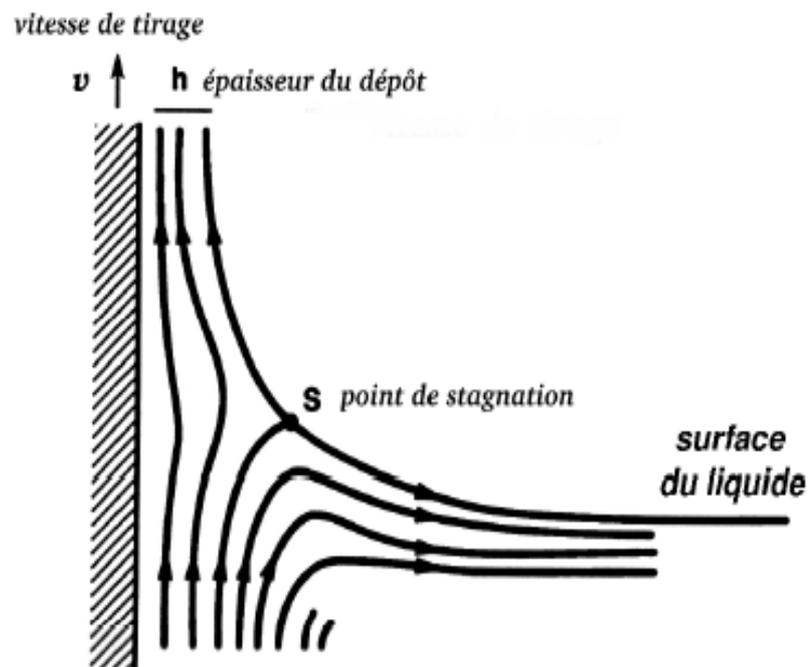


Figure I.7 : Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [34].

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

I.6.3.2. Séchage et traitement thermique :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Fig. I.8).

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 15mn, 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.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

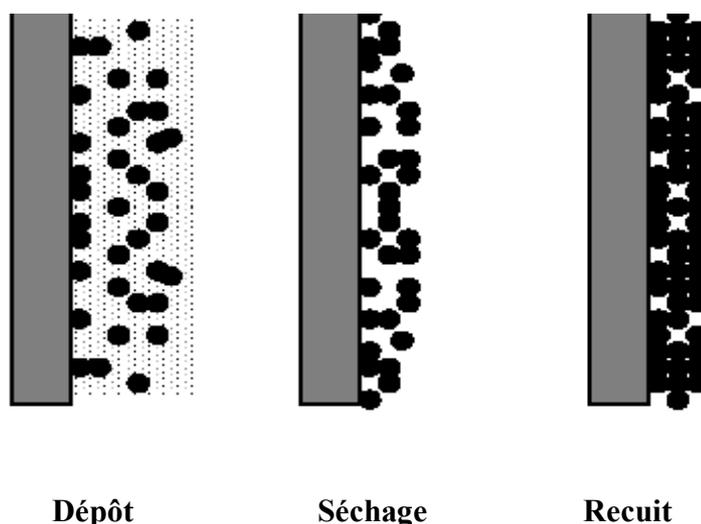


Figure I.8 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces

a) Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_p induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure I.9, où les forces capillaires sont données par la relation suivante[35] :

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

Où :

θ : est l'angle de mouillage

γ : la tension superficielle du sol

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 [36], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C.

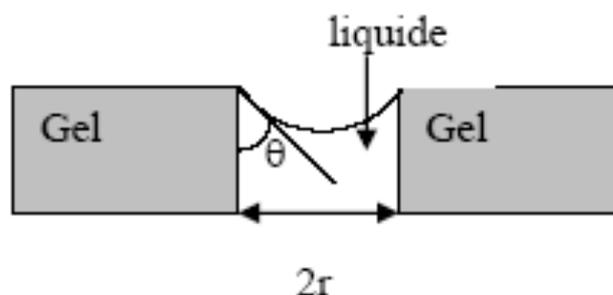


Figure I.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

B) Le traitement thermique des couches minces :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [19]. C'est uniquement après 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 1400 °C.

I.7. L'influence de différents paramètres sur les couches minces :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche [34]

- Résistance de la viscosité.
- Force de gravité.
- Force résultante des tensions superficielles.
- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- Gradient des tensions superficielles.
- Pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit due à l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol.

D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la force capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore [34].

Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée, pourtant en dessus du point de stagnation, tous les éléments de la couche se meuvent vers le haut de sorte que toutes les espèces inorganiques entraînées qui dépassent le point de stagnation s'incorporent dans la couche finale déposée.

CHAPITRE II

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur les différentes propriétés physicochimiques de l'oxyde de silicium, et les domaines de son application.

II.1. Généralités sur le dioxyde de silicium :

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute SiO_2 , constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mais pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique est amorphe.

La connaissance des structures cristallines est une aide précieuse dans la compréhension de la structure de volume et de surface de la silice amorphe. La silice cristalline peut présenter des structures différentes suivant la température et la pression. Ainsi, le quartz est la forme cristalline stable en dessous de 867°C , la cristobalite en dessous de 1713°C et la trydimite en dessous de 1470°C . Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Mais toutes les formes de silice contiennent des liaisons Si-O-Si qui sont les plus stables de toutes les liaisons Si-X. Dans le cas de la silice amorphe, la structure de volume, à l'opposé de la silice cristalline, est un enchaînement aléatoire des unités $[\text{SiO}_4]$.

Contrairement aux silices cristallines qui présentent une surface spécifique équivalente à leur surface géométrique, les silices de synthèse présentent des surfaces spécifiques importantes, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. Elles sont alors beaucoup plus réactives, à l'opposé des premières qui sont limitées par la surface externe des cristaux.

II.1.1. Structure du SiO_2 :

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [37]. 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.

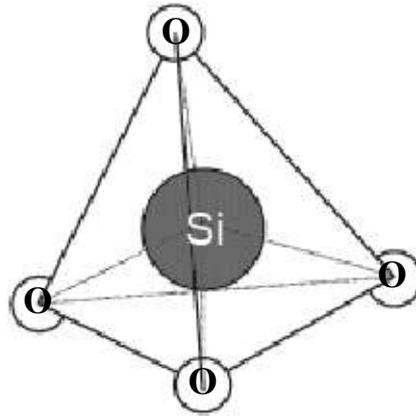


Figure II-1 : motif de base de la silice.

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 [38]).

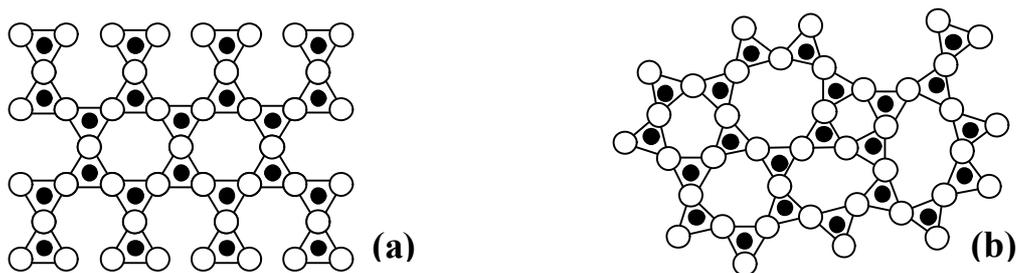


Figure II-2 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe[38].

II.1.2. Le Quartz :

II.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 [39]. 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 par mériédrie [40]. Le quartz β droit a un groupe spatial $P6_422$ (Figure II- 4).

Le quartz α cristallise dans la tétartoédrie holoaxe du système hexagonal 32, ce qui permet l'existence de nombreuses macles par mériédrie [40]. Le quartz α droit a pour groupe spatial $P3_221$ (Figure II-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 α droit est de 1/2. Les données structurales récapitulatives et les paramètres du réseau pour le quartz sont donnés dans le tableau II.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 [41].

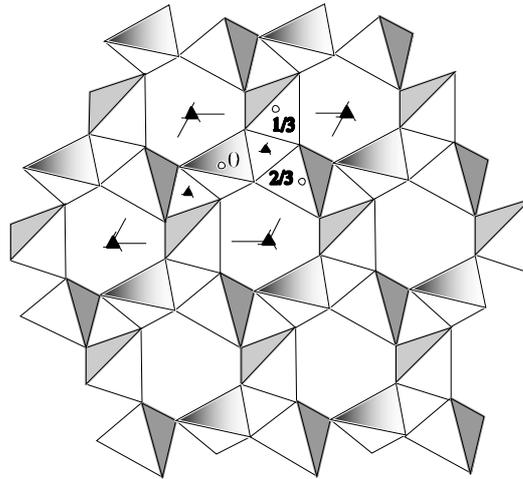


Figure II-3: Quartz α dextrogyre $P3_221$, projection suivant C [39].

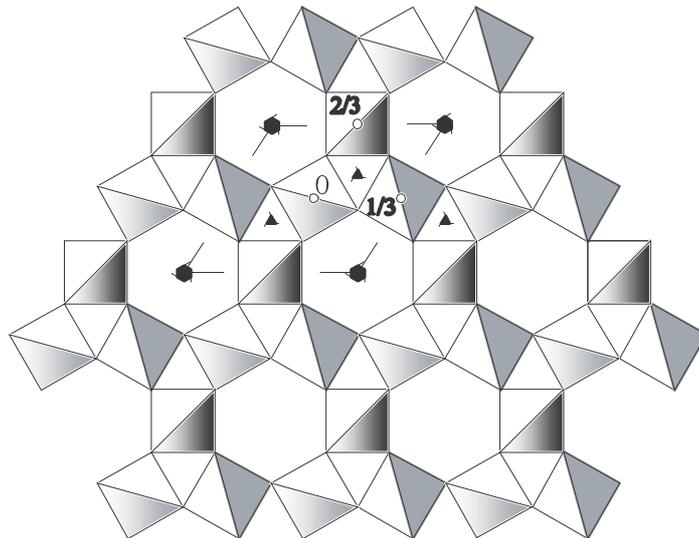


Figure II-4: Quartz β dans le groupe $P6_422$, suivant l'axe C [39].

Tableau II.1 : Données structurales et paramètres du réseau du quartz [39].

	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 [41].

II.1.3 La tridymite :

Cette phase comporte beaucoup de polymorphes de basse pression [40]. La tridymite β (tridymite-HP) appartient à l'holoédrie du système hexagonal : P6_{3/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 II-6). La liaison tétraédrique entre les feuillets est celle pour la tridymite. 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 II. 2 : Données structurales de la tridymite-HP [39].

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

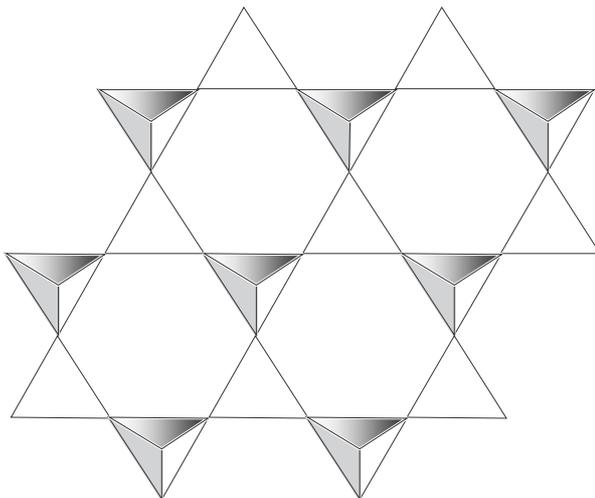
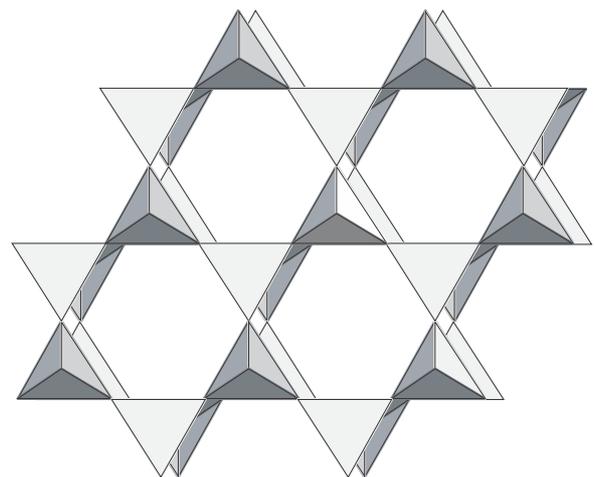


Figure II-5 : Feuillet servant de base à la structure de la tridymite et de la cristobalite, [39].

Figure II-6 : Vue en perspective de la structure de la tridymite, Structure ABAB..., B étant le feuillet miroir de A [39].



II.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 [42]. Les anneaux de six membres sont de forme ditrigonale (Figure II-7). Le groupe spatial pour cette structure est Fd3m (Tableau II.3). [40].

La cristobalite α est quadratique (P4₁2₁2, $a = 4,969 \text{ \AA}$ et $c = 6,926 \text{ \AA}$). Sa structure est très proche de la cristobalite β , les anneaux ditrigonaux se transformant en anneaux ovales distordus (Figure II-8). [39].

Tableau II.3 : Données structurales de la cristobalite [39].

	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 ³)	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

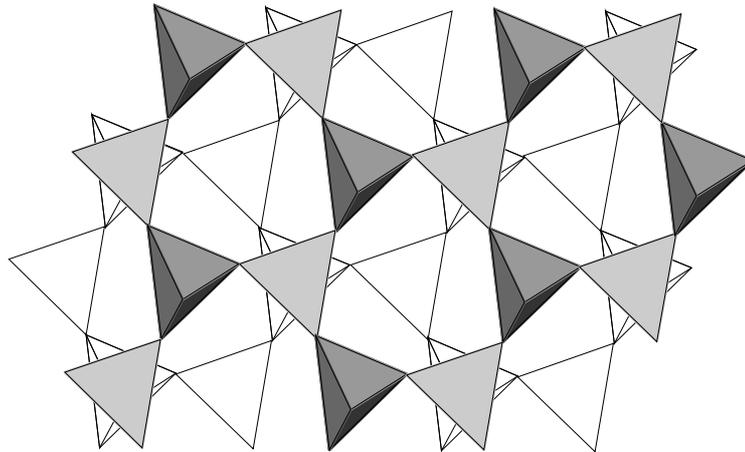


Figure II.7 : Structure de la cristobalite β , Cette configuration est la plus stable, les forces de répulsion étant les plus faibles [39]

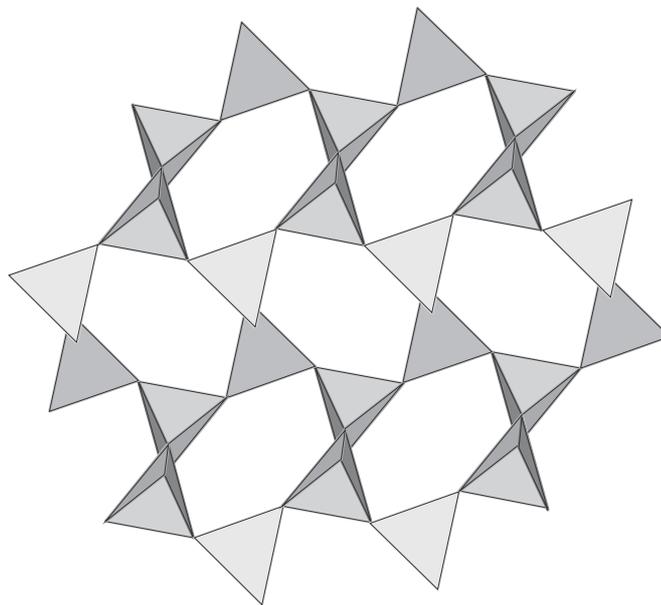


Figure II.8 : Structure de la cristobalite α [39] .

II.1.5 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) [43] 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 linéariser les liaisons, ce qui se traduit par l'acquisition d'une symétrie plus haute. A 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 II.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). La tridymite β se transforme en cristobalite β à 1470°C. La cristobalite β est stable jusqu'à 1713°C, température du point de fusion de la silice. Cette phase est également métastable à P et T atmosphérique mais sa transformation en tridymite β , reconstructive, est aussi très longue. [43]

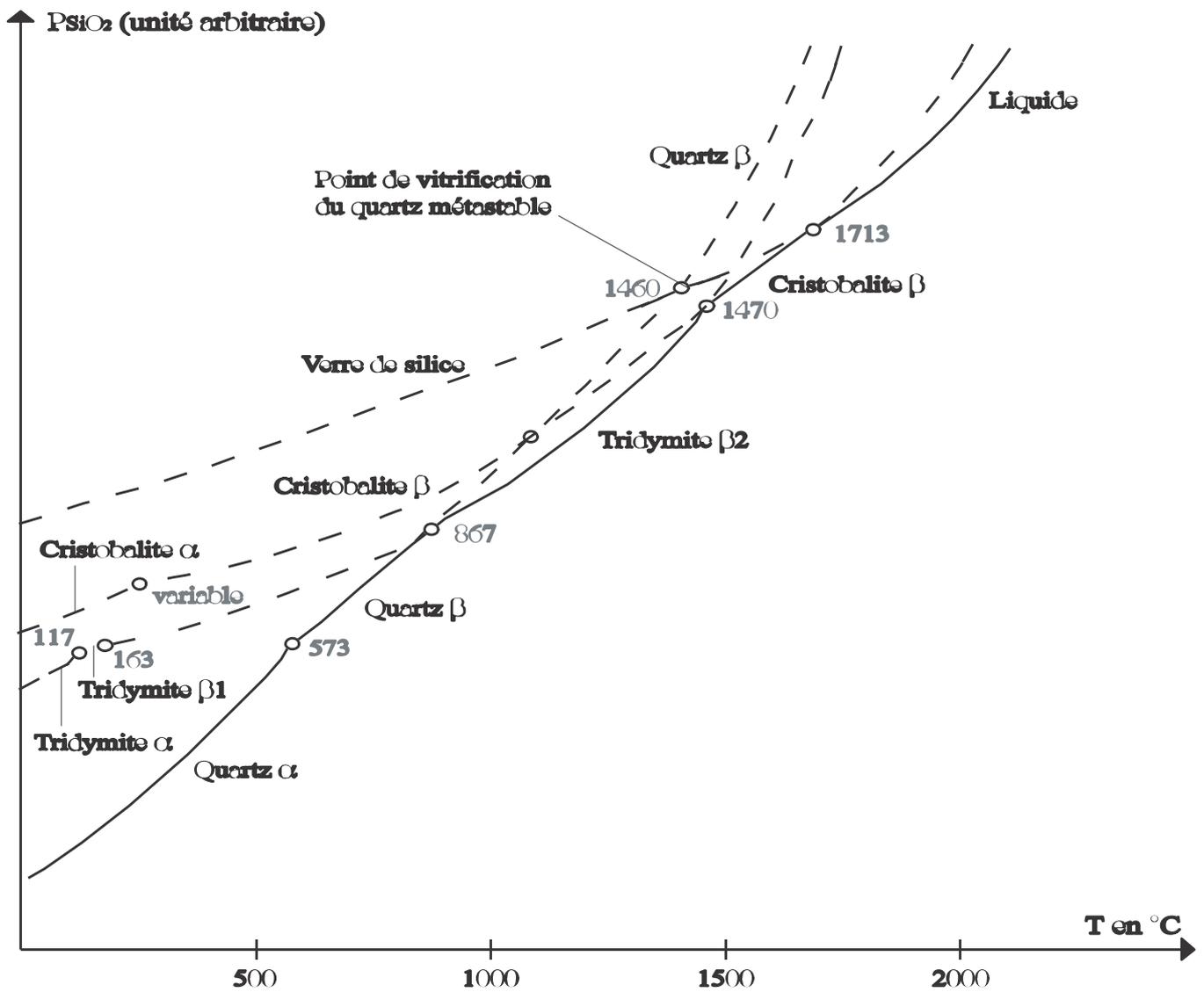


Figure II.9 domaines de stabilité des polymorphes de basse pression de la silice. [43]

II.2. Propriétés du dioxyde de silicium :

II.2.1 propriétés électriques :

La résistivité du quartz a été étudiée par Wenden H.E [44]. 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 l'augmentation 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 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. L'étude de la résistivité de plusieurs sections de quartz suivant différents angles par rapport à C a montré une relation systématique entre orientation et résistivité.

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 suivant C 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 C[45].

II.2.1.1 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 [46].

Ce diagramme est représenté ci dessous :

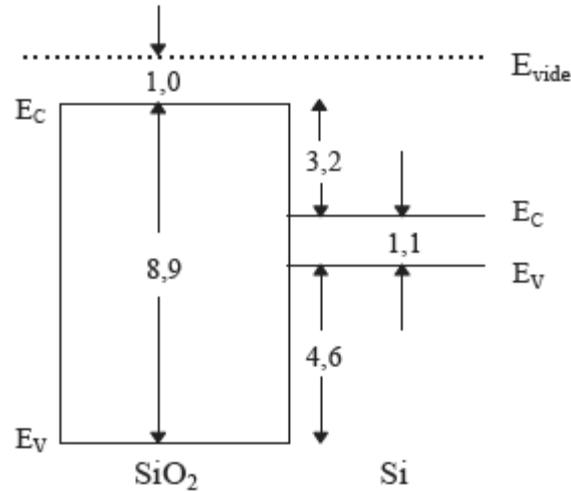


Figure II.10 : Diagramme de bandes du système Si-SiO₂[46].

A partir de ce diagramme on constate que la largeur de la bande interdite de l'oxyde est relativement importante (environ 8,8 eV contre 5,1 eV pour le nitrure de silicium, Si₃N₄, par exemple), 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, [47].

II.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 C et de 16,3 perpendiculairement à cet axe [41]. 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, [48].

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

II.2.3 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 [49]. 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 [49] a montré que l'effet d'un champ électrique peut être interprété par une déformation et une réorientation des tétraèdres SiO_4 . 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, [49]. Le tenseur piézo-électrique du quartz (d_{ijk}) est de la forme :

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

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

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 II.11).

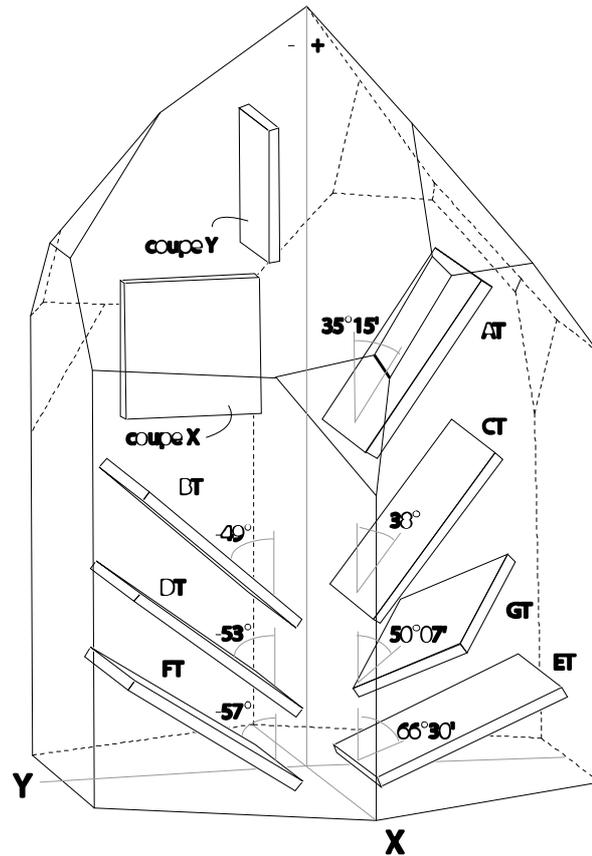


Figure II.11 : Orientation des coupes par rapport aux axes piézo-électriques du quartz, X et Z sont identiques aux axes a et c du quartz, (Y =12.0). [50].

II.2.4 Les propriétés chimiques :

La forme cristallisée du dioxyde de silicium à température ambiante, le quartz α , est un des polymorphes de la silice les plus purs. Cette constatation est unanime quels que soient les auteurs. 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, [51] et bien entendu dans les fractures totalement ou partiellement cicatrisées.

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 [52], 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 [53] et Wünsch [54].

II.3. Domaines d'applications :

La silice est chimiquement stable et n'est guère attaquée que par l'acide fluorhydrique, réaction utilisée dans la gravure sur verre. Cette réaction empêche d'utiliser du verre de silice pour manipuler le fluor.

Le verre de silice est de la silice non cristallisée utilisée dans la fabrication des instruments d'optique, d'appareils de laboratoire et de fibre de verre.

La silice se dissout très partiellement dans l'eau pure sous la forme de Si(OH)_4 l'acide silicique (acide faible). La limite de solubilité étant de 0,140 g/l à 25 °C. Cette solubilité augmente très fortement avec le pH (formation d'ion silicate, par la présence d'alcali dans une eau en bouteille), la température et la pression ; ainsi cette solubilité atteint 20 % dans l'eau supercritique à 500 °C et 1000 bars.

Dans l'eau, l'acide silicique forme des suspensions colloïdales qui sont responsables de l'apparente opacité de l'eau lorsqu'elles sont présentes. C'est le cas dans l'eau des geysers comme celui de Geysir en Islande. Pour une concentration donnée en silice colloïdale, la couleur bleue est d'autant plus intense que l'eau est froide (la solubilité de Si(OH)_4 est alors plus faible).

La silice est aussi l'un des meilleurs isolants électriques qui existe. Pour cette raison, elle est souvent utilisée sur des circuits électriques de silicium, simplement en oxydant les couches voulues. [68].

CHAPITRE III

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

Nous décrivons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des couches minces de SiO₂ à partir d'un alkoxyde organométallique par voie Sol-Gel. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

III.1. Elaboration des couches minces :

Les couches minces d'oxyde de silicium, l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie sol-gel. Le processus que nous avons retenu est le trempage-tirage ou dip-coating.

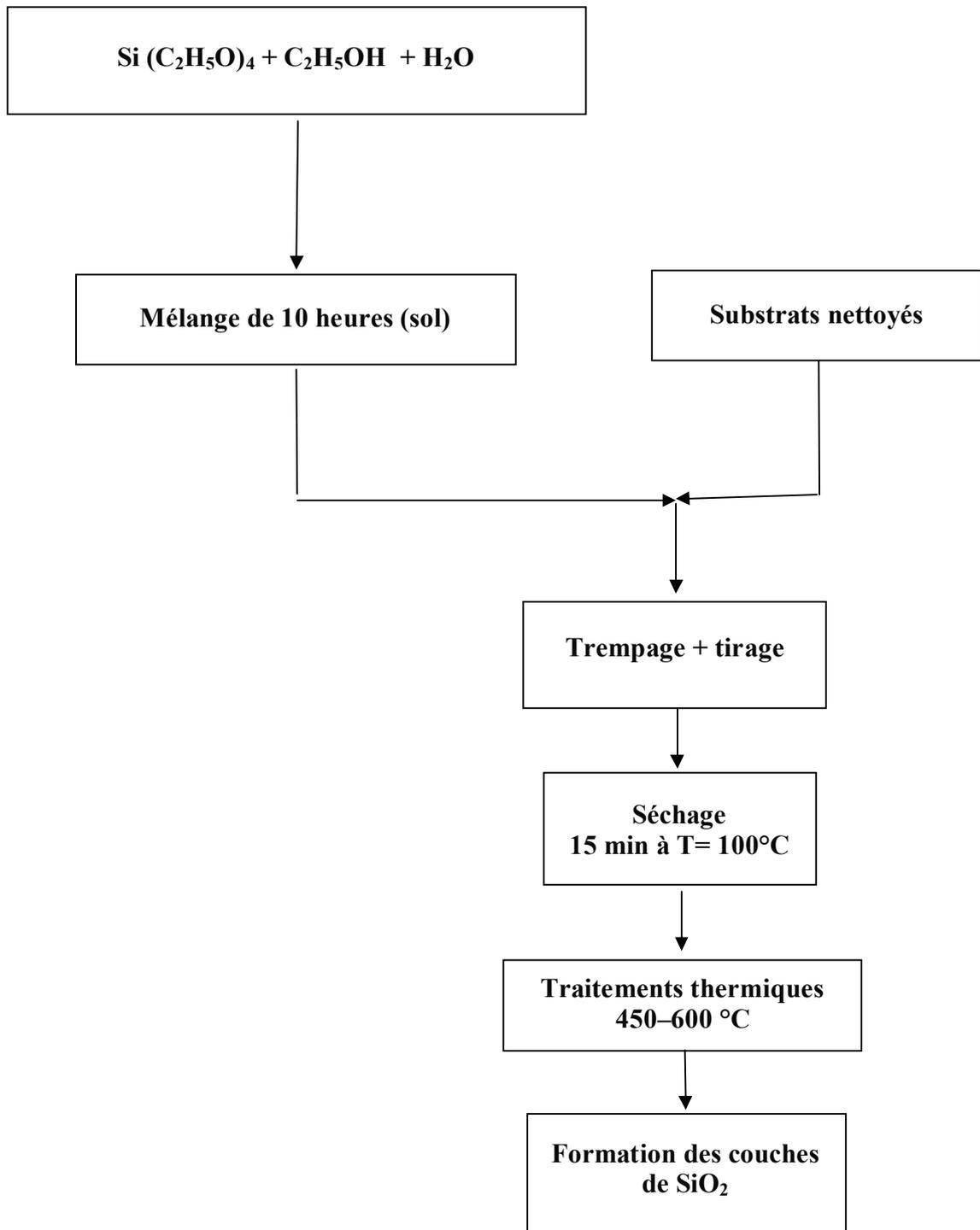
III.1.1. Préparation de la solution de trempage :

Nous utilisons comme alkoxyde de silicium, le (tetra-ethyl-ortho-silicate) Si (OC₂H₅)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 deux 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 poudre.

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.



Organigramme III.1 : Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de silicium.

III.1.2. Nettoyage des substrats :

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,517$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632,8nm$, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ C$.

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Séchage des échantillons.

III.1.3. Le dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage :

Dans cette partie, nous présentons la technique permettant l'élaboration des couches minces, ainsi les différentes méthodes de caractérisation de leurs propriétés.

Le dépôt des couches minces de SiO_2 sur un substrat en verre, par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage conçu et réalisé par l'équipe d'Opto-céramique du laboratoire de céramiques (Figure.III.2).

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans la solution, on laisse quelques minutes pour stabiliser et homogénéiser la solution. Et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation des 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. Une photographie du dispositif de trempage est illustrée sur la figure III.2.

La figure.III.3 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage–retrait.



Figure III.2 : Dispositif de dépôt (conception et mise au point au laboratoire).

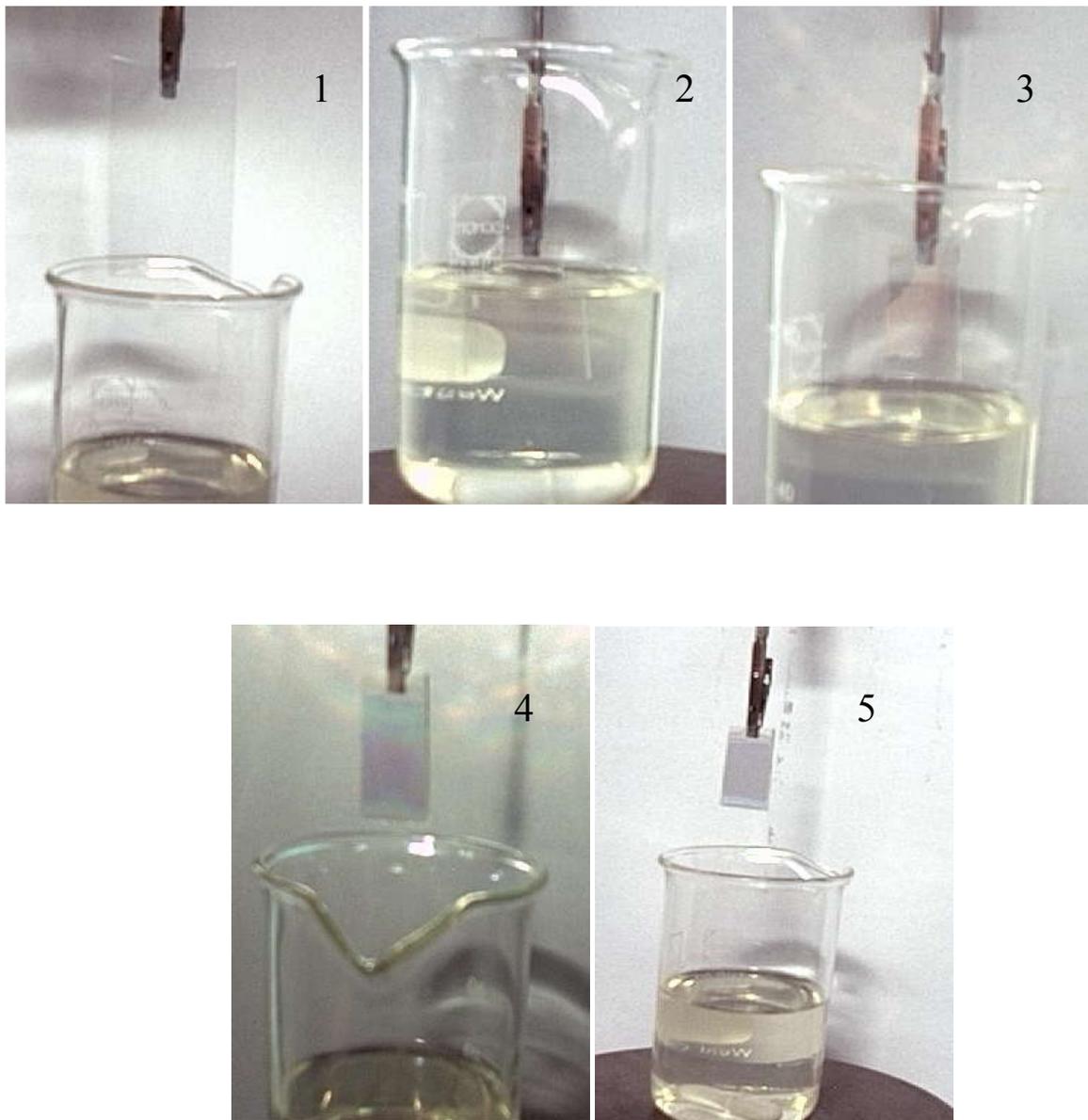


Figure III.3 : les différentes étapes de la formation d'une couche mince de SiO_2 par la méthode de trempage-tirage :

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.1.4. Optimisation des paramètres de dépôt :

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement. Parmi les principaux facteurs contrôlant ce processus, nous pouvons citer : la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt, le PH de la solution, le taux d'humidité de l'air et la température de la salle de préparation.

La température de la salle est le premier paramètre à considérer. En effet, elle influe fortement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du sol, plus elle est élevée et plus les cinétiques de réaction sont rapides. La concentration de la solution intervient de manière notable lors de la phase de condensation. En effet, plus elle est faible et plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retardera la réaction de condensation.

III.1.5. Dépôt des couches minces :

Lorsqu'un substrat (lame de verre) soigneusement lavé et séché est trempé dans la solution de dépôt aux conditions de la salle de préparation (à la température ambiante). Après 15 minutes de maintien dans la solution, nous retirons de celle-ci à une vitesse contrôlée. La couche mince se forme sur le substrat (Les différentes étapes du procédé de dépôt sont illustrées sur la figure III.3). Après chaque trempage, les échantillons sont séchés à la température 100°C pendant 15 minutes.

Nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales, et optiques de SiO₂. Le recuit sur les substrats en verre se fait dans un intervalle de température allant de 450 à 600°C.

III.2. 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 la poudre de l'oxyde de silicium. Nous étudions en particulier les caractéristiques structurales et optiques de ces échantillons.

III.2.1. Etudes Structurales :

III.2.1.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

C'est une méthode d'analyse thermique qui a pour but de mettre en évidence les transformations qui affectent la structure des matériaux et alliages, lorsque l'on fait varier leur température.

A chaque transformation est associée une variation de l'enthalpie ; le matériau dégage ou absorbe une énergie, en principe une différence ΔT de deux températures, celle du matériau à étudier et celle d'une référence qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

Les progrès actuels de la transformation ont permis qu'on peut transformer ce ΔT en une différence de flux thermiques entre l'échantillon et la référence, ce qui permet de passer de l'analyse thermique différentielle (ATD) à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Les deux méthodes se distinguent l'une de l'autre, au cours des transformations opérées dans le matériau ou l'alliage par :

- ➔ Une différence de température entre l'échantillon et une substance inerte (référence) "ATD".
- ➔ Des flux thermiques "DSC".

Pendant une réaction enregistrée par DSC on distingue deux genres de pics :

- ☞ Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base.
- ☞ Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en-dessous de la ligne de base.

Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(T) \text{ , soit } \Delta H = \int C_p \cdot dT.$$

Dans notre étude on s'est servi d'un analyseur SETARAM DSC 92 pour suivre l'évolution structurale de notre xérogel .Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante jusqu'à la température 500°C, avec un maintien de 5 minutes à cette température et une vitesse de chauffage de 5°C/min.

III.2.1.2. Diffractomètre des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, et la taille des grains.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000 ADVANCE de l'université de Ouargla et celui du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) Alger. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 70°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre (I =30 mA et V= 40 KV), en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

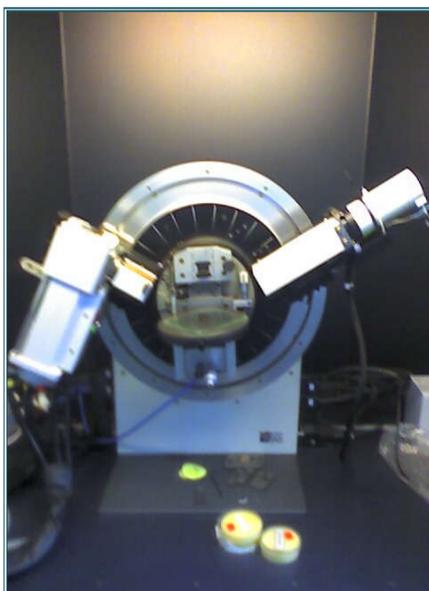


Figure III.5 : diffractomètre de type Brunkers Axs Advanced

III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge par transformation de fourrier :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}]$. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure

d'un capot en plexiglas, afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante, Dans la poudre de SiO₂.

III.2.2. Etudes optiques :

Les méthodes spectroscopiques présentent l'avantage, sur d'autres méthodes, d'être simples et surtout non destructives. De plus, elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. En effet, de simples mesures de transmittance dans la fenêtre visible permettent de déterminer : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince. De plus, les spectres obtenus en infra rouge par transformée de Fourier, nous donnent de précieuses indications sur la nature des liaisons chimiques au sein du matériau.

III.2.2.1 - Spectroscopie UV-Visible :

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié *d'UV-Visible*, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes.

Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [55].

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, SHUMADZU UV3101PC, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure III.6. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 190 nm et 3200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

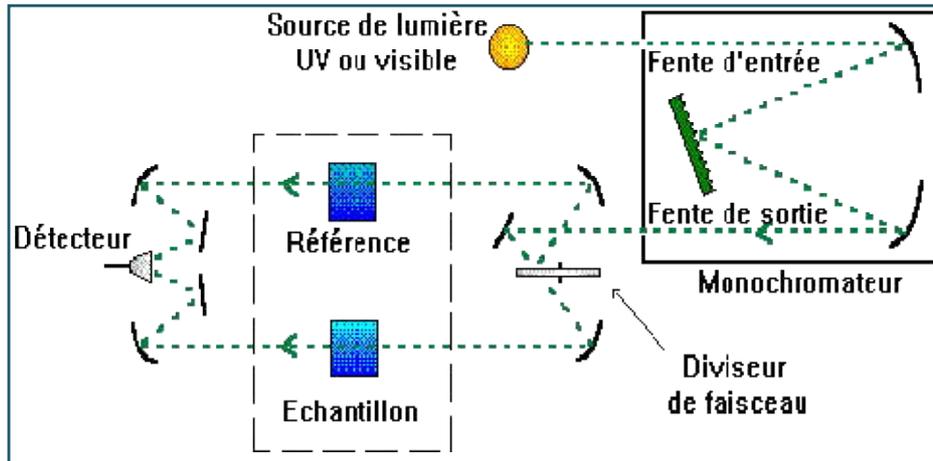


Figure III.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [56].

En exploitant ces courbes, nous avons pu calculer l'épaisseur des films. Ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de SiO_2 : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de la bande de valence et l'indice de réfraction. La transmittance de la couche de SiO_2 est obtenue par soustraction de la transmittance de la lame de verre vierge (faisceau de référence) de la transmittance de l'échantillon (faisceau de mesure). Pour cela on intercale sur le chemin optique du faisceau de référence une lame de verre vierge, alors que sur le chemin optique du second faisceau on intercale la couche mince de SiO_2 sur son substrat.

III.2.2.2. Microscopie optique :

L'évolution structurale des échantillons en fonction de la température et le nombre des couches déposées a été suivie à l'aide d'un microscope optique de type AXIOVERT25, Bx51M relié à un micro-ordinateur sur lequel s'affichent les micrographies.

CHAPITRE IV

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent. Nous allons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de SiO₂ élaborées par le procédé dip-coating.

IV.1 - Etudes des propriétés structurales:

IV.1.1 - Caractérisation de la poudre :

La figure IV.1 montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue à partir de la solution d'alkoxyde de silicium après l'évaporation des composés organiques.

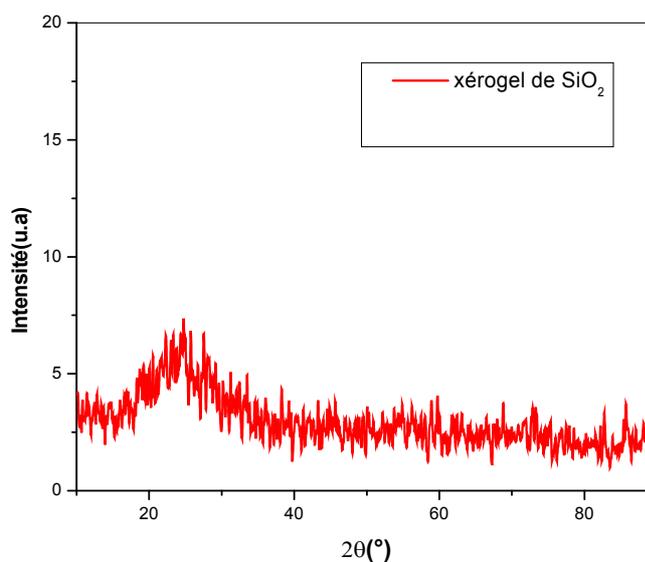


Figure IV.1: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de SiO₂

La poudre obtenue avant recuit est amorphe. Il est donc nécessaire de faire un recuit à haute température pour cristalliser la poudre. Afin de suivre son évolution structurale avec la température, nous avons procédé à une analyse calorimétrique différentielle (DSC), par balayage à faible vitesse ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) entre la température ambiante et 500°C (figure IV. 2).

D'après la courbe d'analyse thermique, nous observons d'une part à la température 118°C un pic endothermique, correspondant à l'évaporation adsorbée de molécules d'eau et d'autre part à 300°C un pic exothermique qui peut être attribué à l'oxydation de $-\text{CH}_3$ développé par la modification de matières organiques résiduelles ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) [57].

Nous constatons qu'un recuit à une température supérieure ou égale à 300°C fait disparaître tous les composés organiques résiduels et permet un début de cristallisation de la poudre.

En réalité la cristallisation de SiO_2 en couche mince est plus nuancée. Elle dépend fortement : de la solution de dépôt, de la vitesse de retrait ainsi que de la température de recuit. En effet, la variation des conditions opératoires fait apparaître différentes transformations structurales de SiO_2 .

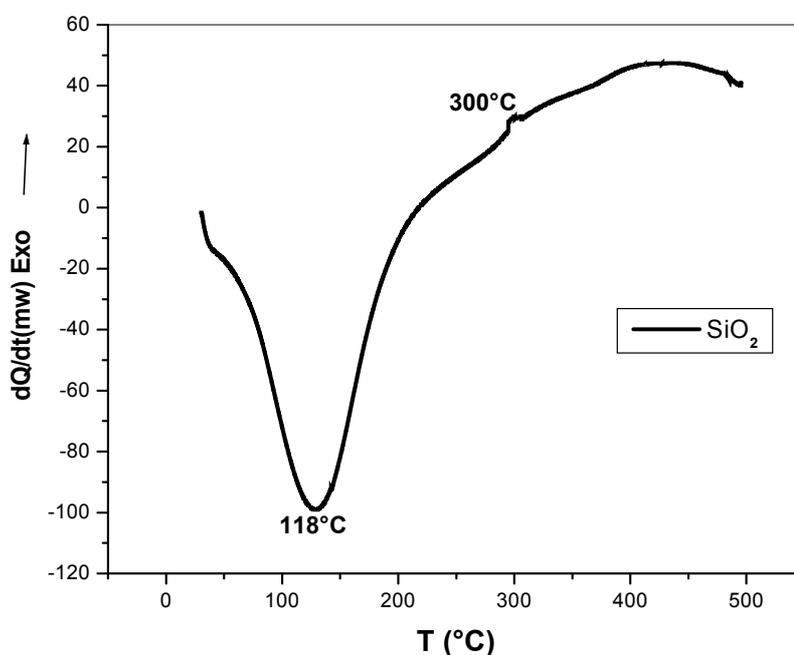


Figure IV.2 : Courbe DSC de la poudre de SiO_2 .

IV.1 .1.2. Spectre Infra–Rouge :

La plus part des fréquences de 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.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

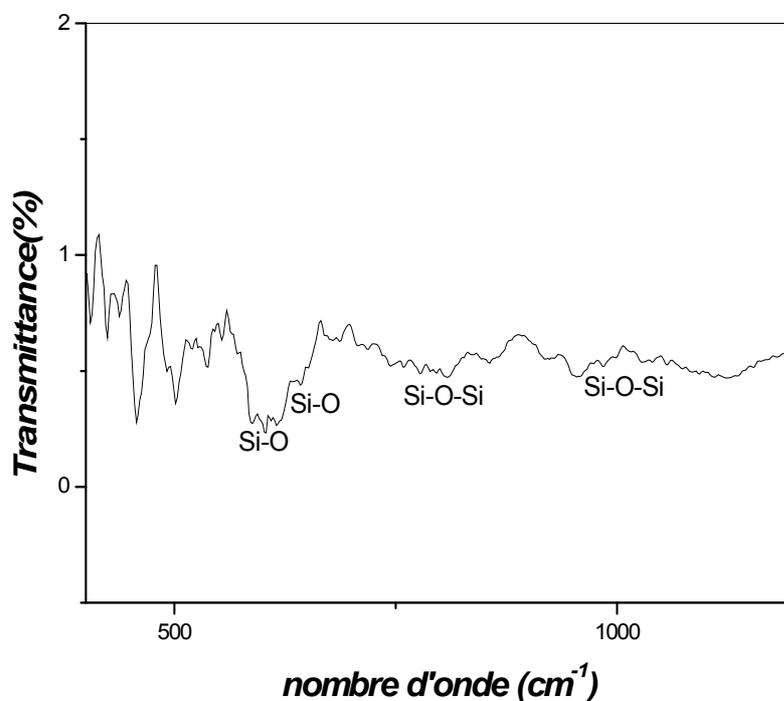


Figure IV.3 : Spectres Infra-rouge du la poudre (xérogel).

La figure IV-3 présente le spectre IR de poudre de silice SiO_2 . Le spectre permet d'observer plusieurs bandes dont la première est située à 1000 cm^{-1} , qui correspond à l'extension du mode vibrationnel caractéristique du groupement Si-O-Si [58]. Alors que la bande située à 810 cm^{-1} est aussi assignée au groupement Si-O-Si. Enfin les bandes 600 cm^{-1} et 440 cm^{-1} correspondent au mode vibrationnel de la liaison Si-O [59]. La présence de liaisons isolées (Si-O) montrent l'existence de liaison Si-O engagées dans une chaîne $-\text{[Si-O-Si-O]}-$.

IV.1.2 - Spectres de diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, permet de déterminer dans le cas des matériaux cristallins, la nature des phases en présence ainsi que les plans (hkl) de ces phases qui diffractent. Nous allons utiliser ces faits pour suivre l'évolution des couches minces de SiO_2 en fonction des recuits thermiques. Dans le système de cristal HCP, il existe quatre axes principaux, ce qui conduit à quatre indices de Miller par exemple vous pouvez voir les articles se référant à une HCP (hkil) de surface. Il est à noter, toutefois, que les intersections sur les trois premiers axes sont nécessairement liées et n'est pas complètement indépendant; par conséquent nous choisirons les trois valeurs des premiers indices de Miller sont également liés par une relation mathématique simple. [60].

IV.1.2.1- Caractérisation des films minces de SiO_2 :

Sur la figure (IV.4), nous avons superposé les spectres DRX des échantillons, obtenus après 6 trempages et recuits pendant 1 heure à différentes températures. L'absence des pics de diffraction pour les échantillons recuits à 450°C signifie que la couche mince est encore amorphe.

A la température de recuit 500°C , nous observons un seul pic de diffraction, qui commence à apparaître à $2\theta = 26,83^\circ$. Ce dernier est attribué au plan (101) de la phase quartz α . Par contre à la température de recuit 550°C , nous constatons l'apparition de deux pics de diffraction à $2\theta = 26,83^\circ$ et $2\theta = 45,3^\circ$. Ces pics sont attribués aussi plans (101), (201) de la phase quartz α . Enfin à la température de recuit 600°C , nous remarquons plusieurs pics de diffraction : les pics situés à $2\theta = 22,07^\circ$ et $2\theta = 26^\circ$ sont attribués aux (112), (202) de la phase quartz β , alors que celui à $2\theta = 57,29^\circ$ correspond au plan (210) de la phase quartz α .

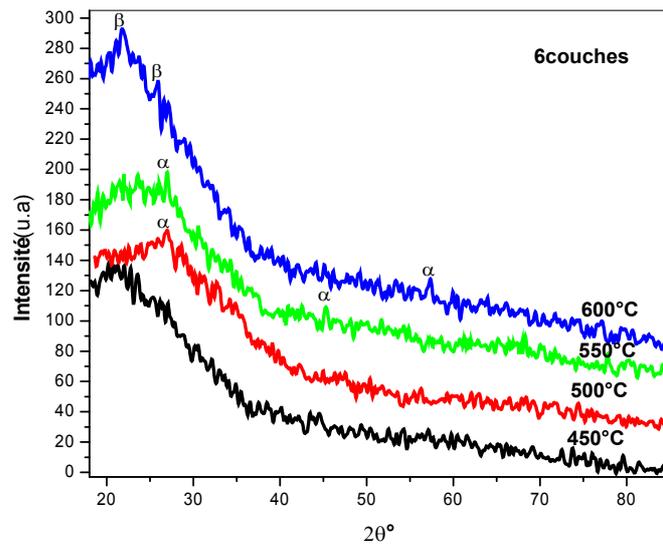


Figure IV.4 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de SiO₂ pour différentes températures. (α : quartz α , β : quartz β)

Cependant, la diffraction assez marquée de ces échantillons peut être expliquée par :

- la température de recuit qui est largement suffisante pour permettre une cristallisation,
- et l'intensité et la largeur des pics qui sont fonction de la température de recuit.

Sur les figures (IV.5 et IV.6), nous avons superposé aussi les spectres DRX des échantillons, obtenus aux températures 550°C et 600°C, pour différents nombres de Couches.

Nous observons que les diagrammes de diffraction en incidence rasante, pour les échantillons à 3 Couches et traités à 550°C et 600°C, ne présentent aucune raie de diffraction. Cette absence des pics de diffraction est due probablement à la faible épaisseur des couches minces.

Nous notons sur le diagramme des rayons X, pour les échantillons à 6 Couches et recuit à 500°C, nous observons un seul pic de diffraction, qui correspond à un début de cristallisation de la phase quartz α . Le réseau cristallin de quartz α est tétrartoédrie holoaxe du système hexagonal 32 et ses paramètres sont : $a = 4,91239 \text{ \AA}$ et $c = 5,40385 \text{ \AA}$.

Les raies apparaissant à 600°C sont attribuées à la diffraction des rayons X des plans (112) et (202) de la phase quartz β , de structure l'hémiédrie holoaxe du système hexagonal 622 et de paramètres $a = 4,9977 \text{ \AA}$, et $c = 5,4601 \text{ \AA}$.

Nous assistons aussi à une élévation rapide de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ce résultat traduit une augmentation du taux de cristallinité du matériau, qui s'accompagne d'un grossissement de la taille des grains.

Nous pouvons donc affirmer que la transition de la phase quartz α s'amorce entre 500°C et 550°C, alors que celle de la phase quartz β débute entre 550°C et 600°C.

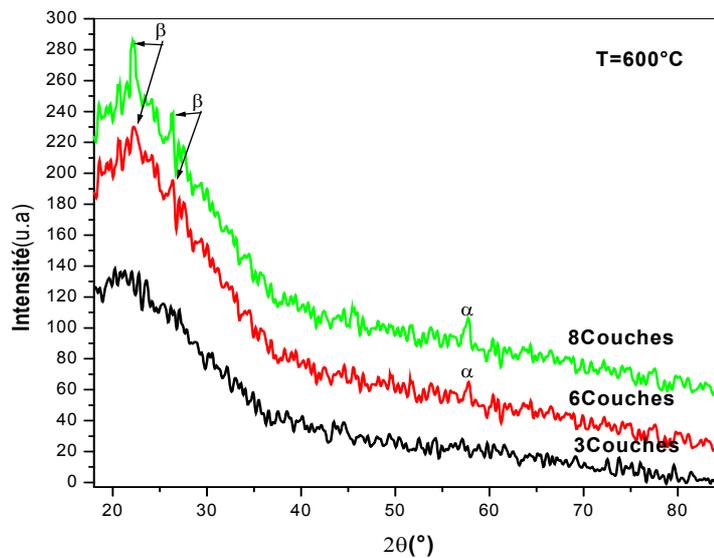


Figure IV.5 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de SiO₂ pour différents nombres de couches (α : quartz α , β : quartz β)

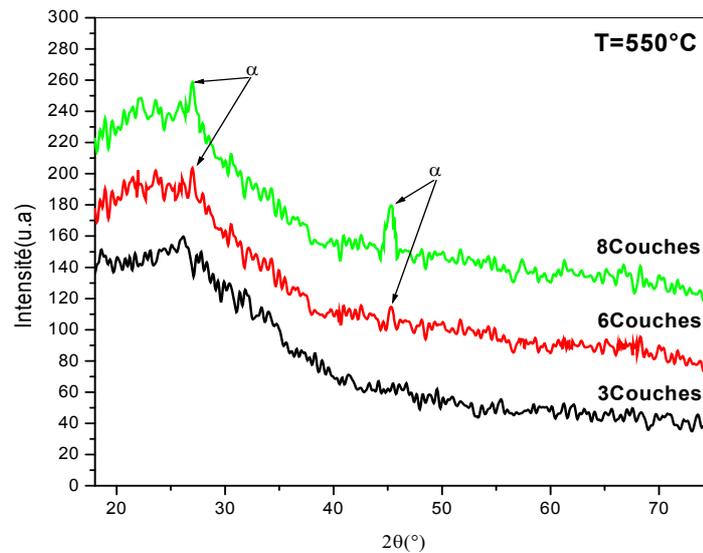


Figure IV.6 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de SiO₂ pour différents nombres de couches (α : quartz α , β : quartz β)

IV.1.2.2- Détermination la taille du grain :

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de silicium. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [61] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où

L : est la taille des cristallites,

K : est une constante égale à 0,94,

λ : est la longueur d'onde de la radiation égale à 1,5406 Å.

β : est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et

θ : l'angle de diffraction.

Les valeurs calculées de la taille des grains sont données dans le tableau IV.1.

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

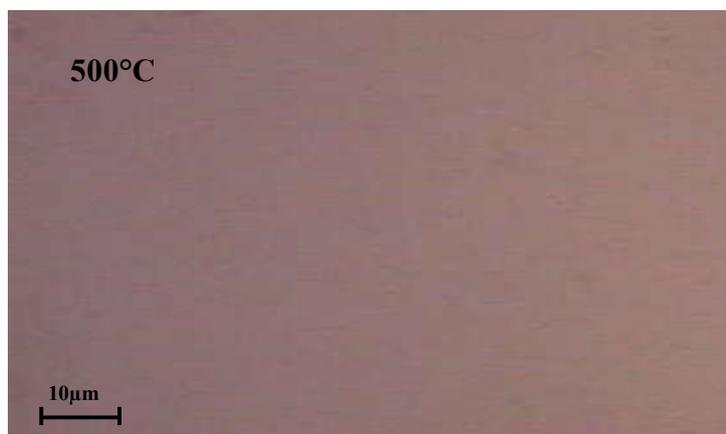
ECHANTILLONS	PHASES	L(nm)	(hkl)
6 couches 1h/500 °C	Quartz α	16,7	(101)
6 couches 1h/550 °C	Quartz α	17,1	(201)
6 couches 1h/600 °C	Quartz β	21,0	(112)
8 couches 1h/550 °C	Quartz α	19,3	(201)
8 couches 1h/600 °C	Quartz β	23,7	(112)

Le tableau précédent présente les tailles de grains calculées à différentes températures de recuit et différentes épaisseurs (nombre de couches). Nous constatons que quel que soit la température et le nombre de trempages, la taille des cristallites croît en fonction de l'augmentation de la température de recuit et de l'épaisseur.

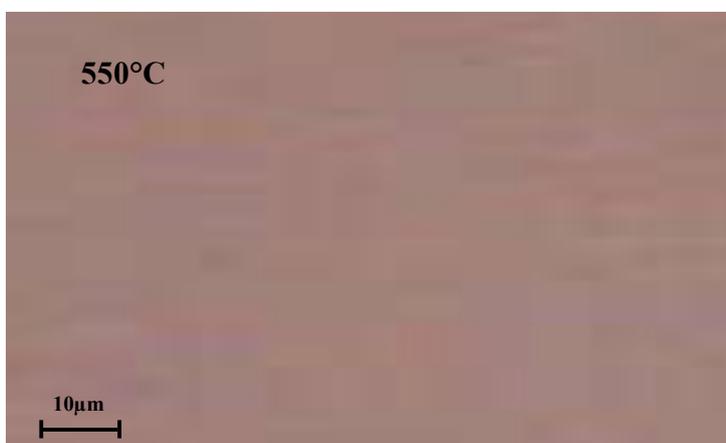
IV.1.3 -Observation par la microscopie optique :

Nous avons utilisé un microscope optique pour suivre l'évolution de la microstructure et l'état de surface des échantillons obtenus. Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables (c.à.d. des miroirs lisses), la nature de leur morphologie est très différente. La figure IV.7 montre l'évolution de la microstructure pour des échantillons traités à différentes températures 500°C, 550°C, 600°C, ces trois échantillons possèdent une épaisseur respective de 296, 445 et 420 nm. L'augmentation de température de nos films entraîne des modifications de structures et de taille de grains.

a)



b)



c)



Figure IV. 7: Micrographies optique des couches minces de SiO₂.

IV.2 - Etudes des propriétés optiques:

IV.2.1 - Comportement dans l'ultra violet et le visible:

Nous avons que l'oxyde de silicium SiO_2 présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, et que 96% de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que SiO_2 est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

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 caractéristiques optiques : seuil d'absorption optique, largeur de la bande de valence, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

IV.2.1.1 - Influence de la multiplicité des couches:

Sur la figure IV.8, nous avons superposés les spectres de transmission des couches minces, qui ont subiés un séchage, pendant 15 minutes à une température de 100°C et un recuit à la température de 500°C (multiplicité de la couche ou nombre de trempage. Ces couches minces montrent l'influence de l'épaisseur sur la transmission. Ceci se traduit par des franges d'interférences.

Les spectres de transmission ont la même allure. Il apparaît clairement que les couches minces de SiO_2 sont relativement transparentes pour le rayonnement visible et proche UV. En effet, pour les longueurs d'onde qui sont situées entre 360 et 700nm, la valeur de la transmission varie de 90 à 95%. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous observons des franges d'interférences dues à l'augmentation de l'épaisseur. Ces franges sont caractérisées par des ondulations des courbes, et sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ceci implique que les films obtenus sont homogènes et de surfaces lisses. Alors nous pouvons conclure que les films obtenus de SiO_2 sont transparents et uniformes.

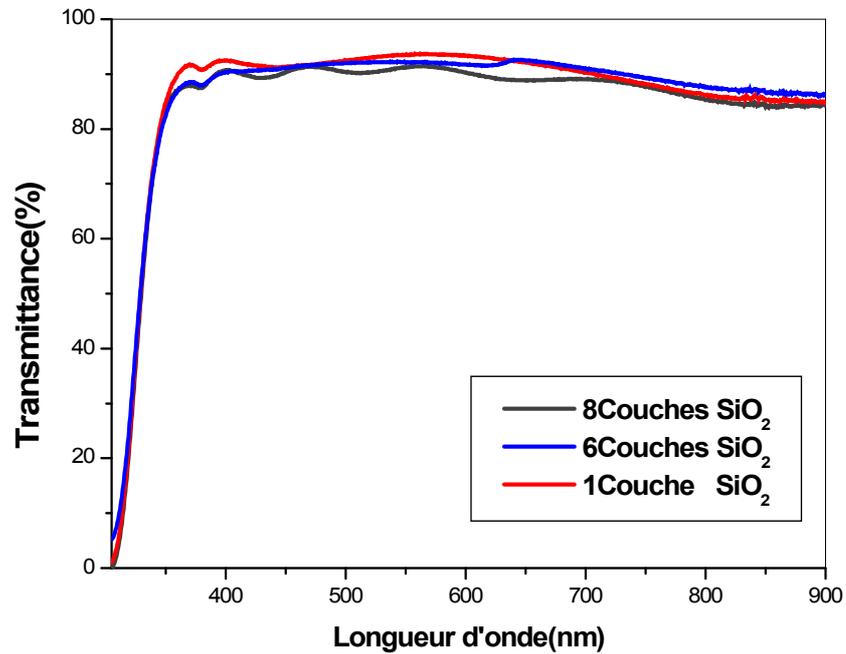


Figure IV.8: Spectres de transmission et multiplicité de la couche.

Alors pour $\lambda < 360$ nm, nous observons une forte absorption, Cette région correspond à l'absorption fondamentale. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique des films. Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance des couches minces en fonction de l'épaisseur et la température de recuit.

IV.2.1.2 - Influence de la température de recuit:

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de SiO₂ avec la température de recuit, nous avons élaborées des films de 8 couches avec un recuit pendant 1 heure à différentes températures. Les spectres UV-Visible de ces échantillons sont illustrés sur la figure IV.9.

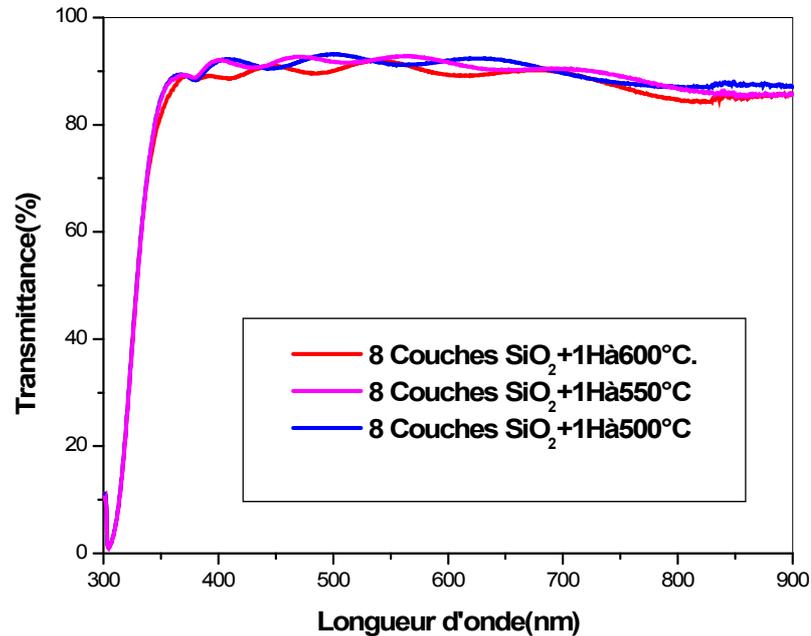


Figure IV.9: Spectres de transmittance de SiO₂ obtenues pour différentes températures de recuit.

Nous pouvons conclure que les couches minces obtenues sont opaques pour le rayonnement Ultra Violet et relativement transparent dans le visible.

Nous remarquons aussi que le nombre de franges d'interférences augmente avec la température de recuit. De même que l'étalement de celles-ci croît avec la température. Ceci est attribué à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la porosité, Ce qui est en bon accord avec la littérature [62, 63].

IV.2.1.3 - Influence du temps de recuit:

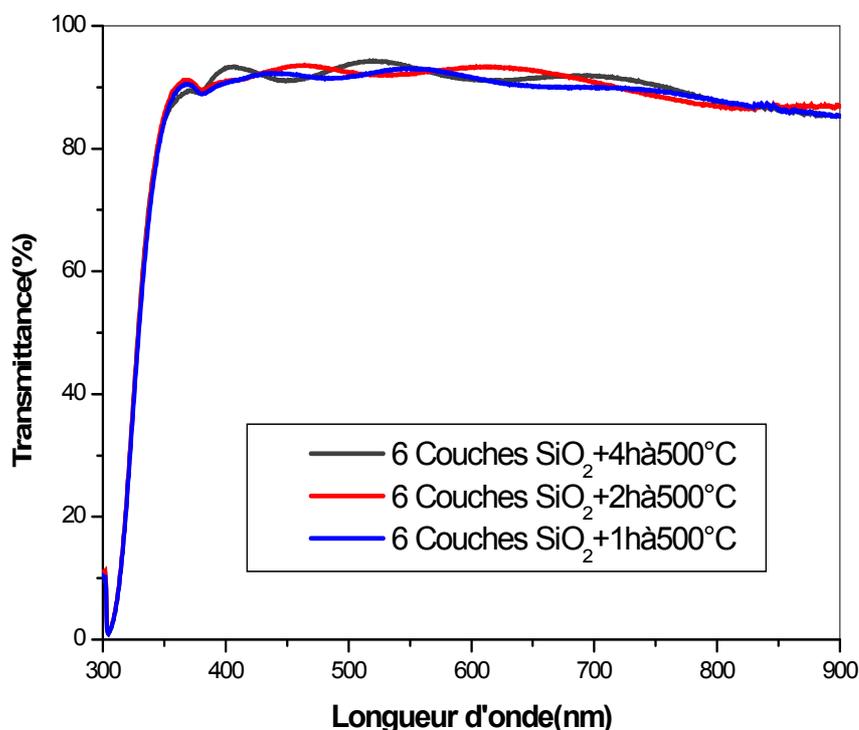


Figure IV.10: Spectres de transmittance de SiO₂ obtenus pour différents temps de recuit.

Afin de suivre l'évolution de la transmission des couches minces de SiO₂ avec le temps de recuit, nous avons élaborées des films de 6 couches avec un recuit à une même température de 500°C, pendant différents temps de maintien (1 heure, 2 heures et 4 heures). Les spectres de transmission obtenus sont illustrés sur la figure IV.10.

Dans ce cas, nous constatons que toutes les couches sont transparentes dans le visible et leur transmittance varie entre 88% et 95%. L'augmentation de l'absorption dans le visible avec le temps de recuit est imputable à la carbonisation des produits organiques résiduels, ce qui rend la couche mince complètement poreuse [64].

On note aussi que les bandes de fluctuations déjà observées, sont bien marqués et ceci quelle que soit le temps de recuit.

Le décalage de la longueur d'onde au maximum de l'absorbance est régulier pour:

- un recuit de 1 heure, $\lambda_1 = 427\text{nm}$,

- un recuit de 2 heures, $\lambda_2 = 461\text{nm}$,
- et un recuit de 4 heures, $\lambda_3 = 518\text{nm}$.

Nous observons que le décalage du maximum se fait vers les grandes longueurs d'ondes et il s'accompagne avec une plus grande transparence du matériau. Nous remarquons que la transmittance augmente au fur et à mesure que le temps de maintien devient grand, et par contre l'absorbance de ces couches diminue avec celui-ci.

IV.2.2 - Détermination de propriétés optogéométriques:

Dans cette partie nous déterminons les paramètres optogéométriques, à savoir l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de SiO_2 . Tandis que le calcul de ces paramètres se fait à partir de l'exploitation des spectres de transmission.

IV.2.2.1- Calcul de l'épaisseur :

Lorsque la couche mince est épaisse et lisse. Nous constatons des réflexions multiples de la lumière qui se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima, qui varient en fonction de la longueur d'onde.

Les figures IV.9 et IV.10 représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Ces figures montrent bien l'apparition de l'effet d'interférence quand l'épaisseur (d) est épaisse et uniforme.

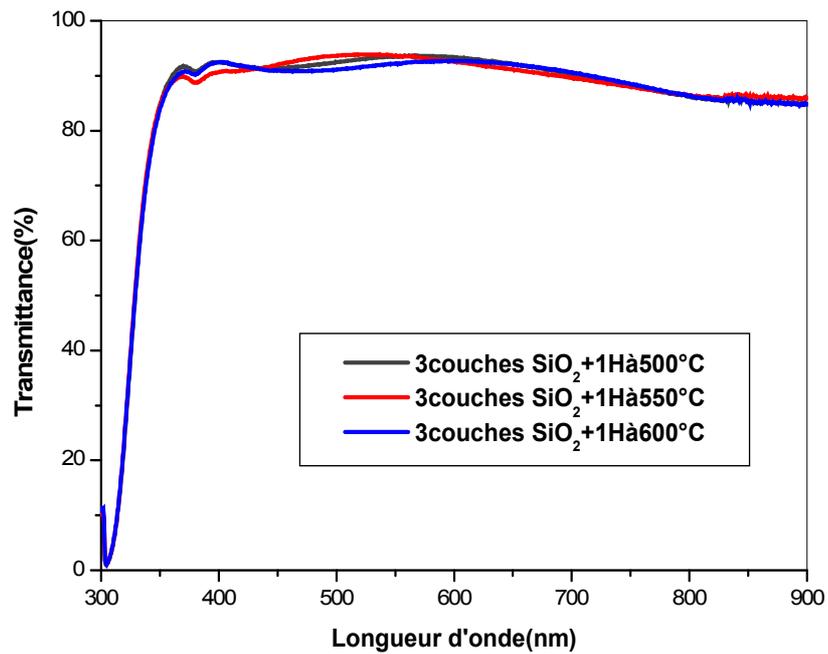


Figure IV.11: Spectres de transmittance de SiO₂ obtenues, pour différentes températures de recuit.

IV.2.2.2- Les franges d'interférences:

Le calcul de l'épaisseur et de l'indice de réfraction se fait à partir des courbes expérimentales (figures IV.9 et IV.11) [65,66].

$$= \left(\quad \right)$$

Ou :

d : représente l'épaisseur du film.

λ_1 et λ_2 : les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs.

n_1 et n_2 sont Les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation:

$$n = \left[\frac{1}{S} + \left(\frac{2}{\lambda} \right)^2 \right]^{1/2}$$

S : indice de réfraction du substrat et N peut être calculé par la relation :

$$N = \frac{T_M - T_m}{T_M + T_m}$$

T_M et T_m sont respectivement les transmissions du maxima et de minima.

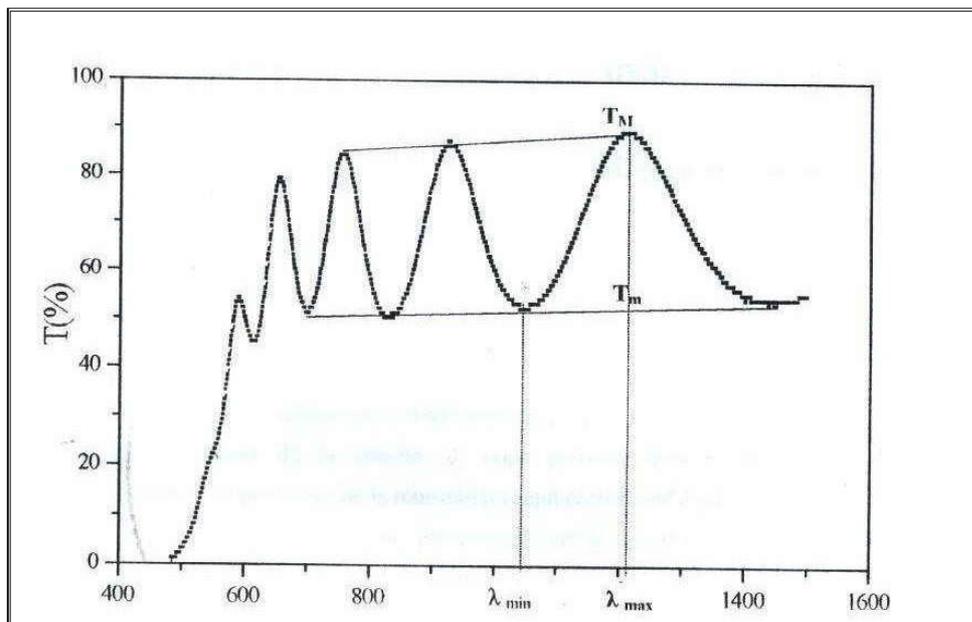


Figure IV.13 Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur [66].

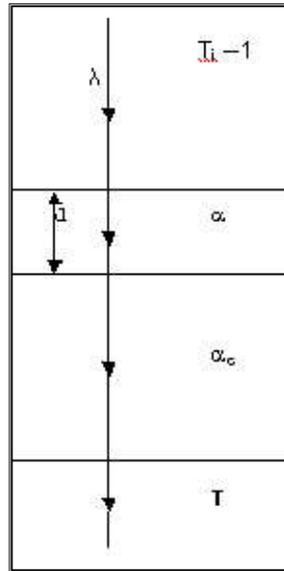


Figure IV.12 Schéma d'un système de couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [65].

T : est le coefficient de transmission,

α : est le coefficient d'absorption du film,

α_0 : indice de réfraction du substrat

λ : est la longueur de la lumière incidente,

d : représente l'épaisseur du film:

La relation de Landau – Levich [67] montre que l'épaisseur du film (d) est fonction de la vitesse de dépôt, la viscosité de la solution et la densité de la solution:

$$d = 0.94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}.$$

Ou

La vitesse de dépôt v.

La viscosité de la solution η .

La tension d'interface liquide – vapeur γ_{LV} .

La densité (concentration) de la solution ρ .

La constante de gravité g.

Dans les tableaux IV.2 et IV.3, nous avons regroupées les épaisseurs calculées à partir des spectres de transmissions des couches minces de SiO₂, nous constatons que l'épaisseur croît avec l'augmentation de la température de recuit et le nombre de trempage.

Tableau IV.2 variation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit pour les échantillons trempés 8 fois.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>
8	500	296
	550	445
	600	420

Tableau IV.3 variation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit pour les échantillons trempés 3 fois.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>
3	500	214
	550	300
	600	192

Aux températures (550-600°C), nous notons que l'épaisseur de la couche mince diminue avec la température de recuit, qui est due probablement à la transformation de phases quartz α → quartz β

Pour l'intervalle (500 à 550°C), l'épaisseur de la couche augmente avec l'élévation de la température de recuit, nous constatons aux températures 500 et 550 °C le début de cristallisation

et la formation de la phase (quartz α). Ceci est en bon accord avec les résultats de la diffraction rayons X. D'après ces paramètres (épaisseur, l'indice de réfraction), il est aisé de mieux comprendre l'évolution des propriétés géométriques de la couche mince de SiO₂.

En effet, on comprend aisément que lorsque la température de recuit est élevée et plus la densification s'intensifie. Les grains grossissent et les pores se résorbent peu à peu. Il en résulte une variation de la densité donc de l'épaisseur de la couche mince. Cette densification s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction du matériau. Ce comportement se traduit aussi sur les spectres optiques par un étalement des franges d'interférences. Ce qui est en bon accord avec la littérature [68,69].

IV.2.2.3- Calcul de l'indice de réfraction :

La silice est un matériau transparent dans tout le domaine visible ce qui lui donne des applications intéressantes en optique. Cependant ses propriétés de transparence se perdent dans les domaines UV en infrarouge, ce qui impose l'usage d'autres matériaux pour travailler dans ces longueurs d'onde par exemple en spectrométrie infrarouge. Cet effet est mis à profit dans l'effet de serre où la lumière peut pénétrer mais dont les infrarouges ne peuvent sortir, d'où un échauffement ou, tout au moins, le maintien d'une température plus élevée qu'à l'extérieur sans chauffage [70].

Les indices de réfraction des couches minces de SiO₂ ont été calculés à partir du spectre de transmittance (figures IV-9 et IV-11). 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 [71] :

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

$$S = \frac{1}{2} \left(n_0^2(\lambda) + n_S^2(\lambda) \right) + 2n_0 n_S \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)}$$

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.

Dans les tableaux IV.4 et IV.5, nous avons regroupées les indices de réfraction calculées à partir des spectres de transmissions des couches minces de SiO₂.

Tableau IV.4 variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit pour les échantillons trempés 8 fois.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>l'indice de réfraction</i>
	500	1,59
8	550	1,57
	600	1,57

Tableau IV.5 variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit pour les échantillons trempés 3 fois.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>l'indice de réfraction</i>
	500	1,57
3	550	1,53
	600	1,60

Nous observons une augmentation de l'indice de réfraction en fonction du nombre de trempage. Lorsque nous comparons les valeurs de l'indice de réfraction des films trempés 8 fois avec ceux trempés 3 fois, nous notons que à 600°C les valeurs des indices sont nettement supérieures à ceux des autres films. L'augmentation de l'indice de réfraction est due à l'introduction la phase de quartz dans le réseau de SiO₂, à la diminution de la porosité et de la taille des pores.

IV.2.2.4- Détermination de La porosité :

La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [72] :

$$Porosité = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100 (\%)$$

Où

n_d : est l'indice de réfraction sans pores ($n_d=2,52$) [73],

n : est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

Tableau IV.6- Variation de la Porosité calculée en fonction de la température de recuit et du nombre de trempage.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Porosité %</i>
8	500	71,6
	550	72,5
	600	72,4
3	500	72,5
	550	75
	600	71

Le taux de porosité est regroupé dans le tableau IV.6, il a été calculée à partir de l'indice de réfraction, nous constatons que les valeurs de celle-ci diminuent, lorsque le nombre de trempage (épaisseur) augmente dans la matrice de SiO₂. Nous notons aussi à 600°C Le taux de porosité sont nettement inférieures à ceux des autres films. La diminution Le taux de porosité est due à l'introduction la phase de quartz dans le réseau de SiO₂.

IV.2.2.5- Détermination du gap optique:

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Wang [72],
Où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

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

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

hν : l'énergie d'un photon.

Tableau IV.7: Variation du gap optique en fonction de la température de recuit et du nombre de trempage.

<i>Nombre de trempage</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Gap optique (ev)</i>
8	500	4,11
	550	4,11
	600	4,11
3	500	4,04
	550	4,02
	600	4,05
1	500	4,10
	550	4,07
	600	4,05

Le gap optique de couches minces de SiO₂ à été calculé à partir du spectre de transmittance (figures IV.9, IV.11 et IV.14).

La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels de SiO₂ disparaissent lorsque la température s'élève. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches minces de SiO₂ se situent entre 4,11 et 4,02 eV.

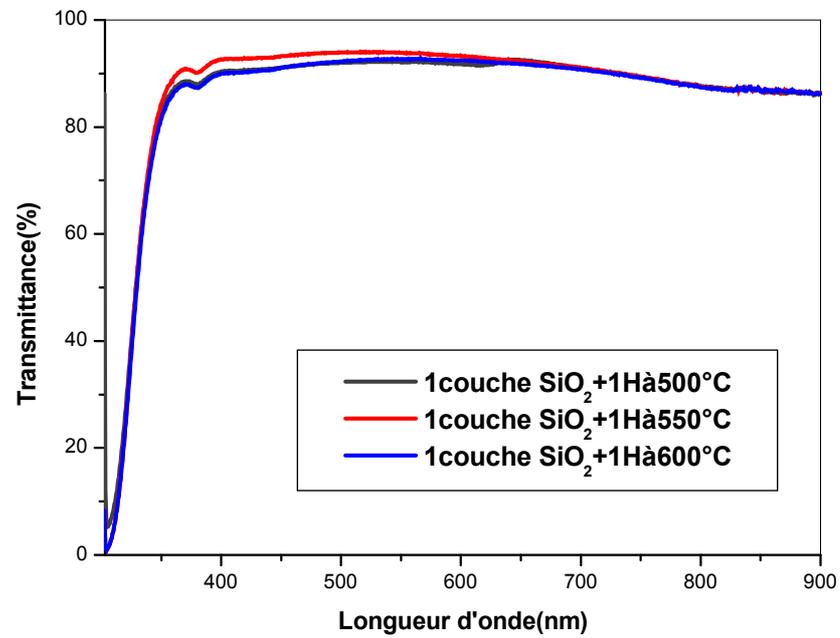


Figure IV.14: Spectres de transmittance de SiO₂ obtenues pour différentes températures de recuit.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Dans cette étude, les propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de silicium préparées par voie sol-gel ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'influence de la vitesse de retrait, l'épaisseur et la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces.

L'analyse thermique établit qu'un recuit à une température supérieure à 450°C serait largement suffisant pour former l'oxyde de silicium. Les analyses par rayons X montrent que les couches minces obtenues à la température 450°C sont amorphes. Elles cristallisent dans la structure quartz α , qu'à partir de la température de recuit 500°C, et ceci quelque soit l'épaisseur (le nombre de trempages).

A la température 600°C, nous constatons la formation de la phase quartz β et en plus la phase quartz α .

Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de silicium montrent que les films minces d'oxyde de silicium sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Nous remarquons d'une part que l'indice de réfraction calculé des couches minces de SiO₂, à partir des spectres de transmittance augmente en fonction de la température de recuit et l'épaisseur (nombre de trempages). Et d'autre part, la porosité des couches diminue en fonction de l'augmentation de l'indice de réfraction.

Nous avons mis en évidence l'influence de la température de recuit et de l'épaisseur sur la taille de grains calculées. Nous constatons que quelque soit la température et le nombre de trempages, la taille des cristallites croit en fonction de ces paramètres.

Les micrographies optique montrent que les dépôts sont homogènes et sans fissures sur toute la surface de l'échantillon, et ceci quelque soit la température de recuit et le nombre de trempages.

La bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci suggère que les défauts et les impuretés provenant d'atomes interstitiels de SiO₂ disparaissent lorsque la température s'élève. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. La diminution du gap E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température.

Nous pensons que nos couches peuvent être utilisées comme structure multicouches alternées (TiO₂-SiO₂) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg.

ABSTRACT:

Thin films of Silica (SiO_2) are prepared by the sol-gel dip-coating technique. We have prepared our samples using an alcoholic solution of (tetra-ethyl-ortho-silicate) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Structural and optical properties of SiO_2 thin films are investigated for different annealing temperatures and different number of coatings. We used several experimental techniques to observe the structural evolution and the optical properties resulting from different annealing treatments and different dipping iteration: DSC, XRD, IR, UV-Vis spectroscopy and optic microscope.

The results show that the augmentation of temperature causes the improvement of the adherence of the layer and also makes it possible to obtain thick layers. Our thin films are amorphous at the temperature 450°C and that crystallization starts from 500°C with the appearance of the phases quartz α . At higher temperatures than 600°C , the appearance of the phases quartz β . The crystallite size of SiO_2 thin films is increasing calcinations temperature. Film thickness, refractive index, and porosity are found to vary with treatment temperature and the number of coating. The obtained films are transparent in the visible range and opaque in the UV region.

KEYWORDS: Thin films, SiO_2 , sol-gel, quartz α , quartz β .

REFERENCES

REFERENCES :

- [1] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall, London (1966).
- [2] k. Zine Ali, thèse de magister, université houari Boumediene Alger, (2003)
- [3] C. Blouet, d. Chambonnet, d. Keller and C.Villard, Ann. Phys., Vol 1, p153, (1997)
- [4] B. Boudjema, thèse de doctorat 3eme cycle, université Claude Bernard Lyon 1, (1983)
- [5] P. Duval, high vacuum production in the microelectronics industry, elsevier, amsterdam, (1988).
- [6] Les procédés sol-gel, revue du verre, Vol 6, N° 5, Octobre(2000).
- [7] J. Zhang, b. Li, z. Wang, g. Cheng and s. Dong, analytica chemica acta p388, 71, (1999).
- [8] J.p. Boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. Galaup, images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998).
- [9] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. Boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blanchard-desce, optical materials, Vol 9, p265, (1998).
- [10] D.b. Wolfe, j.c. Love, k.e. Paul, m.l. Chabinyk and g.m whitesides, appl. Phys. Let., p12, 80, (2002).
- [11] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry.p 18, 259, (1988).
- [12] G. Westin, Chemical Communications, Universite Stockholm. Vol 4 (1994).
- [13] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal alkoxyds, Academic press, London(1978).
- [14] R.C. Mehrotra, J. of Non-Cristal. Solids. Vol 1,p 100, (1988).
- [15] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramics films, Chimia. p 43, 298, (1989).
- [16] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon. Vol. 1 (1992).
- [17] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. p7, 859, (1997).
- [18] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. of Non-Crystal. Solids.p 100, 65, (1988).
- [19] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [20] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys.p 49, 3993, (1978).
- [21] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [22] O. Sanctis, L. Gomez, J. Non-Crystal. Solids. p 121, 338, (1990).
- [23] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, Sol. Energy. Mater. p70, 151 (2001).
- [24] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, Mater. Chem. Phys. p69, 25, (2001).
- [25] C. Natarajan, G. Nogami, J. Electrochem. Soc. p143, 1547, (1996).
- [26] G. Yi, M. Sayer, Ceram. Bull. p7, 1173, (1991).

- [27] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine*, p 65, 251, (1992).
- [28] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material*. Article in press(2007).
- [29] F. Lequèvre, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [30] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* p7, 1173, (1991).
- [31] D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [32] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV*. Tripoli, Libye, p298, (2005).
- [33] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, *J. Optics*, p 23, 215 (1992).
- [34] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press (1990).
- [35] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences*. p29, 389, (1974).
- [36] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [37] B. Blland, 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)
- [38] R.L. Mozzi, B.E. Wrrren, *the structure of vitreous silica*, *J. Appl. cryst.*, vol.2, p.164, (1969).
- [39] 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).
- [40] 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).
- [41] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. *Rock-forming minerals*, vol. 4: framework silicates, London, p 435, (1967).
- [42] Dusausoy Y. *Cours de minéralogie : les silicates*, (1981).
- [43] Fenner C.N *the stability relation of the silica minerales*, *American Journal of science*. vol. 36, p 331-384, (1913).
- [44] Wenden H.E. *Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity*, *American Mineralogist*, vol. 42, p. 859-888, (1957).
- [45] Verhoogen J. *ionic diffusion and electrical conductivity in quartz*, *American Mineralogist*, vol. 37, p. 637-655, (1952).
- [46] R. Williams. *phys.Rev.A*, Vol.56 (9), p.140, (1965).

- [47] 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).
- [48] Nye J.F. Propriétés physiques des cristaux, leur représentation par des tenseurs et des matrices, Dunod, Paris, p344 , (1961).
- [49] 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).
- [50] 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).
- [51] Usnarski G. Caractères et conditions de gisement de deux quartz industriels. Clermont, Université de Clermont: p149 , (1974)..
- [52] 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).
- [53] 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).
- [54] Wunsch K. Zur Mineralassoziation und Spurenelementgeochemie metamorphogener Quarzkörper im südteil der DDR, Z. Ang. Geol., n_36, p 54-59, (1990).
- [55] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, “Basic Infrared Spectroscopy”, Second édition,(1972).
- [56] R. Jurgen meyer-arendt, introduction to classical and modern optics, fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [57] Hee-Sun Yang, Se-Young Choi, Sang-Hoon Hyun, Chan-Gyung Park,Thin Solid Films.p 348 , 69-73 ,(1999)
- [58] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson, Phys. Rev. B 40 1795 (1998).
- [59] H. W. Vander Marel et H. Beutelspacher, Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, (1976).
- [60] Introduction to Engineering Materials ,D.D. Johnson , (2006).
- [61] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, (1978).
- [62] Seung Hun Oh, Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn And Eui Jung Kim, Materials Letters, p 1-5,4491, (2003).
- [63] Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn, Sung Hun Oh And Eui Jung Kim, Materials Letters, Vol 57, p 355-360, (2002).

- [64] Wenxiu que, x. Hu, w. G. Liu and q. Y. Zhang, advanced nanomaterials and Nanodevices (iumrs-icem 2002, xi'an, china, 10-14 june (2002).
- [65] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57, 4115, (2003).
- [66] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57, 355, (2002).
- [67] L.d. Landau, b.g. Levich, *acta physiochim, u.r.s.s.*, 17, p. 42 – 54, (1942).
- [68] C. Legrand-buscema, c. Malibert and s. Bach, *thin solid films*, 418,79-84, (2002)
- [69] Y.U. Ahn and al., *Mater. Lett.*, 4578, 143, (2003)
- [70] [www.wikipédia .com](http://www.wikipédia.com).
- [71] Hurd A.L., *Journal de Physique III France*,p 4 ,1231-1242, (1994).
- [72] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, *Surfing. Coat. Technol.* p140 ,155, (2001).
- [73] P. Gastaldo, *Thèse de doctorat, Grenoble* (1999).

RESUME:

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SiO₂ préparées par voie sol-gel, à partir d'une solution de (tetra-ethyl-ortho-silicate) Si (OC₂H₅)₄. Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de SiO₂. Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : DSC, DRX, IR, UV-Visible et Microscopie optique.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de température de recuit, provoque l'amélioration de l'adhérence de la couche et permet aussi d'obtenir des couches épaisses. Les couches minces sont amorphes à la température 450 °C et qu'elles se cristallisent à partir de 500°C. Les phases qui apparaissent sont le quartz α à 500°C et le quartz β à la température 600°C. La taille de cristallite des couches minces de SiO₂ évolue avec l'augmentation de la température. Le calcul de l'indice de réfraction et de la porosité à partir des spectres de transmittance montre que, celui-ci varie en fonction de la température de recuit et du nombre de trempages. Les couches minces sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV, et ceci quelle que soit la température et le nombre de trempages.

MOTS CLES : Couches minces, SiO₂, sol-gel, quartz α, quartz β.

ملخص:

يكمُن هذا العمل في تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة SiO_2 المحضرة بطريقة sol-gel، انطلاقاً من محلول $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetra-ethyl-ortho-silicate). قمنا بدراسة تأثير سمك الشرائح ودرجة الحرارة على الخواص الضوئية، البنيوية لهذا استعمالنا عدة تقنيات :

Microscopie optique, UV-visible, IR, DRX, DSC

النتائج المحصل عليها بينت أن زيادة درجة الحرارة تحسن في تلاحق الشريحة وتمكن أيضاً من الحصول على شرائح سميكة. شرائحنا الرقيقة لها بنية لا بلورية عند درجة حرارة 450°C ، والتبلور يبدأ عند درجة 500°C بظهور الطور α quartz. وبظهور الطور β quartz عند درجات الحرارة 600°C . حجم حبيبات SiO_2 يزداد مع درجة حرارة المعالجة، حساب قرينة الانكسار والمسامية انطلاقاً من أطيف الانبعاث تبين أن هذه الأخيرة تتغير بدلالة درجة الحرارة وعدد الطبقات، شرائحنا الرقيقة شفافة عند المرئي وشبه شفافة عند فوق البنفسجي وهذا مهما تكن درجة الحرارة وعدد الطبقات.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة، SiO_2 ، sol-gel، α quartz، β quartz.