



**UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
BENI-MELLAL**



N° d'ordre : 87/2015

UFR : Sciences et Génie des Matériaux

THESE

Présentée par

ELYAAGOUBI Mesbah

Pour obtenir le

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité : Nanomatériaux

**Contribution à l'Elaboration et la Caractérisation des
Composés à Basses Dimensionnalités**

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2015 devant le jury :

A. BOUKHARI	PES, Faculté des Sciences Mohammed V Rabat, Membre Résident de l'Académie Hassan 2 des Sciences et Techniques	Président
A. LACHKAR	PES, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech	Rapporteur
J. BEN GOURRAM	PH, Vice Doyen, FST Béni-Mellal	Examineur
N. KOUIDER	PH, FST Béni-Mellal	Examineur
A. OUTZOUGHIT	PES, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech	Co-Directeur de thèse
M. MABROUKI	PES, FST Béni-Mellal	Directeur de thèse

Fiche présentative de la thèse

Nom et Prénom de l'auteur : ELYAAGOUÏ MESBAH.

Intitulé du travail : Contribution à l'Elaboration et la Caractérisation des
Composés à Basses Dimensionnalités.

Encadrant :

Nom, prénom et grade : MABROUKI MUSTAPHA, PES
Laboratoire et institution : Laboratoire de Génie Industriel Appliquée, FST Béni-Mellal

Coencadrant :

Nom, prénom et grade : OUTZOURHIT ABDELKADER, PES
Laboratoire et institution : Laboratoire de Physique Solide et Couches Minces, FSSM

Lieux de réalisation des travaux (laboratoires, institution) :

Laboratoire de Physique du Solide et Couches Minces, Département de Physique - FSSM
Laboratoire de Génie Industriel Appliquée, FST - Béni-Mellal

Période de réalisation du travail de thèse : 2008-2015

Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :

Khaider Mohammed, PES, FS El-Jadida
Lachkar Abdeljalil, PES, FSSM
Bouadili Abdelaziz, PES, FST Béni-Mellal

Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications) :

Principales Communications:

M. Elyaagoubi, A. Bouifoulen, R. Heyd, M Khadiri, D. Abouelaoualim. Aboudihab et A. Outzourhit "*Fabrication et caractérisation d'une Matrice Nanoporeuse d'Alumine*"
La rencontre Internationale de Spectroscopie et d'Optique, 01-02 Juin 2007, Faculté des Sciences Université Ibn Tofail, Kenitra.

A. Bouifoulen, **M. Elyaagoubi**, M.Khadiri,D.Abouelaoualim ,A.Aoujgal,E.L.Ameziane, A. Outzourhit "*Fabrication et Caractérisation de Matrices Nanoporeuses d'Oxyde de Titane.*"
La rencontre Internationale de Spectroscopie et d'Optique, 01-02 Juin 2007, Faculté des Sciences Université Ibn Tofail, Kénitra.

M. Elyaagoubi, A. Bouifoulen, M. Khadiri, D. Abouelaoualim, A. Aoujgal, R. Heyd, A. Oueriaghli et A. Outzourhit '*Caractérisation d'une matrice Nanoporeuse d'Oxyde d'Aluminium*' La Rencontre Thématique Systèmes Magnétiques et Diélectriques et Matériaux pour l'environnement, MACOMS, 07-08 Juin 2007, Faculté des sciences Université Ibn Tofail Kénitra

A. Bouifoulen, **M. Elyaagoubi**, A. Aoujgal, D. Abouelaoualim, M. Khadiri, A. Oueriaghli and A. Outzourhit "*Mesures Electriques d'une matrice Nanoporeuse d'Oxyde de Titane.*" La Rencontre Thématique Systèmes Magnétiques et Diélectriques et Matériaux pour l'environnement, MACOMS, 07-08 Juin 2007, Faculté des sciences Université Ibn Tofail Kénitra Maroc

M. Elyaagoubi, A. Bouifoulen, A. Aoujgal, D. Abouelaoualim, M. Khadiri, A. Oueriaghli, A. Outzourhit "*Electrodeposition of film and multi layer of Bi and Te*" 24th European Crystallographic Meeting, Marrakech, Morocco, 22-27 August 2007

A. Bouifoulen, **M. Elyaagoubi**, A. Aoujgal, D. Abouelaoualim, M. Khadiri, A. Oueriaghli, A. Outzourhit "*Structure studies of a titanium oxide nanoporous matrix*" 24th European Crystallographic Meeting, Marrakech, Morocco, 22-27 August 2007.

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki R. Heyd, D. Abouelaoualim, A. Oueriagli et A. Outzourhit. "*Electrodéposition et caractérisation des couches minces des matériaux thermoélectrique (Bi-Te)*" 11^{ème} Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide, Kenitra, 16-17-18 Avril 2009

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki, R. Heyd, D. Abouelaoualim, I. Aboudihab, A. Oueriagli et A. Outzourhit "*Elaboration de Films Minces Thermoélectrique*" 10^{ème} Conférence Internationale de Physique de la Matière Condensée et Physique Statistique 25-26 mars 2010, Béni-Mellal (Maroc)

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki, M. Ait ali, R. Heyd, A. Oueriagli, A. Outzourhit, "*Preparation of Ni-Co Nanowires in Nanoporous Anodic Alumina Membranes*" International Conference on Nano-Materials and Renewable Energies ICNMRE Safi-Morocco July 5-8- 2010

A. Outzourhit, M. Ait Ali, **M. Elyaagoubi** "*One-pot synthesis of nanostructured ZnO at room temperature*" International Conference on Nano-Materials and Renewable Energies ICNMRE Safi-Morocco July 5-8- 2010.

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki, R. Heyd, M. Ait ali, A. Oueriagli et A. Outzourhit, "*Preparation of Ni-Co Nanowires in Nanoporous Anodic Alumina Membranes*" International Conference on Nano-Materials and Renewable Energies ICNMRE Safi-Morocco July 5-8- 2010

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki, M. Ait ali, R. Heyd, A. Oueriagli et A. Outzourhit

“Élaboration et Caractérisation des Nanofils de Bi-Te obtenus par Electrodeposition dans une Matrice Nanoporeuse d’Alumine” 2eme École franco - maghrébine : méthodes de synthèse et de fabrication de nanomatériaux 24 - 27 octobre 2010, Marrakech.

M.Elyaagoubi, L. Nkhaili, Y. Ennajhi, M. Khadiri, A. Elmansouri, A. El kissani, A. Oueriagli, M. Ait Ali, M. Mabrouki, A. Outzourhit *“Effect of varying oxygen partial pressure on the structural and optical properties of copper oxide thin films prepared by radio-frequency sputtering”* Fourth International Meeting on Dielectric Materials (IMDM4) Marrakech-Morocco May 29-31, 2013

M. Elyaagoubi, M. Khadiri, M. Mabrouki, M. Ait ali, A. Oueriagli, A. Outzourhit. *“Electrochemically Deposited Thermoelectric Bismuth-Telluride nanowires in nanoporous alumina membranes”* Conférence Internationale de nanoscience « Nanoscience pour l’énergie et la médecine » 26-29 Octobre 2014 Marrakech.

Principales publications :

M. Elyaagoubi, M. Mabrouki, M. Ait ali, R. Heyd, A. Oueriagli, A. Outzourhit *“ Ni-Co Nanowires Synthesis in Nanoporous Alumina by Chemical Reduction of Metallic Salts”* Glob. J. Phys. Chem, 2011, 2, 119-124

A. Outzourhit, M. Ait Ali, **M. Elyaagoubi** *“One-pot synthesis of nanostructured ZnO at room temperature”* Glob. J. Phys. Chem, 2011, 2, 119-124

M. Khadiri, **M. Elyaagoubi**, A. Elmansouri, A. Benyaïch, A. Outzourhit *“Structural, Optical and Electrical Study of Titanium Oxide Thin Films Obtained by Anodization of the Ti-Cu (2 %) Alloy in Phosphoric Acid”* Phys.Chem. News 66 (2012) 17

A. El kissani, L. Nkhaili, A. Elmansouri, **M. Elyaagoubi**, A. El Khalfi, K. Ellassali & A. Outzourhit *“Structural, Optical and Electrical Properties of Kesterite/Zinc Oxide Heterostructures”* Spectroscopy Letters, 2014, 47 (5), 387-391

M. Khadiri, **M. Elyaagoubi**, A. Elmansouri, A. Benyaïch, A. Outzourhit *“XPS Studies of the Films Formed On the Ti-Cu(2%) Alloy in 5M Phosphoric Acid”* Phys. Chem. News 71 (2014) 76-80

L Nkhaili, **M Elyaagoubi**, A Elmansouri, A El Kissani, A El Khalfi, A Elfathi, M Ait Ali, A Outzourhit *“Structural, Optical, and Electrical Characteristics of Zinc Oxide and Copper Oxide Films and Their Heterojunctions”* Spectroscopy Letters, 2015, 48 (7), 536-541

M. Elyaagoubi, Y. Najih, M. Khadiri, A. Oueriagli, A. Outzourhit and M. Mabrouki *«Evolution of the pore size distribution in nanoporous alumina membranes with anodization voltage in oxalic acid »* Journal of Materials Science and Engineering B 5 (5-6) (2015) 248-253

M.Elyaagoubi, Y. Najih, M. Khadiri, M. Mabrouki, A. Oueriagli & A. Outzourhit *«Electrochemically Deposited Bismuth-Telluride nanowires in nanoporous alumina membranes»* Article accepté dans J. Mater. Environ. Sci. (2016)

ملخص الرسالة

المواد النانومترية هي مركبات حيث واحد من ابعادها على الاقل اصغر من 100 نانومتر. هذا النوع من المواد هو الآن موضوع العديد من الدراسات العلمية والصناعية.

للمواد النانومترية إمكانات تطبيق هائلة في مختلف المجالات كتنقل وتخزين المعلومات، الحفز، والتكنولوجيا الحيوية والتشخيص الطبي والطاقة

يتم استخدام طريقتين لإعداد المواد النانومترية :

مقاربة تعتمد على تقليل المواد الصلبة إلى مواد نانومترية باستخدام تقنيات الطباعة الليثوغرافية، والحفر والترسيب

ومقاربة اخرى تقوم على تجميع الذرات والجزيئات لتشكيل المواد النانومترية و تمكن من الحصول على مركبات نانومترية منظمة مع ارتفاع في الجودة البلورية.

تقنية ما يسمى ب "قالب" هي واحدة من الطرق غير المكلفة والفعالة لاعداد الأجسام النانومترية باستعمال الطرق الكيميائية أو الكهروكيميائية لترسيب المادة داخل مسام مصفوفات نانومترية

عملنا خلال هذا البحث إرتكز على اعداد وتوصيف مجموعة متنوعة من المواد منخفضة الابعاد وهي:

-أغشية اكسيد الالومنيوم ذات مسام نانومترية

- الطبقات الرقيقة ل Bi_2Te_3 المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية على حامل من الزجاج المغلف بطبقة رقيقة من ITO

- الطبقات الرقيقة ل Bi_2Te_3 المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية على حامل من الزجاج المغلف بطبقة رقيقة من ITO

- اعداد وتوصيف الخيوط (nanofils) ل Bi_2Te_3 و Ni-Co باستعمال أغشية اكسيد الالومنيوم ذات مسام نانومترية

- الدقائق النانوية ل Cu و CuO و ZnO باستعمال الطرق الكيميائية

- اعداد وتوصيف طبقات رقيقة من CuO بطريقة الرش الفيزيائي على حامل من الزجاج

من خلال هذا العمل، نعتقد أننا ساهمنا في إثراء فيزياء الطبقات الرقيقة و المواد النانومترية من أجل تطبيقات في مجالات النانوتكنولوجيا.

Résumé

Les nanomatériaux sont des composés ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm. Lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre l'échelle nanométrique, celui-ci peut révéler des propriétés physiques et chimiques complètement nouvelles. C'est ainsi que l'application des nanostructures dans différents domaines comme le transfert et le stockage de l'information, la catalyse, la biotechnologie, le diagnostic médical et l'énergie.....a connu une évolution importante ces dernières années.

Deux approches sont utilisées pour l'élaboration des nanostructures :

- L'approche descendante « top-down » consiste à réduire un matériau massif en matériau nanométrique à l'aide des techniques lithographiques. Ces méthodes commencent à atteindre leurs limites du fait qu'il est difficile d'atteindre des dimensions de plus en plus petites.

- L'approche ascendante « bottom-up » se base sur l'assemblage des atomes et des molécules pour former des nanostructures de haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. La méthode dite « template » est l'une des méthodes bottom-up efficace et peu coûteuse utilisée pour fabriquer des nanofils et des nanotubes dont le diamètre peut varier entre 20 nm et plusieurs centaines de nanomètre et dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. Ces nanomatériaux sont préparés par synthèse chimique ou électrochimique à l'intérieur des pores de membranes nanoporeuses d'alumine ou organique.

Le travail de la présente thèse est consacré à la synthèse et la caractérisation d'une variété de matériaux de basses dimensionnalités à savoir : les membranes d'alumine nanoporeuses d'alumine, les couches minces de Bi_2Te_3 sur un substrat d'ITO, les nanofils de Bi_2Te_3 et de Co-Ni par la méthode template, les nanoparticules de ZnO, de CuO et de Cu métallique par réduction chimique et en fin les films minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence. Pour mener à bien ce travail, plusieurs conditions expérimentales ont été testées à fin de cerner les paramètres optimaux permettant de synthétiser ces matériaux nanostructurés.

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons ont été étudiées en détail par différentes techniques : DRX, AFM, MEB, MET et spectrophotométrie UV – VIS – PIR.

Mots clés: Membrane nanoporeuse d'alumine, couches minces, nanofils, nanoparticules, électrodéposition, réduction chimique, pulvérisation cathodique radiofréquence.

يا من أحمل اسمك بكل فخر يا من أفقدك

منذ الصغرى يا من يرتعش قلبي لذكرك يا من

أودعتني لله أهديك هذا البحث أبي

إلى من أرضعتني الحب والحنان

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب الناصع

بالبياض أهديك هذا البحث والدتي الحبيبة

رحمهم الله وأسكنهم فسيح جناته

Remerciements

Ce travail a été réalisé conjointement dans les deux laboratoires :

- Laboratoire de Génie Industriel (LGI) à la FST Béni-Mellal sous la direction de Monsieur le Professeur Mustapha MABROUKI,
- Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM) à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech (FSSM) sous la direction de Monsieur le Professeur Abdelkader OUTZOURHIT.

Il m'est très agréable d'exprimer aux responsables de ces deux laboratoires toute ma gratitude. D'abord pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée. Mais aussi pour avoir guidé mes premiers pas dans la recherche et pour avoir été attentifs à toutes mes initiatives dans ce domaine.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur A. BOUKHARI pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur A. LACHKAR s'est intéressé très tôt à mes travaux. Il m'a fait profiter largement de son expérience et son savoir faire en chimie. Je le remercie beaucoup pour son dévouement et pour avoir accepté d'être rapporteur et de faire partie du Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute mon obligation à Messieurs les Professeurs A. BOUADILI de la FST de Benimellal et M. KHAIDER de Faculté des Sciences d'El-Jadida pour avoir accepté spontanément d'être rapporteurs de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements aussi à Messieurs J. BEN GOURRAM et N. KOUIDER, Professeurs à la FST de Benimellal pour avoir accepté de siéger dans ce Jury et examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur A. OUERIAGLI. Je ne peux ignorer ses qualités humaines exceptionnelles. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude d'avoir montré beaucoup de patience lors de la relecture du manuscrit de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs R. HEYD, M. Ait Ali et M. KHADIRI, pour leur soutien infaillible, notamment pendant mes débuts dans le domaine de la recherche, mais aussi pour leur sympathie.

Je ne laisserai pas passer cette occasion sans adresser mes plus vifs remerciements à tous les membres des deux laboratoires, qui par leurs efforts quotidiens permettent aux LPSCM et LGI de rester dans le peloton de la recherche internationale, dans le domaine de la physique des matériaux.

C'est avec plaisir que je saisi cette occasion pour exprimer ma reconnaissance à Monsieur A.BANNI, responsable de la réserve du département de chimie de la Faculté des sciences Semlalia, pour son soutien indéfectible.

Que tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, trouvent dans ces quelques lignes le témoignage de ma profonde reconnaissance et l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je remercie sincèrement les familles des Messieurs Abdelkader OUTZOURHIT et Mustapha MABROUKI.

Comment pourrais-je enfin oublier ma famille qui m'a tant donné. Mes frères, mes Sœurs, ma Femme et mes Neveux m'ont beaucoup soutenu et m'ont entouré du réconfort indispensable pour l'aboutissement d'une telle œuvre. C'est donc tout naturellement que je leur exprime mes plus vifs remerciements et leur demande à tous de m'excuser pour les moments où j'étais indisponible.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Echelle de 10^6 à 0.1 nm avec illustration d'éléments de taille représentative : (a) cafard, (b) cheveu humain, (c) grain de pollen, (d) globules rouges, (e) réseau de nanocristaux de cobalt, (f) agrégat de demi-coquilles de palladium, (g) molécules d'aspirine.

Figure I.2 : Schémas illustrant les deux approches de fabrication des nanomatériaux top-down et bottom-up

Figure I.3 : A gauche, schéma de la structure idéale d'une membrane d'alumine nanoporeuse et, à droite, exemples d'images MEB d'alumine nanoporeuse.

Figure I.4 : Image surfacique d'un film poreux d'oxyde de titane obtenu par anodisation.

Figure I.5 : Image MEB d'une membrane polycarbonate, Morphologie d'une structure Réalisée avec une membrane polycarbonate.

Figure I.6 : Image MEB de Nanotubes d'or obtenus par dépôt Electroless.

Figure I.7 : Images SEM des nanotubes de polymère obtenu par voie électrochimique à travers les membranes d'alumine.

Figure I.8 : Nanotubes de polypyrrole obtenus par polymérisation dans une membrane d'alumine.

Figure I.9 : Images MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par un procédé sol-gel dans une membrane d'alumine.

Figure I.10 : Structure cristalline de Bi_2Te_3 : (a) Maille rhomboédrique et maille hexagonale avec mise en évidence : (b) des plus proches voisins (c) de la structure lamellaire.

Figure I.11: Amélioration du facteur de mérite ZT en fonction des dimensions géométriques du matériau Bi_2Te_3 .

Figure I.12 : Structure hexagonale compact de type Würtzite

Figure I.13 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O

Figure I.14 : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO

Chapitre II :

Figure. II.1 : dispositif de traitement thermique

Figure II.2 : Schéma illustrant le principe de l'anodisation

Figure II.3 : Les étapes de la double anodisation

Figure II. 3: représentation de la région interphase métal-électrolyte

Figure II.4 : Etapes intervenant lors de l'électrocristallisation.

Figure II.5: Schéma de principe du dépôt électrochimique par un dispositif classique à trois électrodes

Figure II.6 : dispositif expérimental d'électrodéposition

Figure II.7 : Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

Figure II.8 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation

Figure II.9 : Schéma illustrant l'enceinte de pulvérisation

Figure II.10 : Photo du dispositif expérimental de la pulvérisation

Figure II.11 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

Figure II.12: Diffractomètre de marque Philips X'Pert MPD.

Figure II.13 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X

Figure II.14 : Schémas de principe du Microscope électronique à balayage (Doc JEOL)

Figure II.15 : Photographie du microscope électronique à balayage

Figure II.16 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Chapitre III :

Figure III.1 : structure de la couche poreuse d'alumine selon F.Keller

Figure III. 2 : Mécanisme de formation d'alumine à la surface de l'aluminium anodisé.

Figure III.3 : Anodisation galvanostatique (A) potentiostatique (B) et étapes de formation de la couche poreuse (C) et (D)

Figure III.4 : Expansion du volume durant l'anodisation de l'aluminium

Figure III.5 :(A) Principe de la prétexturation, (B) image MEB d'un substrat d'aluminium qui a subi une pré-indentation et anodisé dans 0.3 M d'acide oxalique à 17 °C

Figure III.6 : Dispositif d'anodisation de l'aluminium

Figure III.7 : Représentation schématique du processus de fabrication de membranes nanoporeuses d'alumine par double anodization. (a) Plaque d'aluminium. (b) Première étape d'anodization. (c) Gravure de l'alumine dans l'acide phospho-chromique. (d) Seconde étape d'anodization. (e) Elargissement des pores et perforation de la couche barrière.

Figure III.8 : Densité de courant d'anodisation de l'aluminium

Figure III.9 : Variation du courant d'anodisation en fonction du temps

Figure III.10 : a) Image MEB de la surface d'une membrane d'alumine nanoporeuse anodisée à 0,3 M d'acide oxalique et 40 V à 8°C et sa transformée de fourrier attachée, b) coupe transversale de la membrane

Figure III.11 : Spectre EDS de la matrice nanoporeuse d'alumine

Figure III.12 : MEB des films d'alumine (A) : Al des cadres, (B) : Al pour emballage alimentaire et (C) : feuilles d'aluminium de pureté 99,95 %

Figure III.13 : MEB d'un film d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0,3 M l'acide oxalique et 8°C (A) : aluminium recuit à 400°C et (B) : aluminium non recuit

Figure III .14 : MEB d'une feuille d'aluminium, (A) : avant électropolissage, (B) : après électropolissage

Figure III.15 : MEB des membranes d'alumine ,(C) : avec electropolissage et (D) :sans electropolissage

Figure III.17 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différents potentiels d'anodisation à 8°C et à une concentration de 0.3M d'acide oxalique.

Figure III.18 : Les images MEB des membranes d'alumine poreuses anodisées sous différents potentiels a) 30 V ; b) 40 V et c) 55 V à 8°C et dans une concentration de 0.3M d'acide oxalique et les histogrammes de distribution de tailles de pores correspondants.

Figure III.19 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différentes concentrations d'acide oxalique (0,1 ; 0,3 et 1 M) à 40 V et 8°C.

Figure III.20 : MEB et histogrammes de distribution de tailles de pores obtenus pour différents concentrations d'acide oxalique à 40 V et 8°C. a) 0,1M ; b) 0,3M et c) 1M

Chapitre IV :

Figure IV.1 : Diagramme d'équilibres potentiel - pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix

Figure IV.2 : Diagramme d'équilibres potentiel - pH du tellure à 25°C d'après Pourbaix

Figure IV.3 : Diagramme d'équilibre potentiel - pH à 25°C pour une solution aqueuse 7,5 mM de Bi et 10 mM de Te.

Figure IV.4 a : Voltampérogramme du système $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$ en milieu HNO_3 1M sans DMSO. Électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS, électrode auxiliaire : platine.

Figure IV.4 b : Voltampérogramme du système $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$ en milieu HNO_3 1M avec (50/50 en volume DMSO/Eau), électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS électrode auxiliaire : platine.

Figure IV.5 a : Voltampérogramme du système $H\text{TeO}_2^+ / \text{Te}$ en milieu HNO_3 1M sans DMSO électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS électrode auxiliaire : platine

Figure IV.5 b : Voltampérogramme du système $H\text{TeO}_2^+ / \text{Te}$ en milieu HNO_3 1M avec (50/50 DMSO/Eau) électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS électrode auxiliaire : platine.

Figure IV.6: Voltampérogramme du système $\text{Bi} - \text{Te}$ en milieu HNO_3 1M avec (50 % v/v DMSO/Eau) électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS, électrode auxiliaire : platine

Figure IV .7: (a) : Variation de la densité de courant de dépôt et (b) : Morphologie du film mince de Bi, (c) : Microanalyse d'un film mince de Bi déposé à -300 mV/ECS.

Figure IV .8: (a) : Variation de la densité de courant de dépôt de Te, (b) : Morphologie du film mince de Te et (c) : Microanalyse d'un film mince de Te déposé à -300 mV/ECS.

Figure IV.9 : Transitoires $i = f(t)$ à différentes tensions de dépôt du système Bi-Te à différentes tensions de dépôts : -50, -100,-150,-200 et-250 mV/ECS, sur une électrode d'ITO à partir d'une solution à 1M en acide nitrique et des concentrations en tellure et en bismuth égales ($[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}$ M, en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v))

Figure IV.10 : Spectres de diffraction des rayons X de Bi_2Te_3 selon la fiche JCPDS N° 72-2036

Figure IV .11 : Spectres de diffraction des rayons X de substrat d'ITO.

Figure IV.12 : Spectres de diffraction des rayons X des films élaborés, à différentes tensions de dépôt.

Figure IV.13 : Variation de la taille de cristallite en fonction de la tension de dépôt des couches minces de Bi_2Te_3 .

Figure IV.14 : (a, b, c, d, e, f, g et h) : MEB des couches minces de Bi_2Te_3 à différentes tensions de dépôt électrochimique

Figure IV.15: Cristal cubique en cours de croissance

Figure IV.16: a) nucléation tridimensionnelle (3D) et b) nucléation bidimensionnelle (2D)

Figure IV.17 : Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

Figure IV.18 : Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk.

Figure IV.19 : Courbes théoriques de nucléation 3D selon les modèles définis par Scharifker et Hills.

Figure IV.20 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -50 mV/ECS

Figure IV.21 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -100 mV/ECS

Figure IV.22 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -150 mV/ECS

Figure IV.23 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -200 mV/ECS

Figure IV.24 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -250 mV/ECS

Figure IV.25 : Densités de nucléi N_0 calculées à partir des valeurs i_{max} et t_{max} obtenues par les courbes chronoampérométriques tracées à différents valeurs de potentiels (-100 ; -150 ; -200 et -250 mV/ECS) sur un substrat d'ITO, pour $[Te^{4+}] = [Bi^{3+}] = 5.10^{-3}M$ en milieu HNO_3 1M, en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v).

Chapitre V :

Figure V.1 : MEB de deux membranes fabriquées sous les conditions (40 V, 0,3 M d'acide oxalique et $T= 8^{\circ}C$), traitées dans une solution d'acide phosphorique à 5 % en masse pendant, A) 20 min ; B) 50 min.

Figure V.2 : Morphologie de la couche barrière à l'interface alumine/aluminium A) avant le traitement par H_3PO_4 ; B) après 30 min de traitement ; C) après 50 min de traitement.

Figure V.3 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour la synthèse des nanofils avec la membrane en alumine nanoporeuse comme électrode de travail.

Figure V.4 : Etapes de fabrication des nanofils par la méthode template

Figure V.5 : Chronoampérogramme d'une synthèse de Bi-Te réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50 % v/v) et $[Bi^{3+}] = [Te^{4+}] = 5.10^{-3}M$ dans des pores de l'ordre de 40 nm de diamètre pour un potentiel de synthèse de -0.20 V/ E.C.S.

Figure V.6 : Spectres de diffraction des rayons X des nanofils de Bi-Te élaborés dans une membrane d'alumine à -150 mV/ECS.

Figure V. 6.a : Micrographe de débordement des nanofiles de la membrane et formation des îlots

Figure V.6.b : Micrographe des nanofils de Bi-Te à l'intérieur de la membrane d'alumine

Figure V.7 : Chronoampérogrammes de Bi-Te en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v) et $[Bi^{3+}] = [Te^{4+}] = 5.10^{-3}M$, dans des pores de l'ordre de 40 nm de diamètre pour les potentiels de synthèse de -0,15 ; -0.20 et -0,25 V/ E.C.S.

Figure V.8 : Spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-Co à différentes proportions : Ni (100 %), Ni/Co (75 % / 25 %) et Ni/Co (50 % / 50 %).

Figure V.9 : Morphologie des nanofils de Ni-Co à l'intérieur de la membrane d'alumine

Figure V.10 : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés par l'hydroxyde de sodium et l'éthylène glycol a) séché à 80 ° C; b) séché à la température ambiante.

Figure V.11: Spectres de diffraction des rayons X des poudres préparés à l'aide d'hydroxyde d'ammonium comme agent de précipitation et l'éthylène glycol, a) séchées 150 ° C pendant 2h , b) séchée à la température ambiante.

Figure V.12 : Micrographie MEB de la poudre de ZnO obtenue à l'aide de l'hydroxyde de sodium comme un agent de précipitation, a) microparticules de 1 à 3 μm de diamètre, b) particules de ZnO constituées de nano feuillets.

Figure V.13 : Spectre de diffraction des rayons X de CuO nanofils, obtenus par dissolution de Cu métallique dans une de solution de HNO_3 , l'éthylène glycol (EG) et l'hydroxyde de sodium NaOH.

Figure V.14 : Spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules, a) après réduction pendant 1h, et b) après réduction pendant 25min, à la température ambiante, par une solution de $NaBH_4$, en présence de l'éthylène glycol dans l'eau.

Figure V.15 : Morphologie (MET) des nanofils de CuO et dans l'insert la distribution de taille des diamètres de ces nanofils.

Figure V.16 : Morphologie (MET) des nanoparticules de Cu métallique.

Figure V.17: Spectres de diffraction des rayons X des films de CuO préparés sous différentes pressions partielles de dioxygène de 10% à 50% et sous une puissance RF de 150 W.

Figure V.18 : Variation de la taille de cristallite des couches minces de CuO en fonction de la pression partielle de dioxygène

Figure V.19 : Images AFM des films de CuO préparés sous différentes pressions partielles de dioxygène de 10% à 50% et sous une puissance RF de 150 W.

Figure V.20 : Spectres de transmittance (en %) des différentes couches de CuO obtenues à différentes pressions partielles de dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Figure V.21 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement pour les différentes couches de CuO obtenues à différentes pressions partielles en dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Figure V.22 : Variation la largeur de bande interdite en fonction de la pression partielle de dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Figure V.23: Spectres de diffraction des rayons X des films de CuO préparés sous une pression partielle de dioxygène de 30% et à différentes puissances RF.

Figure V. 24 : Variation de la taille de cristallite en fonction de la puissance RF

Figure V. 25 : Images AFM des films de CuO préparés sous une pression partielle de dioxygène de 30% et à différentes puissances RF.

Figure V.26 : Spectres de transmittance (en %) des différentes couches de CuO obtenues à différentes puissances RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Figure V.27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement pour les différentes couches de CuO obtenues à différentes puissances RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Figure V.28 : variation la largeur de bande interdite en fonction de la puissance RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

Sommaire

Fiche présentative de la thèse	i
Résumé en arabe	ii
Résumé en français	iii
Dédicace	vi
Remerciement	vii
Liste des figures	ix

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I

I. Les nanomatériaux	5
I.1 Généralités	5
I. 2 Propriétés des nanomatériaux	6
I.3 Principales voies d'élaboration des nanomatériaux	7
II. Méthode Template	9
II.1 Matrices d'alumine nanoporeuses	9
II.2 Films poreux d'oxyde de titane	10
II.3 Membranes de polycarbonates	11
III. Techniques de fabrication des nanofils	12
III.1 Dépôt chimique (Electroless)	12
III.2 Dépôt électrochimique	13
III.3 Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)	14
III .4 Dépôt par polymérisation chimique	15
III.5 Dépôt par sol-gel	16
IV. Matériaux étudiés	17
IV.1 Le tellure de bismuth Bi_2Te_3	17
IV.1.1 Structure cristalline de Bi_2Te_3	17
IV.1.2 Propriétés thermoélectriques des alliages binaires et ternaires de Bi_2Te_3	18
IV.1.3 Méthodes de synthèse de Tellure de bismuth Bi_2Te_3	19
IV.2 L'alliage magnétique Ni-Co	21
IV.2.1 Méthodes de synthèse des alliages magnétiques.....	21
IV.3 L'oxyde de zinc ZnO	22

IV.3.1 Structure cristalline de ZnO	22
IV.3.2 Propriétés électriques de ZnO	23
IV.3.3 Méthodes de synthèse de ZnO	23
IV.4 Les oxydes de cuivre Cu₂O et CuO	24
IV.4.1 La cuprite Cu₂O	24
IV.4.2 La ténorite CuO	25
IV.4.3 Méthodes de synthèse de Cu₂O et CuO	26
Références	27

CHAPITRE II

I. Introduction	34
II. Technique de l'anodisation de l'aluminium	34
II.1. Préparation des substrats d'aluminium	34
II.1.1. Traitement thermique	34
II.1.2. Électropolissage	35
II.2. Anodisation de l'aluminium	36
II. Principe de l'électrodéposition	37
II.1. Potentiel d'électrode	37
II.2. Mécanisme de l'électrodéposition	39
II.3. Dispositif expérimental	40
III. Synthèse des nanomatériaux	43
III.1. Synthèse des nanofils par réduction électrochimique	43
III.2. Synthèse des nanoparticules par réduction chimique	43
IV. Elaboration de films minces par pulvérisation cathodique radiofréquence	44
IV.1. Principe	44
IV.2. Dispositif expérimental	46
IV.2.1. Description générale	46
IV.2.2. Enceinte de dépôt	46
IV.2.3 Groupe de pompage	46
IV.2.4. Générateur radiofréquence (RF)	48
IV.3. Mécanisme de Croissance des couches par pulvérisation	48
IV.4. Composition chimique	50
V. Méthodes de caractérisation	51
V.1. La diffraction des rayons X	51

V.1.1 Le principe.....	51
V.1.2 Exploitation	52
V.1.3. Dispositif expérimental	52
V.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	54
V.2.1 Principe de base de la microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
V.2.2 Préparation de l'échantillon	54
V.3 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	56
V.4 Spectrophotométrie UV – VIS – PIR	57
VI. Conclusion	58
Références	59

CHAPITRE III

I.Introduction.....	61
II.Anodisationdel'aluminium.....	61
II.1 Alumine de type barrière	61
II.2 Alumine de type poreux.....	61
II.3 Caractéristiques de l'alumine poreuse	62
II.3.1 Diamètre des pores et distance inter-pores	63
II.3.2 La porosité	64
II.3.3 La couche barrière	64
IV. Mécanismes et étapes de formation de l'alumine nanoporeuse.....	65
IV.1 Mécanismes de formation de l'alumine nanoporeuse.....	65
IV.2 Croissance de la couche d'alumine nanoporeuse.....	67
V. Elaboration des membranes nanoporeuses d'alumine.....	71
V.1 Dispositif d'anodisation	71
V.2 Substrat.....	72
V.3 l'électrolyte.....	72
V.4 Les étapes de la double anodisation	72
V.5 Densité de courant d'anodisation	74
VI. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
VI.1 Préparation des échantillons d'alumine pour l'observation au MEB	75
VI.2 Observation des échantillons.....	76
VII. Composition chimique de l'alumine poreuse.....	76

VIII. L'influence des conditions opératoires sur les paramètres géométriques d'une matrice poreuse d'alumine.....	77
VIII.1 Influence de la nature de substrat d'aluminium	77
VIII.2 Traitement thermique	79
VIII.3 Électropolissage.....	79
VIII.4 Influence de la tension d'anodisation	81
VIII.5 Influence de la concentration de l'électrolyte	85
IX.Conclusion.....	88
Références.....	89

CHAPITRE IV

I- Etude électrochimique du système Bi-Te	93
I-1 Electrolyte.....	93
I-1-1 Conditions imposées par la chimie du bismuth.....	93
I-1-2 Conditions imposées par la chimie du tellure	94
I-1-3 Conditions imposées par la chimie du tellure de bismuth	95
I-1-4 Préparation des solutions.....	96
I-1-5 Mouillabilité de l'électrolyte	96
II-Système expérimental électrochimique.....	97
III-Comportement électrochimique de bismuth et de tellure	98
III-1 Comportement électrochimique du bismuth.....	98
III-2 Comportement électrochimique du tellure.....	100
III-3 Comportement électrochimique du mélange Bi-Te	102
IV. Dépôt potentiostatique des films minces de Bi et Te	103
IV.1 Dépôt potentiostatique des couches minces de Bi	103
IV.2 Dépôt potentiostatique des couches minces de Te	103
V. Electrodeposition potentiostatique des couches minces de Bi-Te	106
V.1 Etude des transitoires du courant d'électrodéposition du système Bi-Te	106
V.2 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de Bi-Te sur ITO.....	107
IV.2.1 Diffractions des rayons X (DRX)	107
V.2.2 Morphologiques des couches minces de Bi-Te sur ITO	112
VI. Nucléation et croissance de dépôts de tellure de bismuth	115
VI.1. Définition de la nucléation	115
VI.2 Etude expérimentale de la nucléation du système Bi-Te sur un substrat d'ITO	120

VI.4 Détermination de la densité de nucléi de Bi₂Te₃	127
VII. Conclusion	128
Références	130

CHAPITRE V

I. Introduction.....	132
II. Synthèse et caractérisation des nanofils par electrodeposition dans une membrane d'alumine nanoporeuse	132
II.1 Traitements post-anodisation des membranes nanoporeuses d'alumine.....	132
II.1.1 Ouverture des pores des membranes d'alumine par d'attaque chimique	133
II.1.2 Suppression de l'aluminium résiduel et ouverture de la couche barrière.....	134
II.1.3 Métallisation	135
II.2 Electrodeposition des nanofils de Bi-Te	136
II.2.1 Le dispositif expérimental	136
II.2.2 L'électrolyte.....	136
II.2.3 Méthode potentiostatique d'électrodéposition de nanofils de Bi-Te	137
II.2.4 Chronoampérogramme caractéristique de l'électrodéposition potentiostatique des nanofils de Bi-Te	138
II.2.5 Caractérisation structurale des nanofils de Bi-Te	139
II.2.6 Morphologie des nanofils de Bi₂Te₃	141
II.2.7 Influence du potentiel de synthèse sur la durée du remplissage.....	142
II.3 Conclusion	144
III. Synthèse et caractérisation des nanofils de Ni-Co par réduction chimique dans une membrane d'alumine nanoporeuse.....	145
III.1 Réduction chimique.....	145
III.2 Mode opératoire	145
III.3 Caractérisation structurale des nanofils de Ni-Co	146
III.4 Morphologie des nanofils de Ni-Co	146
III.5 Conclusion.....	147
IV. Synthèse des poudres de ZnO , CuO et Cu nanostructurées à la température ambiante par précipitation chimique.....	148
IV.1 Synthèse de ZnO nanostructuré.....	148
IV.1.1 Introduction.....	148
IV.1.2 Mode opératoire	148

IV.1.3 Caractérisation structurale de la poudre de ZnO	148
IV.1.4 Microscopie électronique de la poudre de ZnO	151
IV.2 Synthèse de CuO et Cu nanostructurés	151
IV.2.2 Mode opératoire	151
IV.2.3 Caractérisation structurale des poudres de CuO et Cu	152
IV.2.3 Caractérisation morphologique des poudres de CuO et Cu	154
IV.3 Conclusion	155
V. Elaboration et caractérisation des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence(RF).....	156
V.1 Introduction	156
V.2 Préparation et choix des substrats	156
V.3 Paramètres de dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence(RF)	156
V.4 Dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation à différents % en pression en dioxygène	157
V.5 Caractérisations structurale, morphologique et optique des couches minces de CuO déposées à différents % en Pression de dioxygène	158
V.5.1 Caractérisations structurale	158
V.5.2 Caractérisation morphologique	160
V.5.3 Caractérisation optique dans le domaine UV–VIS–PIR	162
V.6 Dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation à différents puissances RF et sous une pression partielle de dioxygène de 30%	165
V.7 Caractérisations structurale, morphologique et optique des couches minces de CuO déposées à 30% en dioxygène et à différentes puissances RF	166
V.7.1 Caractérisations structurale	166
V.7.2 Caractérisation morphologique	168
V.7.3 Caractérisation optique dans le domaine UV–VIS–PIR	170
V.8 Conclusion.....	172
Références	173
CONCLUSION GENERALE	174

Introduction générale

Les nanomatériaux sont des composés ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm. Ce type de matériaux fait aujourd'hui l'objet de nombreuses études scientifiques et industrielles. En effet lorsqu'on diminue les dimensions d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, celui-ci peut révéler des propriétés physiques et chimiques complètement nouvelles. C'est ainsi que l'emploi des nanostructures a connu une évolution importante ces dernières années, en raison de leur énorme potentiel d'application dans différents domaines comme le transfert et le stockage de l'information, la catalyse, la biotechnologie, le diagnostic médical et l'énergie.....

D'une façon générale il existe deux procédés d'élaboration de nanostructures :

- L'approche descendante « top-down » : c'est la méthode la plus utilisée en micro électronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables dans des systèmes complexes. Elle permet d'obtenir des nanostructures à l'aide des techniques de lithographie, de gravure et de dépôt. Cette méthode a l'avantage d'obtenir des nanostructures dont les propriétés sont celles du cristal utilisé au départ. Cependant, elle a un point faible qui est la mauvaise qualité morphologique due à la rugosité de surface après gravure. Cette méthode commence à atteindre ses limites du fait qu'il est difficile d'atteindre des dimensions de plus en plus petites avec les techniques de lithographie.
- L'approche ascendante « bottom-up » : elle tire profit de l'auto organisation des atomes et des molécules pour former des structures et présente l'avantage d'obtenir des structures organisées avec une haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. Les méthodes bottom-up peuvent être classées en des méthodes de croissance en solution et d'autres en phase vapeur.

Les techniques d'élaboration de matériaux nano structurés en phase vapeur sont classées en deux catégories : les techniques physiques ou PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques chimiques ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent de lourdes infrastructures (techniques du vide, précurseurs coûteux,..).

D'un autre coté les méthodes d'élaboration en solution sont moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition, la réduction chimique et la synthèse sol-gel. L'utilisation de ces méthodes pour la synthèse de films minces et de nanoparticules (nanofils,

nanotubes nanopoudres, nanofeuilles, nanocristaux.....) présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration :

- L'utilisation d'équipements relativement simples
- Un faible coût permettant des applications à l'échelle industrielle
- Un contrôle facile des différents paramètres comme la taille et la stœchiométrie grâce au contrôle des paramètres de synthèse, notamment, la composition chimique du bain, le potentiel de dépôt, la densité de courant, le pH, l'ajout d'additifs...etc.

La méthode dite « template » est l'une des méthodes bottom-up efficace et peu coûteuse pour élaborer des nano objets. Elle est utilisée depuis une dizaine d'année pour fabriquer des nanofils dont le diamètre peut varier entre 20 nm et plusieurs centaines de nanomètre et dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. Ces nanofils sont préparés par synthèse chimique ou électrochimique à l'intérieur des pores de membranes nanoporeuses d'alumine ou organique.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer et caractériser des nanomatériaux sous forme de :

- couches minces par les méthodes électrochimiques et pulvérisation cathodique radiofréquence (RF).
- nanofils métalliques ou semiconducteurs par la méthode dite « template ». Nous avons utilisé, dans ce cas, des membranes nanoporeuses d'alumine fabriquées dans notre laboratoire
- nanoparticules par réduction chimique.

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

Le chapitre **I** est consacré à une introduction générale sur les nanomatériaux et les techniques de leur préparation. Par la suite un rappel sur des matériaux étudiés au cours de ce travail, ainsi que leurs principales propriétés structurales et physiques seront présentées.

Le chapitre **II** décrit les méthodes de synthèse utilisées pour la fabrication des différents nanomatériaux étudiés : préparation des substrats d'aluminium, anodisation, électrodéposition couches minces et nanofiles, pulvérisation cathodique radiofréquence (RF). On y trouve également une brève présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et spectrophotométrie UV – VIS – PIR.

Le chapitre **III** est consacré à la fabrication et la caractérisation des membranes nanoporeuses d'alumine. Dans un premier temps, nous présentons un bref rappel sur la

technique de double anodisation de l'aluminium dans un milieu acide et les caractéristiques des membranes d'alumine obtenues par cette méthode. Dans un second temps, nous exhibons les résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie des membranes d'alumine synthétisées. Ainsi nous montrons qu'il est possible de contrôler la nanoporosité, l'organisation et le diamètre des pores des films anodiques en ajustant les paramètres de synthèse.

Le chapitre **IV** est consacré à l'étude de la croissance du tellure de bismuth Bi_2Te_3 sous forme de films minces par électrodéposition. Cette étude préliminaire a été conduite afin de bien maîtriser les conditions de dépôts du système Bi-Te dans le but de fabriquer des nano fils de Bi_2Te_3 par la méthode template. Les différents résultats obtenus lors de la synthèse de couches minces de Bi-Te seront présentés. Les propriétés structurales, morphologiques des couches minces de Bi_2Te_3 ont été étudiées en détail par la diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Le mode de croissance des dépôts de tellure de bismuth sur un substrat d'ITO par electrodeposition a aussi été développé.

Enfin le chapitre **V** aborde, dans un premier temps, la synthèse des nanofils de Bi_2Te_3 et de Co-Ni par la méthode template, les nanoparticules de ZnO, de CuO et de Cu métallique par réduction chimique. Les caractérisations structurales et morphologiques ont été étudiées par DRX, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). Dans un second temps nous présentons les différents résultats obtenus lors de la synthèse de couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), à partir d'une cible de cuivre et sous une atmosphère réactive constituée d'un mélange argon-oxygène. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de CuO ont été étudiées en détail par différentes techniques: DRX, AFM (microscopie à force atomique) et spectrophotométrie UV – VIS – PIR.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. Les nanomatériaux

I.1 Généralités

Un matériau est qualifié d'être nanométrique lorsqu' au moins une de ses trois dimensions est inférieure à 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). La figure I.1 donne une échelle de comparaison des nanomatériaux avec les structures organiques naturelles.

Le développement des nanosciences et nanotechnologies avait été prédits par Richard Feynman dans les années 1960. Au cours d'une réunion annuelle de la Société Américaine de Physique, il avait soulevé la faisabilité de faire tenir sur une tête d'épingle le contenu des 24 volumes de l'encyclopédie Britannica en miniaturisant l'impression et en développant parallèlement des microscopes assez puissants pour pouvoir lire l'infiniment petit [1].

Le développement des nanosciences a été rendu possible par l'invention en 1981 du microscope à effet tunnel (STM) [2,3] par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, puis par la mise au point du microscope à force atomique (AFM) [4], récompensés d'un prix Nobel en 1986. Ces deux inventions majeures ont créé un tournant dans le monde scientifique et correspondent au démarrage de l'étude de nanomatériaux. Un demi-siècle s'est écoulé depuis les prédictions de Feynman et les nanotechnologies sont devenues une réalité concrète, non seulement à l'échelle du laboratoire, mais aussi dans l'industrie où des nanomatériaux sont désormais commercialisés et utilisés.

Les matériaux peuvent être classés en fonction de leur dimension en quatre catégories :

- 3D : les matériaux massifs ou « bulk » : solides nanoporeux, nanocomposites ;
- 2D : les films minces ou « quantum wells », super-réseaux « super-lattices » ;
- 1D : les nanotubes (fullerènes), nanofils ou « quantum wires » ;
- 0D : les agrégats, nanoparticules ou « quantum dots ». (Figure I.2).

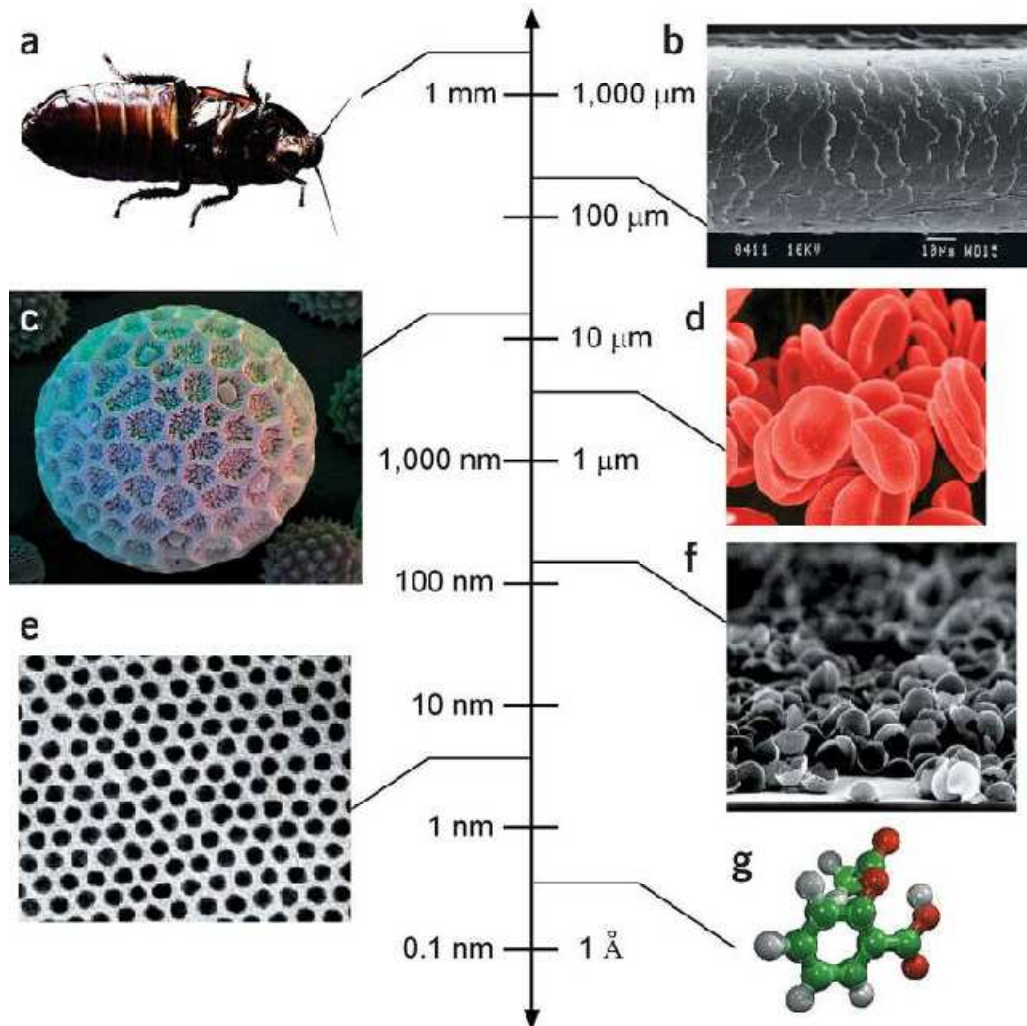


Figure I.1 : Echelle de 10^6 à 0.1 nm avec illustration d'éléments de taille représentative : (a) cafard, (b) cheveu humain, (c) grain de pollen, (d) globules rouges, (e) réseau de nanocristaux de cobalt, (f) agrégat de demi-coquilles de palladium, (g) molécules d'aspirine, (Whitesides, 2003).

I. 2 Propriétés des nanomatériaux

La division de la matière depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à de nouvelles propriétés, totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique [5]. Deux grands types d'effets sont susceptibles de se manifester :

-Des effets de confinement, parmi lesquels : le confinement quantique, le confinement spatial ou encore le confinement dû à la morphologie des nanomatériaux.

-Des effets de surface : lorsque la taille des nanoparticules diminue, le rapport surface /volume augmente et les effets de surface deviennent importants.

Ces effets vont avoir des conséquences radicales au niveau des propriétés physico-chimiques de ces matériaux [6], notamment la réactivité chimique, la conductivité électrique, la fluorescence, et les propriétés optiques.

I.3 Principales voies d'élaboration des nanomatériaux

Il existe deux approches essentielles pour fabriquer les nanomatériaux : l'approche « bottom-up » et l'approche « top-down ».

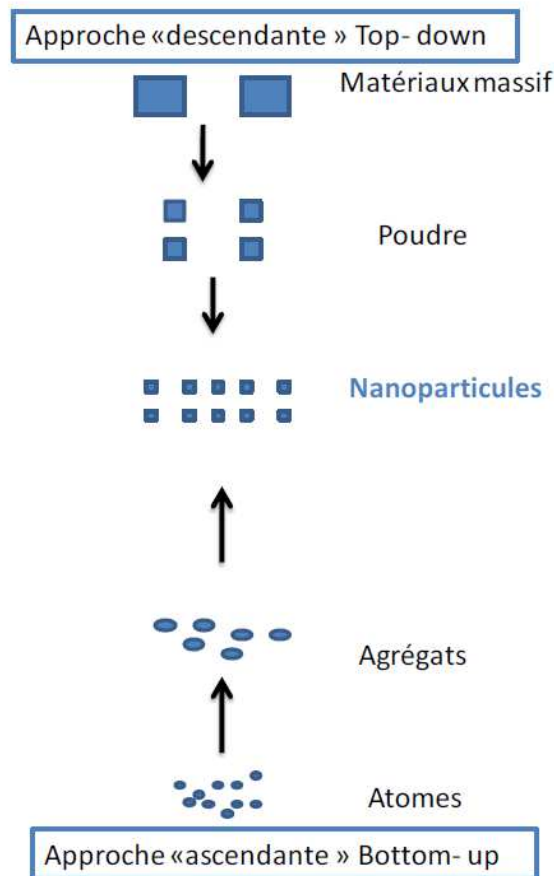


Figure I.2 : Schémas illustrant les deux approches de fabrication des nanomatériaux top-down et bottom-up.

Dans l'approche « bottom-up », la matière est assemblée atome par atome, en général par des méthodes physiques, chimiques et électrochimiques, pour former des nanoparticules. Les méthodes de micelles inverses, la radiolyse gamma, la réduction par des polyols (comme

l'éthylène glycol, qui est utilisé comme solvant et agent réducteur), la réduction par les borohydrures de métaux (MBH_4), le diborane (B_2H_6) ou autres borohydrures qui sont de très forts réducteurs, sont des exemples d'approche bottom-up.

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique est la technique la plus utilisée pour former des nanoparticules métalliques [7,8]. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre probablement le meilleur contrôle de la taille et de la forme [9-11].

Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Fe, Co, Cu...) le précurseur est un sel métallique, un organométallique ou un acétate [12, 13].

Dans l'approche « top-down » on part à l'inverse, d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique : Lithographie, usinage par faisceau d'ion, pulvérisation cathodique.

Dans la présente étude nous avons utilisé trois techniques pour élaborer nos échantillons, à savoir :

- l'électrodéposition ;
- la réduction dans un bain chimique ;
- la pulvérisation cathodique radiofréquence.

Le choix de ces méthodes a été dicté principalement par :

1- La simplicité des méthodes chimiques et électrochimiques. Ces méthodes ont l'avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et variée de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes). En plus selon les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques.

Cependant, ces techniques présentent principalement deux inconvénients majeurs :

- Le premier est dû au principe même de l'électrochimie qui impose de travailler sur un support conducteur.
- Le deuxième est dû à d'incorporation des impuretés présentes dans la solution électrolytique sur le revêtement. Ces impuretés peuvent influencer fortement les propriétés physico-chimiques du dépôt.

2- La disponibilité d'une installation de pulvérisation cathodique radiofréquence au Laboratoire de Physique des Solides et Couches minces (LPSCM), mais aussi par les avantages offerts par cette méthode de dépôt. En effet, contrairement à l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique permet d'obtenir des couches minces de très bonne adhérence, sur des surfaces importantes. D'autre part, à la différence des méthodes électrolytiques, il est possible de déposer des matériaux isolants ou semi-conducteurs sur des substrats isolants.

II. Méthode Template

Cette méthode repose sur le remplissage des pores d'une matrice nanoporeuse par un procédé physique ou chimique. Les propriétés des nanofils sont fortement influencées par la nature et la qualité de cette matrice qui joue le rôle d'un support lors de la fabrication de nanofils. Plusieurs types de matrices ont été utilisées dans ce sens:

II.1 Matrices d'alumine nanoporeuses

Les membranes d'alumine nanoporeuses peuvent se réaliser par deux procédés différents : la double anodisation électrochimique ou la pré-structuration de l'aluminium par un tampon en SiC [14], suivi d'une seule anodisation dans un milieu acide. Le principe de ces deux procédés est presque identique. Une description plus détaillée de ces procédés a été développée dans le chapitre III. Par le biais de ces techniques, on aboutit souvent à une structure nanoporeuse hautement ordonnée dont les pores sont distribués dans un arrangement hexagonal très régulier (figure I.3).

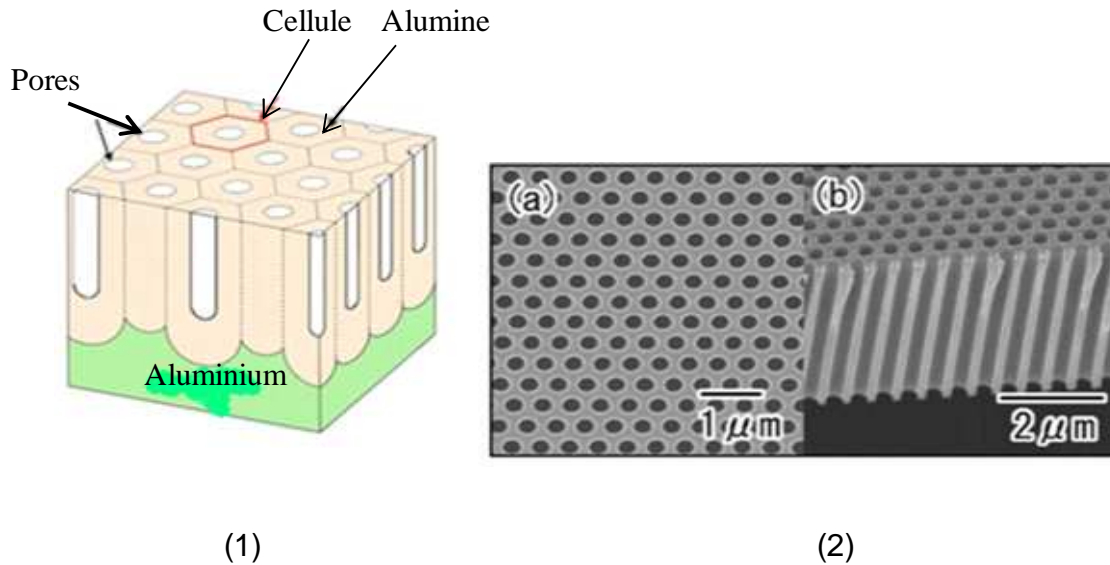


Figure I.3 : (1) schéma de la structure idéale d'une membrane d'alumine nanoporeuse et (2) images MEB d'une membrane d'alumine nanoporeuse (a) et sa coupe (b) [15].

Au vue de notre synthèse bibliographique menée sur l'ensemble de travaux consacrés à l'élaboration de nanofils, il en résulte que les membranes d'alumine sont les plus utilisées pour fabriquer un réseau de nanofils dans le plan. Ceci est dû au fait que leur procédé d'élaboration est économiquement intéressant. De nombreux matériaux peuvent être élaborés sous forme de nanofils, par exemples : Au, Ag, Pt, Cu..., les matériaux magnétiques Ni,Co,Fe,... et les alliages FePt, NiFe, CoFeNi.....

A l'heure actuelle, des membranes d'alumine nanoporeuses sont commercialisées par quelques industriels comme Synkera. Il faut noter cependant que ces dernières ont des porosités nettement inférieures à celles préparées au laboratoire.

II.2 Films poreux d'oxyde de titane

Les films poreux d'oxyde de titane TiO_2 ont un intérêt croissant du fait de leurs bonnes propriétés semi-conductrices et de leur biocompatibilité [16]. Le procédé d'élaboration d'un tel film est pratiquement identique à celui de l'anodisation électrochimique de l'aluminium. Il faut noter cependant que les paramètres d'anodisation tels que les électrolytes, la température et le rendement du procédé sont nettement différents. Nous pouvons rajouter à ces constatations que les films d'oxyde d'alumine sont amorphes alors que ceux d'oxyde de titane sont caractérisés par une structure cristalline bien définie [17]. Nous

présentons à titre d'exemple sur la figure I.4, une image MEB obtenue sur un film d'oxyde de titane élaboré par anodisation dans une solution d'acide fluorhydrique [16]

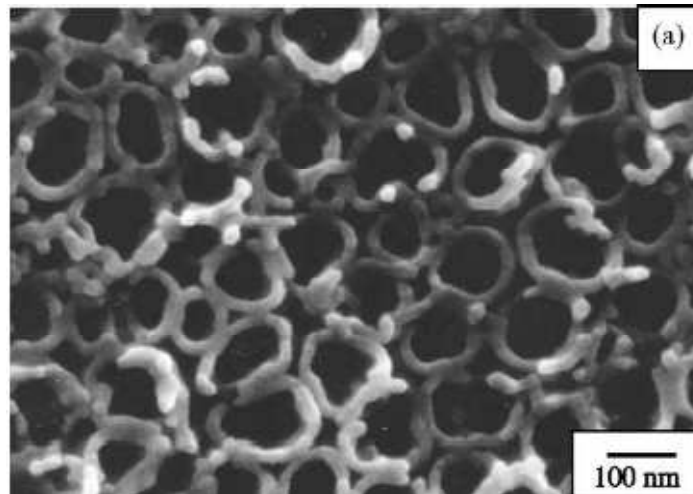
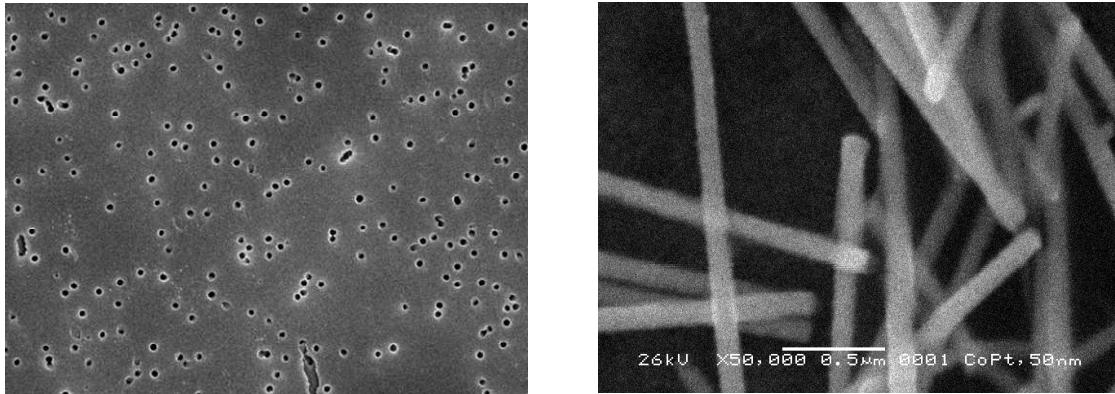


Figure I.4 : Image d'un film nanoporeux d'oxyde de titane obtenu par anodisation [16].

Rappelons que ces films nanoporeux d'oxyde de titane ont été utilisés pour électrodéposer un réseau de nanotubes de nickel [18]. Les résultats obtenus ont révélé que les propriétés magnétiques enregistrées avec ces nanotubes sont beaucoup plus intéressantes que celles mesurées sur les nanotubes fabriqués à partir des supports nanoporeux d'alumine [18].

II.3 Membranes de polycarbonates

Le principe de la synthèse de ce type de membrane consiste à bombarder une feuille de polycarbonate par des particules fortement énergétiques (5 à 12 MeV). Ces particules sont généralement des ions lourds comme Au^{2+} , Pb^{2+} ou Ar^+ . Ils percent la membrane, ce qui donne naissance à des pores de très faibles dimensions. L'élargissement des pores est réalisé en immergeant la feuille de polycarbonate irradiée dans une solution de soude et de méthanol à 70%. Le diamètre des pores est contrôlé par la durée d'exposition de la feuille dans la solution. Quant à la porosité, elle est contrôlée par le faisceau d'ions incidents sur la feuille de polycarbonate. Par rapport aux membranes d'alumine, les membranes de polycarbonates possèdent des structures moins ordonnées, des pores non perpendiculaires et une porosité plus faible (figure I.5). Par contre, elles sont plus résistantes, plus souples et donc facile à manipuler [19].



(a)

(b)

Figure I.5 : (a) Image MEB d'une membrane de polycarbonate, (b) Morphologie de nanofils réalisés à l'aide d'une membrane de polycarbonate [19].

III. Techniques de fabrication des nanofils

Les techniques de fabrication ont un impact décisif sur la nature et sur leurs propriétés physiques des nanofils. Plus précisément, la vitesse de croissance, la longueur, la forme des nanofils et leurs homogénéités dépendent fortement du procédé employé. Dans ce qui suit, on présente un bref aperçu sur les principales techniques pour réaliser les nanofils.

III.1 Dépôt chimique (Electroless)

Ce type de procédé consiste à réduire les cations métalliques présents dans la solution sans qu'il y ait la circulation de courant électrique. Son principe repose sur la présence dans le bain à la fois des cations métalliques à réduire et un agent réducteur. Certains travaux ont montré qu'il est possible de réaliser un réseau de nanofils à partir d'une membrane nanoporeuse par cette technique. Comparativement à l'électrodéposition, cette méthode n'exige pas que la surface du substrat soit conductrice. Les travaux [20] ont réalisé un dépôt des nanotubes d'or par electroless dans une membrane nanoporeuse. Pour cela, ils ont trempé la membrane dans une solution de Sn^{2+} , ensuite un trempage dans un bain d'ions Ag^+ pour former l'élément catalyseur. Enfin, l'étape d'obtention des nanofils d'or consiste à tremper la membrane précédente dans un bain electroless d'or. Le dépôt se fait d'une manière instantanée sur toute l'épaisseur de la membrane au long des parois des pores. La figure I.6 illustre les nanotubes d'or obtenus par cette méthode [20].

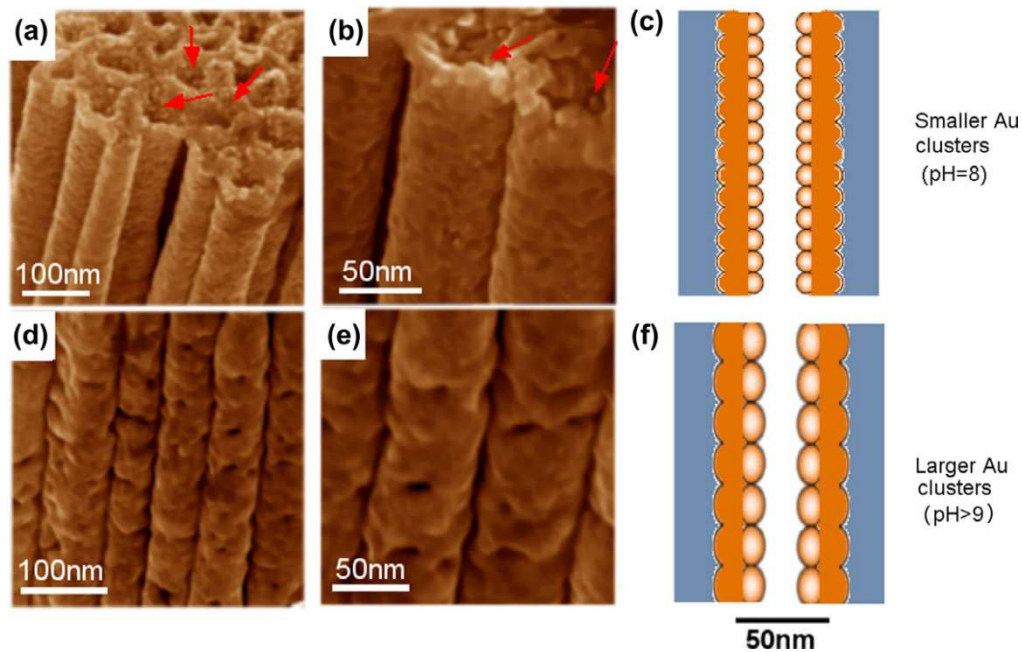


Figure I.6 : Image MEB de Nanotubes d'or obtenus par dépôt Electroless [20].

L'inconvénient de cette méthode est que la longueur des nanofils déposés est imposée par l'épaisseur de la membrane, donc il n'est pas possible de contrôler la longueur des fils réalisés.

III.2 Dépôt électrochimique

Actuellement, l'électrodéposition est la voie la plus utilisée pour fabriquer des nanofils à travers les membranes nanoporeuses [21-29]. Rappelons que ces dernières sont de nature isolante, il faut préalablement procéder à la métallisation de l'une de leurs faces. Généralement, ceci est possible en déposant une fine couche d'un métal noble (Ag, Au, Pt) par un dépôt physique en phase vapeur (PVD). Par le biais de cette technique on peut obtenir des nanofils pleins (fibres) de longueur contrôlée qui peut éventuellement atteindre l'épaisseur de la membrane. Cependant, des nanofils creux peuvent aussi être obtenus. Pour cela, une étape supplémentaire consiste à activer les parois des pores par un élément actif pour favoriser notamment le dépôt préférentiel sur ce dernier. L'activation des parois se fait généralement à l'aide du cyano-silane [19]. D'ailleurs, en plus des dépôts métalliques, la synthèse des polymères conducteurs (polypyrrole, poly-aniline) par voie électrochimique est aussi réalisable [19]. La figure I.7 montre une image SEM des nanotubes de polymère [30].

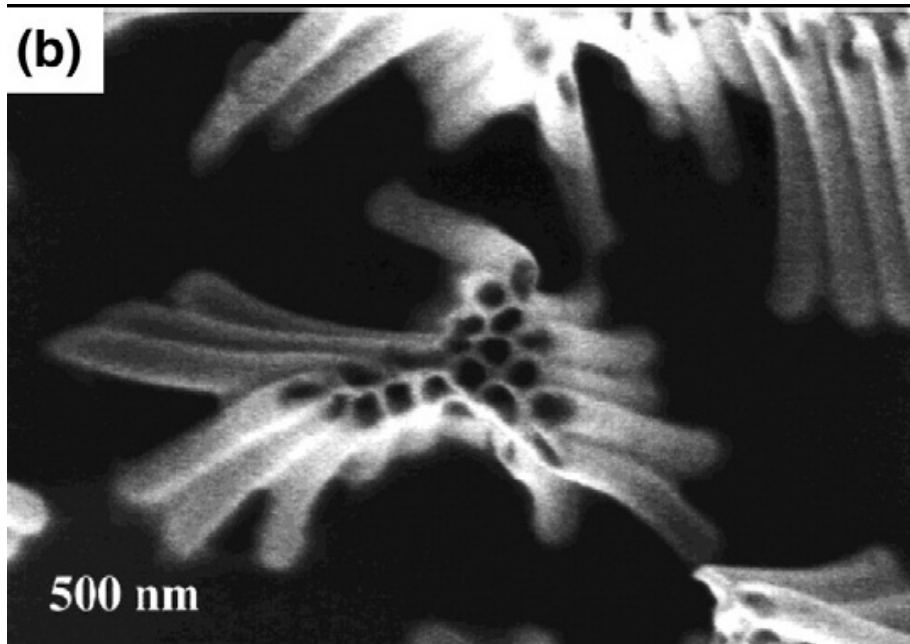


Figure I.7 : Images SEM des nanotubes de polymère obtenus par voie électrochimique dans une membrane d'alumine [30].

III.3 Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

Dans ce cas, le métal est déposé sur un substrat par l'intermédiaire d'une réaction chimique, en phase gazeuse. Cette méthode d'élaboration nécessite de travailler parfois à des températures très élevées, comprises entre 600°C et 1400°C. L'inconvénient majeur de cette technique lors de la fabrication des nanostructures à travers une membrane poreuse est que la vitesse de dépôt est trop élevée, une couche de dépôt assez épaisse est obtenue rapidement sur la surface de la membrane, ce qui obstrue les pores dès les premiers instants de dépôt. Des solutions ont été par la suite proposées pour faire face à ce genre de problème.

Pour élaborer des nanotubes de carbone par exemple, la membrane est placée dans un four à 700°C, dans le quel circule un gaz de type éthylène ou propylène. La décomposition thermique du gaz dans les pores conduit à un dépôt de carbone dans la totalité des pores. La dissolution chimique de la membrane a permis de récupérer des nanotubes de carbone. L'épaisseur des nanotubes dépend du temps total de la réaction et du précurseur.

III.4 Dépôt par polymérisation chimique

Ce procédé permet de synthétiser les nanofils de polymères par un trempage de la membrane dans une solution contenant un monomère et un réactif de polymérisation. Suite à la polymérisation chimique, les polymères nucléent préférentiellement sur les parois des pores, ce qui provoque la formation des nanofils creux (nanotubes). Leurs longueurs sont relativement courtes même si la durée d'opération est très longue. A titre d'exemple, les nanotubes en polypyrrole (figure I.8) ont été obtenus en immergeant une membrane d'alumine dans une solution contenant du pyrrole et d'un agent de polymérisation. Leurs diamètres sont contrôlables en fonction de la durée d'immersion de la membrane dans le bain de polymérisation [31].

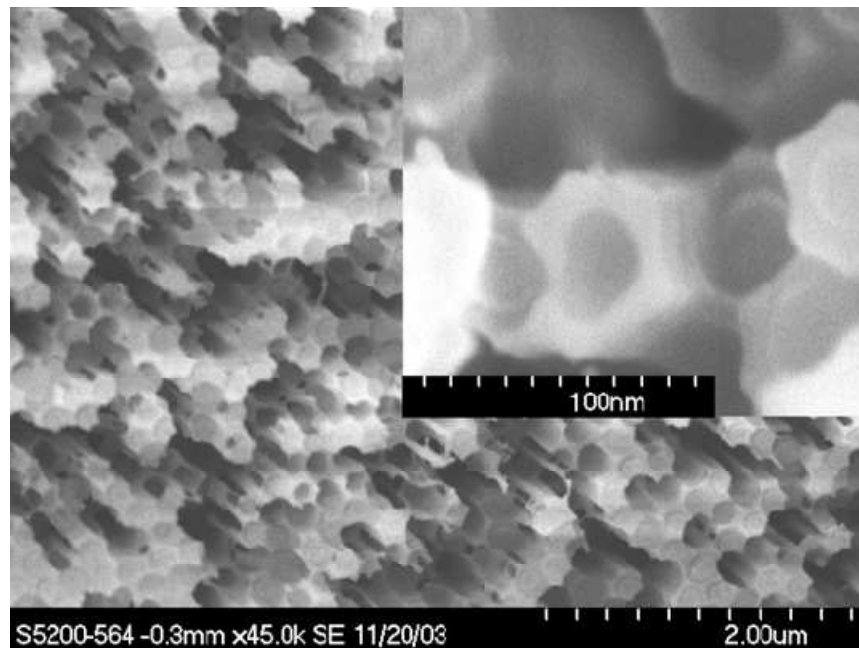


Figure I.8 : Nanotubes de polypyrrole obtenus par polymérisation dans une membrane d'alumine.

III.5 Dépôt par sol-gel

On retrouve dans la littérature une large variété de matériaux semiconducteurs élaborés par ce type de procédé notamment TiO_2 , ZnO , WO_3 . Cette voie repose sur le principe d'hydrolyse d'une solution d'un gel semi conducteur. La membrane est trempée dans la

solution du gel pour favoriser le dépôt dans ses pores. Un traitement thermique est ensuite effectué pour obtenir les nanofils ou des nanotubes semi conducteurs. La figure I.9 illustre une image MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par procédé sol-gel [19].

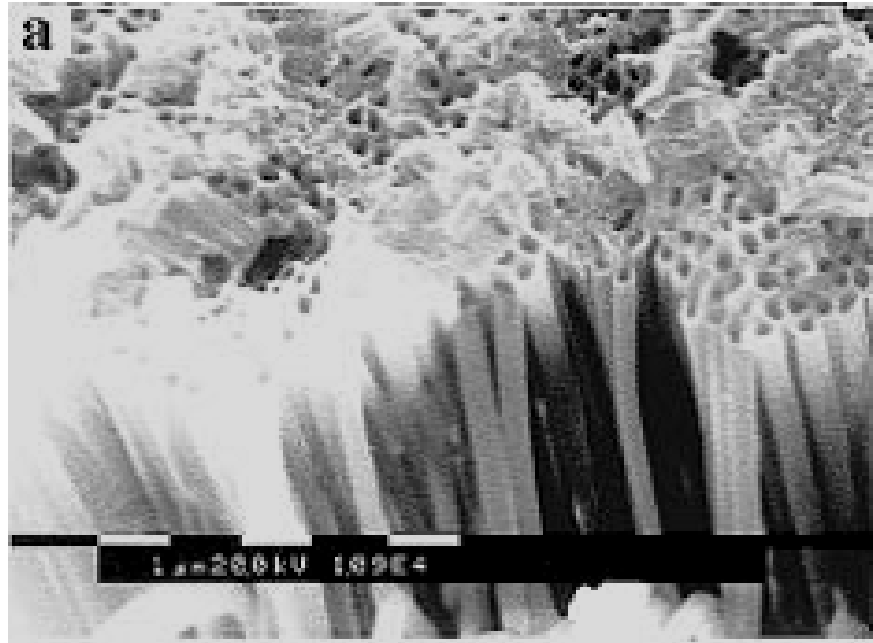


Figure I.9 : Images MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par un procédé sol-gel dans une membrane d'alumine.

A la lumière de l'ensemble des techniques présentées ci-dessus, on peut constater que, mise à part l'électrodéposition, les autres méthodes sont relativement complexes, elles nécessitent parfois des équipements coûteux et des produits de synthèse dangereux. Il est important de souligner que ces méthodes ne permettent pas de réaliser des nanofils de longueurs contrôlables. A l'heure actuelle, l'électrodéposition demeure la voie la plus utilisée pour fabriquer une large variété de matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

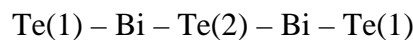
IV. Matériaux étudié

IV.1 Tellurure de bismuth Bi_2Te_3

La famille des chalcogénures $A_2^V - B_3^{VI}$ est devenue très intéressante par sa contribution majeure en thermoélectricité [32-34]. Parmi ces semi-conducteurs à faible gap, on trouve les alliages binaires comme Bi_2Te_3 et ternaires comme $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ et $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$. Ils sont les meilleurs matériaux thermoélectriques, à l'heure actuelle, qui ont des applications à température ambiante [35-38].

IV.1.1 Structure cristalline de Bi_2Te_3

Le tellurure de bismuth Bi_2Te_3 possède une structure cristalline de type rhomboédrique appartenant au groupe d'espace D_{3d}^5 (classe R-3m). La structure rhomboédrique peut être intégrée dans une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence l'empilement de couches atomiques, correspondant au quintet de base de la structure :



La liaison Bi - Te(2) est plus faible que la liaison Bi - Te(1) et permet ainsi la substitution d'atomes dans le cas de dopages à l'antimoine ou au sélénium. Les liaisons Te(1) - Te(1) sont de type Van der Waals [39] tandis que les liaisons Te(1) - Bi et Bi - Te(2) sont de type covalent avec un faible caractère ionique dû aux électronégativités proches du bismuth (2,02) et du tellure (2,10).

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe c de la maille hexagonale (figure I.10).

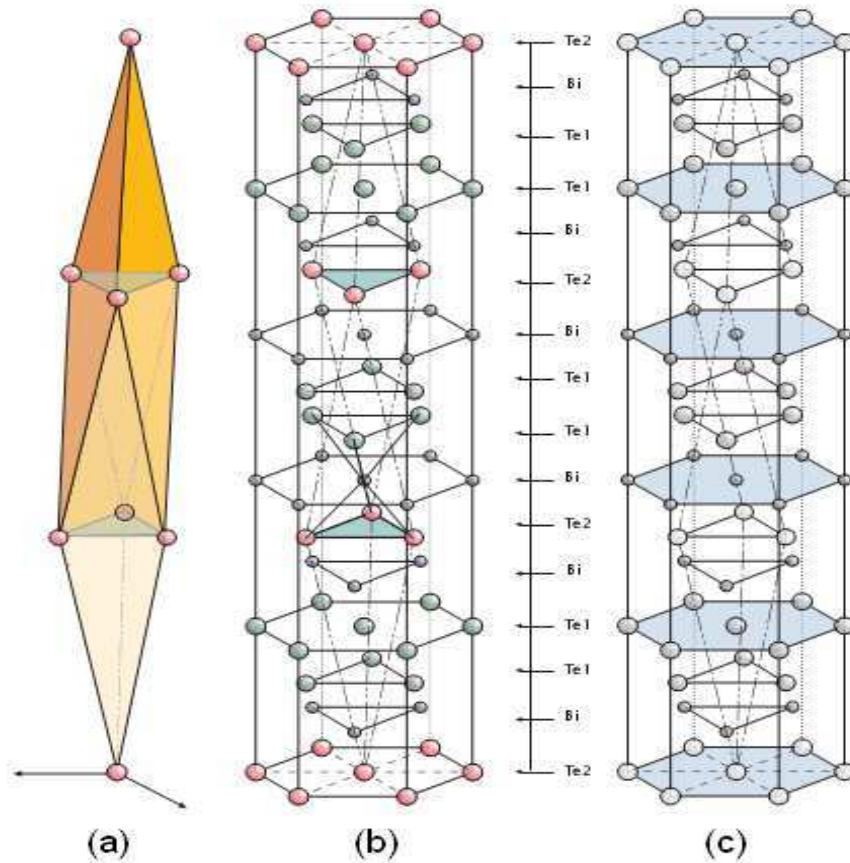


Figure I.10 : Structure cristalline de Bi_2Te_3 : (a) Maille rhomboédrique et maille hexagonale avec mise en évidence : (b) des plus proches voisins (c) de la structure lamellaire [40].

IV.1.2 Propriétés thermoélectriques des alliages binaires et ternaires de Bi_2Te_3

Pour évaluer la performance d'un matériau thermoélectrique, on définit son facteur de mérite Z par l'équation (I.1) [41] :

$$Z = \frac{S^2}{\lambda\rho} \quad (I.1)$$

S : le pouvoir thermoélectrique S (ou coefficient Seebeck en V/K)

λ : la conductivité thermique (en W/m.K)

ρ : la résistivité électrique ρ (en $\Omega \cdot m$)

En pratique, le produit ZT est souvent utilisé (T la température moyenne de travail en K). Les matériaux massifs de la famille de tellure de bismuth possèdent des figures de mérite ZT comprises entre 0,3 et 1.

Les travaux théorique de Dresselhaus et ses collaborateurs ont montré une amélioration du facteur de mérite ZT ($ZT > 2-3$) dans des semi-conducteurs de faible dimension 2D ou 1D [42-45]. La figure I.11 montre la variation de ZT en fonction des dimensions géométriques du matériau Bi_2Te_3 . Cette amélioration est due au confinement quantique des électrons et des phonons.

Par exemple dans le cas des nanofils de Si, le facteur de mérite est plus grand de deux ordres de grandeurs par rapport au matériau Si massif [46].

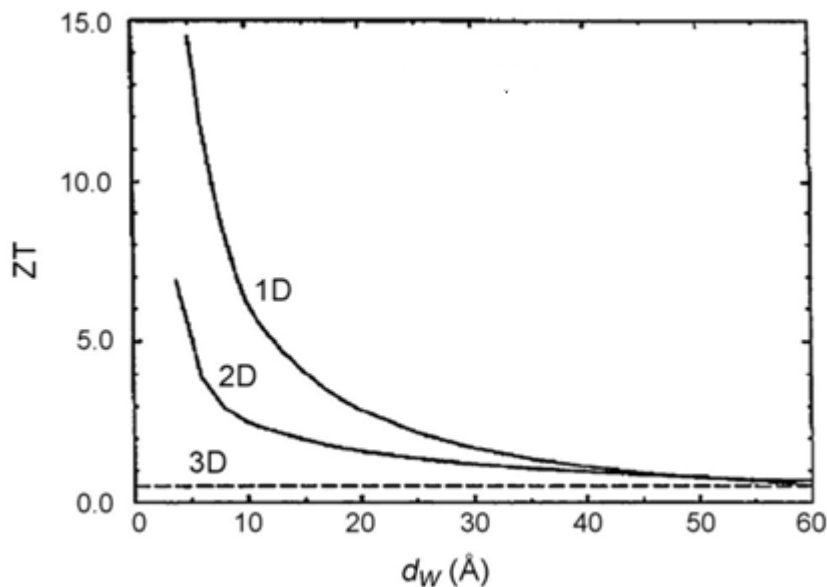


Figure I.11 : Amélioration du facteur de mérite ZT en fonction des dimensions géométriques du matériau Bi_2Te_3 [47].

IV.1.3 Méthodes de synthèse de Tellure de bismuth Bi_2Te_3

Des films de Bi_2Te_3 ont été obtenus en utilisant la méthode flash évaporation par Volklein et coll. [48] et par Dheepa et coll. [49, 50], Leurs résultats ont montré que la résistivité électrique ρ et de l'ordre de $12,9 \mu\Omega.m$ et le coefficient Seebeck S et approximativement égal à $-200 \mu V/K$.

Giani et coll. [51, 52] ainsi que Boulouz et coll. [53, 54] se sont intéressés à la synthèse de Bi_2Te_3 et de son ternaire à base d'antimoine par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), qui consiste à envoyer directement un jet gazeux de précurseurs organométalliques.

En utilisant la pulvérisation cathodique, Shing et coll. [55] ont élaborés des films de tellure de bismuth. Tandis Noro et coll. [56] ont synthétisé les composés ternaires de tellure de bismuth. Les résultats obtenus ont révélé que $\rho \approx 20 \mu\Omega.m$ et $S \approx 150 \mu V/K$.

L. Scidone [57] s'est intéressée à la synthèse du Bi_2Te_3 par voie chimique, ou par précipitation contrôlée sur un substrat de nickel.

En 1994, une équipe japonaise [58] a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de Bi_2Te_3 ou de sa solution solide $Bi_{2-x}Te_{3-x}$ par électrodeposition en prenant des concentrations en tellure et en bismuth identiques. Les films ont été déposés à potentiel constant (-250mV/ Ag,AgCl).

Magri & al. [59-61] ont montré la possibilité d'une synthèse électrochimique, de semi conducteurs de composé bismuth-tellure. Les films minces de Bi_2Te_3 de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport Bi/Te=2/3, 1 et 4/3 en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure et sont monophasiques avec une structure identique à celle de Bi_2Te_3 .

Miyazaki & al. [62] ont montré qu' à partir d'une seule solution et en fonction du potentiel de dépôt il est possible d'obtenir soit un composé de type p ou de type n de Bi_2Te_3 . Plus le potentiel est cathodique, plus le pourcentage atomique de bismuth dans le composé électroformé augmente.

Martin Gonzales et al. [63], ont réalisé par électrodeposition du tellure de bismuth à 2°C et pH égal à 0, sur électrode de platine à partir d'une solution Bi/Te = 3/4. Ils ont affirmé que la déposition peut s'effectuer suivant deux réactions dépendantes du potentiel appliqué. La première serait la réduction de $HTeO_2^+$ en Te^0 suivie d'une réaction de Te^0 avec les ions Bi^{3+} qui permettrait de former Bi_2Te_3 à des potentiels inférieurs à -0,5V/Ag,AgCl. La deuxième réaction à des potentiels supérieurs ou égaux à -0,5V/Ag,AgCl est la réduction de $HTeO_2^+$ en H_2Te suivi d'une réaction chimique avec Bi^{3+} . L'obtention de tellure de bismuth s'effectue à des potentiels compris entre - 0,12V/Ag,AgCl et -0,52V/Ag,AgCl. Il est ainsi

possible d'obtenir des composés présentant un excès ou un déficit en bismuth et ceci à partir d'une seule et même solution.

Depuis 1990, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'élaboration de nanofils de la famille du tellure de bismuth. K.Liu et al [64] ont élaboré par voie électrochimique des nanofils de bismuth. Deux années plus tard, une équipe chinoise s'est intéressée à l'étude des propriétés structurales des nanofils de bismuth électrodéposés en mode continu sur des supports en alumine anodisé [65].

Yong X. Gan et al [66] ont électrodéposé des nanoparticules de Bi-Te sur des nanofibres de silicium monocristallin pour étudier leurs propriétés thermoélectriques.

IV.2 L'alliage magnétique Ni-Co

Les nanomatériaux magnétiques sont souvent synthétisés sous forme de couches minces, de nanofils, de nanotubes ou de nanoparticules. De telles structures offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et des propriétés très intéressantes telle qu'une augmentation importante du moment magnétique, l'effet de magnétorésistance géante, l'augmentation de la densité de stockage de l'information...etc. A cet effet, de nombreux systèmes ont été étudiés et sont encore en voie d'expansion, le plus souvent, ces systèmes sont à base d'éléments de transition (Fe, Ni, Co, CoCu, CoNi, NiFe, CoPt, FePt, Bi, Cu...etc).

IV.2.1 Méthodes de synthèse des alliages magnétiques

Un nombre important de papiers a été publié sur la synthèse de divers matériaux magnétiques sous forme de nanofils. Meier et al. [67] se sont intéressés à l'étude des propriétés des nanofils de nickel électrodéposés. Une autre étude comparative a été menée sur les nanofils ferromagnétiques de cobalt, de nickel et de fer électrodéposés [68] et cela en utilisant des membranes polycarbonate ayant différents diamètres de pores. Les résultats de la caractérisation des nanofils obtenus à partir des membranes ayant des diamètres de pores petits révèlent des champs coercitifs relativement important comparativement à ceux obtenus avec des diamètres de pores assez larges.

Almawlawi et al. [69] ont fabriqué des nanofils de fer dans les matrices d'alumine nanoporeuses dont les diamètres de pores varient de 20 à 180 nm. Les mesures d'aimantation

effectuées sur ces nanofils ont permis de constater que le champ coercitif est proportionnel au rapport de la longueur sur le diamètre.

De même Sellmyer et al. [70] ont, également, synthétisé par électrodeposition des nanofils à base d'éléments de transition, dans des membranes d'alumine nanoporeuse.

Plusieurs systèmes d'empilements sous forme de multicouches correspondent à une alternance nanométrique d'éléments purs ou alliages magnétorésistifs ont été synthétisés par électrodeposition notamment Co/Cu [71], Ni/Cu [72], FeNi /Cu [73] ou bien CoNiCu /Cu [74].

Des synthèses de nanofils ont été également effectuées sous forme d'alliages métalliques. Parmi ces alliages, on peut citer notamment les alliages CoCu, CoNi, NiFe, CoPt, FePt...etc. W. Schwarzacher et al [75] ont étudié les propriétés des nanofils de l'alliage CoCu. D'autres études ont été également effectuées sur ce type d'alliages notamment Fedfosyuk [76] et Blythe [77]. Zhu et al [78] qui se sont intéressés à l'étude des propriétés des nanofils d'alliages CoNi électrodéposés dans les matrices d'alumine ayant un diamètre de pores de 200 nm sous champ magnétique.

IV.3 L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II/VI. Il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en films minces, il présente une conductivité électrique élevée couplée à une transparence optique. Cet oxyde a depuis toujours reçu un intérêt particulier de part ses nombreuses propriétés: optiques, électriques, piézo-électriques, magnétiques, sensibilité a certains gaz [79,80].

IV.3.1 Structure cristalline de ZnO

L'oxyde de zinc est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Würtzite) [81,82]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Würtzite (figure I.16), appartenant à la classe 6mm [79,83]. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

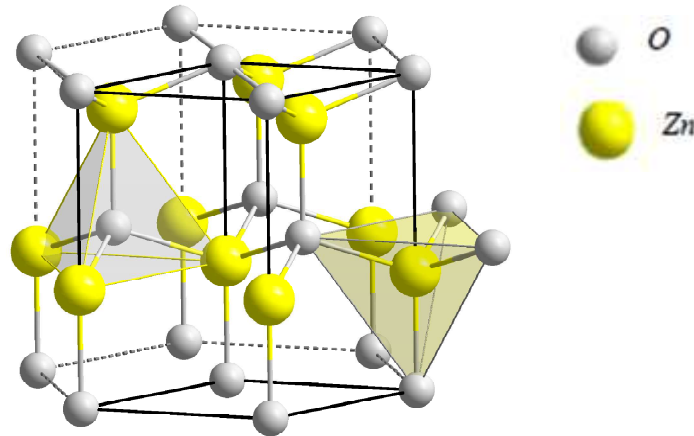


Figure I.16 : Structure hexagonale compact de type Würtzite.

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95\text{\AA}$ de rayon pour un dopage éventuel.

IV.3.2 Propriétés électriques de *ZnO*

Le *ZnO* stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3,35 eV. Mais en général, on obtient par les techniques usuelles de fabrication du *ZnO* ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de *ZnO*.

IV.3.3 Méthodes de synthèse de *ZnO*

La synthèse de *ZnO* peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. On peut notamment citer la PVD [84,85] et la CVD/MOCVD [86-88] comme méthodes les plus couramment utilisées. La méthode sol-gel [89], l'électrochimie [90,91] ou encore la synthèse par "spray pyrolysis" [92] sont plus faciles à mettre en œuvre et conduisent à des matériaux de bonne qualité.

La synthèse de nanostructures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en progression. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des

systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique nécessite des études approfondies sur les effets de taille.

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

IV.4 Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite Cu_2O) et à l'état d'oxydation II (Ténorite CuO) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre Cu^I et Cu^{II} . Il est métastable et donc très peu observé [93].

IV.4.1 La cuprite Cu_2O

IV.4.1.1 Structure cristalline de Cu_2O

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $Pn\bar{3}m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (figure I.12).

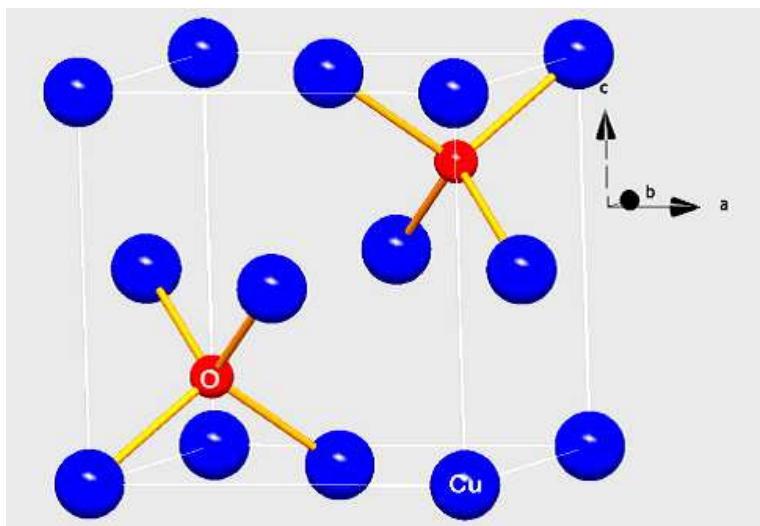


Figure I.12 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O .

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O.

IV.4.1.2 Propriétés électriques de Cu_2O

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semiconducteur de type p [94, 95] avec un band-gap E_g entre 2,1 et 2,6 eV [94, 96]. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre [97].

IV.4.2 La ténorite CuO

IV.4.2.1 Structure cristalline de CuO

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (figure I.13). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c [98].

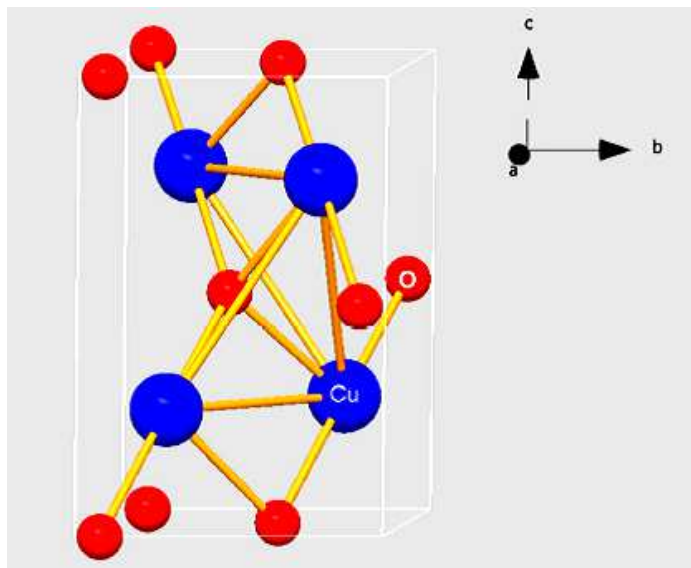


Figure I.13: Représentation schématique de la structure monoclinique de CuO .

IV.4.2.2 Propriétés électriques de CuO

L'oxyde de cuivre CuO est également un semiconducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.9 eV [99-101]. Le CuO montre généralement une faible conductivité électrique. De grandes variations dans les valeurs de la résistivité ont été reportées, ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 5 à 10^4 $\Omega.cm$ [102,103], ceci a été attribué soit à une non-stœchiométrie, ou à une conduction aux joints de grains [104]. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semiconducteurs [105] ou bien encore les capteurs de gaz à base de semiconducteurs [106-109]. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

IV.4.3 Méthodes de synthèse de Cu_2O et CuO

La synthèse de CuO et Cu_2O peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. On peut citer l'évaporation réactive [110] et la CVD/MOCVD [111], sol-gel [112,113], électrodéposition [114] ou encore la synthèse par pulvérisation cathodique réactive [112-118]. Les travaux [119-122] ont montré que les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de cuivre élaborées par la méthode sputtering dépendent fortement des paramètres de déposition à savoir la pression partielle d'oxygène, la température du substrat, la pression totale et la puissance de dépôt.

Références

- [1] Discours "There is Plenty of Room at the Bottom " annual meeting of the American Physical Society, 29 Décembre 1959
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Letters 49 (1982) 57
- [3] G. Binnig and H. Rohrer, Surface Science 152/153 (1985) 27-32
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, 56 (9) (1986) 930
- [5]<http://www.inrs.fr/inrspub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier20Nano/File/Visu.html>
- [6] M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, D. Spitzer, Nanotechnology, 2008, ,
- [7] Shipway, A.N.; Katz, E.; Willner, I. CHEMPHYSCHM. 1 (2000) 18-52.
- [8] Toshima, N., Yonezawa, T. New Journal of Chemistry (1998) 1179-1201.
- [9] J. S. Bradley, "The Chemistry of Transition Metal Colloids, G. Schmid, Éd. 1e éd. New York: Wiley-VCH, (1994) 459-544.
- [10] J. D. Aiken et R. G. Finke, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 145(1-2) (1999) 1-44,.
- [11] N. Toshima et T. Yonezawa, New Journal of Chemistry, 22(11) (1998) 1179-1201
- [12] O. Masala et R. Seshadri, Annual Review of Materials Research, 34(1) (2004) 41-81
- [13] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, Chemical Reviews, 102 (10) (2002) 3757-3778
- [14] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M. and Tamamura, T. Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2770–2772
- [15] T.Yanagishita, K.Nishio & M.Masuda. Japanese Journal of Applied Physics,45(42) (2006)1133–1135,.
- [16] M. Hernandez-Velez, Thin Solid Films 495 (2006) 51
- [17] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey. Mater. Res. 18 (1) (2003) 156
- [18] V.M. Prida, M. Hernández-Vélez, M. Cervera, K. Pirola, R. Sanz, D. Navas, A. Asenjo, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, F. Batallán, M. Vázquez, B. Hernando, A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro J. Magn. Mater. 294 (2005) 69
- [19] John C. Hulteen, Charles R. Martin, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1075
- [20] Yang Yu, Krishna Kant, Joe G. Shapter, Jonas Addai-Mensah, Dusan Losic, Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012) 131–136

- [21] Y. Konishi, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka, R. Ishii, Y. Ito, J. Electroanal.Chem. 559 (2003) 149
- [22] K. Kim, M. Kim, S. M. Cho, Mater. Chem. and Phys. 96 (2006) 278
- [23] S. Kumar, S. K. Chakarvarti, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 1 (2006)139
- [24] J. Meier, B. Doudin, J. Ph. Ansermet, J. Appl.Phys. 79 (1996) 6010
- [25] L. Piraux, S. Dubois, J. L. Duvail, K. Ounadjela, A. Fert, J. Magn. Magn. Mater. 175 (1997) 127
- [26] D Almawlawi, N. Coombs, M. Moskovit, J. Appl. Phys. 70 (1991) 4421
- [27] D.J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski, J. Phys. Cond. Mater. 13 (2001) R433
- [28] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1.
- [29] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Métrot, Thin Solid films 288 (1996) 86.
- [30]L.Dauginet, A.-S.Duwez, R.Legras, and S.Demoustier-Champagne, Langmuir, 17 (2001) 3952
- [31] Fa-Liang Cheng, Ming-Liang Zhang and Hong Wang Sensors, 5(2005) 245-249
- [32] B. C. Sales, Science, 295(2002) 1248.
- [33] F. J. DiSalvo, Science 285(1999) 703.
- [34] S. Youn, A. Freeman, Phys. Rev. B 2001, 63, 085112.
- [35] Eds.: D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [36] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O. Quinn, Nature, 413(2001) 597
- [37] C. Shafai and M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 15(5) (1997) 2798
- [38] X. B. Zhao, Y. H. Zhang, X. H. Ji, Inorg. Chem. Commun. 7(2004) 386.
- [39] J.R. Drabble, C.L Goodman, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 142
- [40] G. Leimkühler, thèse de l'Université de Hannover (2003).
- [41] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S.B. Cronin, T. Koga, J.Y. Ying, G. Chen, Microscale Thermophysical Engineering 3 (1999) 89
- [42] M. S. Dresselhaus, Y. -M. Lin, S. B. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, and T. Koga, Semicond. Semimetals, 71(1) (2001).
- [43] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus.Science and Engineering, C 23 (2003)129.

- [44] Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus. *Phys.Rev. B*, 62, (2000) 4610.
- [45] M. S. Dresselhaus, J. P. Heremans. *Macro to Nano*, D. M. Rowe, CRC Press. Boca Raton, FL, (2006) 39.
- [46] A.I.Boukai, Y.Bunimovich, J.Tahir-Kheli, W.A. Goddard, J.R.Heath, [Revue] *Nature* 451(2008)168-171.
- [47] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, Kyu-Hwan Lee and N. V. Myung, *Electrochimica Acta - Elsevier* 53 (2008) 8103-811
- [48] F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kesslem, *Thin Solid Films* 187 (1990) 253
- [49] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbaryan, K. Natarajan, P.J. Sebastian, *Solar En. Mat. Solar Cells* 81 (2004) 305
- [50] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, *Mater. Character.* 58 (2007) 782
- [51] A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, *Thin Solid Films* 303 (1997) 1
- [52] A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Fouracan, A. Boyer, A Mzerd, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 91
- [53] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *J. Cryst.Growth* 194 (1998) 336
- [54] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, J. Schumann, *J.Appl. Phys.* 89 (2001) 5009
- [55] Y. Shing, Y. Chang, A. Mirshaffi, L. Hayashi, S. Roberts, J. Josefouriez, N. Tran, *J. Vac. Sci. Technol., A* (1983) 503
- [56] H. Noro, K. Sato, H. Kagechika, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3907
- [57] L. Scidone, *These de l'Universite Paul Verlaine-Metz* (2006)
- [58] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *Thin Solid Films*, 240(1994) 70
- [59] P. Magri, *Thèse de l'université de Metz* (1995)
- [60] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City, 277 (1994)
- [61] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.*, 6(1996) 773
- [62] Y. Miyasaki, T. Kajitani, *J. Cryst. Growth*, 229 (2001) 542
- [63] M. Martin-Gonzales, A. M. Pietro, R. Gromsky, T. Sands, A. M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002) 546
- [64] K.Liu, C.L.Chien, P.C.Searson, K.Yu-Zhang, *Appl.Phys.Lett.*73 (1998) 1436

- [65] Y. Peng, D.H.Qin,R. J. Zhou, H. L. Li, Mater.Sci. Eng.B77(2000) 246
- [66] YongX.Gan , Michael J.Koludrovichb, LihuaZhang Materials Letters111(2013)126–129
- [67] J.Meier, B. Doudin, J.Ph. Ansermet, J.Appl.Phys. 79 (1996) 6010
- [68] L. Piraux, S. Dubois, J. L. Duvail, K. Ounadjela,A. Fert, J. Magn.Magn.Mater.175(1997) 127
- [69] D. Almawiani, N. Coombs, M.Moskovit, J.Appl.Phys. 70 (1991) 4421
- [70] D.J. Sellmyer, M. Zheng,R. Skomski, J. Phys. Cond.Mater.13(2001) 433
- [71] L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A.Fert, Appl. Phys.Lett.65(1994) 1.
- [72] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Métrot,Thin Solid films 288(1996) 86
- [73]A. Blondel, J.P. Meier, B. Doudin, J.Ph. Ansermet, Appl. Phys. Lett.65(1994) 3019.
- [74] K. Attenborough, R. Hart, W. Schwarcher, J.-Ph. Ansermet, A. Blondel, B. Doudin, J.P Meier, Magnetic Ultrathin films, Multilayers and Surfaces Symposium, (1995) 3
- [75] W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, Ge Yi, V.M. Fedosyuk,F. Rousseaux, E. Cambril, D. Decanini, J. Magn. Mag. Mater.198/199(1999)185
- [76] V.M. Fedfosyuk, W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, G. Yi, Physics of Low Dimensional Structures, 11/12(1999) 61.
- [77] H.J.Blythe, V.M.Fedfosyuk, W.Schwarzacher, O.I.Kasyutich,J.Magn.Magn.Mater. 20(2000) 251
- [78] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, D. Yu,Y. Du, Scr. Mater.44 (2001) 999
- [79] P. Baud, H. Brusset, J. Joussot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, ed. M.e. Cies., 5 (1962), Paris. 188.
- [80] C. Wagner, J. Chem. Phys.,18 (1950) 69.
- [81] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, Phys. Rev. B,45 (1992) 3557.
- [82] S. Desgreniers, Phys. Rev. B, 58 (1998) 14102.
- [83]: J.E. Jaffe, A.C. Hess, Phys. Rev. B, 48 (1993) 7903.
- [84] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [85] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Al najjar, Thin Solid Films, 447 (2004) 33.
- [86] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Thin Solid Films, 403 (2002) 485.

- [87] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, *Applied Physics A*, 81 (2005) 809.
- [88] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, *Thin Solid Films*, 449 (2004) 12.
- [89] Z.B. Shao, C.Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *Journal of Materials Processing Technology*, 178 (2006) 24.
- [90] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, 8 (1996) 166.
- [91] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2439.
- [92] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, 143 (1986) 19.
- [93] A. Thobor, J.F. Pierson, *Mater. Lett.*, 57 (22-23) (2003) 3676-3680..
- [94] A.E. Rakhshani, *J. Appl. Phys.* 69 (1990) 2365-2369.
- [95] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143-151.
- [96] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 51 (1998) 305-316.
- [97] O. Porat, I. Riess, *Solid State Ionics* 81 (1995) 29-38.
- [96] E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, *Defect and Diffusion Forum* 312 (2011) 306-311.
- [97] F. Marabelli, G.B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1433–1436.
- [98] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11322–11330.
- [99] F.P. Koffyberg, F.A. Benko, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1173–1177.
- [100] H. Holzschuh and H. Suhr, *Appl. Phys. A*, 51 (1990) 486-490.
- [101] H. Suhr, C. Oehr, H. Holzschuh, F. Schmaderer, G. Wahl, T. Kruck, A. Kinnen, *Physica C: Superconductivity and Its Applications* 784 (1988) 153-155.
- [102] V.F. Drobny, D.L. Pulfrey, *Thin Solid Films* 61 (1) (1979) 89-98.
- [103] A. Ghosh, D. Chakravorty, *J. Phys. Condens. Matter* 2 4 (1990) 931-938.
- [104] A. Cruccolini, R. Narducci, R. Palombari, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 227–232.
- [105] J. Chen, K. Wang, L. Hartman, W. Zhou, *J. Phys. Chem.* 112 (41) (2008) 16017–16021.
- [106] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, T. Wu, C.M. Li, Z.X. Shen, J.X. Zhang, H. Gong, J.C. Li, T. Yu, *Nanotechnology* 20 (8) (2009) 085203.
- [107] N.D. Hoa, S.Y. An, N.Q. Dung, N.V. Quy, D. Kim, *Sens. Actuators B: Chem.* 146 (2010) 239–244.
- [108] M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum* 82 (2008) 623.

- [109] H. Lee, C. Lee, Y.L. Kuo, Y.W. Yen, *Thin Solid Films* 498 (2006) 43.
- [110] C.A.N. Fernando, S.K. Wetthasinghe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (2000) 299.
- [111] S.C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 307.
- [112] L. Wang, M. Tao, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) H248.
- [113] A.S. Reddy, S. Uthanna, P.S. Reddy, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5287.
- [114] A.S. Reddy, H.H. Park, V.S. Reddy, K.V.S. Reddy, N.S. Sarma, S. Kaleemulla, S. Uthanna, P.S. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 397.
- [115] A.S. Reddy, P.S. Reddy, S. Uthanna, G.V. Rao, A. Klein, *Phys. Status Solidi A* 203 (2006) 844.
- [116] A.S. Reddy, G.V. Rao, S. Uthanna, P.S. Reddy, *Phys. B* 370 (2005) 29.
- [117] J.H. Hsieh, P.W. Kuo, K.C. Peng, S.J. Liu, J.D. Hsueh, S.C. Chang, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5449.
- [118] A. Parretta, M.K. Jayaraj, A.D. Nocera, S. Loreti, L. Quercia, A. Agati, *Phys. Status Solidi A* 155 (1996) 399.
- [119] Hsin-Chun Lu, Chun-Lung Chu, Chi-You Lai, Yu-Hsiang Wang *Thin Solid Films* 517 (2009) 4408–4412
- [120] A.Sivasankar Reddy, G.Venkata Rao, S.Uthanna, P.Sreedhara Reddy *Physica B*370 (2005)29–34
- [121] J.F.Pierson, A.Thobor-Keck, A.Billard *Applied Surface Science* 210 (2003)359–367.
- [122] A.Sivasankar Reddy, S.Uthanna, P. Sreedhara Reddy *Applied Surface Science* 253 (2007) 5287–5292

Chapitre II: Techniques Expérimentales

I. Introduction

Ce chapitre passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation, utilisées au cours de ce travail de thèse : L'anodisation de l'aluminium, la voltampérométrie cyclique, le mode potentiostatique, la réduction chimique et la pulvérisation cathodique RF pour la synthèse des couches minces ou les nanoparticules.

Pour l'étude des propriétés structurales et morphologiques de ces structures obtenues, nous avons utilisé la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique (AFM).

II. Technique de l'anodisation de l'aluminium

Dans ce travail nous avons utilisé la technique de la double anodisation de substrats d'aluminium qui sont sous forme de feuilles d'épaisseur 1mm. Le protocole suivi, décrit en détail dans le chapitre III, est inspiré des travaux de Masuda et Fukuda [1] et permet d'obtenir une configuration de pores ordonnés.

II.1. Préparation des substrats d'aluminium

II.1.1. Traitement thermique

Dans un premier temps le traitement thermique permet la restauration du métal d'aluminium, par diminution du nombre de dislocations qui sont poussées vers l'extérieur du réseau cristallin (aux joints de grains), et il permet aussi de recristalliser les grains de l'échantillon et de les faire croître selon des orientations préférentielles. Dans un deuxième temps la feuille d'aluminium traitée thermiquement est malléable et sa surface est homogène.

Le principe de traitement thermique sous vide consiste à chauffer par effet Joule (passage d'un courant électrique) un creuset réfractaire (en tungstène,...), sur lequel on a fixé nos substrats. La température de recuit est suivie par un thermocouple.

Le dispositif de traitement thermique, utilisé pour le recuit de nos échantillons, est représenté sur la figure II.1. Il est de type ALCATEL SCM451 et il est constitué principalement des éléments suivants:

- Une cloche en verre Pyrex CP 45,
- Un système de pompage primaire et secondaire (pompe à diffusion),
- Une alimentation électrique qui donne une haute intensité électrique pour le chauffage, celle-ci est réglée par un auto-transformateur manuel qui permet de régler l'intensité de chauffage

par effet joule d'un creuset en Tungstène. La température de recuit a été fixée à 400°C sous un vide de 10^{-5} mbar pendant deux heures.

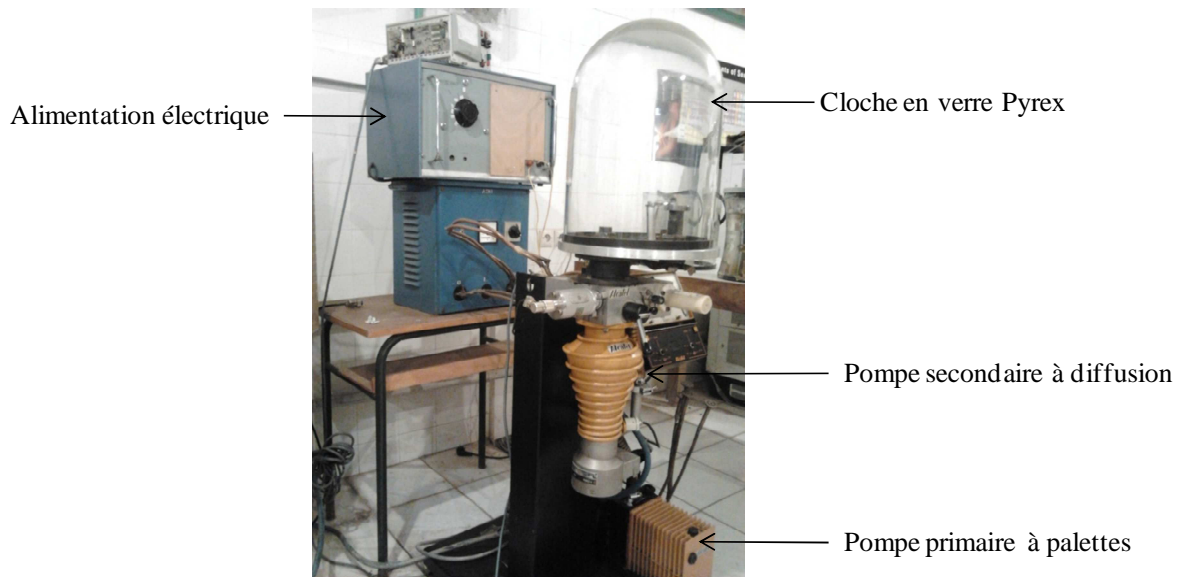


Figure. II.1 : dispositif de traitement thermique

II.1.2 Électropolissage

Le polissage électrochimique est une technique utilisée pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène présentant un aspect miroir. En général l'électrolyte est un acide fort concentré. La cathode est un métal non dégradé dans le milieu acide utilisé, généralement un métal noble (feuille d'or ou grille de platine) ou encore du graphite. L'aluminium est placé à l'anode, c'est à dire qu'il est relié au pôle positif du générateur.

Le dispositif utilisé pour le polissage électrochimique est identique à celui utilisé pour l'anodisation (paragraphe II.2-figure II.2). Seules les conditions expérimentales, telles que le choix de l'électrolyte, la tension appliquée, la température de l'électrolyte et la durée différencient les deux procédés.

Le bain utilisé pour l'électropolissage est constitué du mélange : $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ (4 :4 :2 , v/v) à 40°C, sous une tension continue de 10 V pendant 10 min.

II.2. Anodisation de l'aluminium

Dans une cuve remplie d'une solution aqueuse d'acide [1], on dispose de deux électrodes, l'une en aluminium et l'autre en platine, l'aluminium (anode) étant relié au pôle positif d'un générateur à courant continu, et la cathode est reliée au pôle négatif, (figure II-2). Le passage d'un courant dans la cellule provoque l'oxydation anodique (anodisation électrochimique) de l'aluminium et la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium, qui, selon l'action dissolvante du milieu électrolytique sur cette couche, peut être de type barrière (couche dense et continue) ou à caractère poreux. Les étapes de fabrication des matrices nanoporeuses d'alumine sont illustrées sur la figure II.3.

Plus de détails seront présentés dans le chapitre III sur les mécanismes réactionnels et sur les effets des différents paramètres d'anodisation (électrolyte, tension, température, recuit, ..) sur les dimensions et distributions des pores.

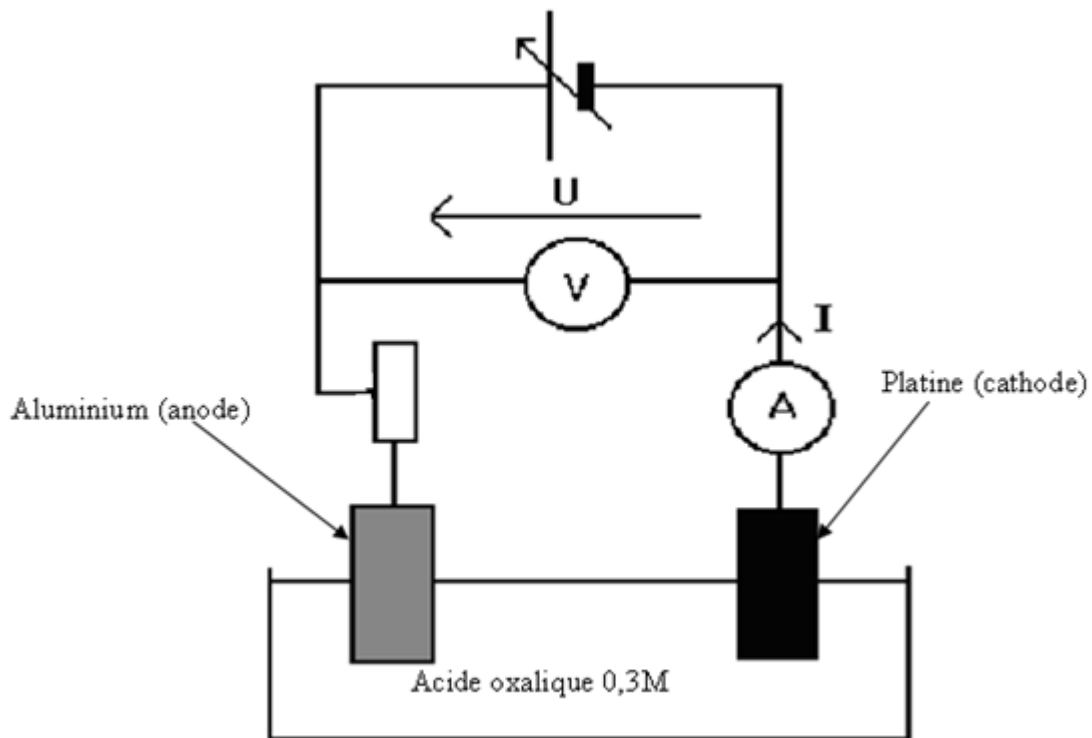


Figure II.2 : Schéma du principe de l'anodisation

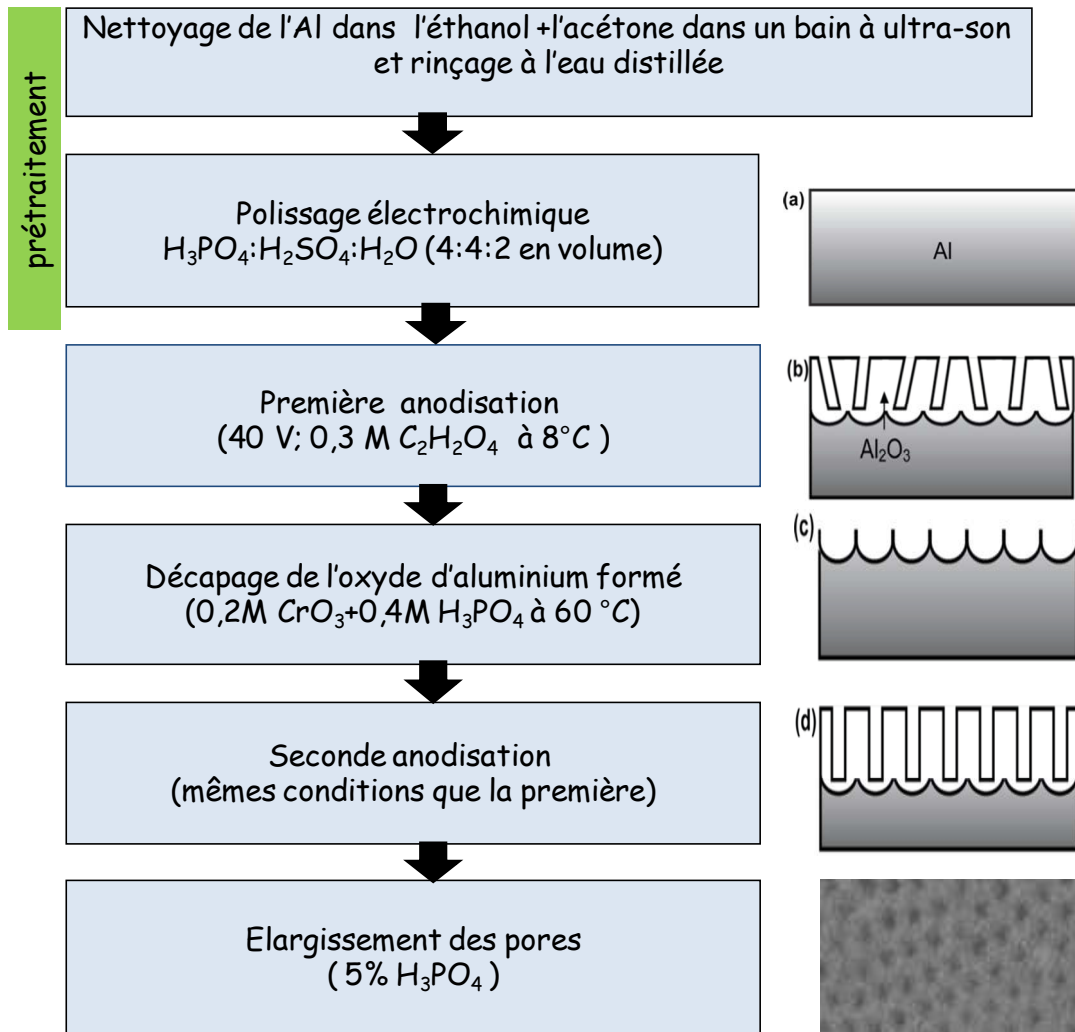


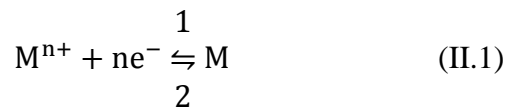
Figure II.3 : Les étapes de la double anodisation

II. Principe de l'électrodéposition

Le principe du dépôt électrochimique consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes conductrices plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Des réactions d'oxydoréduction se produisent alors aux électrodes métalliques

II.1. Potentiel d'électrode

Lorsque l'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels M^{n+} , il se produit à l'interface électrode-électrolyte un échange électronique, selon l'équation II.1, traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation (II.2) donne le potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right] \quad (II.2)$$

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/K.mol),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction en (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit (On confond très souvent activité et concentration).

La région interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases, solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la figure II.4.

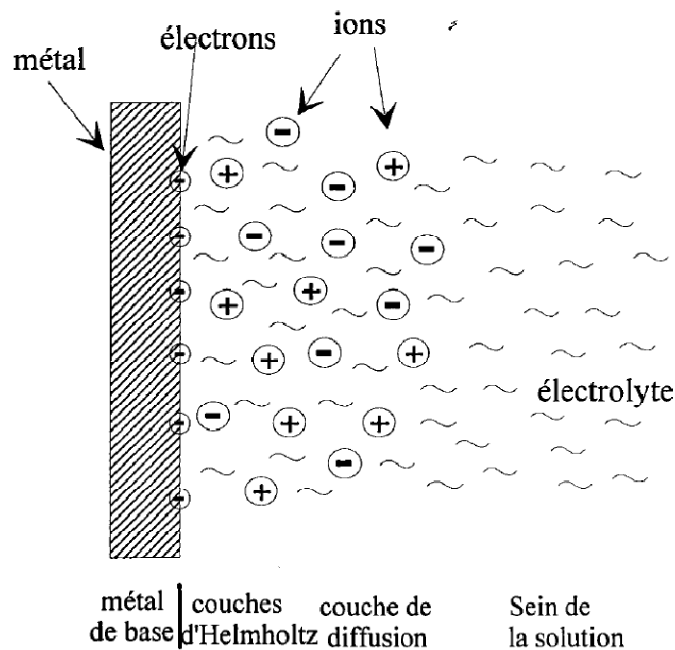


Figure II. 4: Représentation de la région interphase métal-électrolyte.

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction (II.1) soit dans le sens 2 de la réduction ou dans le sens 1 de

l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension η . Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IxR_s \quad (II.3)$$

Avec :

E_I : le potentiel appliqué (V),

R_s : la résistance de solution (Ω),

I : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Le terme IxR_s représente la chute ohmique. La résistance de la solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (de travail et de référence).

II.2. Mécanisme de l'électrodéposition

Il est couramment admis que ce procédé d'électrodéposition fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires, dont les principales sont citées ci-dessous :

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode
- Transfert de charge avec la formation d'adatom (ou adions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables

Ces différents mécanismes sont schématisés sur la figure II.4, dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, ...).

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance (figure II.4). La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition entre ces deux mécanismes mais aussi du phénomène de coalescence. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme d'agrégats (clusters). Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants où des phénomènes de coalescence peuvent se produire.

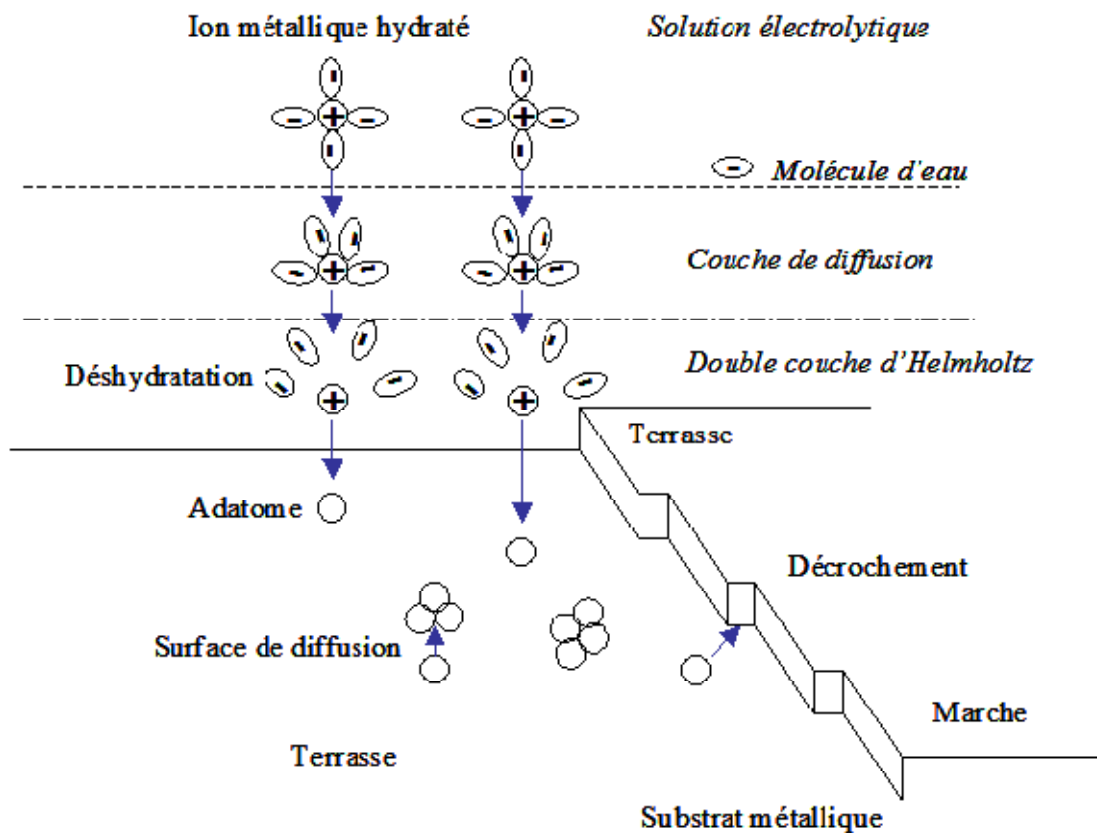


Figure II.4 : Etapes intervenant lors de l'électrocrystallisation [2].

II.3. Dispositif expérimental

Les couches minces et les nanofils d'alliage Bi-Te ont été réalisées par électrodéposition à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes dont le schéma de principe est représenté sur la figure (Figure II.5). Il est constitué de :

- *L'électrode de travail* : c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt de Bi-Te. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son

domaine de polarisation, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, pour réaliser des dépôts en couches minces de Bi-Te, nous avons utilisé comme électrode de travail, des feuilles de cuivre, de nickel et des substrats d'oxyde d'indium dopés d'étain (ITO).

- *L'électrode de référence* : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que :

L'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ENH), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, +0,651 V/ENH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ENH). Nous avons utilisés l'électrode au calomel saturé. Cette électrode est à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

- *La contre-électrode* : elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en platine.

Dans le dispositif expérimental d'électrodéposition (figure II.5), les trois électrodes sont positionnées dans une cellule contenant l'électrolyte. L'agitation étant assurée par un agitateur magnétique. Le système est connecté à un potentiostat/galvanostat Princeton Instruments EGG 273 A est contrôlé par un PC (figure II.6). Il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition :

- *La voltamétrie cyclique* : cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

- *La chronoampérométrie* : cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel (ΔE) est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Cette méthode est aussi appelée méthode potentiostatique.

- *La chronopotentiométrie* : cette méthode consiste en la mesure de la ddp qui apparaît aux bornes d'un système lorsqu'un courant le traverse. Elle est aussi appelée méthode galvanostatique ou intensiostatique.

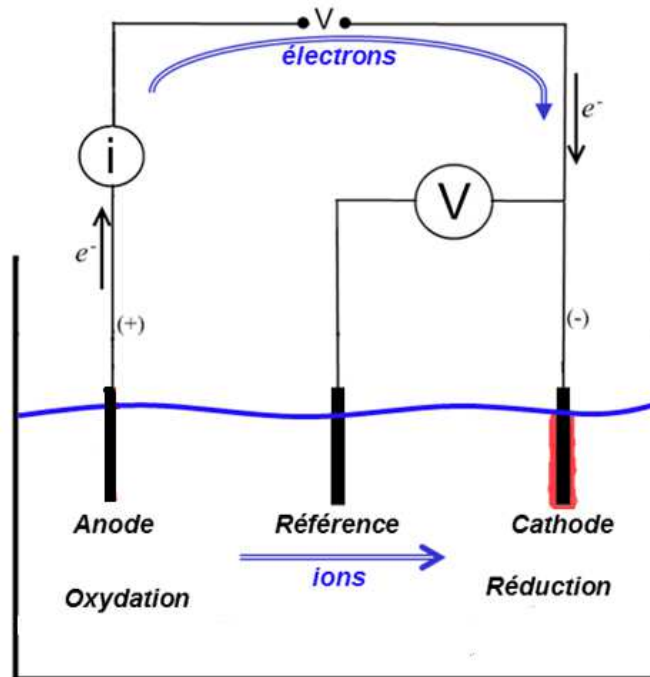


Figure II.5: Schéma de principe du dépôt électrochimique par un dispositif classique à trois électrodes



Figure II.6 : dispositif expérimental d'électrodéposition

III. Synthèse des nanomatériaux

III.1. Synthèse des nanofils par réduction électrochimique

La synthèse des nanofils par réduction électrochimique dans les membranes d'alumine nanoporeuses « méthode template » consiste à réduire les cations métalliques en solution par l'application d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. La couche barrière, aux fonds des pores des matrices d'alumine est isolante ce qui rend la déposition électrochimique dans ces pores impossible. A cet effet, un traitement chimique pour dissoudre la couche isolante et une métallisation par une fine couche d'un métal conducteur (Au, Ag, Pt...) de ces membranes est nécessaire pour croître nos matériaux sous forme de nanofils .

Dans le but de reproductibilité, les trois électrodes sont solidarisiées grâce à un dispositif en téflon assurant un maintien de leur position respective au cours des expériences.

III.2. Synthèse des nanoparticules par réduction chimique

La réduction est très utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques [3, 4]. Elle offre le meilleur contrôle de la taille et de la forme [5-7]. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur et (iii) un agent stabilisant. L'agent réducteur cède les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques ($M^{n+}X$) en atome métallique $M(0)$. On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (puis qu'il donne ses électrons) et réduit le précurseur métallique (puis que ce dernier reçoit les électrons). La figure II.7, montre le processus de réduction en solution des précurseurs métalliques. Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique [8, 9]. Pour les autres métaux de transition (Ni, Fe, Co, Cu), les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques ou des acétates. La synthèse de ces derniers se fait principalement par coprécipitation, par microémulsion, par réduction borohydrure et par décomposition thermique.

La force principale de cette technique provient notamment du nombre important d'agents réducteurs disponibles. Parmi ceux-ci, on retrouve des gaz, comme l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, des hydrures ou des sels, comme le borohydrure de sodium ou le citrate de sodium, des phosphores, des acides, ainsi que des solvants oxydants comme certains alcools [9]. Globalement, plus l'agent réducteur est fort, plus petites sont les nanoparticules. Nous avons utilisé, dans notre étude, les borohydrures de métaux (MBH_4), qui sont de très

forts réducteurs pour réduire les ions métalliques de nickel et de cobalt.

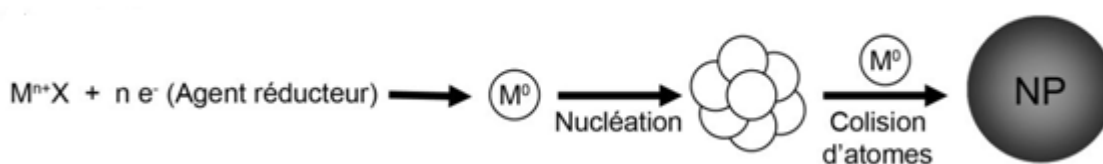


Figure II.7 : Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique [10].

IV. Elaboration de films minces par pulvérisation cathodique radiofréquence

IV.1. Principe

La pulvérisation cathodique est une technique basée sur l'éjection des atomes d'une cible, constituée du matériau solide que l'on souhaite déposer par un transfert d'impulsion. Les particules ainsi pulvérisées de la cible vont former une phase vapeur qui va se condenser sur un substrat, placé en face de la cible à quelques centimètres, et sur lequel se forme la couche mince. Les ions (généralement Ar^+) qui bombardent la surface de la cible, sont issus d'un plasma à basse pression généré par un champ continu (Pulvérisation DC) ou un champ radiofréquence (pulvérisation RF) appliqué à la cible. Les polarités de la cible (cathode) et du substrat (anode) sont tels que les ions Ar^+ soient accélérés vers la cathode (cible). Les particules pulvérisées par ce bombardement ionique sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Des agrégats d'atomes sont alors formés dans toutes les directions et environ 30 % d'entre eux se retrouvent sur le substrat. La figure II.8 illustre le principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.

La pulvérisation cathodique DC s'applique essentiellement aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semiconducteurs voire isolants sont donc souvent pulvérisés en mode radiofréquence (RF) ou en DC pulsée.

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui

arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, et à de faibles vitesses de dépôt.

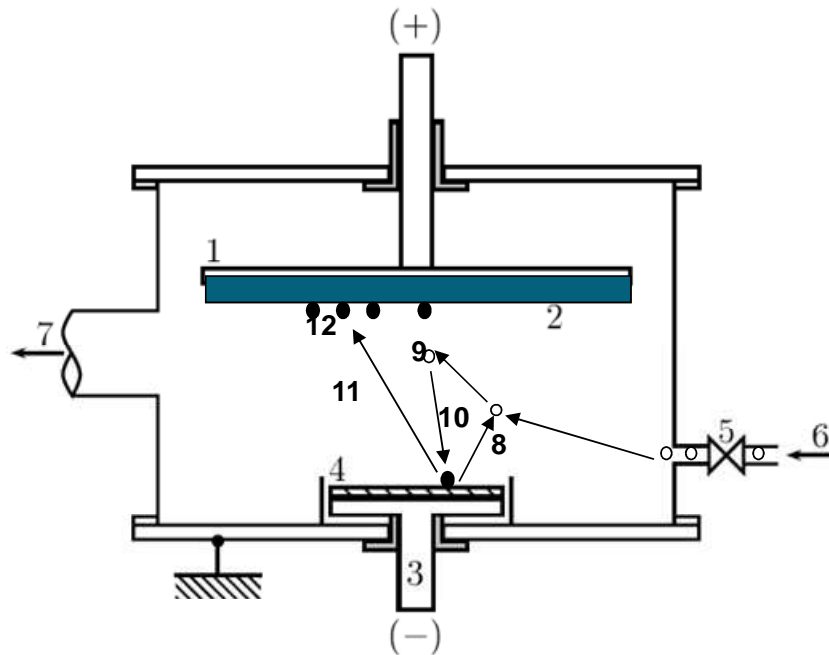


Figure II.8 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation. 1 : anode porte-substrat, 2 : substrat, 3 : cathode porte-cible, 4 : cible à pulvériser, 5 : vanne micro fuite, 6 : arrivée du gaz de pulvérisation(Ar), 7 : vers le groupe de pompage. (8) : accélération d'électrons sous l'effet d'un champ RF, (9) : ionisation des atomes d'argon, (10) : accélération des ions (Ar+) vers la cible sous l'effet d'une tension négative créée par émission d'électrons de la cible, (11) : éjection des atomes de la cible et (12) : condensation des atomes pulvérisés sur le substrat [11]

IV.2. Dispositif expérimental

IV.2.1. Description générale

L'appareil de pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), utilisé pour le dépôt de nos échantillons, est de type ALCATEL SCM451. Il est constitué de trois grandes parties : une enceinte de dépôt, un système de pompage partiellement automatisée, et un générateur radio fréquence. Un schéma illustrant ce dispositif expérimental est représenté sur la figure II.9 et la figure II.10 présente une photo de ce dispositif.

IV.2.2. Enceinte de dépôt

L'enceinte de dépôt de pulvérisation est fabriquée en acier inoxydable, ayant trois portes cibles (cathodes), disposées en bas de l'enceinte, refroidies par une circulation d'eau et reliées au générateur radio fréquence. Un port substrat est fixé sur une deuxième électrode (anode), disposé en regard de l'une des cibles, à une distance réglable, celle-ci est optimisée à 7cm. Elle peut être chauffée ou refroidie. Un ensemble des micros vannes permet de contrôler l'introduction des gaz (Ar, H₂, N₂, O₂, ...etc.) durant la pulvérisation.

IV.2.3 Groupe de pompage

Le groupe de pompage permet d'obtenir une pression résiduelle dans l'enceinte inférieure ou égale à «10⁻⁶ mbar ». Ce groupe est constitué par :

- Une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033, permet de diminuer la pression de l'enceinte jusqu'à une valeur qui varie entre 10⁻² et 10⁻³ mbar, cette valeur permet de déclencher la pompe secondaire.

- Une pompe secondaire à diffusion de type ALCATEL 6250. Cette dernière a une très grande vitesse de pompage, en particulier pour les hydrocarbures et la vapeur d'eau. Ce qui nous a permis de réaliser une pression de base de 10⁻⁶ mbar au bout d'une demi-journée.

- Une jauge de mesure de la pression : la mesure de la pression primaire et secondaire, se fait respectivement à l'aide d'une jauge de PIRANI API 122 (gamme de 10⁻² à 10⁻³ mbar), et d'une jauge de PERRING ACF 101 (gamme de 10⁻³ à 10⁻⁷ mbar).

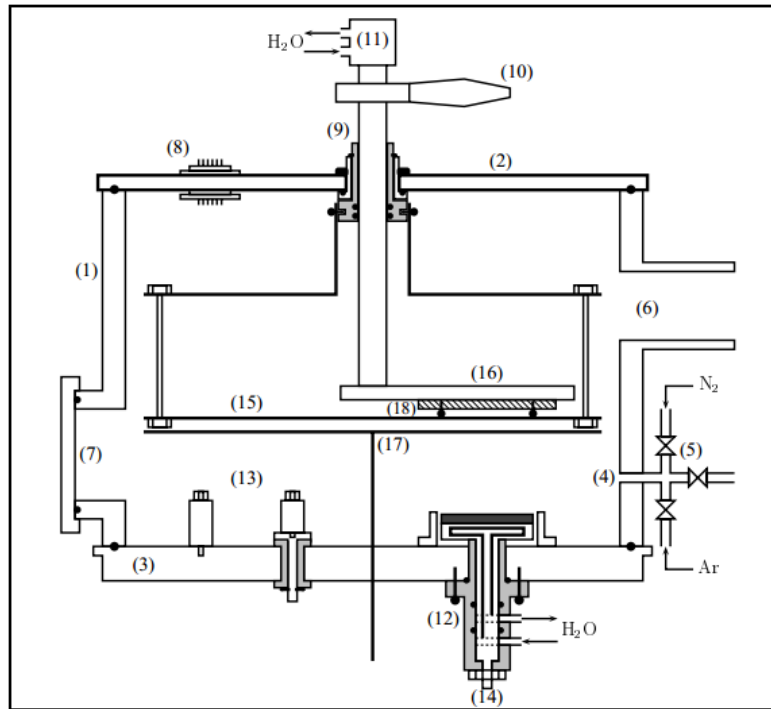


Figure II.9 : Schéma illustrant l'enceinte de pulvérisation

(1) : cylindre en acier inoxydable, (2) : platine supérieure, (3) : platine inférieure, (4) : orifice d'entrée des gaz, (5) : vanne micro fuite, (6) : liaison de groupe de pompage, (7) : hublot de control, (8) : passages électriques, (9) : passage de l'axe de rotation translation, (10) : manivelle, (11) : circulation d'eau des portes échantillons, (12) : portes cibles, (13) : électrodes pour l'évaporation thermiques, (14) : liaison des portes cibles au générateur rf, (15) ; portes caches, (16) : porte échantillons, (17) : caches cibles, (18) : logement de la résistance chauffante de porte échantillon



Figure II.10 : Photo du dispositif expérimental de la pulvérisation

IV.2.4. Générateur radiofréquence (RF)

La puissance radiofréquence est obtenue par un générateur de type PLASMA THERM HSF-500E. Ce générateur génère un signal radiofréquence de 13.56 MHz, dont la puissance incidente est variable entre 0 et 600 watts. Le générateur est connecté au système des portes cibles par l'intermédiaire d'un commutateur à trois positions permettant de sélectionner la cible à pulvériser, à travers un accord d'impédance LC.

IV.3. Mécanisme de Croissance des couches par pulvérisation

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

- *Formation d'amas*: Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

- *Nucléation* : Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

- *Saturation* : Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- *Coalescence* : Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées. Par exemple en augmentant la température du substrat, selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension

entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

Le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

IV.4. Composition chimique

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+ , électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. C'est ainsi que les auteurs de la référence [12] ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait lors des dépôts de ZnO à puissance RF constante,

V. Méthodes de caractérisation

V.1. La diffraction des rayons X

V.1.1 Le principe

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive, elle permet de caractériser la nature cristalline des dépôts et d'en contrôler la qualité cristallographique. Les informations obtenues par cette analyse sont notamment l'orientation cristalline d'un dépôt réalisé sur un substrat ou obtenu sous forme de poudre.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.11). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 4})$$

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire, c'est la distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles le matériau diffracte.

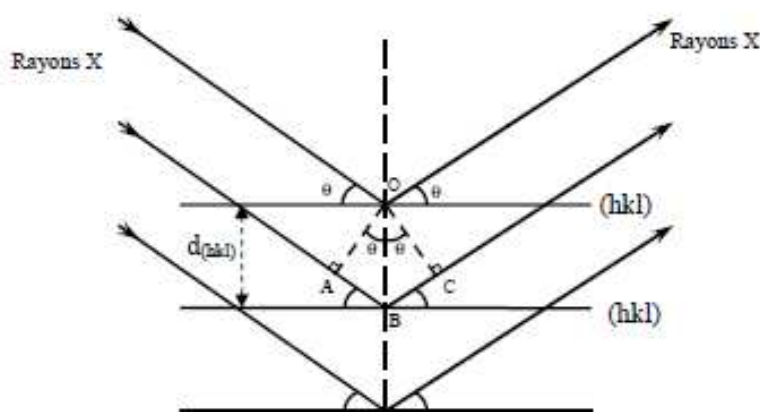


Figure II.11. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

V.1.2 Exploitation

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches JCPDS [13]).

Le calcul de la taille des cristallites se fait grâce à la méthode de Scherrer [14] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II. 5})$$

Où : D : diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl).

k : facteur de forme, vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

λ : longueur d'onde des rayons X.

β : représente la largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction.

θ_{hkl} : angle de diffraction de la raie (hkl).

V.1.3. Dispositif expérimental

Les analyses par la diffractions des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips X'Pert MPD, du Département de chimie de l'université cadi ayad, lié à un microordinateur (figure II.12). Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 20° à 60° .

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de 2θ .

A chaque famille de plans (hkl) de l'échantillon correspond un pic de diffraction à l'angle θ . La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme relatif à la structure cristalline de l'échantillon (Figure II.13).



Figure II.12: Diffractomètre de marque Philips X'Pert MPD.

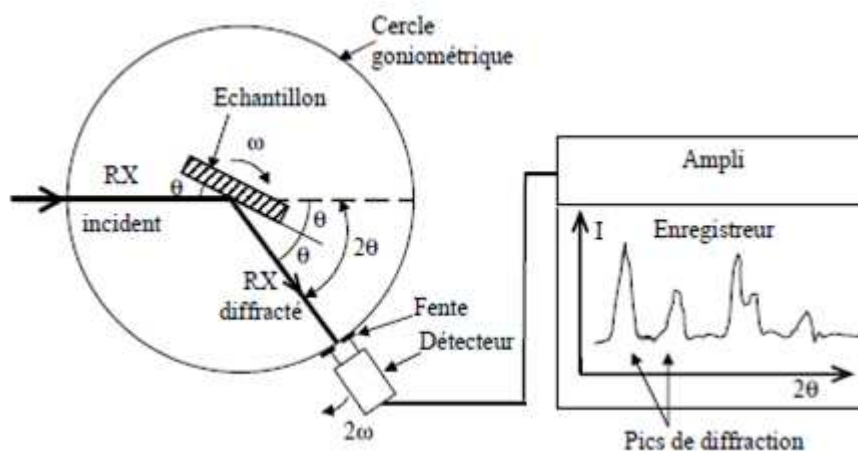


Figure II.13 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X

V.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electron microscopy (SEM) en anglais, est une technique permettant la cartographie de surfaces à une résolution de l'ordre de quelques nanomètres.

V.2.1 Principe de base de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Un faisceau d'électrons primaires est envoyé sur la surface à analyser, puis l'interaction du faisceau avec la matière résulte, entre autres, en l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion des électrons primaires, et l'émission de photons. Chaque type de particule (électrons secondaires, rétrodiffusés ou photons) nécessite un détecteur spécialisé et permet d'obtenir des informations différentes sur l'échantillon. Les électrons secondaires sont émis à moins de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon vue leur faible énergie (<50 eV). L'intensité de ces électrons secondaires est sensible à la topographie de la surface de l'échantillon. La figure II.14 présente le principe de fonctionnement général du MEB, avec les différents éléments de la colonne.

V.2.2 Préparation de l'échantillon

L'échantillon participe activement au processus de formation de l'image. Sa nature chimique et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Mais le microscope impose ses conditions préalables.

Les échantillons doivent respecter :

- la compatibilité avec le vide;
- la conductibilité électrique;
- la tenue au faisceau d'électrons.

Les échantillons que nous utilisons sont à l'état solide, donc la contrainte de la compatibilité avec le vide qui règne à l'intérieure de la chambre à échantillons et la tenue au faisceau d'électrons, dont l'essentiel de l'énergie est dissipé en chaleur dans l'échantillon (risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou le courant), sont contournées.

Pour la conductibilité électrique, elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une mince couche conductrice de carbone.

Nous avons utilisé un MEB JEOL, modèle JSM-5500 (figure II.15) pour visualiser la morphologie des matrices nanoporeuses d'alumine, des nanofils et celle des couches minces.

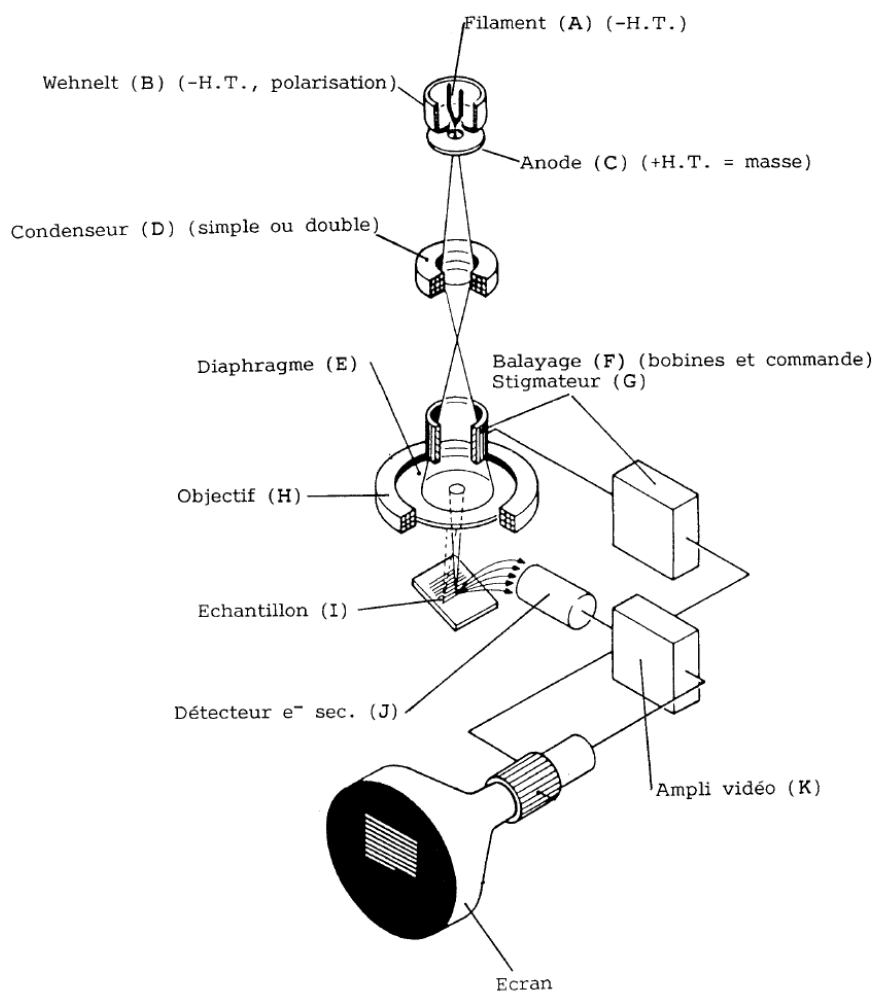


Figure II.14 : Schémas de principe du Microscopie électronique à balayage (Doc JEOL)



Figure II.15 : Photographie du microscope électronique à balayage utilisé (MEB JEOL, modèle JSM-5500)

V.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Dans le microscope à force atomique, comme son nom l'indique, les forces atomiques jouent un rôle prépondérant. On mesure des variations de forces d'interaction entre une pointe et une surface. Ces forces peuvent être de plusieurs types : interaction dipôle-dipôle entre les molécules à dipôle permanent ou induit (forces de Van der Waals), forces électrostatiques ou magnétiques, forces capillaires.

Dans la microscopie à force atomique, une pointe monoatomique balaie la surface à étudier suivant deux modes :

- Mode contact : pendant le balayage de la surface, la pointe est en contact avec l'échantillon. La force d'appui de la pointe est maintenue constante.
- Mode non contact : pendant le balayage, la pointe est maintenue à une distance faible et constante de la surface de l'échantillon.

L'échantillon est fixé sur un tube piézoélectrique permettant des déplacements dans les trois directions xyz de l'espace (Figure II.16). La sonde de l'AFM est une pointe ultrafine intégrée à l'extrémité d'un levier flexible et sensible aux forces d'interactions avec la surface à étudier. Les déflexions du levier résultent des forces entre la pointe et l'échantillon lors du balayage, elles sont mesurées le plus souvent par une détection optique (photodiode à 4 quadrants). Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction. Dans le mode de fonctionnement standard (en contact), la force est maintenue constante

durant le balayage (xy) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position z de l'échantillon. La position z en fonction des positions xy de l'échantillon donne la topographie de la surface.

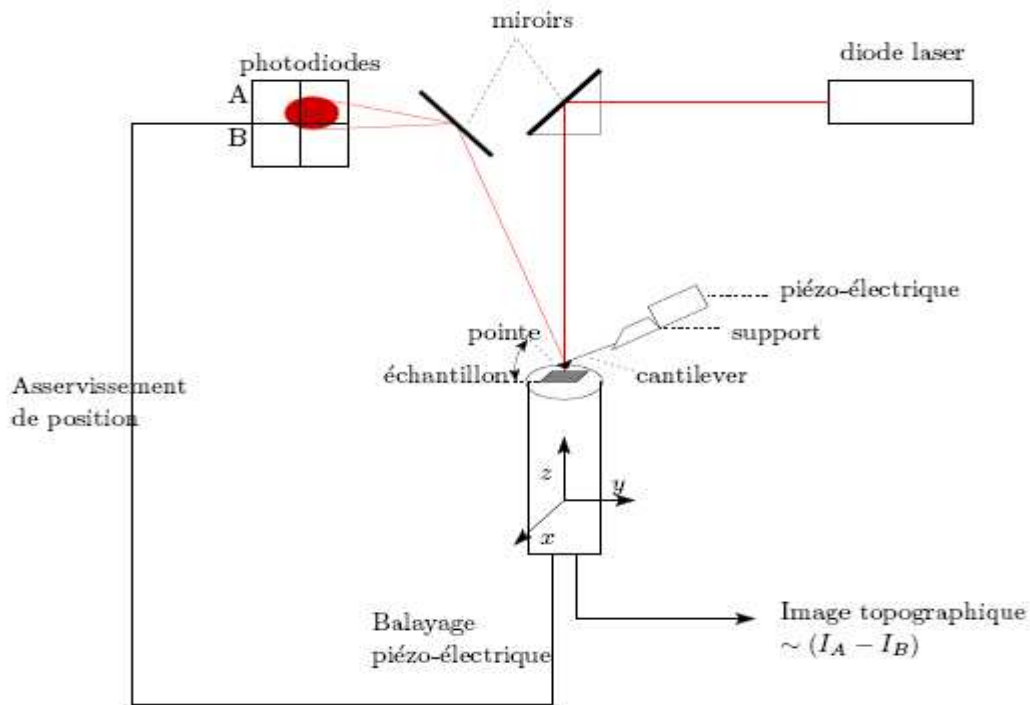


Figure II.16 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [15]

V.4 Spectrophotométrie UV – VIS – PIR

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [16].

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Le relevé des spectres expérimentaux des échantillons est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV – VIS – PIR du type Shimadzu UV-3101PC. La description ci-dessous

est inspirée de la notice technique de cet appareil [17].

L'appareil fonctionne en double faisceau et couvre la gamme spectrale 190 nm– 3200 nm. Pour cela il utilise une lampe au deutérium de 190 nm à λ_s et une lampe au tungstène entre λ_s et 3200 nm. Le changement de lampe se fait automatiquement pour la longueur d'onde λ_s pouvant être fixée arbitrairement entre 282 nm et 393 nm.

Le monochromateur est construit autour d'un ensemble de trois couples de réseaux holographiques. Chaque couple est constitué d'un réseau concave et d'un réseau plan. Un système de fentes permet de choisir la largeur de la bande spectrale parmi 12 valeurs entre 0,1 nm et 30 nm. Pour la détection, le spectrophotomètre se dispose d'un photomultiplicateur pour la gamme UV – VIS et d'une cellule au sulfure de plomb dans le PIR. Le choix du détecteur se fait automatiquement à une longueur d'onde fixée arbitrairement dans la zone de recouvrement des limites de détection entre 750 nm et 895 nm.

Lors du relevé des spectres de transmission, nous avons pris les précautions habituelles suivantes:

- le placement de l'échantillon perpendiculairement au faisceau incident ;
- la réduction de la taille du faisceau sur l'échantillon ;
- la fermeture hermétique de la chambre d'analyse ;
- . . .

D'autre part, tous les spectres relevés ont été normalisés par rapport à celui du substrat seul mesuré dans les mêmes conditions.

Le spectrophotomètre est interfacé à un micro-ordinateur. Un logiciel permet de piloter l'ensemble des opérations : paramétrage et lancement de l'acquisition, opérations arithmétiques sur les spectres (+, -, /) transfert des données sous forme de fichier ASCII, . . .

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les protocoles de préparation des échantillons et les différentes techniques qui nous ont permis de caractériser les propriétés, structurales et morphologiques.... des échantillons étudiés. Les informations découlant de ces caractérisations nous ont servi à optimiser les conditions d'élaboration de nos échantillons.

Références

- [1] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* (1995) 1466
- [2] T. Watanabe, Elsevier (2004) 697.
- [3] C.S.S.R. Kumar, J. Hormes and C. Leuschner, Weinheim: Wiley-VCH (2005)
- [4] P. N. Prasad, Wiley-Interscience (2003)
- [5] J. S. Bradley, Wiley-VCH(1994) 459
- [6] J. D.Aiken et R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 145(1-2) (1999) 1
- [7] N. Toshima et T. Yonezawa, *New Journal of Chemistry*, 22(11) (1998)1179
- [8] O. Masala et R. Seshadri, *Annual Review of Materials Research*, 34(1) (2004) 41
- [9] A. Roucoux, J. Schulz, et H. Patin, *Chemical Reviews*, 102(10) (2002) 3757
- [10] Sébastien BESNER thèse de l'Université de MONTRÉAL (2010)
- [11] M. Youssef EL AZHARI thèse de l'Université CADI AYYAD– MARRAKECH (2003).
- [12] S.Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M.Nardin, *Materials Science and Engineering B* (57) (1998) 28
- [13] JCPDS - (ICDD) International Centre for Diffraction Data (2001).
- [14] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918) 98-1918
- [15] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [16] Tomlin S.G,Brit, *Journal of Physics D(Appl.Phys.)*, 1(12) (1968) 1667.
- [17] UV-2101/3101PC Instruction Manual (revision 3.0). Shimadzu (1993).

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des Membranes
d'Alumine

I. Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'étude des membranes d'alumines poreuses. Nous présentons les propriétés principales de ces membranes suivies d'un bref aperçu sur le contexte historique de l'anodisation électrochimique de l'aluminium. Nous décrivons la technique de double anodisation électrochimique de l'aluminium. La procédure expérimentale ainsi adoptée pour fabriquer les membranes d'alumine est aussi présentée en détail.

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'observer la nanoporosité, l'organisation et le diamètre des pores des films anodiques. Par la suite nous montrons qu'il est possible de contrôler la morphologie des membranes d'alumine en ajustant les paramètres d'anodisation. Nous décrivons les effets de prétraitement de la surface d'aluminium et les effets des paramètres de post- anodisation envisageables dans le cadre de notre étude et leurs influences sur la structure finale des films anodiques.

II. Anodisation de l'aluminium

Selon l'action dissolvante du milieu électrolytique sur l'oxyde d'aluminium, on peut obtenir soit des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux.

II.1 Alumine de type barrière

L'anodisation de type barrière peut être réalisée sous une densité de courant constante, dans un électrolyte qui n'a pas d'action dissolvante sur le métal, ni sur son oxyde (solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, ...) [1,2, 3, 4, 5].

Le caractère barrière de la couche anodique s'oppose rapidement au passage des ions. Le processus d'oxydation est donc non évolutif. Cette propriété barrière n'est valable que si l'aluminium est de haute pureté. Dans le cas contraire, les impuretés du métal provoquent des défauts dans l'oxyde.

II.2 Alumine de type poreux

La porosité est expliquée par l'interaction, durant l'anodisation, entre le film anodique et l'électrolyte qui possède une action dissolvante sur le métal et son oxyde. Actuellement, de nombreux types d'électrolytes sont proposés dans les travaux de recherche,

mais peu employés dans l'industrie. Suivant les applications, les électrolytes les plus utilisés sont des solutions aqueuses à base d'acide chromique, sulfurique, oxalique, ortho phosphorique.....

Le processus d'évolution de la couche anodique révèle une compétition entre deux phénomènes :

- la formation de l'oxyde sous l'action du courant électrique ;
- la dissolution chimique de la couche d'oxyde.

II.3 Caractéristiques de l'alumine poreuse

La structure de la couche poreuse d'alumine peut être caractérisée par les grandeurs suivantes (figure III.1) [6]:

- Le diamètre des pores (D_p)
- La distance inter pores (D_{int})
- La porosité (α)
- l'épaisseur de la couche barrière (D_B)
- L'épaisseur de la couche poreuse (D)

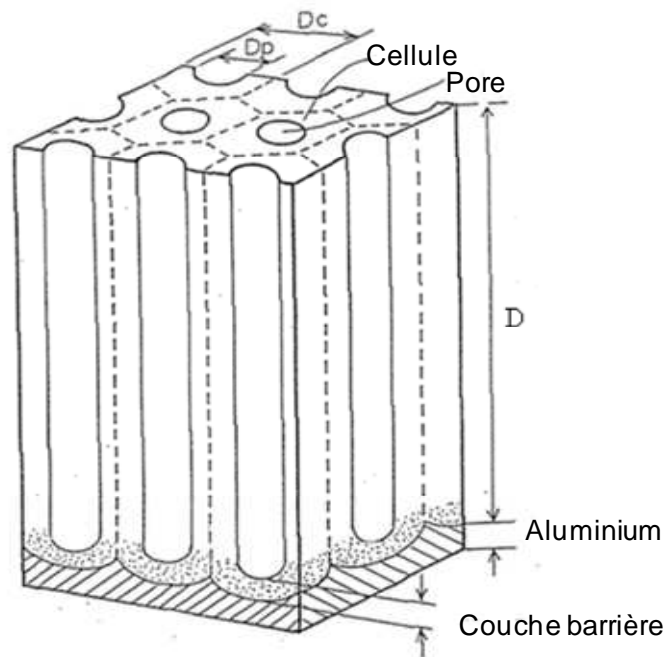


Figure III.1 Structure de la couche poreuse d'alumine selon F.Keller [6]

II.3.1 Diamètre des pores et distance inter-pores

Généralement, dans l'alumine nanoporeuse, le diamètre des pores D_p est proportionnel à la tension d'anodisation U , et ce quelque soit l'électrolyte utilisé, avec un coefficient de proportionnalité constant λ_p approximativement égale à $1,29 \text{ nm.V}^{-1}$ [7] :

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (\text{III.1})$$

Le diamètre des pores au fonds des pores et à proximité de la surface de la couche d'oxyde, ne change pas de manière significative avec le temps d'anodisation [5,6]. L'observation d'un diamètre élargi dans une région proche de la surface de l'oxyde peut être le résultat d'une croissance initiale irrégulière des pores à la surface de la couche barrière et leur nouvelle réorganisation dans une distribution hexagonale [5,6]. Il convient aussi de noter qu'une dissolution chimique améliorée de l'oxyde, catalysée par une température suffisamment élevée localement, ou par des solutions acides fortes, favorise l'élargissement des pores [5,8].

Pour les membranes réalisées dans l'acide sulfurique, D_p varie linéairement avec la tension d'anodisation jusqu'à 27 V. Au-delà de cette tension D_p chute rapidement avec une polydispersité plus importante [9].

L'influence de la température sur le diamètre des pores a été récemment étudiée en détail pour l'acide oxalique [10]. Celui-ci augmente généralement avec la température d'anodisation.

De nombreux travaux ont montré que la distance inter-pores (D_{int}) varie linéairement avec la tension appliquée quelque soit l'électrolyte, mais avec des coefficients de proportionnalité variant en fonction de la concentration de l'électrolyte et sa température [11-14]. La relation de proportionnalité entre la tension d'anodisation U et la distance interpore D_{int} est exprimée selon [15] par :

$$D_{int} = \lambda_c \cdot U \quad (\text{III.2})$$

λ_c est de l'ordre de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$

Une étude approfondie de l'anodisation de l'aluminium dans l'acide sulfurique et l'acide oxalique a été réalisée par Ebihara et al. [16,17]. Ils ont établis les équations expérimentales décrivant la relation entre la distance interpore et les potentiels d'anodisation

comme suit:

$$\text{Pour l'acide sulfurique H}_2\text{SO}_4 \text{ [16]: } D_{int} = 12,1 + 1,99.U \text{ pour } U = 3 \text{ à } 18 \text{ V} \quad (\text{III. 3})$$

$$\text{Pour l'acide oxalique C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \text{ [17]: } D_{int} = 14,5 + 2,00.U \text{ pour } U \leq 20 \text{ V} \quad (\text{III. 4})$$

$$D_{int} = -1,7 + 2,81.U \text{ pour } U \geq 20 \text{ V} \quad (\text{III. 5})$$

II.3.2 La porosité

La porosité est donnée par [6]:

$$\alpha = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}}\right)^2 \approx 0,95 \left(\frac{D_p}{D_{int}}\right)^2 \quad (\text{III. 6})$$

Avec D_p et D_{int} sont respectivement le diamètre de pore et la distance inter-pore.

Le rapport du diamètre des pores et de la distance interpore D_p/D_{int} diminue quand la tension d'anodisation augmente pour un électrolyte d'acide sulfurique, alors qu'il reste relativement stable autour d'un rapport de 2 dans le cas d'un électrolyte à base d'acide oxalique [10]. La porosité des membranes nanoporeuses dépend donc du potentiel appliqué.

La porosité décroît progressivement quand le potentiel d'anodisation augmente. La chute de la porosité pour un électrolyte à base d'acide sulfurique est plus importante que dans le cas de l'acide oxalique [15,18].

Dans une solution d'acide oxalique 0,3 M, Leszek Zaraska et al [10] ont observé que la porosité augmente avec la température. Ils suggèrent que cette augmentation de la porosité est associée à la meilleure organisation du réseau dans les conditions spécifiques d'anodisation.

II.3.3 La couche barrière

Pendant l'anodisation de l'aluminium, une couche diélectrique très mince, dense et compacte est formée aux bases des pores. Cette couche barrière a la même nature qu'un film d'oxyde formé naturellement dans l'atmosphère et permet le passage de courant électrique seulement en raison de défauts existants dans sa structure.

L'épaisseur de la couche barrière est directement proportionnelle au potentiel d'anodisation. Le coefficient de proportionnalité est de 1,3 à 1,4 nm.V⁻¹ pour des couches types barrière et 1,15 nm.V⁻¹ pour les structures poreuses [19].

Niensch et al. [15] ont suggéré que pour des conditions d'anodisation optimum aboutissant à un arrangement hexagonal parfait, les membranes obtenues ont une porosité de 10 %. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche barrière (D_B) est proportionnelle à la distance l'inter-pore (D_{int}) selon l'équation :

$$D_B \cong \frac{D_{int}}{2} \quad (\text{III. 7})$$

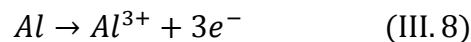
D'un autre coté, l'anodisation de l'aluminium dans une solution d'acide oxalique 0,45M, sous une tension continue de 40 V et une température de 30°C l'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de 1,06 nm V⁻¹[20].

IV. Mécanismes et étapes de formation de l'alumine nanoporeuse

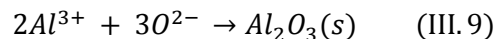
IV.1 Mécanismes de formation de l'alumine nanoporeuse

La figure III.2 indique de manière simplifiée la migration des ions, sous l'effet du champ électrique (de l'ordre de 10⁸ V.m⁻¹) [7, 21,22] et les réactions mises en jeu à l'anode dans les différentes interfaces (métal/film d'alumine et film d'alumine/électrolyte).

- A l'interface entre l'aluminium et son oxyde il y a oxydation de l'aluminium selon la réaction :

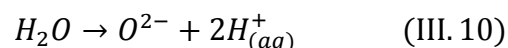


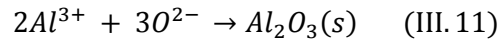
Il y a formation d'alumine à partir des ions aluminium et les ions oxygène ayant migré à travers la couche d'oxyde selon la réaction:



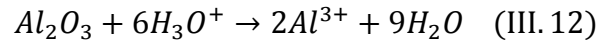
- à l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte Il y a:

* formation de l'alumine à partir des ions aluminium ayant migré à travers la couche d'oxyde et d'ions oxygène selon les deux réactions :

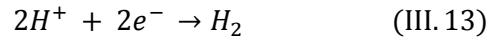




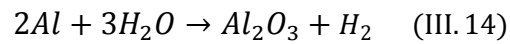
* Dissolution localisée de l'oxyde d'aluminium :



D'un autre coté, à la cathode il y a dégagement d'hydrogène selon la réaction :



L'équation bilan de l'oxydation anodique de l'aluminium sans la dissolution de l'alumine est :



L'équation bilan totale :

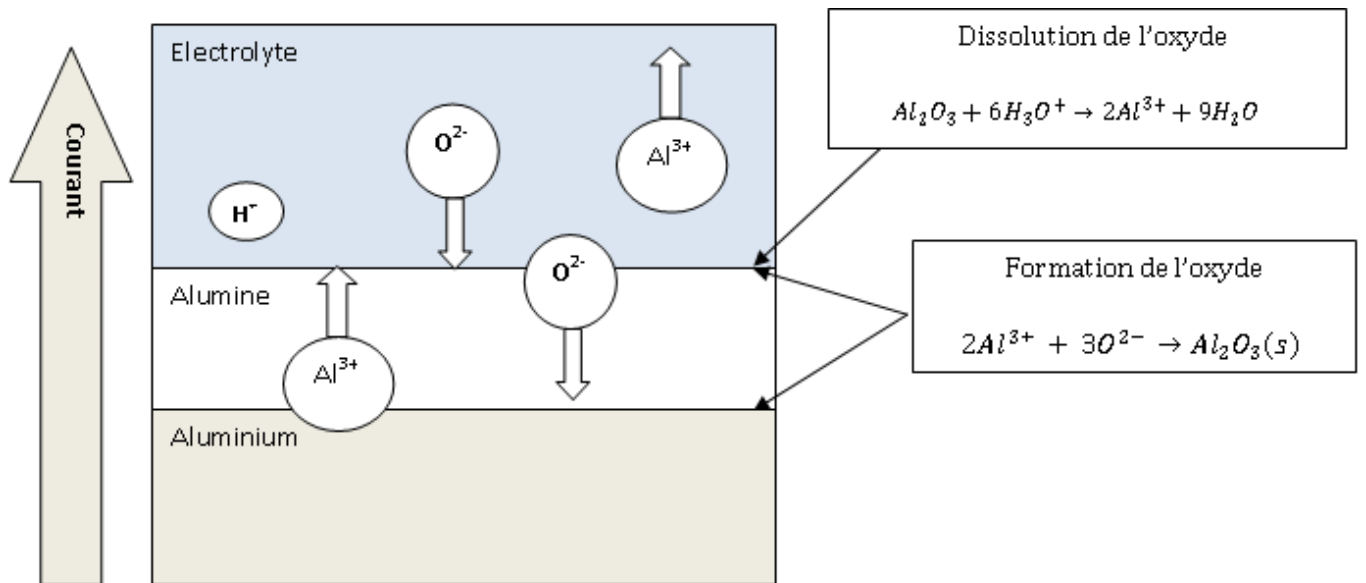
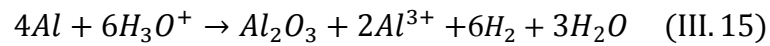


Figure III. 2 Mécanisme de formation d'alumine à la surface de l'aluminium anodisé.

IV.2 Croissance de la couche d'alumine nanoporeuse

La croissance de la structure poreuse peut se faire à courant constant (mode galvanostatique) ou à tension constante (mode potentiostatique). La figure III.3 représente la variation de la tension (A) et celle du courant (B) en fonction du temps durant l'anodisation d'un substrat d'aluminium dans 20% H_2SO_4 et $1^\circ C$ [23].

Dans le mode potentiostatique, une chute rapide de l'intensité est observée (étape a). L'apparition de fines irrégularités à la surface de l'oxyde se manifeste par un ralentissement de la chute de l'intensité (étape b). L'intensité augmente ensuite sous l'effet de la compétition entre la croissance et la dissolution chimique de l'oxyde. La dissolution commence en de nombreux points sous forme de microporosités et d'irrégularités dont certaines seulement vont évoluer vers la structure poreuse finale (étape c). Finalement, l'intensité se stabilise quand le système atteint l'équilibre entre l'oxydation et la dissolution (étape d) figure III.3 (C).

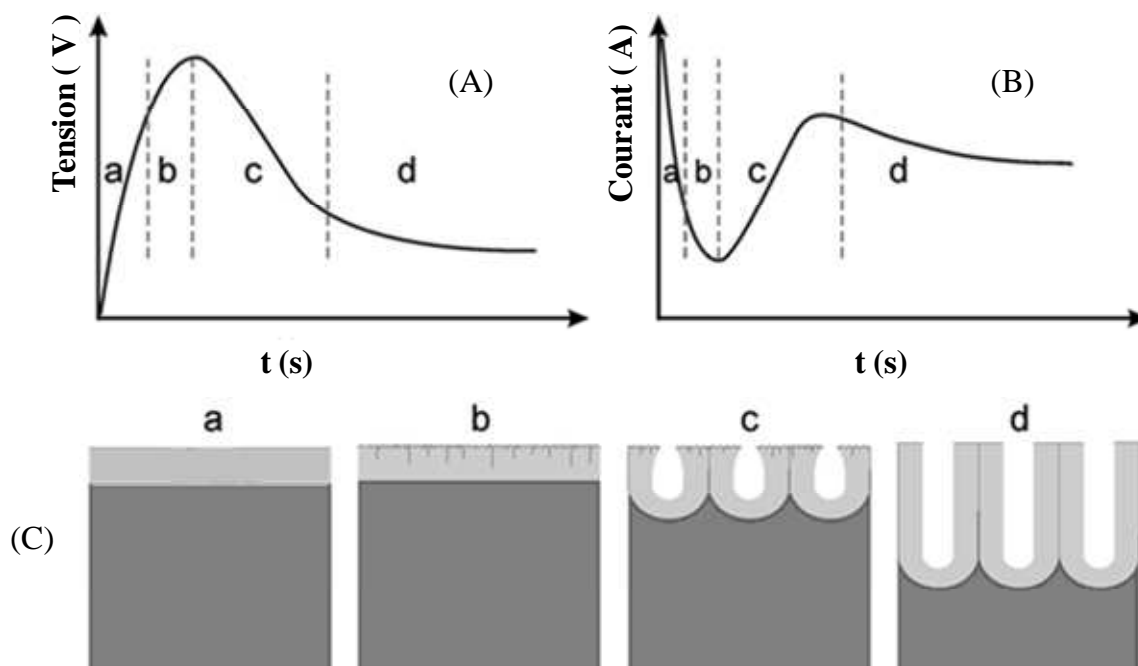


Figure III.3 Anodisation galvanostatique (A), potentiostatique (B) et étapes de formation de la couche poreuse (C) [23].

Depuis plus de 50 ans, un grand nombre de travaux de recherche a été consacré aux mécanismes relatifs à l'initiation, la croissance ainsi qu'à la morphologie des couches anodiques d'alumine. Ce n'est qu'en 1970 que O' Sullivan et Wood [7] proposent le premier

modèle qui tente d'expliquer la formation et la croissance de la structure poreuse d'alumine. Ils suggèrent que la formation des pores est initiée au sein de la couche barrière par la concentration locale de lignes de champ électrique. La densité de courant qui en résulte accélère la dissolution de la couche au niveau de l'interface oxyde/électrolyte en initiant ainsi, en surface, les traces des pores.

Parkhutik et Shershulsky [18], ont proposé un modèle théorique, qui prend en compte la conservation des charges ainsi que les phénomènes dynamiques aux interfaces (métal/oxyde et oxyde/électrolyte) dus aux réactions d'oxydation et de dissolution assistées par le champ électrique. Ce modèle s'applique à la phase de croissance mais n'explique pas les premières étapes de la formation des pores.

D'autres études proposent d'expliquer la formation et l'organisation hexagonale des pores par l'existence de contraintes mécaniques au sein de la couche en croissance [24]. Elles s'appuient sur l'existence de contraintes élastiques, dues à l'expansion volumique de l'oxyde d'aluminium qui est associée à la réaction d'oxydation à l'interface métal/oxyde, et qui varie entre 0,9 et 1,6 du volume initial (Figure III.4) du substrat d'aluminium [24,25]

Expérimentalement, il a été montré que l'expansion volumique a un impact important sur la régularité du réseau poreux, et qu'il y a une valeur optimale d'expansion volumique permettant d'obtenir un réseau de pores parfaitement hexagonal, et l'organisation de ces derniers s'étend à des surfaces de l'ordre de $1 \text{ à } 5 \mu\text{m}^2$ [24]

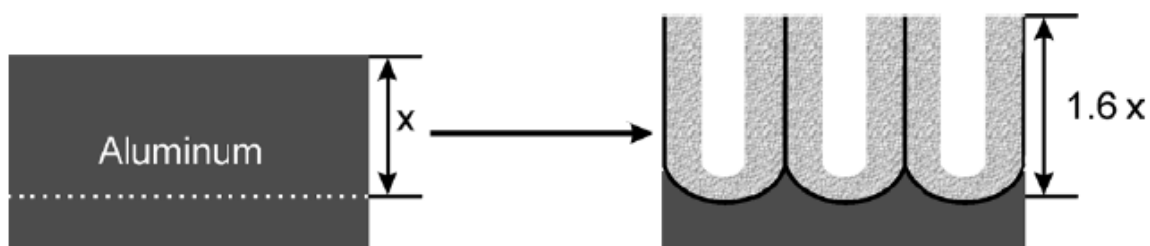


Figure III.4 Expansion du volume durant l'anodisation de l'aluminium [23]

R.C.Furneaux [26] a décrit le mécanisme de croissance des pores auto-organisés lors de l'anodisation de l'aluminium dans des solutions d'acide appropriées; il s'est intéressé plus précisément à l'élimination de la couche barrière par la méthode potentiométrique. Il a été constaté, qu'à la fin du processus d'anodisation, la diminution progressive du potentiel jusqu'à la valeur zéro a pour effet une diminution de la hauteur de la couche barrière, ceci a permis d'isoler partiellement la couche d'oxyde de l'aluminium restant.

W.R. Rigby [27] a suivi le même protocole expérimental que celui proposé par R.C.Furneaux. Il a pu montrer clairement comment réduire et créer des fissures sur la couche barrière en faisant diminuer le potentiel dans le même électrolyte où l'anodisation a eu lieu. Les résultats de l'analyse morphologique ont montré que la diminution progressive du potentiel, entraîne une perforation de la couche barrière. Ce qui a permis d'établir un contact électrique entre la couche d'oxyde formée et l'aluminium restant au fond des pores. Un tel résultat est très intéressant de point de vue électrochimique, car, la membrane d'alumine devient conductrice.

En 1995 Masuda et al. [1] ont montré qu'il est possible d'obtenir une structure parfaitement hexagonale par le procédé de double anodisation. Ces structures très régulières ne s'obtiennent que dans une étroite fenêtre de paramètres (concentration de l'acide, température et tension d'anodisation).

La prétexturation est une autre approche qui a été proposée en 1997 par Masuda et son équipe [28], pour contrôler la structure des alumines poreuses et fabriquer ainsi des membranes dont l'organisation hexagonale est parfaite sur des domaines de l'ordre du millimètre. Il s'agit de presser, par un moule de SiC, la feuille d'aluminium ce qui donne une prétexturation à la surface de cette feuille et après une seule anodisation, dans une solution d'acide oxalique 0.3M et des températures variant entre 3°C et 17°C. L'analyse par le microscope électronique à balayage (MEB) a révélé un arrangement parfait de pores (figure III.5). Dans les deux cas, le principe est identique et consiste à pré-texturer le substrat d'aluminium afin d'y faire croître une structure ordonnée.

L'anodisation de l'aluminium dans une solution d'acide Phosphorique a été étudiée par H.Masuda et son équipe [29]. Cette technique nécessite des tensions d'anodisation très élevées (> 150 V). Le problème majeur de ce type d'anodisation réside dans la difficulté de maintenir le processus d'anodisation très longtemps. En effet, l'application des tensions élevées dans une solution triacide engendre un fort dégagement d'hydrogène et la température peut aller jusqu'à l'ébullition de la solution, ce qui provoque par conséquent un craquage dans les films poreux ainsi synthétisés, pour surmonter ce problème il faut travailler à basse température en ajoutant de l'éthanol à l'électrolyte. Le diamètre des pores ainsi obtenus varie de 300 à 500 nm avec une structure plus au moins ordonnée, car l'anodisation se fait à des densités de courant relativement élevées d'où des vitesses de croissance des pores importantes. De plus la couche barrière semble avoir une très faible épaisseur

comparativement aux membranes obtenues dans l'acide oxalique et dans l'acide sulfurique, ceci est une conséquence de la durée d'anodisation qui est relativement courte dans ce cas.

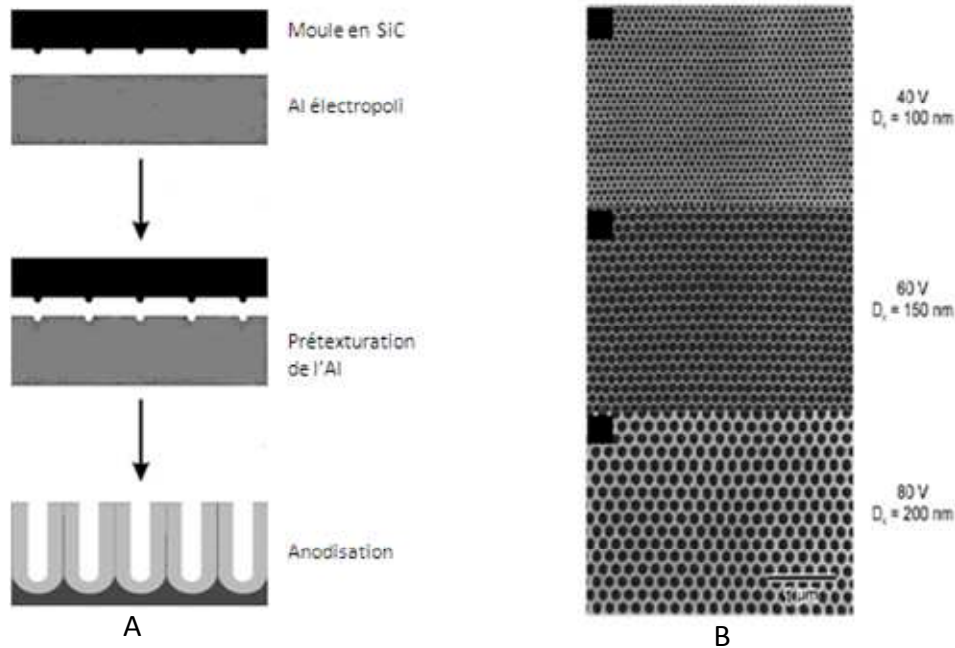


Figure III.5 (A) Principe de la prétexturation, (B) image MEB d'un substrat d'aluminium qui a subi une pré-indentation et anodisé dans 0.3M d'acide oxalique à 17 °C [24].

Plusieurs années plus tard, S.Shingubara [30] s'est intéressé à l'anodisation de l'aluminium dans un électrolyte mixte dont la proportion est de (1:1) en volume d'acide oxalique et d'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont révélé une très bonne régularité au niveau de l'arrangement des nanopores comparativement à l'anodisation effectuée dans chaque électrolyte pris séparément. Il est aussi à noter que le diamètre des pores et la porosité ont des valeurs intermédiaires par rapport à celles obtenues dans chaque acide étudié individuellement. Ainsi le temps d'anodisation est relativement court.

O.Jessensky et al [24] ont étudié l'influence des conditions expérimentales sur le mécanisme de formation de la couche d'oxyde d'aluminium. Il faut noter dans ce cas, que l'aluminium anodisé a subi au préalable un traitement thermique à 500°C pendant 1h. Les résultats obtenus ont montré que l'agitation de la solution, le potentiel d'anodisation et la température du bain influent considérablement sur le processus l'anodisation. Il s'est avéré qu'une meilleure auto organisation des pores est obtenue à 40 V pour des températures assez

basses et dans une solution de 0,3 M d'acide oxalique maintenue sous agitation régulière. Par ailleurs, l'agitation favorise la régénération de l'électrolyte à l'interface métal/solution.

Lee et al [14] en 2006 ont rapporté qu'il est possible d'avoir des réseaux de pores très ordonnés dans l'acide oxalique en appliquant des tensions entre 110 et 150 V. Ils appellent ce procédé l'anodisation à haut champ (high-field anodization). Il faut noter qu'avant d'appliquer ces tensions, une couche d'oxyde est obtenue au préalable sous une tension de 40 V durant 10 min dans cet acide. Cette couche joue le rôle de couche protectrice qui permet d'uniformiser le champ électrique élevé. Le diamètre des pores obtenus avec cette méthode est proche de celui obtenu dans le même acide à 40 V mais la taille des cellules (D_p) atteint 300 nm, ce qui permet de réduire la porosité par rapport aux membranes obtenues à 40 V.

Récemment, la grande majorité d'auteurs utilise la technique de double anodisation, inventé par Masuda [1], pour l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses. Cette technique a fait l'objet de plusieurs travaux [13,14] et demeure d'ailleurs jusqu'à présent la plus exploitée car elle donne des résultats très intéressants. Les membranes d'alumine synthétisées par le procédé de double anodisation trouvent une large application et elles sont activement exploitées dans le domaine des nanomatériaux [31-36].

V. Elaboration des membranes nanoporeuses d'alumine

L'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses par la méthode de double anodisation, dans une solution acide, permet de contrôler les paramètres géométriques (épaisseur, diamètre, distance inter-pores), à l'aide des conditions d'anodisation (tension, solution acide, temps d'anodisation, etc.). L'utilisation de substrats d'aluminium pure et la préparation de leurs surfaces sont des conditions nécessaires pour obtenir la structure nanoporeuse d'alumine. La nature de l'électrolyte, la tension appliquée, la température et la durée d'anodisation jouent aussi des rôles essentiels dans la distribution des pores.

V.1 Dispositif d'anodisation

L'anodisation électrochimique de l'aluminium a été effectuée dans une cellule d'électrolyse simple, constituée d'une contre électrode en platine, inerte chimiquement, et d'une électrode de travail en aluminium. L'application d'un potentiel d'anodisation a été effectuée par l'intermédiaire d'une source d'alimentation stabilisée (figure III.6). Le maintien de la température à $8\pm 1^\circ\text{C}$, durant l'anodisation a été assuré par un refroidisseur de type

HAAKE K15. La solution est maintenue sous agitation pour éviter l'augmentation de la température au niveau de l'anode d'aluminium.

V.2 Substrat

Les substrats sont des feuilles d'aluminium d'épaisseur 1mm et de pureté 99,9 %. Pour faciliter la manipulation, nous avons coupé les substrats sous forme de petits carrés de 1,5 cm² de surface chacun. Il est nécessaire avant d'entreprendre une anodisation, de diminuer d'une part les contraintes internes et d'autre part la rugosité du substrat d'aluminium. Dans cette optique, certains de ces substrats ont subi un traitement thermique et un polissage électrochimique.

Comme l'aluminium est particulièrement très réactif avec l'oxygène de l'air, les traitements thermiques sont réalisés dans un four sous un vide de 10⁻⁵ mbar. L'étude est conduite pour des températures inférieures à 500°C, afin d'éviter la fusion du substrat (T_f = 660°C).

V.3 l'électrolyte

Les différentes solutions acides proposées dans la littérature (l'acide oxalique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique) permettent d'obtenir des structures ordonnées de l'alumine. Chaque électrolyte possède une gamme de tension bien définie pour laquelle l'obtention de la structure ordonnée de l'alumine est possible (de 20 V à 80 V pour l'acide oxalique, de 17 V à 27 V pour l'acide sulfurique et de 150 V à 195 V pour l'acide phosphorique) et pour chaque bain l'organisation est optimale pour une tension bien précise (25 V en bain sulfurique, 40 V en bain oxalique et 195 V en bain phosphorique) [29].

Dans ce travail de thèse l'anodisation électrochimique a été réalisée dans une solution d'acide oxalique avec différentes concentrations (0,1 M, 0,3 M et 1 M) et différentes tensions (20 ; 30 ; 40 et 55V).

V.4 Les étapes de la double anodisation

Les étapes de la double anodisation sont décrites sur la figure III.7 L'aluminium est dégraissé et électropoli (étape a). Une première longue anodisation ($8 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$) est effectuée. Les pores nucléent de manière aléatoire sur la surface et s'auto-organisent au cours de l'anodisation (étape b). La nature de l'électrolyte, le potentiel et la température

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des Membranes d'Alumine

d'anodisation sont choisis en fonction de la morphologie souhaitée pour la membrane finale. Plus cette première anodisation est longue, plus les domaines présentant les réseaux ordonnés de pores sont étendus. La membrane obtenue au cours de la première anodisation est dissoute dans une solution de H_3PO_4 (6 % en masse) et H_2CrO_4 (1.8 % en masse) à une température variant entre 60–80°C [10, 13, 37, 38, 39, 40], pendant 8 à 12 h. Les empreintes laissées par la couche barrière servent de sites de nucléation aux pores lors de la seconde anodisation (étape c). L'aluminium est anodisé une seconde fois dans les mêmes conditions de la première anodisation (étape d). La durée de cette seconde anodisation dépend de l'épaisseur de la membrane souhaitée. La dernière étape consiste à élargir les pores et ouvrir la couche barrière en immergeant la membrane dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 à 5 % en masse), à une température de 35°C (étape e).

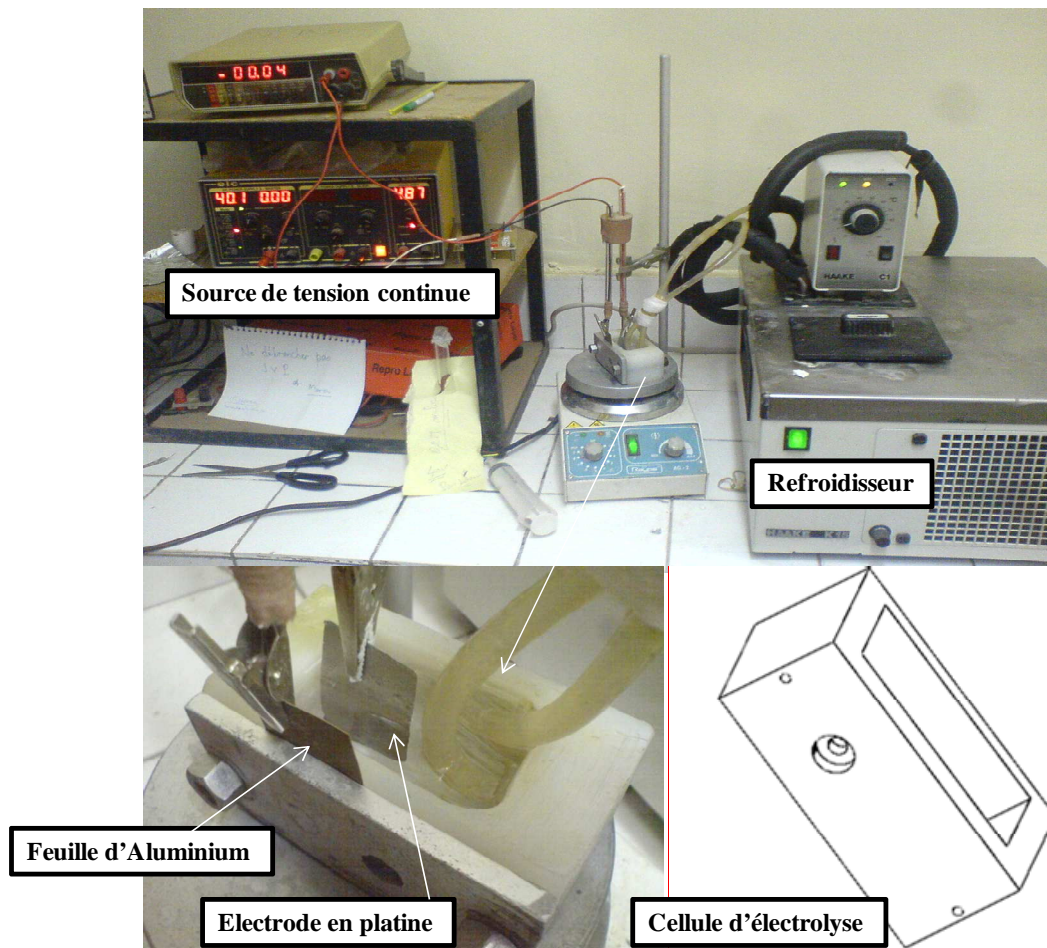


Figure III.6 Dispositif d'anodisation de l'aluminium

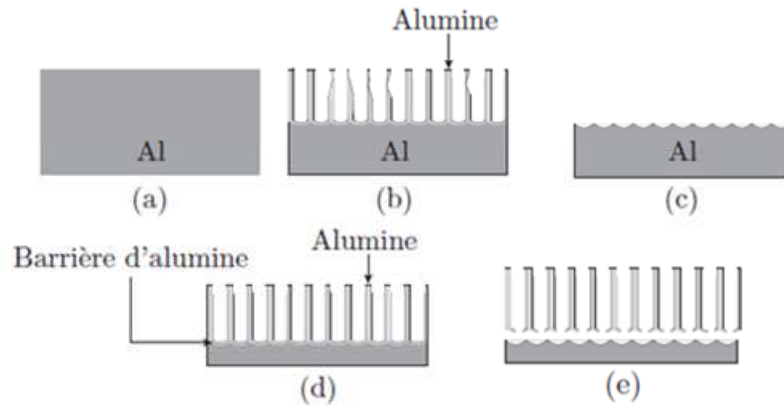


Figure III.7 Représentation schématique du processus de fabrication de membranes nanoporeuses d'alumine par double anodisation. (a) Plaque d'aluminium. (b) Première étape d'anodisation. (c) Gravure de l'alumine dans l'acide phospho-chromique. (d) Seconde étape d'anodisation. (e) Elargissement des pores et perforation de la couche barrière.

V.5 Densité de courant d'anodisation

La figure III.8 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps, au cours de l'anodisation d'un substrat d'aluminium sous les conditions : 0,3 M d'acide oxalique, un potentiel de 40 V et 8°C. On constate que la densité de courant décroît très vite pendant les premières milli secondes passe par un minimum puis croît et enfin se stabilise.

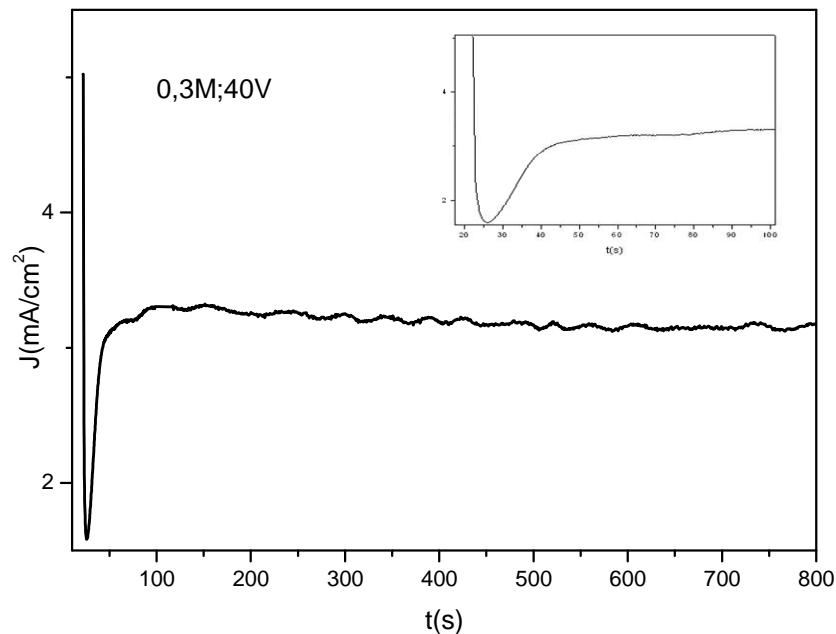


Figure III.8 Densité de courant d'anodisation de l'aluminium

La variation de la densité de courant en fonction du temps, dans le cas d'une anodisation à potentiel constant, est la contribution de deux composantes : Une densité de courant J_b liée à la formation d'une première couche barrière d'alumine à l'interface métal-solution et une densité de courant J_p responsable de la nucléation ultérieure des pores. La combinaison de ces deux contributions mène au comportement global montré dans la figure III.9.

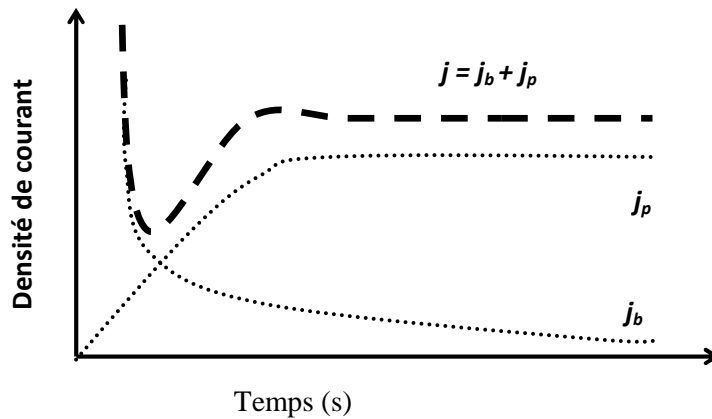


Figure III.9 : Variation du courant d'anodisation en fonction du temps [41]

VI. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a montré son intérêt pour la caractérisation des échantillons d'alumine nanoporeuse. La résolution de l'appareil nous a permis d'observer la structure des films et de déterminer le diamètre et la distance interpore des membranes d'alumines ainsi synthétisées.

VI.1 Préparation des échantillons d'alumine pour l'observation au MEB

L'échantillon, placé dans la chambre de microscope, reçoit un flux important d'électrons qui donne lieu à des phénomènes de charges sur la surface. Ces charges sont dissipées à travers le porte échantillon, constitué généralement d'un métal conducteur, si l'échantillon est conducteur. Pour un échantillon non conducteur, c'est le cas des membranes d'alumine, la surface bombardée par les électrons se charge induisant des artefacts (déplacements d'image, zébrure d'images). L'observation de ce type d'échantillons (isolants d'un point de vue électrique) s'effectue en déposant une fine couche d'or, de platine ou de carbone, transparente aux électrons. Dans notre cas nous avons procédé à une métallisation par du carbone pour observer l'état de surface des couches poreuses.

VI.2 Observation des échantillons

La figure III.10 présente les micrographies MEB d'une membrane poreuse formée dans électrolyte d'acide oxalique 0,3 M à une tension de 40 V à 8°C après une deuxième anodisation de 2 h. Cette micrographie montre bien que la structure d'alumine obtenue est hautement ordonnée. Les pores sont distribués dans un arrangement presque hexagonal comme indiquée clairement par la transformée de Fourier de l'image comme indiquée dans la figure III.10 A (en haut de l'image A).

La coupe transversale (Fig. III.10 B) montre clairement que les pores sont continus et s'étendent le long de la couche poreuse.

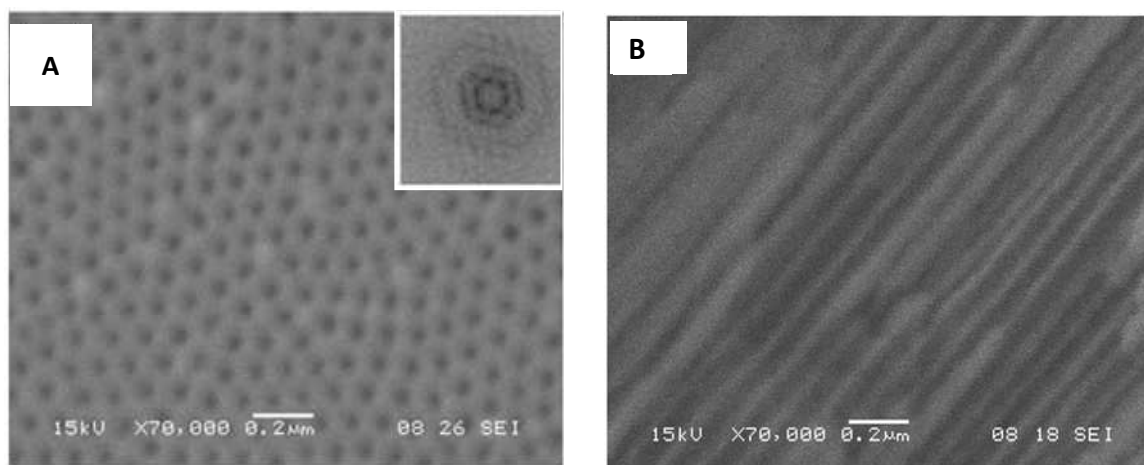


Figure III.10 : A) Image MEB de la surface d'une membrane d'alumine nanoporeuse anodisée à 0,3 M d'acide oxalique et 40 V à 8°C et sa transformée de Fourier attachée, B) coupe transversale de la membrane.

VII. Composition chimique de l'alumine nanoporeuse

Il est généralement admis que les membranes d'alumines poreuses sont constituées essentiellement d'alumine amorphe [31,41,42,43,44]. Toutefois, au cours de son élaboration, la couche poreuse peut piéger des ions O^{2-} , OH^- ou encore des anions de l'électrolyte [45]. La migration des ions [46,47] et l'influence de leur incorporation sur la composition finale des membranes d'alumine [48,49] ont principalement été étudiés en milieu acide sulfurique [20, 44, 48]. Malgré ces nombreux travaux, la composition finale des membranes n'a pas été encore parfaitement déterminée dans la mesure où elle est étroitement liée aux mécanismes

mis en jeu au cours de l'élaboration. Néanmoins, plusieurs compositions ont été suggérées telles que les mélanges d'alumine amorphe, de γ -Al₂O₃ et de boehmite [41], d'alumine, d'eau et d'anions provenant de la solution acide [42]. La figure III.11 montre le spectre EDS d'une matrice nanoporeuse d'alumine, seuls les pics relatifs à l'oxygène et à l'aluminium sont observés.

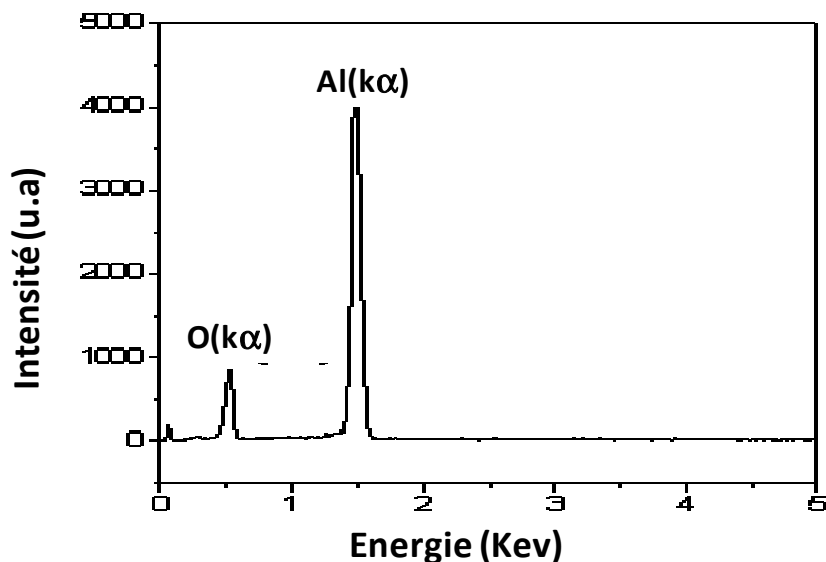


Figure III.11 Spectre EDS de la matrice nanoporeuse d'alumine

VIII. L'influence des conditions opératoires sur les paramètres géométriques d'une matrice poreuse d'alumine

VIII.1 Influence de la nature de substrat d'aluminium

Les caractéristiques morphologiques des films anodiques, notamment la porosité, dépendent de nombreux paramètres opératoires, en particulier ceux liés à l'anodisation. Toutefois, le choix du substrat ainsi que son conditionnement ont, au même titre que l'anodisation elle-même, une importance capitale sur les caractéristiques finales et, en particulier, sur le degré d'arrangement des pores.

La composition du substrat est pressentie comme critique pour l'obtention de telles structures. Les premières études portant sur l'élaboration des films anodiques ordonnés, Masuda [1,50] a employé de l'aluminium 4N (pureté supérieure à 99,99%). En 1998, la même équipe de Masuda [29] et celle de Gösele [24] ont fait croître des structures ordonnées avec

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des Membranes d'Alumine

différents électrolytes, en utilisant pour la première fois, pour ce type d'application, de l'aluminium 5N (pur à 99,999%). Par la suite, toutes les études entreprises sur le sujet ont employé de l'aluminium 4 ou 5N.

Pour illustrer l'effet de la nature de l'aluminium et de son traitement, nous avons réalisé des membranes dans les mêmes conditions d'anodisation à partir de trois types d'aluminiums: Al pur à 99.9 % épaisseur 1 mm, des feuilles d'aluminium alimentaire et de l'aluminium industriel (cadres de fenêtres, de portes...).

Les figures III.12 A, B et C montrent les clichés MEB obtenus pour les différents substrats d'aluminium. Elles révèlent bien la formation de la structure poreuse hautement ordonnée pour l'aluminium (99,95 %) et faiblement ordonnée pour les feuilles d'aluminium alimentaire et l'absence de cette structure sur l'aluminium des cadres.

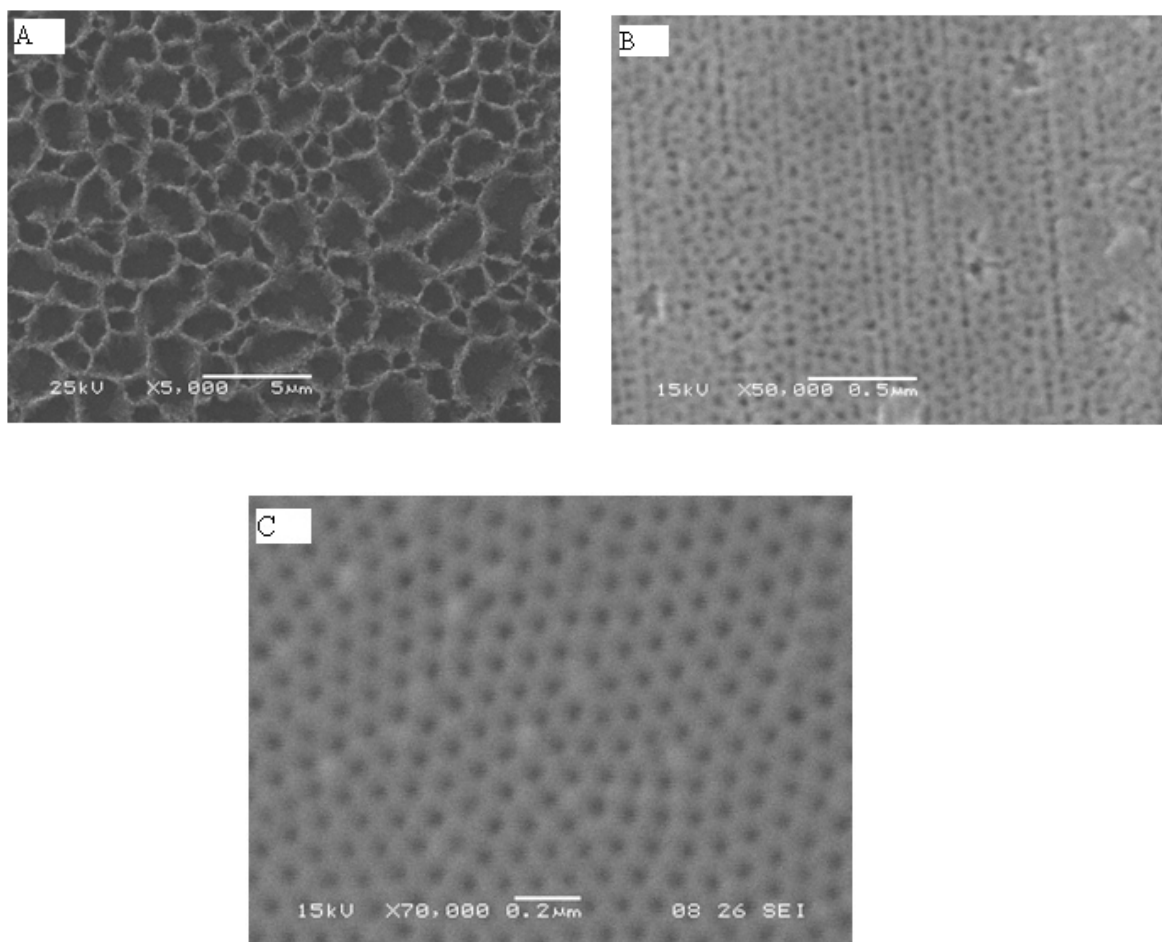


Figure III.12 MEB des films d'alumine (A) : Al des cadres, (B) : Al pour emballage alimentaire et (C) : feuilles d'aluminium de pureté 99,95 %.

VIII.2 Traitement thermique

De nombreuses équipes ont appliqué des traitements thermiques à l'aluminium avant anodisation, à différentes températures, pour différentes durées, sous différentes atmosphères (à l'air, sous vide, sous argon ou encore sous azote) [51-53], le choix des paramètres de ces traitements demeurant empirique. Cependant, certains auteurs [24,54,55] ont montré que l'emploi de substrats ayant subi une recristallisation permet d'obtenir des structures parfaitement ordonnées sur de grandes surfaces. La figure III.13 montre l'influence de traitement thermique de l'aluminium avant anodisation. Elle révèle la formation d'une structure poreuse d'alumine hautement ordonnée dans le cas de l'échantillon d'aluminium traité thermiquement à 400°C sous un vide de 10^{-5} mbar, pendant 2h (figure III.13.A).

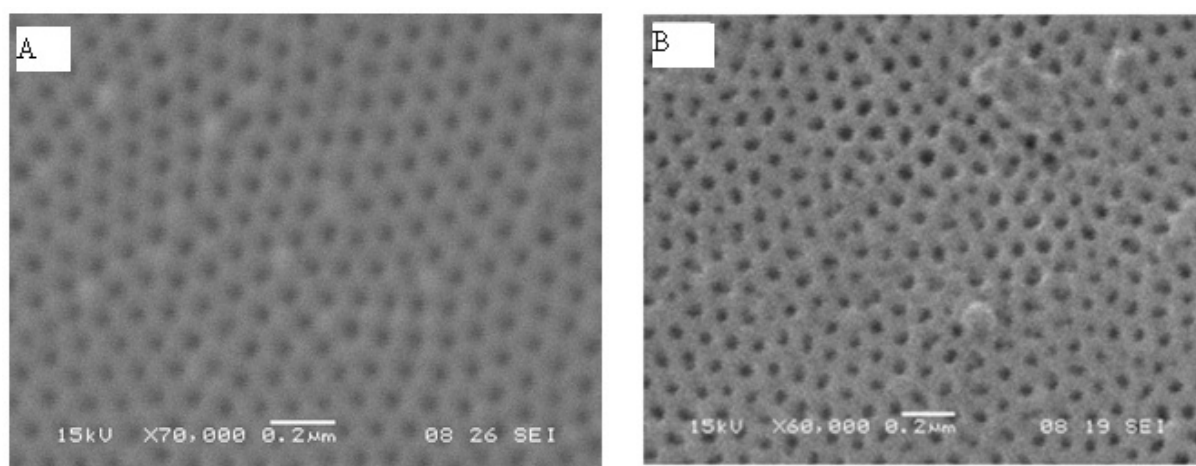


Figure III.13 : MEB d'un film d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0,3 M l'acide oxalique et 8°C (A) : aluminium recuit à 400°C et (B) : aluminium non recuit

VIII.3 Électropolissage

Pour réaliser un éventuel électropolissage, des feuilles d'aluminium d'une surface de $1,5 \text{ cm}^2$ ont été utilisées. Les substrats sont nettoyés par l'acétone dans un bain à ultrason pendant 10 min pour enlever les impuretés organiques de la surface et après ils ont subi un polissage électrochimique pour réduire les irrégularités de la surface.

La surface de l'aluminium possède un caractère amphotère et peut donc être électropolie dans des électrolytes soit acides, soit alcalins.

Nous avons essayé deux bains d'acide pour l'électropolissage de nos substrats d'aluminium :

- $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ (1 :4, v/v) à 7°C , sous une tension continue de 20 V pendant 1 min [56]
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4 :4 :2 , v/v) à 40°C , sous une tension continue de 10 V pendant 10 min [24]. Ces conditions ont été choisies, après plusieurs essais, car les auteurs de ces deux articles n'ont pas indiqué les conditions d'électropolissage.

Les surfaces ainsi obtenues sont de très bonne qualité. La figure III.14.B montre l'aspect miroir obtenu de la surface d'une feuille d'aluminium électropolié dans le bain $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4 : 4 : 2 , v/v) à 40°C , sous une tension continue de 10 V pendant 10 min. nous avons constaté que l'aluminium électropoli dans le bain constitué de $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ (1 : 4, v/v) cause des brulures de la surface ce qui nous a poussé à écarter l'électropolissage dans cette solution.

A partir de cette étape, les substrats d'aluminium sont prêts à être anodisés dans un milieu acide en appliquant des potentiels appropriés.

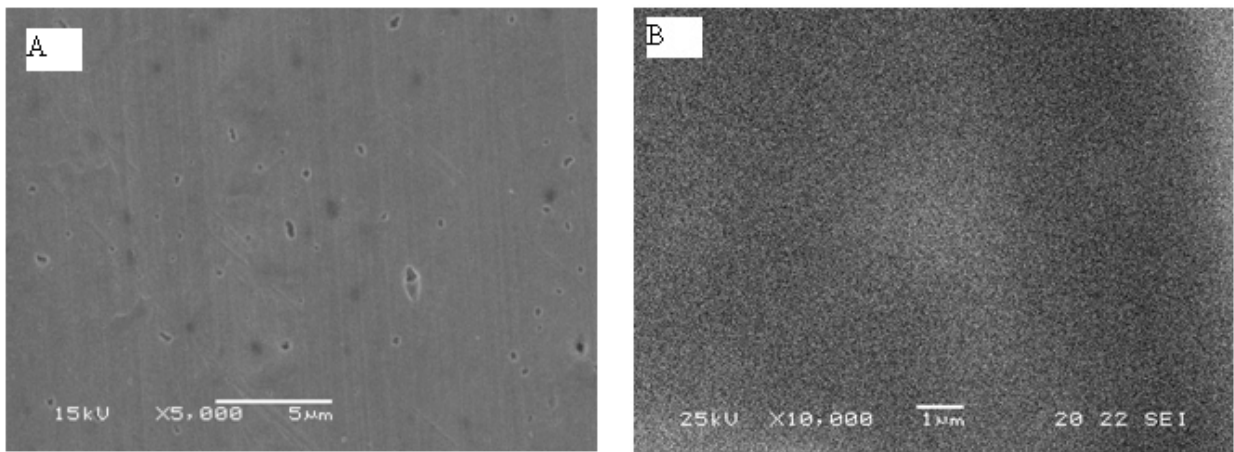


Figure III .14 : MEB d'une feuille d'aluminium, (A) : avant électropolissage, (B) : après électropolissage.

La figure III.15 met en évidence l'intérêt d'effectuer un électropolissage des feuilles d'aluminium pour réduire la rugosité micrométrique et obtenir une surface plane. Cette figure montre que l'échantillon d'aluminium électropoli révèle une surface parfaitement structurée en comparaison avec l'échantillon non électropoli.

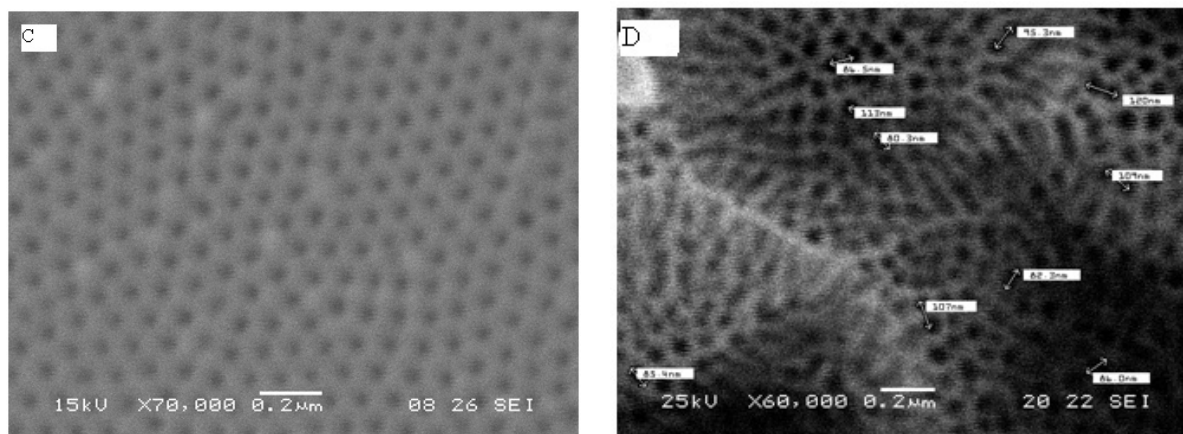


Figure III.15 MEB des membranes d'alumine ,(C) : avec electropolissage et (D) :sans electropolissage

VIII.4 Influence de la tension d'anodisation

Pour une concentration d'acide oxalique de 0,3 M et une température de 8°C, nous avons réalisé une série de membranes dans un intervalle de potentiel allant de 30 à 55 V.

Sur la figure III.16 les courbes temps-courant (I-t) mesurées pour trois tensions d'anodisation différentes à savoir 30, 40 et 55 V, au cours de la seconde anodisation dans l'acide oxalique 0,3M et 8°C, on distingue trois régions différentes (A₁, A₂ et A₃). Ces régions sont présentées plus en détail dans les graphes III.16.b à III.16.d.

Dans la région A₁, il ya une forte diminution de la densité de courant pour toutes les tensions appliquées comme le montre la figure III.16.b. Il est bien connu que, à ce stade initial (région A₁), une couche barrière d'oxyde est formée sur la surface d'aluminium. L'oxydation de la surface a eu lieu pour une période de 5 à 10 s. La similitude des courbes dans cette région indique que le mécanisme de croissance d'oxyde est semblable à ce stade initial de l'anodisation pour les trois tensions d'anodisation.

Dans la région A₂ (figure III.16.c), les formes des courbes I-t sont également similaires pour toutes les tensions, sauf pour les positions et les hauteurs des pics. Au début de cette région, il existe une augmentation de la densité de courant qui indique que la dissolution de la couche barrière est initiée. Lorsque la densité de courant atteint la valeur maximale, des pores réguliers avec une épaisseur de paroi constante se forment [18]. Les différences de la position et de la hauteur des pics de la densité du courant (figure III.16.c) peuvent être expliquées par la dissolution localisée à l'interface de oxyde Al₂O₃ / électrolyte, ce qui conduit à la formation de pores [24].

L'augmentation de la densité de courant avec la tension évoque que la vitesse de dissolution est plus élevée par rapport au taux de croissance de l'oxyde [42]. En d'autres termes, le processus de formation de pores est plus rapide pour des tensions d'anodisation plus grandes.

Dans la région A₃ (figure III.16.d), la densité de courant est plus au moins constante pendant l'anodisation à 30 et 40 V en une oscillation est observé pour 55 V. Ainsi, la membrane d'alumine obtenue, pour cette tension présente un réseau de pores avec un défaut d'arrangement (figure III.17.c). Les pores obtenus sont assez larges et sont distribués d'une manière aléatoire comparativement à ceux de la membrane synthétisée à 40 V.

Cependant, pour la tension d'anodisation de 30 V, bien que la densité de courant est stable, l'arrangement de pores n'est pas parfaitement organisée (figure III.17.a). La tension d'anodisation de 40 V est une tension optimale pour obtenir des pores bien ordonnés (figure III.17-b).

Tous les graphes montrent que la densité de courant augmente rapidement au cours de la première minute et se stabilise ensuite. La densité de courant qui est directement reliée à la vitesse de réaction [42] est fortement affectée par la tension d'anodisation. La densité de courant et donc la vitesse d'anodisation augmente avec la tension appliquée.

La figure III.17 montre des images MEB de la surface des membranes d'alumine poreuses anodisées à 8° C, pour trois tensions différentes 30, 40 et 55 V dans une solution d'acide oxalique de concentration 0,3 M. la figure III.17.a représente la morphologie d'une membrane d'alumine poreuse anodisée sous une tension de 30 V. Elle montre que les pores sont distribués au hasard et leur taille n'est pas uniforme le diamètre moyen est de l'ordre de 40,7 nm. Pour une tension d'anodisation de 40 V (figure III.17.b) les pores sont régulièrement répartis dans un réseau en nid d'abeille ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [28, 51,57, 58, 59]. Pour une tension de 55 V, la distribution de la taille des pores n'est pas parfaitement uniforme, et la taille moyenne des pores augmente (figure III.17.c). Ces tendances peuvent être clairement visibles dans la FFT de ces images présentées dans l'insert des figures III.17.a à III.17.c. La FFT des images correspondant à une tension d'anodisation de 30 V révèle que les pores sont répartis de façon aléatoire. Pour les échantillons anodisés à 40 V, une disposition hexagonale est clairement vue dans la FFT des images (figure III.17.b). A 55 V la distribution hexagonale commence à se dégrader (figure III.17.c). Cette analyse d'arrangement qualitative faite par la FFT montre que l'anodisation à 40 V conduit à la meilleure organisation des pores.

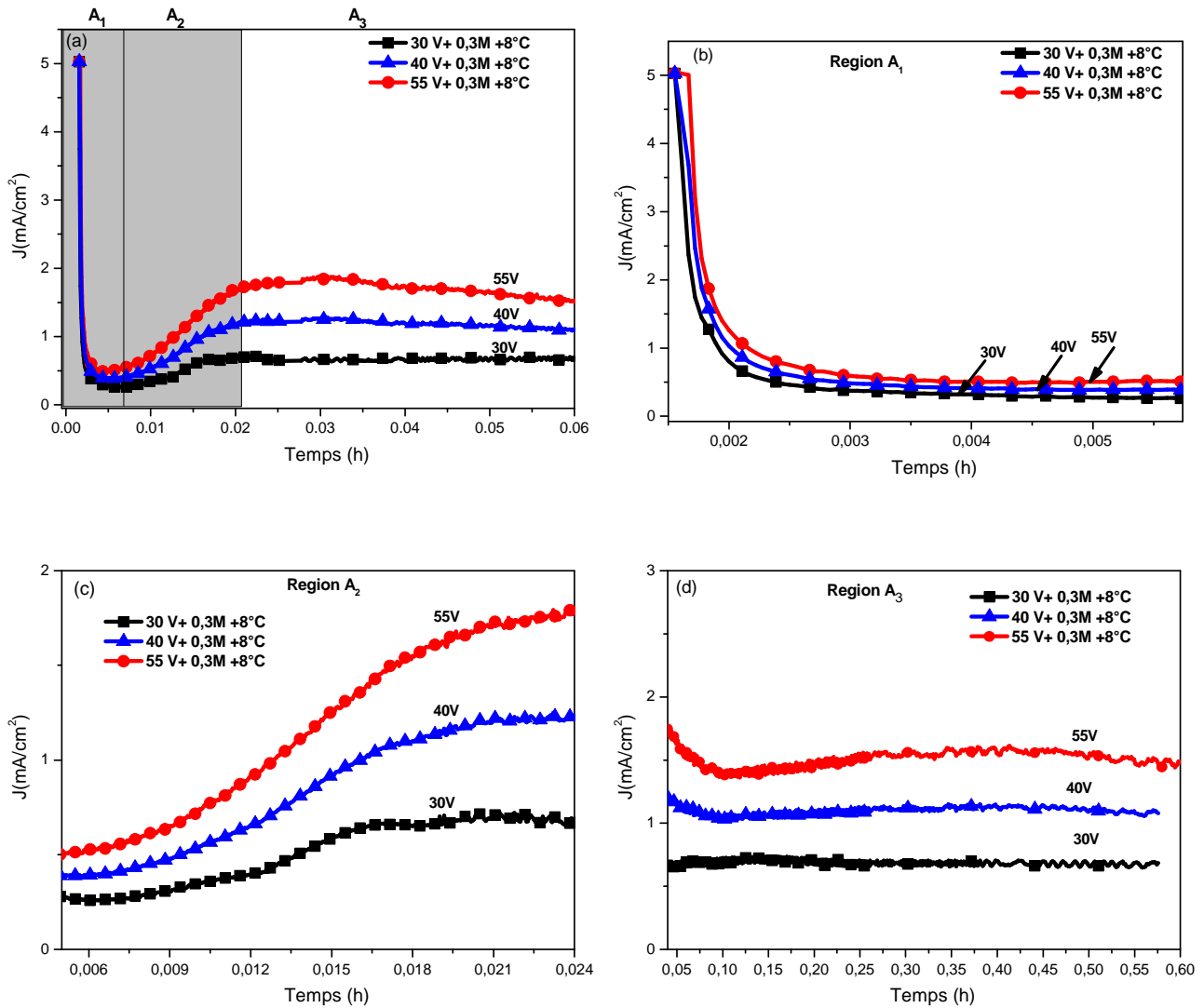


Figure III.16 Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différents potentiels d'anodisation à 8°C et à une concentration de 0.3M d'acide oxalique.

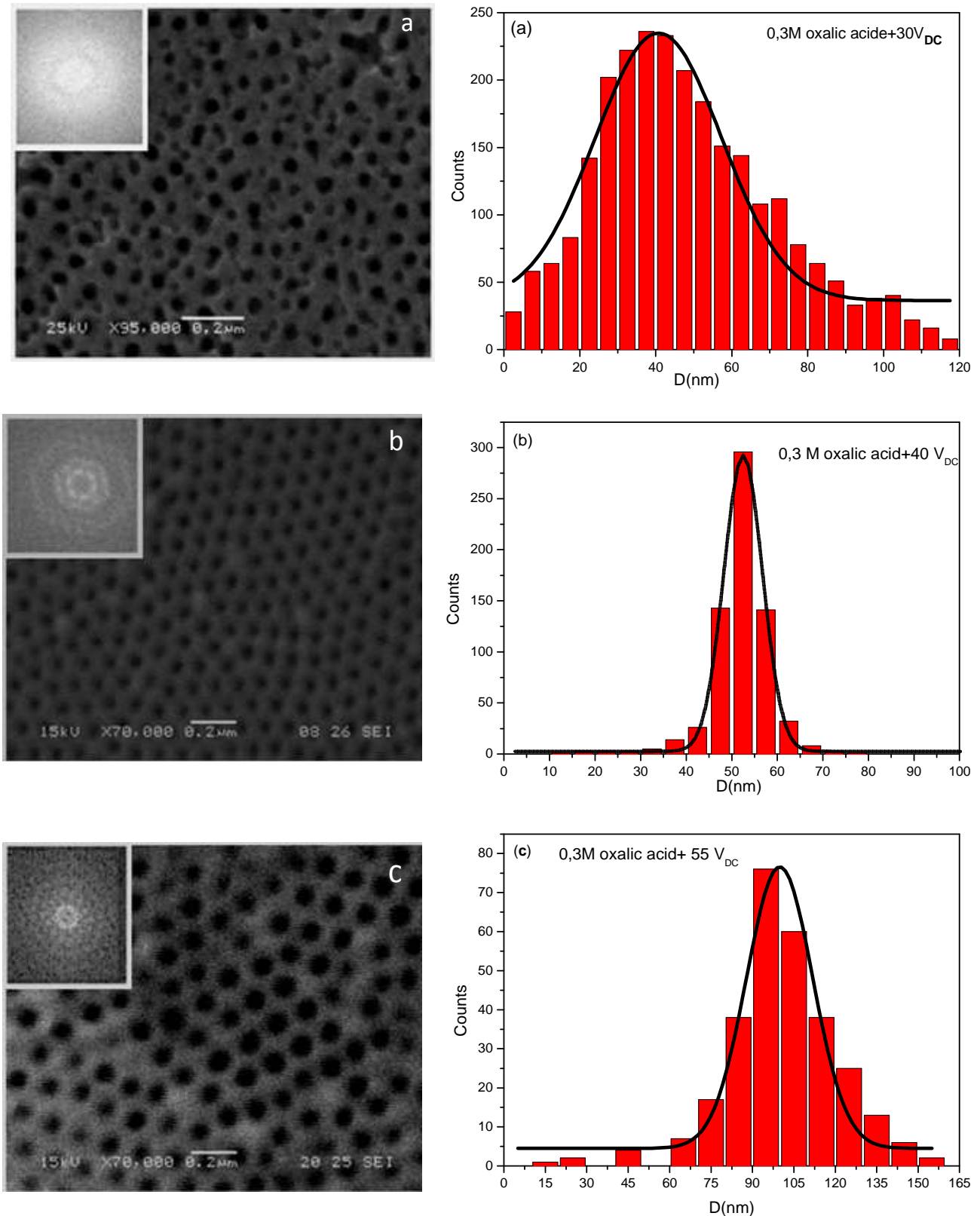


Figure III.17 Les images MEB des membranes d'alumine poreuses anodisées sous différents potentiels : a) 30V ; b) 40V et c) 55 V à 8°C et dans une concentration de 0.3M d'acide oxalique et les histogrammes de distribution de tailles de pores correspondants.

Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des Membranes d'Alumine

Le tableau ci-dessous résume la variation de la taille moyenne et la polydispersité des pores pour les différentes tensions d'anodisation.

	30 V	40 V	55 V
Diamètre moyen des pores x_c (nm)	40,71	52,49	99,87
W(nm)	33,36	8,44	23,97
L'écart-type (σ) =W/2 (nm)	16,69	4,22	11,98
Taille moyenne des pores avec erreur = $x_c \pm \sigma$ (nm)	40,71 \pm 16,69	52,49 \pm 4,22	99,87 \pm 11,98
polydispersité = (σ / x_c) $\times 100\%$	41%	8%	12%

Les clichés MEB et les histogrammes de distribution de tailles de pores obtenus pour les différentes tensions d'anodisation révèlent la formation de la structure poreuse d'alumine pour les différents potentiels d'anodisation néanmoins l'auto-organisation des pores, leurs arrangement hexagonal ainsi que leurs diamètres changent en fonction du potentiel.

VIII.5 Influence de la concentration de l'électrolyte

Un deuxième paramètre que nous pouvons faire varier dans les conditions d'anodisation est la concentration de l'acide oxalique. Nous réalisons une série de membranes en faisant varier la concentration de 0,1 M à 1M.

La figure III.18 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps pour des membranes anodisées à différentes concentrations d'acide oxalique allant de 0,1M à 1M, sous une tension d'anodisation de 40 V et une température de 8°C. Les graphes montrent une forte diminution de la densité de courant pour les différentes concentrations pendant les premières secondes qui correspondent au stade de la formation de la couche barrière d'oxyde sur la surface d'aluminium. La similitude des courbes dans cette région révèle que le mécanisme de croissance d'oxyde est semblable à ce stade initial de l'anodisation pour les trois concentrations d'acide oxalique. Les formes des courbes I-t sont également similaires pour toutes les concentrations, sauf pour les positions et les hauteurs des pics. Au début de cette région, il existe une augmentation de la densité de courant qui indique que la dissolution de la couche barrière est initiée la densité de courant augmentent rapidement au cours de la première minute et se stabilise ensuite.

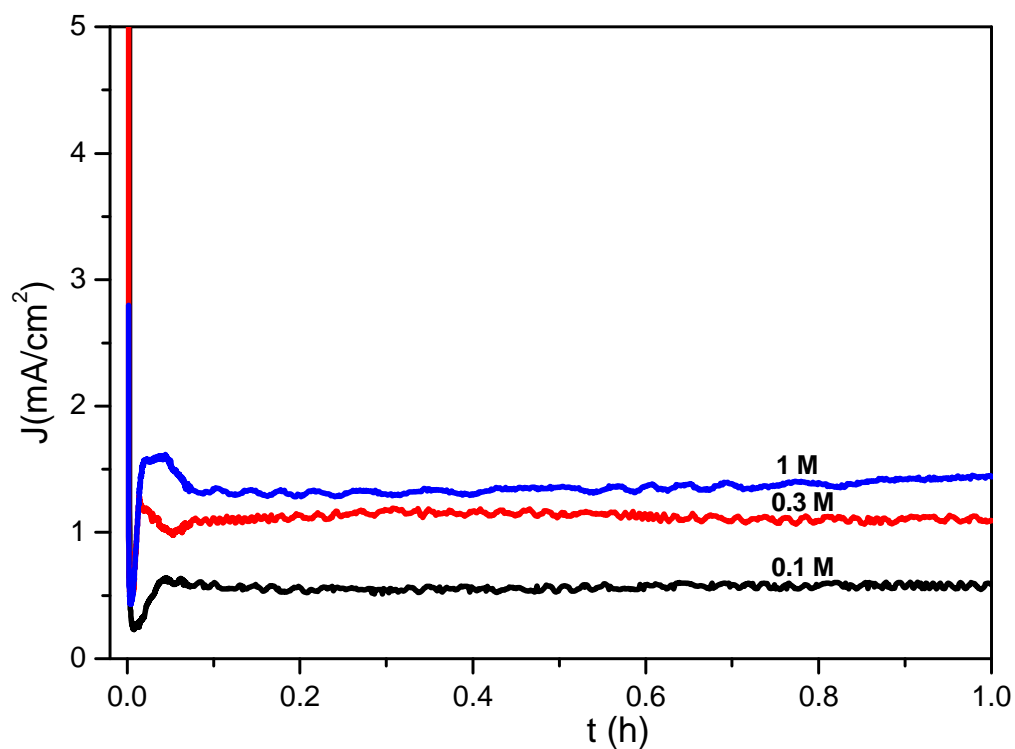
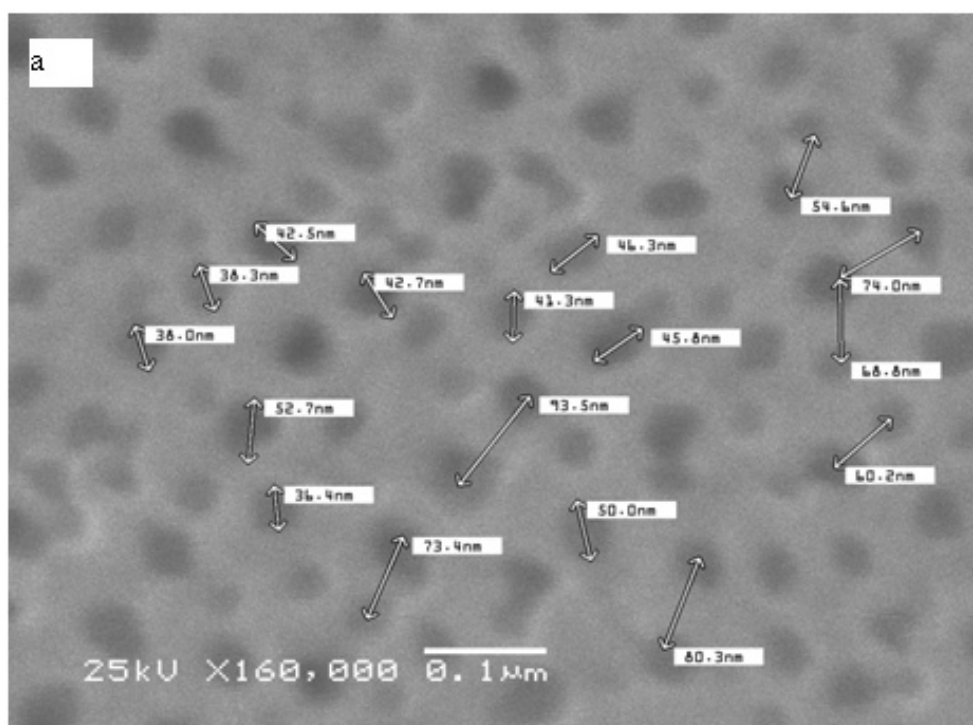


Figure III.18 Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différentes concentrations d'acide oxalique (0,1 ; 0,3 et 1 M) à 40 V et 8°C.



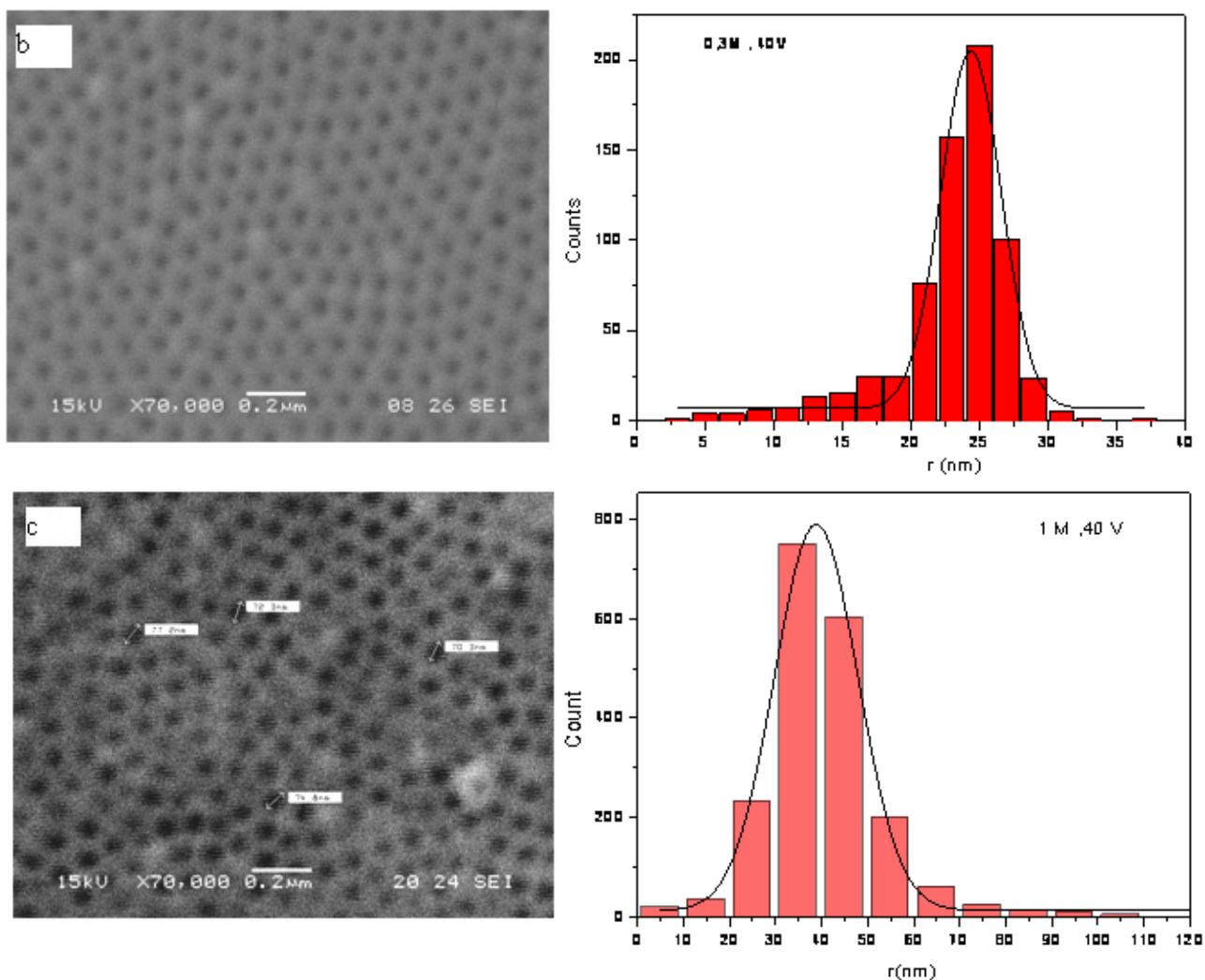


Figure III.19 MEB et histogrammes de distribution de tailles de pores obtenus pour différents concentrations d'acide oxalique à 40 V et 8°C : a) 0,1M ; b) 0,3M, c) 1M.

Suite à l'analyse morphologique (figure III. 19) des membranes d'alumine réalisées à différentes concentrations d'acide oxalique, on peut dire que la structure nanoporeuse est influencée par la concentration de cet acide. En effet, à 40V et sous une température de 8°C, la concentration de 0.3M de l'acide oxalique demeure la valeur optimale pour la quelle l'obtention de la structure d'alumine ordonnée est possible, le diamètre des pores est de l'ordre de 52,5 nm et une distance interpore est approximativement égale à 100 nm. Au de là de 0,3 M et sous les mêmes conditions (40 V et 8°C) la structure d'alumine a tendance à se désordonner. Les pores s'élargissent dans le cas des échantillons anodisés à 1 M. Le diamètre des pores dans ce cas est de l'ordre de 80 nm. Par contre pour ceux obtenus à 0,1M le diamètre diminue, il est de

l'ordre de 40 nm. A priori, nos résultats sont en accord avec les travaux de Chen-Kuei Chung et al [60].

IX. Conclusion

Pour élaborer des films anodiques structurés, nous avons employé la méthode de double anodisation proposée par Masuda. Avant l'anodisation, un traitement de conditionnement du substrat d'aluminium est nécessaire. Nous avons fait un traitement thermique suivi d'un électropolissage. Ces préparations permettent alors de débiter l'anodisation sur des substrats présentant des propriétés surfaciques identiques, connues et contrôlées.

Après l'anodisation, un post-traitement de films anodiques, par une solution d'acide ortho phosphorique à 5% massique, a permis d'élargir le diamètre des pores et dissoudre la couche barrière.

Nous avons par la suite étudié les effets des paramètres d'anodisation, sur les propriétés géométriques des films anodiques. Il ressort de cette étude consacrée à l'élaboration et la caractérisation de membranes d'alumine nanoporeuses que :

- La croissance de l'oxyde d'aluminium est fortement influencée par le potentiel d'anodisation.
- Une structure d'alumine ordonnée a été obtenue pour un potentiel de 40 V et 0,3 M d'acide oxalique et une température de 8°C.
- Le diamètre des pores augmente suite à une attaque chimique des membranes dans une solution d'acide phosphorique à 5 % en masse.
- Le diamètre des pores et la distance interpore augmentent avec le potentiel d'anodisation.
- Le diamètre des pores augmente en fonction de la concentration de l'acide oxalique.

Références

- [1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268(1995) 1466-68,
- [2] V. Moutarlier, Thèse de l'université de Franche-Comté (2003)
- [3] J.S. Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur
- [4] L.Markowitz, *Metal Finishing* 90 (12) (1992), 19-24
- [5] G.E. Thompson, *Thin Solid Films* 297 (1997), 192-201
- [6] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *The Journal of the Electrochemical Society*, (1953) 100- 411.
- [7] O'Sullivan, J.P. and Wood, G.C. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 317(1970) 511–543.
- [8] Thompson, G.E. and Wood, G.C. in *Treatise on Materials Science and Technology*, (ed. J.C. Scully), Academic Press New York, Vol. 23(1983) 205–329.
- [9] G. D. Sulka and K. G. Parkola, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 1880-1888.
- [10] Leszek Zaraska ,Wojciech J. Stepniowski , Eryk Ciepiela , Grzegorz D. Sulka, *Thin Solid Films* 534 (2013) 155–161
- [11] A.-P. Li et al., *Journal of Applied Physics*, 84(1998) 6023-6026
- [12] G. D. Sulka et al., *The Journal of The Electrochemical Society*, 149 (7) (2002) 97-103
- [13] G. D. Sulka and K. G. Parkola, *Thin Solid Film*, 515(2006) 338-345
- [14] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Materials*, 5(2006) 741-747.
- [15] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B. and Gösele, U. *Nano Lett.* 2 (2002) 677–680.
- [16] Ebihara, K., Takahashi, H. and Nagayama, M. *J. Met. Finish. Soc. Japan (Kinzoku Hyomen Gijutsu)*, 34(1983)548–553
- [17] Ebihara, K., Takahashi, H. and Nagayama, M. *J. Met. Finish. Soc. Japan (Kinzoku Hyomen Gijutsu)*, 33(1982)156–164
- [18] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*25(1992) 1258-1263.
- [19]Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G., *ASM International, Finishing Publication Ltd.*, 5th edition, (1987) 289–368
- [20] Patermarakis, G., Chandrinou, J. and Moussoutzanis, K. *J. Electroanal. Chem.*, 510(2001) 59–66.
- [21] G. E. Thompson and G. C. Wood, *Nature*, 5803 (1981) 230-232.
- [22] Dieter. Landolt *Traité des matériaux Volume 2*, presses, Polytechniques universitaires Romandes

- [23] Grzegorz D. Sulka Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing-Nanostructured Materials in Electrochemistry. Edited by Ali Eftekhari Copyright -2008 WILEY-VCH
- [24] Jessensky, O., Müller, F. and Gösele, U. Appl. Phys. Lett., 72(1998) 1173–1175.
- [25] Shimizu, K., Kobayashi, K., Thompson, G.E. and Wood, G.C. Phil. Mag. A, 66(1992) 643–652
- [26] R.C.Furneaux, W. R.Rigby, A.P.Davidson, Nature 337 (1988) 147
- [27] W.R.Rigby, D.R. Cowiason, N.C. Davies, Trans. Metal Finish, (1990) 95
- [28] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M. and Tamamura, T. Appl. Phys. Lett., 71(1997) 2770–2772
- [29] H.Masuda, K.Yada, A.Osaka, Japanese J. Appl. Phys.37 (1998) L1340
- [30] S.Shingubara, K.Morimoto, H. Sakaue, T.Takahagi, Electrochem.Solid State Lett.7 (3) (2004) 15-17
- [14] W.Lee, R.J. Ulrich, U.Gosele, K.Nielsch, Nat. Mater.5 (2006) 741
- [31] Zang KY, Wang YD, Liu HF, Chua SJ, Appl Phys Lett, 89(2006)1719-1721.
- [32] Mizeikis V, Mikulskas I Tomasiunas R, Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H, Jpn J Appl Phys, 43(2004) 3643-3647.
- [33] Wang YD, Zang KY, Chua SJ, Tripathy S, Chen P, Fonstad CG, Appl Phys Lett, 87(2005) 251915.
- [34] Nahar PK, Sens Actuators B, 63 (2000) 49-54.
- [35] Zhang Z, Shimizu T, Senz S, Gosele U, Adv Mater, 21(2009) 2824-2828.
- [36] Shelimov KB, Davydov DN, Moskovits M, Appl Phys Lett. 77(2000) 1722-1724.
- [37] Sulka, G.D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G. and Celis, J-P. J. Electrochem. Soc.,151 (2004) 260–264.
- [38] Xu,W.L., Chen, H., Zheng, M.J., Ding, G. Q. and Shen, W.Z. Optital Mater. 28(2006) 1160–1165.
- [39] Li, A-P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K. and Gösele, U. J. Vac. Sci. Technol. A, 17 (1999) 1428–1431.
- [40] Li, A.P., Müller, F. and Gösele, U. Electrochem. Solid State Lett. 3(2000) 131–134.
- [41] J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, Chem. Rev., 69 (3) (1969)365-404.
- [42] F. Li, L. Zhang and R. M. Metzger, Chemistry of Materials, 10(1998) 2470-2480
- [43] I.W.M. Brown, M.E. Bowden, T. Kemmitt and K. MacKenzie, Current Applied Physics, 6(2006) 557-561.
- [44] A. Kirchner et al., Journal of Membrane Science, 287(2007) 264–270.

- [45] G. Paternarakis and K. Moussoutzanis, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 669-708.
- [46] K. Shimizu et al., *Electrochimica Acta*. 46(2001) 4379–4382.
- [47] K. Shimizu et al., *Electrochimica Acta*. 45(2000) 1805–1809.
- [48] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, *Electrochimica Acta*, 52(2006) 681-687.
- [49] G. Paternarakis and K. Moussoutzanis, *J Solid State Electrochem*. 6(2002) 475 – 484.
- [50] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144(1997) 127-130.
- [51] L. Ba, W. S. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 33(2000) 2527-2531.
- [52] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148 (2001) 152-156.
- [53] Z. Wang, Y.-K. Su, H.-L. Li, *Appl. Phys. A*, Vol. 74(2002) 563-565.
- [54] W. H. Yu, G. T. Fei, X. M. Chen, F. H. Xue, X. J. Xu, , *Phys. Lett. A*, Vol. 350, (2006)392-395.
- [55] O.Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3735-3740.
- [56] Hwang, S-K., Jeong, S-H., Hwang, H-Y., Lee, O-J. and Lee, K-H. *Korean J. Chem. Eng.*, 19(2002) 467–473.
- [57] H.Masuda, M.Satoh, *Japanese J. Appl.Phys.*35, Part 2, N°1B (1996) L126.
- [58] C.Y.Liu, A.Datta, Y.L.Wang, *Appl. Phys. Lett.*78 (2001) 120
- [59] S.Ono, M.Saito, H.Asoh, *Electrochem.Solid State Lett.* 7(2004) B21
- [60] Chen-Kuei Chung, T. Y. Liu, W. T. Chang, *Microsyst Technol.* 16 (2010) 1451–1456.

Chapitre IV : Etude des Couches Minces de l'Alliage Bi-Te

I- Etude électrochimique du système Bi-Te

I-1 Electrolyte

Le choix de la voie électrochimique pour la synthèse du tellure de bismuth impose, en premier lieu, la recherche des conditions de milieux appropriées pour l'électrolyte en tenant compte de la chimie spécifique des différents éléments à étudier.

I-1-1 Conditions imposées par la chimie du bismuth

Le bismuth est un élément du groupe V possédant une configuration s^2p^3 . Il peut donc être présent en solution, selon le pH et la concentration, (figure IV.1) sous la forme d'espèces au degré +III (Bi^{3+} , BiOH^{2+} , BiO^+) et +V (BiO_3^-). Cependant, seul l'état +III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément.

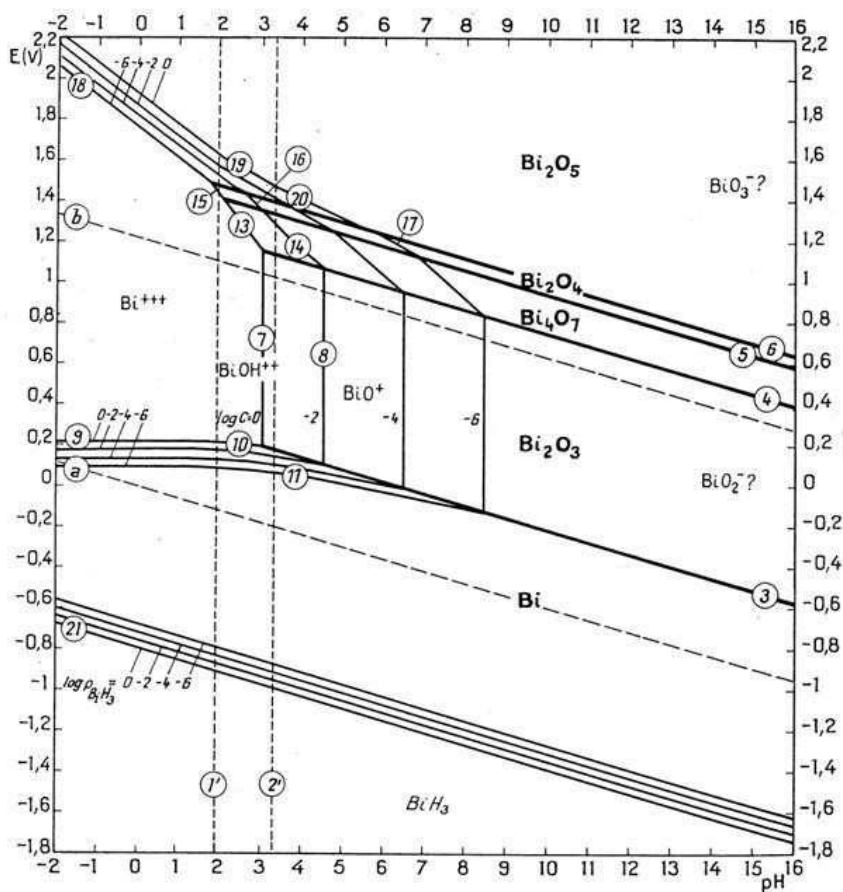
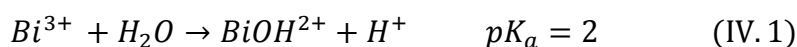


Figure IV.1 Diagramme d'équilibres potentiel -pH du bismuth à 25°C d'après Pourbaix [1].

Compte tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse (Figure IV.1) se caractérisant par les couples suivants [1]:



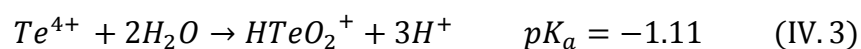
Le domaine de stabilité du Bi^{3+} sur le diagramme d'équilibre le désigne comme un élément stable en milieu aqueux acide avec formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ . La réduction électrochimique des ions Bi^{3+} peut être réalisée dans les milieux soit acide soit complexant. Parmi ceux-ci la littérature [2,3] signale:

- en milieu acide: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .
- en milieu complexant: EDTA (acide éthylènediaminetétracétique).
- en milieu conjuguant les deux effets, acide et complexant : acide chlorhydrique, citrique, oxalique.

I-1-2 Conditions imposées par la chimie du tellure

Les états de valence du tellure -II, +IV et +VI sont les plus couramment rencontrés dans la chimie de cet élément présentant une configuration s^2p^4 .

Le diagramme potentiel-pH (Figure IV.2) témoigne de leur stabilité. Le tellure apparaît sur ce diagramme comme un élément relativement noble, stable en solution aqueuse, exempte d'oxydants. Toutefois, des espèces solubles compatibles avec le domaine de l'eau existent pour le degré +IV présentant un caractère acide très prononcé [1]:



De plus, TeO_2 se présente comme un oxyde amphotère en se dissolvant dans les solutions acides sous forme d'ions HTeO_2^+ ou Te^{4+} et dans les solutions neutres ou alcalines sous les formes HTeO_3^{2-} et TeO_3^{2-} . Il est donc nécessaire, pour la préparation de solutions à base de tellure, d'utiliser un milieu acide oxydant pour stabiliser la forme soluble.

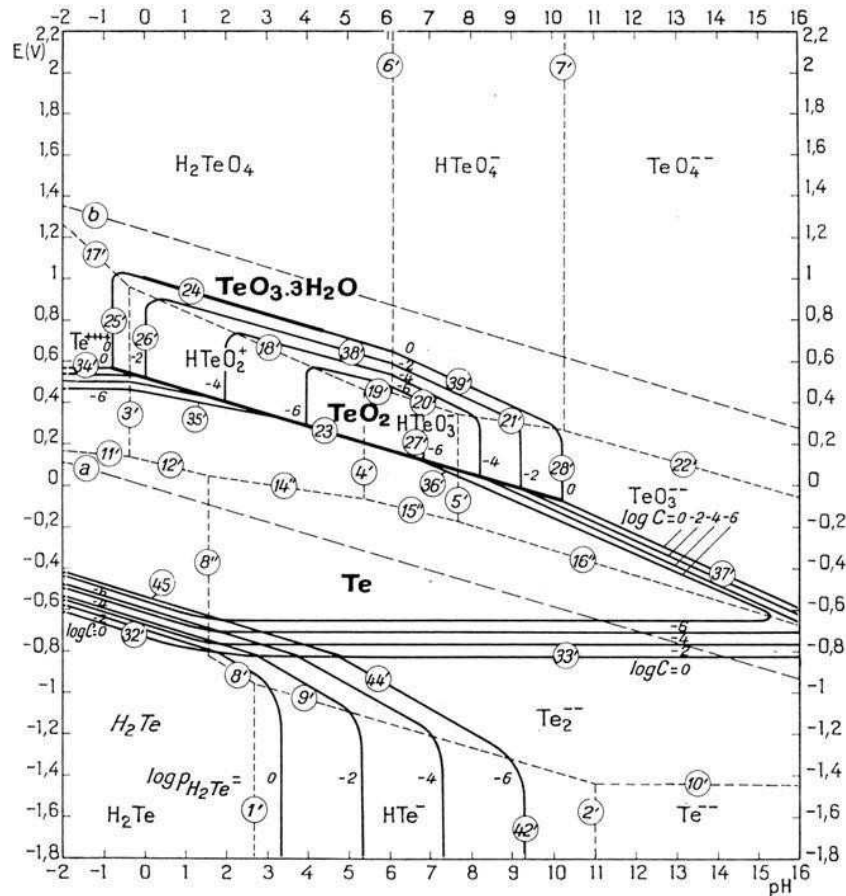


Figure IV.2 Diagramme d'équilibres potentiel -pH du tellure à 25°C d'après Pourbaix [1].

I-1-3 Conditions imposées par la chimie du tellure de bismuth

En se basant sur les différentes réactions d'équilibres Martin Gonzalez et al. [4] ont proposé un diagramme potentiel-pH pour un système binaire contenant 10 mM de tellure et 7,5 mM de bismuth (Figure IV.3). Le diagramme de la figure IV.3 du système binaire Bi-Te fait apparaître un étroit domaine de coexistence des ions Bi^{3+} et HTeO_2^+ (pH proche de 0). La réduction simultanée de ces deux espèces conduisant à la formation de Bi_2Te_3 , cette zone semble donc la plus favorable à l'élaboration de tellure de bismuth par électrodéposition. De plus, le diagramme montre que le composé Bi_2Te_3 a une large bande qui s'étend sur toute la gamme de pH. Ainsi, si la valeur de pH est proche de 0, le dépôt formé restera stable pour des potentiels compris entre -0,65 et +0,5 V/ENH [4].

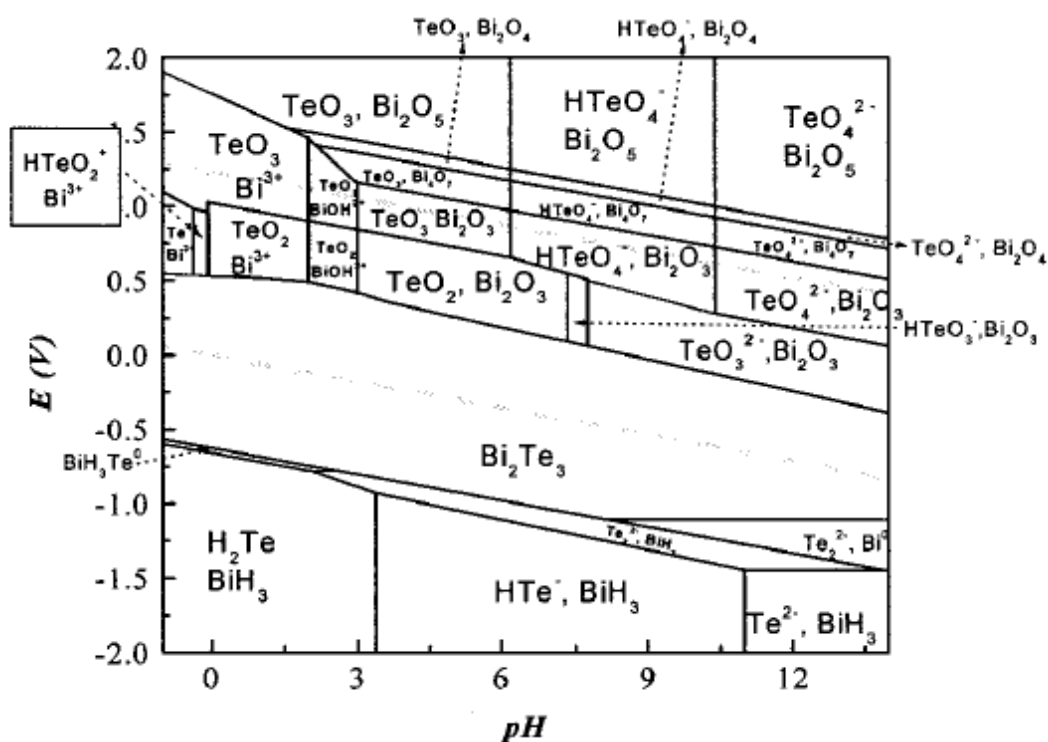


Figure IV.3 Diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C pour une solution aqueuse 7,5 mM de Bi et 10 mM de Te [4].

I-1-4 Préparation des solutions

Les solutions contenant du bismuth et du tellure ont été préparées par dissolution de nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et de l'oxyde tellure TeO_2 dans de l'acide nitrique 2 M. Après dissolution totale, la solution est diluée avec l'eau distillée et DMSO (50% v/v) jusqu'à obtenir une concentration en acide de 1 M. Toutes les solutions ont une concentration en Te^{4+} et Bi^{3+} de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

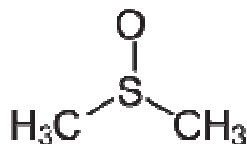
I-1-5 Mouillabilité de l'électrolyte

Les tensioactifs (ou surfactants) sont des molécules comportant une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. En solution aqueuse, ces composés généralement électrochimiquement inactifs peuvent influencer la croissance des cristaux et permettent d'obtenir des dépôts de faible rugosité et d'éclat métallique [5].

La plupart des tensioactifs sont des additifs organiques qui agissent en augmentant la polarisation cathodique et la surtension d'hydrogène sur l'électrode. Ils éliminent ainsi tous les effets de pointe qui provoquent localement des accroissements de la densité de courant par

abaissement de la tension superficielle des solutions. C'est cette régularité de la densité de courant qui amène à des dépôts réguliers et uniformes.

Dans ce travail nous avons utilisé un électrolyte mixte, constitués de mélanges entre un électrolyte aqueux et du diméthylsulfoxyde (DMSO) dont La formule semi-développée est la suivante :



Le DMSO est un solvant polaire aprotique. Il agit comme une base de Lewis (accepteur de proton). Le DMSO est miscible dans l'eau en toutes proportions. La polarité de la liaison S-O implique la formation de fortes liaisons hydrogène responsables de cette importante solubilité [6].

II-Système expérimental électrochimique

Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

- L'électrode auxiliaire est constituée d'une feuille de platine.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé, elle est séparée des solutions étudiées par un pont salin rempli de solution à electrodeposer de façon à limiter la diffusion des chlorures au travers de l'électrode et d'éviter une précipitation du bismuth +III par formation de l'oxychlorure de bismuth BiOCl.
- Pour l'électrode de travail nous avons utilisé différents substrats : platine, ITO, nickel.

La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante pour éliminer toute les traces de graisse ou de poussière (élimination des contaminations organiques). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité. Les substrats sont nettoyés successivement comme suit :

- Rinçage pendant 10 min dans un bain de méthanol ou d'acétone activé aux ultrasons,
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min activé aux ultrasons,
- Séchage des substrats à l'air.

III-Comportement électrochimique de bismuth et de tellure

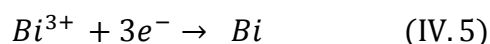
De façon générale, l'étude de courbes de voltampérométrie cyclique constitue la première étape importante du dépôt par électrolyse. Elle fournit des renseignements sur les conditions de déposition: palier de diffusion des espèces électroactives, potentiel de réduction, résistance de solution, etc. Il est important de connaître le comportement électrochimique individuel de chacun des éléments pour mieux maîtriser l'électrodéposition de l'alliage de type chalcogénure de bismuth.

III-1 Comportement électrochimique du bismuth

L'électrodéposition des films s'effectue dans une cellule où l'apport de matière se fait uniquement par diffusion naturelle, il n'y a pas d'agitation qui permet d'approvisionner l'électrode de travail en espèces électroactives au cours de la synthèse électrochimique.

Les courbes intensité-potentiel, sont tracées en appliquant à l'électrode de travail un balayage cyclique en potentiel. Les courbes $i(E)$, donnée par les figures IV.4 (a) et (b), obtenues en milieu acide nitrique 1 M, en présence et en absence de DMSO, pour une concentration en bismuth de $5.10^{-3}M$.

La figure IV.4 (a) représente le voltamogramme de la solution contenant les ions du bismuth seul en absence de DMSO. Il montre un pic cathodique au voisinage de -75 mV/ECS, correspondant à la réduction des cations bismuteux en bismuth métallique suivi par un palier dû au fait que la réduction de Bi^{3+} est limitée par sa diffusion du sein de la solution vers l'électrode de travail. Au balayage retour, un pic anodique au voisinage de 120 mV/ECS, et s'étendant sur une zone de 200 mV/ECS, indique la dissolution du bismuth. La réduction de Bi^{3+} s'effectue selon la réaction :



En présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v), la courbe $i(E)$ donnée par la figure IV.4(b), développe un seul pic de réduction situé au voisinage de -120 mV/ECS. Ce pic correspond à la réduction des cations Bi^{3+} en Bi métallique suivi par un palier dû au fait que la réduction de Bi^{3+} est limitée par sa diffusion du sein de la solution vers l'électrode de travail. Cette réduction s'effectue de même selon la réaction(IV. 5).

L'inversion du sens de balayage en potentiel est caractéristique de l'oxydation d'un dépôt sur l'électrode. En effet le balayage développe un seul pic d'oxydation au voisinage de 0 mV/ECS, et s'étendant sur une zone de 150 mV/ECS.

Le mur après le palier de réduction est dû à la réduction des protons dans ce milieu selon :

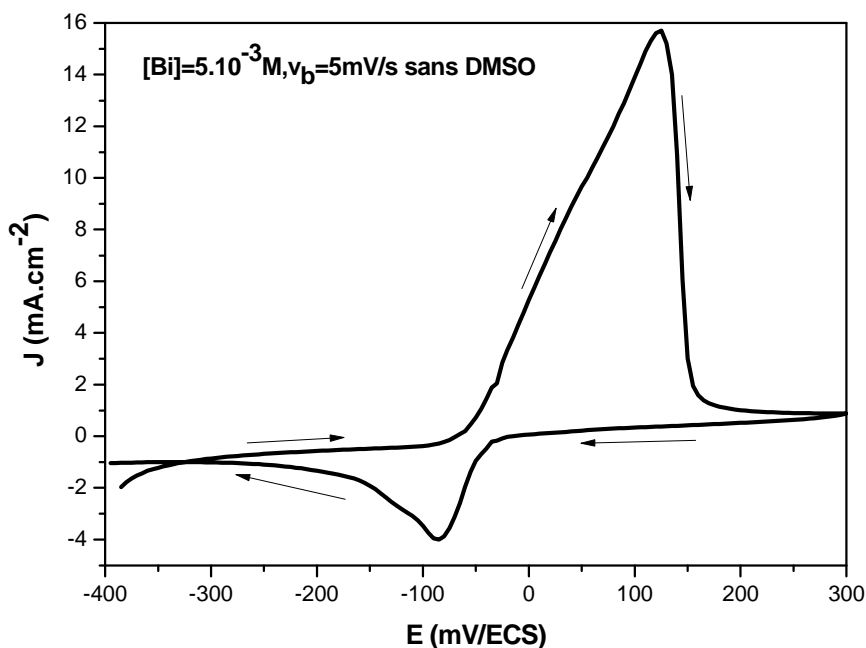
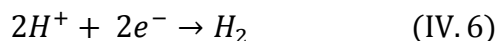


Figure IV.4 a Voltampérogramme du système Bi^{3+}/Bi en milieu HNO_3 (1M) sans DMSO. Électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS, électrode auxiliaire : platine.

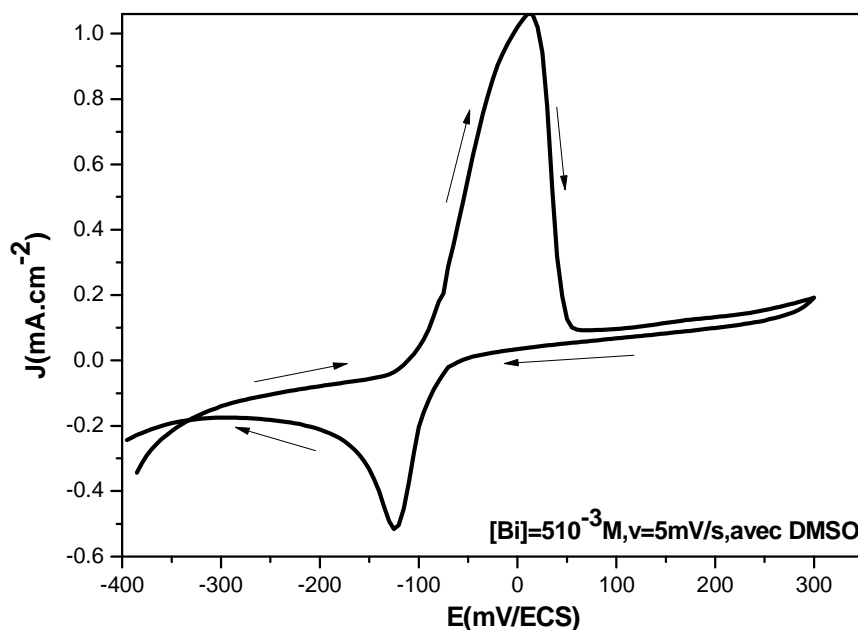
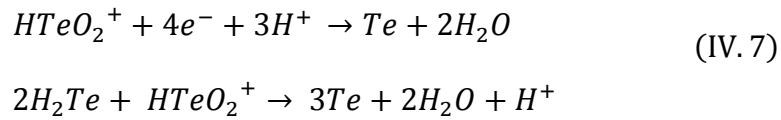


Figure IV.4 b Voltampérogramme du système Bi^{3+}/Bi en milieu HNO_3 (1M) avec (50/50 en volume DMSO/Eau), électrode de travail : platine, électrode de référence : ECS électrode auxiliaire : platine.

III-2 Comportement électrochimique du tellure

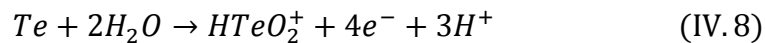
Comme pour le bismuth l'électrodéposition, des films de tellure, s'effectue dans une cellule où l'apport de matière se fait uniquement par diffusion naturelle.

Les courbes de voltampérométrie cyclique des figures IV.5a et IV.5b correspondent au système $H\text{TeO}_2^+/Te$, en absence et en présence de DMSO. Le voltamogramme (figure IV.5a) de la solution contenant les ions de tellure seul en absence de DMSO met en évidence pour le balayage en réduction trois pics de réduction aux voisinages de 0; -200 et -350 mV/ECS. La réduction de $H\text{TeO}_2^+$ en Te ou une réduction de $H\text{TeO}_2^+$ en $H_2\text{Te}$ puis après en Te selon les réactions :



Le pic au voisinage de -350 mV/ECS conduit à la formation de Te , ce pic de réduction est suivi par un palier dû au fait que la réduction de $H\text{TeO}_2^+$ est limitée par sa diffusion du sein de la solution vers l'électrode.

L'exploration anodique par inversion du sens de balayage en potentiel est caractéristique de l'oxydation d'un dépôt sur l'électrode de travail. En effet le balayage développe un pic d'oxydation à un potentiel situé à environ 400 mV/ECS, centré sur 500 mV/ECS, et s'étendant sur une zone de 300 mV/ECS à 600 mV/ECS. L'oxydation de Te en $H\text{TeO}_2^+$, sans DMSO, s'effectue selon la réaction :



Avec le DMSO on constate deux pics de réduction aux voisinages de -50 mV/ECS et -150 mV/ECS, qui correspondent à la réduction de $H\text{TeO}_2^+$ en Te . Ce pic est suivi par un palier qui indique que la réduction est limitée par la diffusion.

Au balayage retour, on constate un pic d'oxydation situé au voisinage de 500 mV/ECS, indiquent la dissolution du produit déposé.

Le mur après le palier de diffusion correspond au mur de réduction des protons H^+ dans ce milieu.

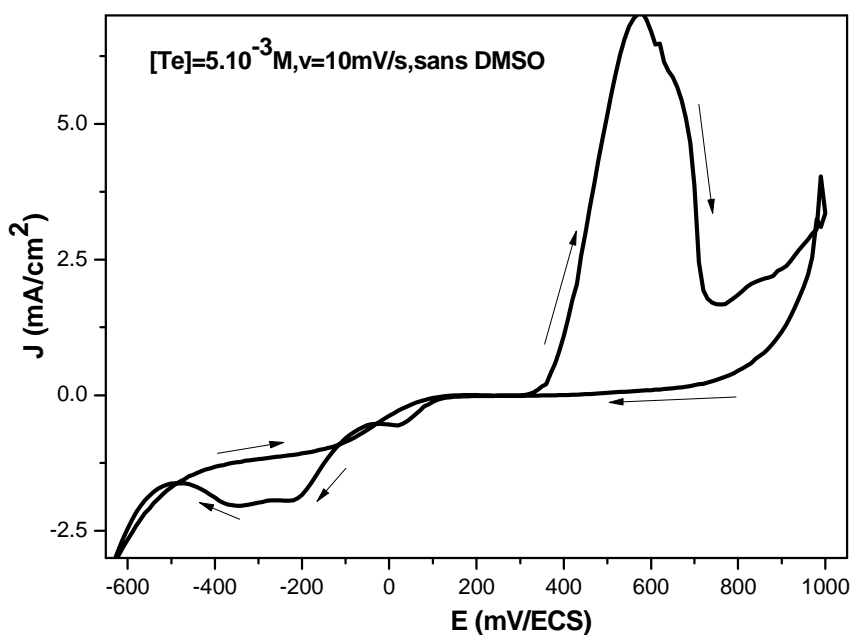


Figure IV.5 a Voltampérométrie du système $H\text{TeO}_2^+/Te$ en milieu HNO_3 (1 M) sans DMSO, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, l'électrode de travail : platine, l'électrode de référence : ECS et l'électrode auxiliaire : platine.

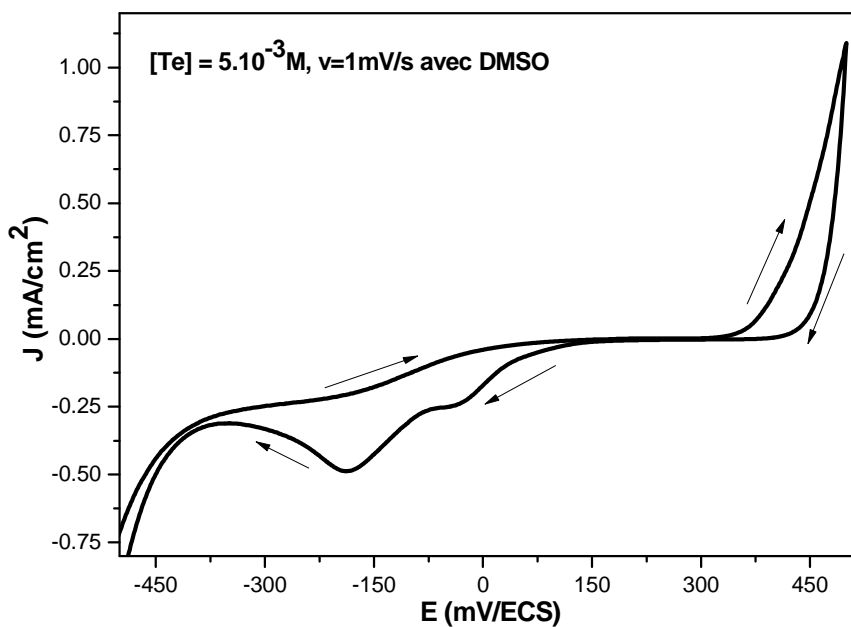
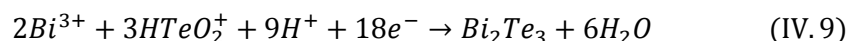


Figure IV.5 b Voltampérométrie du système $H\text{TeO}_2^+/Te$ en milieu HNO_3 (1M) avec (50/50 DMSO/Eau), avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, l'électrode de travail : platine, l'électrode de référence : ECS et l'électrode auxiliaire : platine.

III-3 Comportement électrochimique du mélange Bi-Te

La courbe voltampérométrie cyclique a été réalisée avec les deux espèces en solution, en présence de DMSO, dans une cellule où l'apport de matière se fait uniquement par diffusion naturelle, il n'y a pas d'agitation qui permet d'approvisionner l'électrode de travail en espèces électroactives au cours de la synthèse électrochimique.

La courbe $i(E)$ (figure IV.6) révèle la réduction de Bi^{3+} et HTeO_2^+ en bismuth tellure métallique Bi_2Te_3 sur l'électrode de travail. Le balayage en réduction développe une vague de réduction aux voisinages de -150 mV/ECS qui correspond à la réduction des ions Bi^{3+} et HTeO_2^+ en tellurure de bismuth selon le mécanisme [7-9] :



Le mur après le palier de diffusion correspond au mur de réduction des protons H^+ dans ce milieu.

L'exploration anodique par inversion du sens de balayage en potentiel développe un épaulement au voisinage de 250 mV/ECS, et un pic d'oxydation au voisinage de 500 mV/ECS s'étendant sur une zone de 250 mV/ECS.

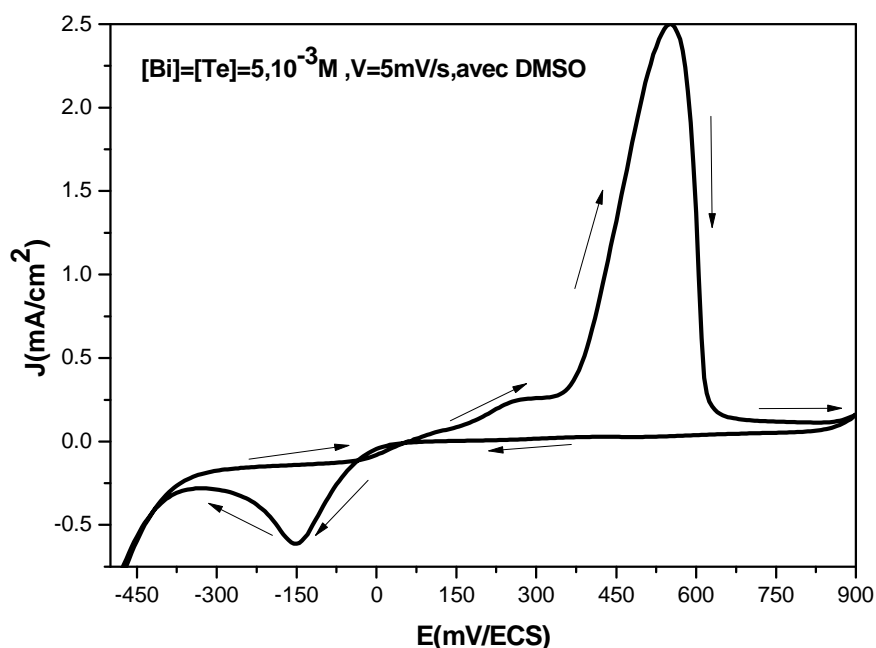


Figure IV.6 Voltampérogramme du système $\text{Bi} - \text{Te}$ en milieu HNO_3 (1M) avec (50% DMSO/Eau), avec une vitesse de balayage de 5 mV/s , l'électrode de travail : platine, l'électrode de référence : ECS et l'électrode auxiliaire : platine.

IV. Dépôt potentiostatique des films minces de Bi et Te

Il est préférable en électrochimie de travailler à potentiel imposé plutôt qu'à courant imposé, pour éviter la réduction du solvant qui peut perturber l'électrodéposition de l'élément étudié. De plus, la réduction des ions H^+ forme des bulles d'hydrogène à la surface de la cathode et crée ainsi des zones isolantes et l'imposition d'un courant tend à accroître sa densité en dehors de ces zones, ce qui peut modifier fondamentalement les caractéristiques du dépôt. Ce problème est évité par l'utilisation du mode potentiostatique.

IV.1 Dépôt potentiostatique des couches minces de Bi

Les études en voltampérométrie cyclique nous a permis de déterminer le pic de réduction du bismuth situé entre -400 et -70 mV/ECS. Nous avons déposé des couches minces de Bi en utilisant un potentiel plus négatif du palier de réduction à savoir -300 mV/ECS. La figure IV.7(A) montre la variation de la densité de courant de dépôt et la morphologie du film mince de Bi déposé pendant un temps de dépôt de 60 min, la température du bain est maintenue à l'ambiante et le substrat utilisé est le nickel polycristallin. La morphologie et la microanalyse du film mince de Bi sont représentées sur la figure IV.7(B) et (C). Le dépôt est constitué essentiellement du bismuth et des traces d'oxygène.

IV.2 Dépôt potentiostatique des couches minces de Te

La voltampérométrie cyclique nous a permis de déterminer les pics de réduction du tellure situés entre -500 et 100 mV/ECS. Nous avons déposé des couches minces de Te en utilisant un potentiel plus négatif du palier de réduction à savoir -300 mV/ECS. Les figures IV.8 (A), (B) et (C) montrent la variation de la densité de courant de dépôt, la morphologie et la microanalyse du film mince de Te déposé à -300 mV pendant un temps de dépôt de 60 min, la température du bain est maintenue à l'ambiante et le substrat utilisé est le nickel polycristallin.

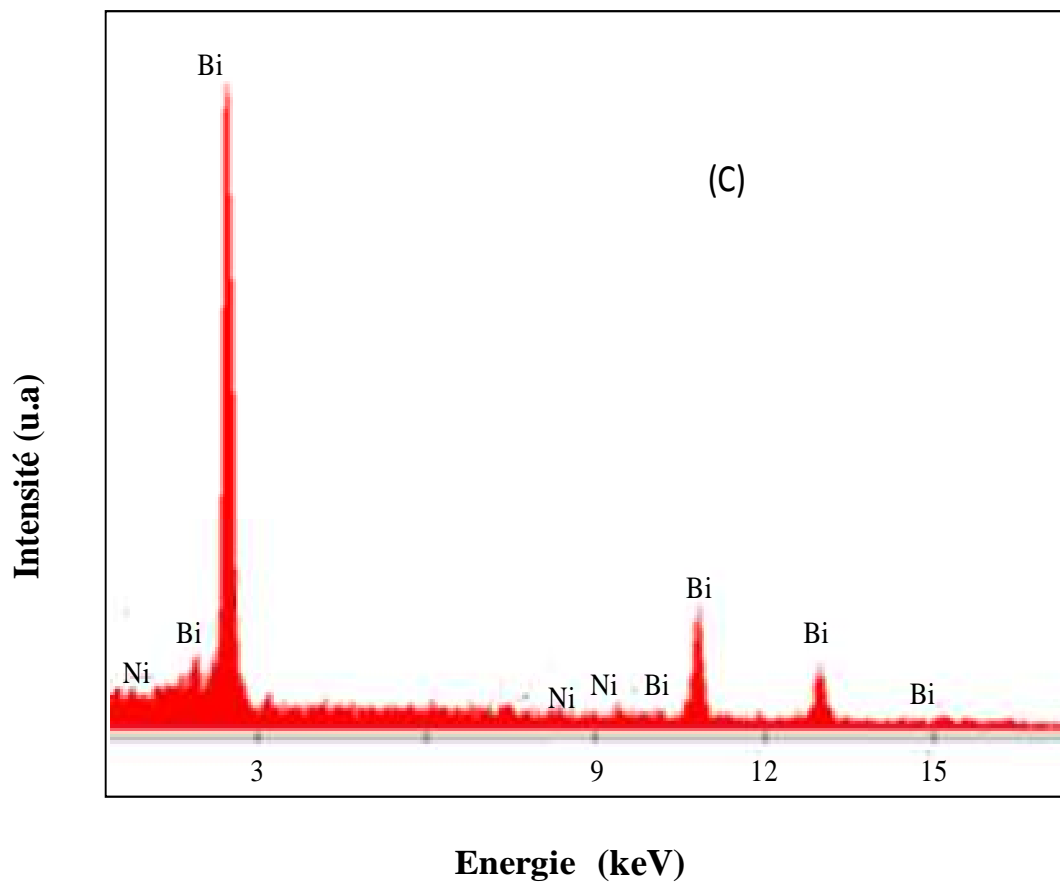
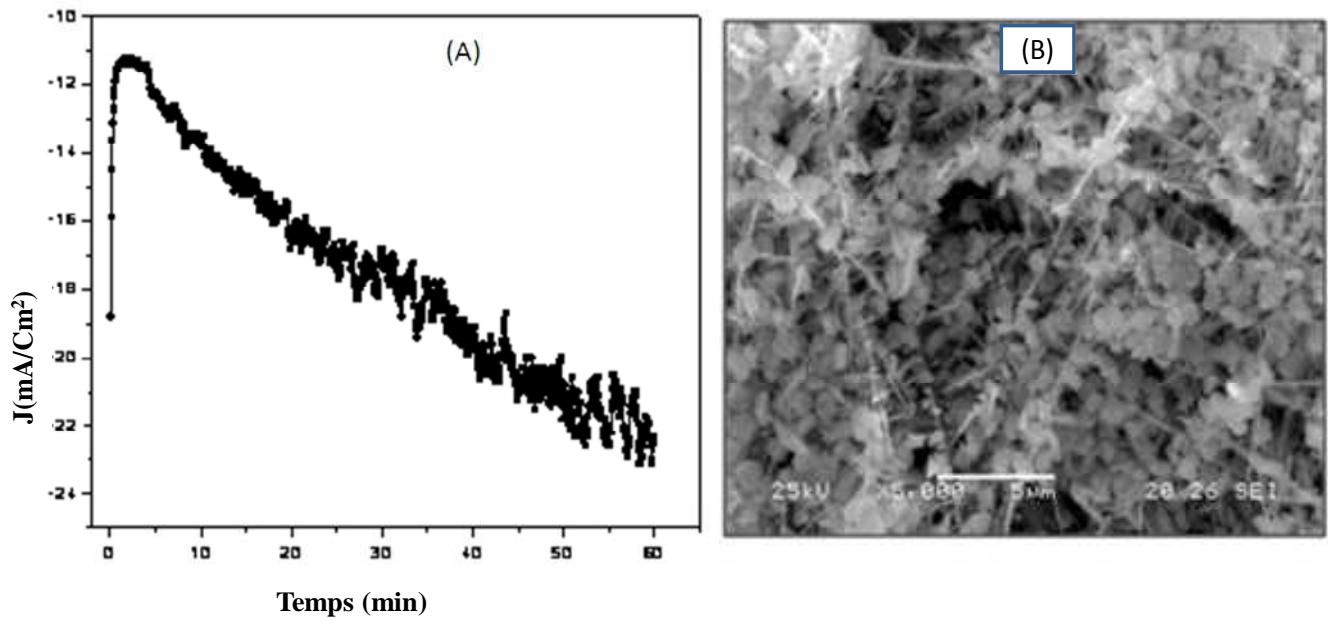


Figure IV .7 (a) : Variation de la densité de courant de dépôt et (b) : Morphologie du film mince de Bi, (c) : Microanalyse d'un film mince de Bi déposé à -300 mV/ECS.

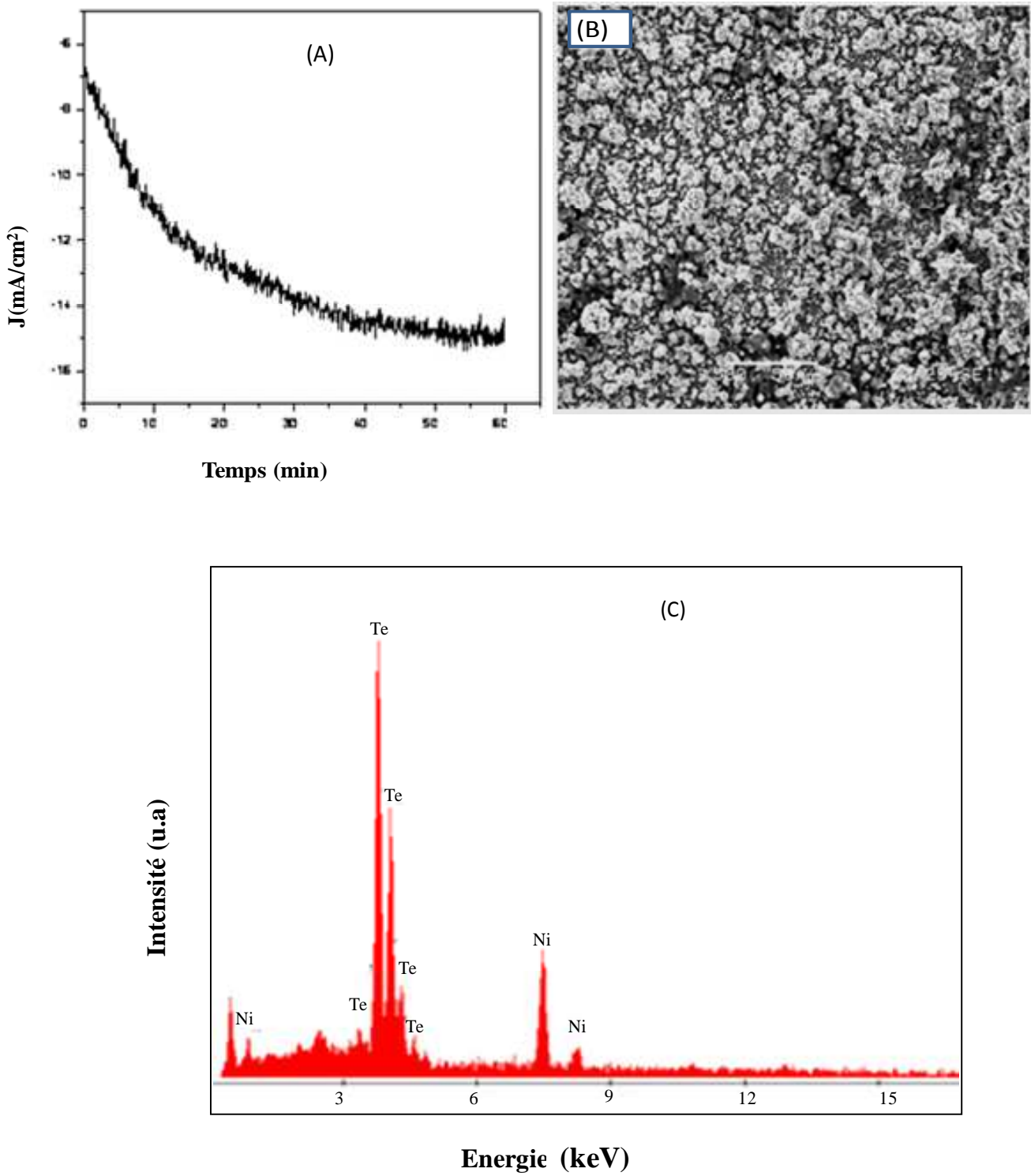


Figure IV.8 (A) : Variation de la densité de courant de dépôt de Te, (B) : Morphologie du film mince de Te et (C) : Microanalyse d'un film mince de Te déposé à -300 mV/ECS.

V. Electrodeposition potentiostatique des couches minces de Bi-Te

Les méthodes les plus utilisées dans l'électrodéposition du système Bi-Te sont l'électrodéposition galvanostatique et l'électrodéposition potentiostatique. Le mode galvanostatique implique l'application d'un courant constant à l'électrode de travail, le potentiel est contrôlé pour garder le courant constant. Par contre en mode potentiostatique, un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail et le courant est mesuré comme une fonction du temps. Le mode potentiostatique a été utilisé pendant cette étude parce qu'il permet un bon contrôle de la cinétique du processus d'électrodéposition.

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément, à travers cette étude, nous avons pu déterminer les gammes de potentiels caractéristiques du dépôt de tellure et du bismuth ainsi que celles correspondantes à leurs potentiels d'oxydation. Donc, cette étude nous permettra par la suite de mieux comprendre la cinétique de dépôt du système Bi-Te dans le même bain à savoir : milieu HNO_3 1M avec (50% DMSO/Eau en volume) sur un substrat d'ITO à la température ambiante. L'apport de matière se fait uniquement par diffusion naturelle (sans agitation) la synthèse électrochimique des films a été effectuée sous différentes tensions de déposition :- 100 mV, -150 mV, - 200 mV, - 250 mV, -300 mV et -350 mV. Nous avons remarqué que les dépôts effectués en absence de DMSO n'adhèrent pas sur le substrat d'ITO.

V.1 Etude des transitoires du courant d'électrodéposition du système Bi-Te

La figure IV.9 montre une série de transitoires du courant d'électrodéposition du système Bi-Te sur une électrode d'ITO à partir d'une solution à 1M en acide nitrique et des concentrations en tellure et en bismuth égales ($[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}\text{M}$), en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v). Les tensions imposées sont entre -50 et -250 mV/ECS. L'évolution du courant cathodique en fonction du temps est sensible à la tension imposée, plus la tension augmente plus le courant maximal est important. Le courant cathodique croît et passe par un maximum avant de tendre vers une valeur stationnaire.

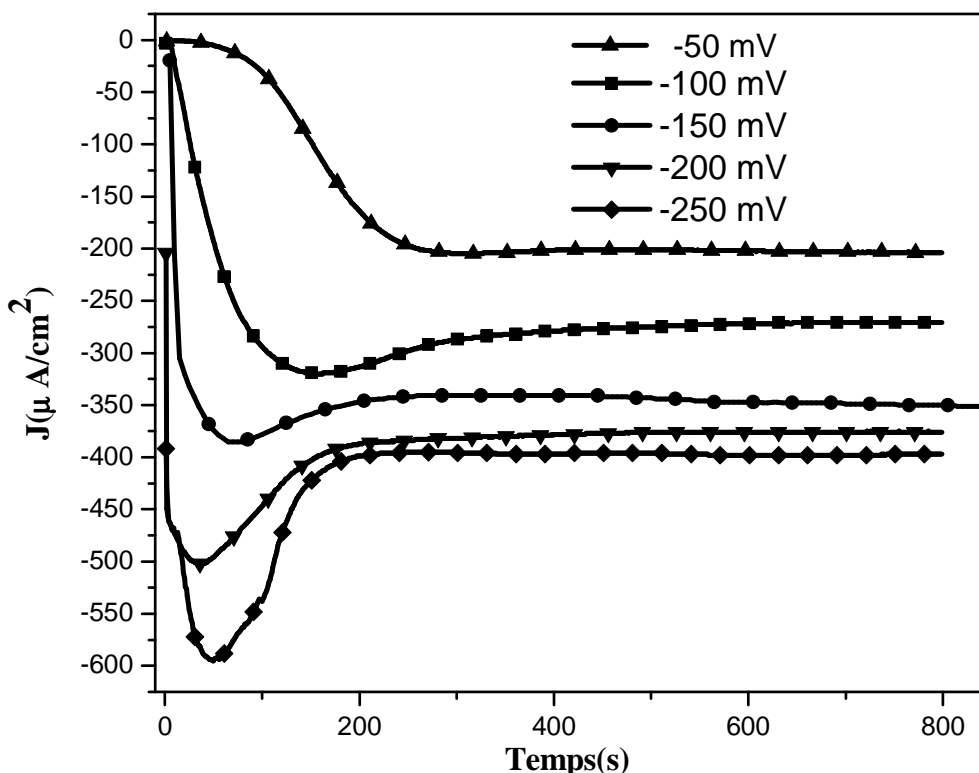


Figure. IV.9 Transitoires $i = f(t)$ de dépôt du système Bi-Te à différentes tensions de dépôts : -50, -100, -150, -200 et -250 mV/ECS, sur une électrode d'ITO à partir d'une solution d'acide nitrique 1M et des concentrations en tellure et en bismuth égales ($[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v)).

V.2 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de Bi-Te sur ITO

IV.2.1 Diffractions des rayons X (DRX)

IV.2.1.1 Spectres de diffraction des rayons X des films de Bi-Te sur ITO

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, en configuration θ - 2θ dans le domaine angulaire de 20° à 60° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 4s par pas. Une anticathode de cuivre $\text{CuK}_\alpha = 1,541 \text{ \AA}$ a été utilisée comme source de rayonnement, avec une

tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA. Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous utilisons les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards card).

Les figure IV.10 et IV.11 montrent respectivement le spectre de diffraction des rayons X de Bi_2Te_3 selon la fiche JCPDS N° 72-2036 et le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de l'indium dopé à l'étain (ITO), selon la carte JCPDS N°88-0773.

Sur la figure IV.12, nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés pour différentes tensions de déposition :-100 mV, -150 mV, -200 mV, -250 mV, -300 mV et -350 mV. On observe sur cette figure des pics situés à $2\theta \approx 27.7^\circ$, 38.2° , 40.8° , 50° , 57.2° . Toutes ces raies sont caractéristiques de la phase Bi_2Te_3 , et elles sont en accord avec le fichier standard JCPDS N° 72-2036. Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (101), (015), (1010), (110), (0015), (205) et (1016).

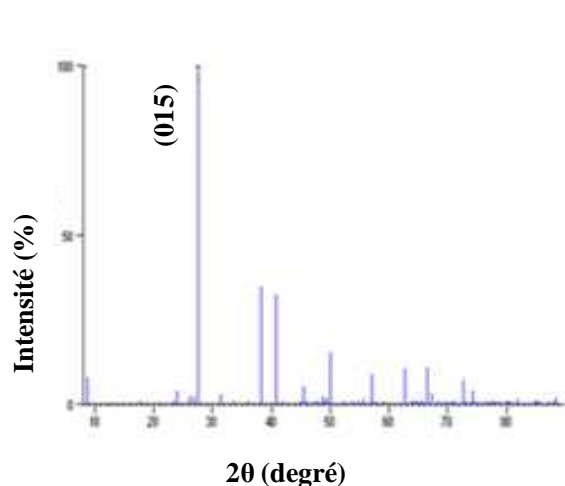


Figure IV.10 Spectres des rayons X de Bi_2Te_3 selon la fiche JCPDS N° 72-2036.

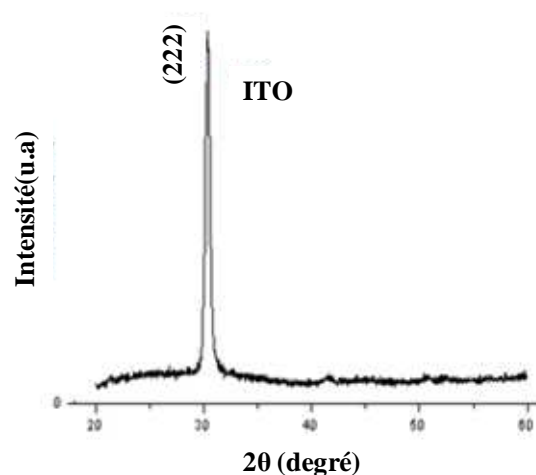


Figure IV.11 Spectres de diffraction des rayons X de substrat d'ITO.

Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX. Une diminution des intensités des pics est observée quand la tension de dépôt devient de plus en plus cathodique. Nous remarquons que le pic qui correspond aux plans (015) est le plus intense pour tous les spectres, ceci est en accord avec les travaux [10-12].

IV.2.1.2 Taille des cristallites

La taille des cristallites est calculée par la formule classique de Scherrer qui s'exprime par la relation suivante :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{IV.10})$$

D : Diamètre moyen des cristallites (en Å),

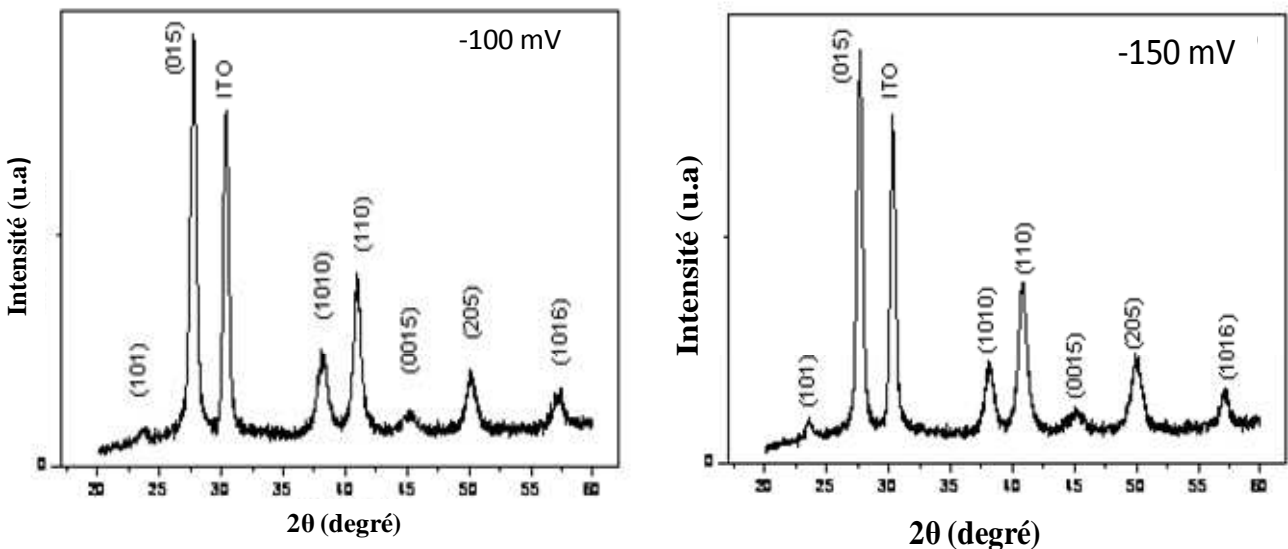
λ : Longueur d'onde des rayons X. Pour une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$),

β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians),

θ_{hkl} : Angle de diffraction de la raie (hkl).

Le paramètre D peut être différent de celui obtenu à partir des images au MEB. Ceci peut être expliqué par le regroupement de cristallites pour former des particules. En effet, à partir de la mesure de DRX, la taille des cristallites est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente. A l'inverse les images obtenues par MEB, permettent de visualiser plutôt les regroupements de cristallites et seule la distance entre les joints des particules peut être obtenue [13]. Une autre explication possible est que la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure perpendiculaire alors que la taille des particules obtenue par MEB reflète une mesure longitudinale [14].

Par ailleurs, les tableaux IV.1 et IV.2 présentent les propriétés de la raie, la plus intense (015), située à la position $2\theta \approx 27,7^\circ$, des films minces de Bi_2Te_3 déposés à différentes tensions cathodiques.



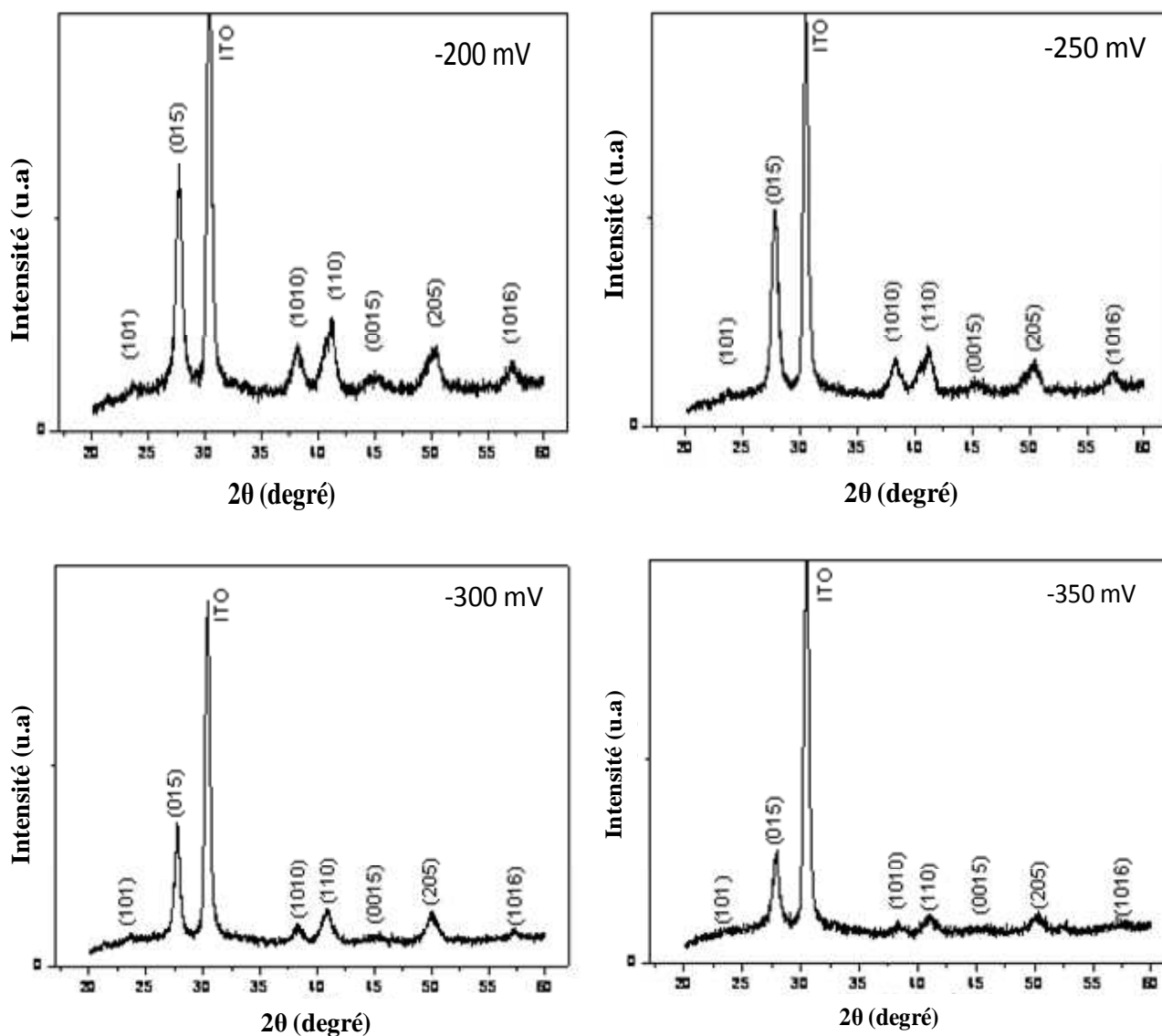


Figure IV.12 Spectres de diffraction des rayons X des films élaborés, à différentes tensions de dépôt

E (mV/ECS)	Pos. [2θ°]	Haut.pic	FWHM [2θ°]	d [Å]	Int. Rel. [%]
-100	27,73	878,64	0,5260	3,2145	100,00
-150	27,69	873,56	0,4659	3,2244	87,39
-200	27,68	378,36	0,4754	3,2195	25,51
-250	27,67	168,44	0,4349	3,2288	10,73
-300	27,72	537,32	0,4962	3,2149	26,79
-350	27,84	210,17	0,5589	3,2020	11,39

E (mV/ECS)	Pos. [$2\theta^\circ$]	FWHM [$2\theta^\circ$]	FWHM [$2\theta(\text{rad})$]	D(nm)
-100	27,73	0,5260	0,00918	56.17987
-150	27,64	0,4659	0,00813	54.67038
-200	27,68	0,4754	0,0083	57.06608
-250	27,67	0,4349	0,00759	53.79628
-300	27,72	0,4962	0,00866	51.94289
-350	27,84	0,5589	0,00975	57.43008

Tableau IV.1 et IV.2 : Propriétés de la raie la plus intense (015), située à la position $2\theta \approx 27,7^\circ$, des films minces de Bi_2Te_3 déposés à différentes tensions de dépôt : -100 mV, -150 mV, -200 mV, -250 mV, -300 mV et -350 mV.

La figure IV. 13 représente la variation de la taille de cristallite en fonction de la tension de dépôt. On constate que la taille des cristallites varie peu avec la tension cathodique imposée. Ainsi, quel que soit le potentiel imposé dans l'intervalle [-100 mV ; -350 mV] les dépôts de Bi_2Te_3 , obtenus présentent une taille de grains comprise entre 51,94 et 57,43 nm.

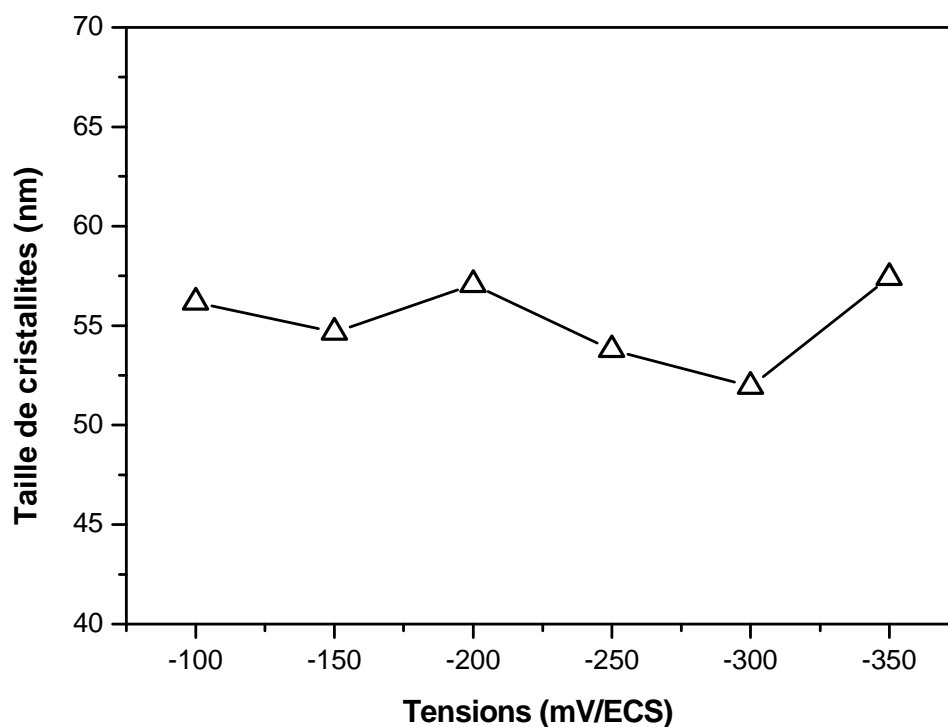


Figure IV.13 Variation de la taille des cristallites en fonction de la tension de dépôt

V.2.2 Morphologies des couches minces de Bi-Te sur ITO

Une étude morphologique comparative, à différents grossissement x1000 et x20000, par microscopie électronique à balayage des films de Bi_2Te_3 électrodéposés à différents potentiels, en présence de DMSO est présentée sur la figure IV.14.

Nous constatons que la morphologie des films est influencée, par la tension de dépôt. En effet, pour les potentiels de dépôts -70 et -100 mV/ECS (Figures IV.14 (a et b)), les dépôts présentent un éclat métallique côté support, et la face du côté électrolyte est de couleur grise foncée. Les films sont poreux et présentent une légère rugosité à l'interface du matériau déposé et l'électrolyte. La surface est homogène et ne présentant aucun contraste de phase.

Pour les films déposés à -150 et -200 mV/ECS, présentent des surfaces compactes avec une faible porosité et leur rugosité devienne de plus en plus importante, en comparaison avec les surfaces des films déposés à -70 et -100mV/ECS. Un zoom de x20000 fois de ces images révèle une microstructure spongieuse sans cohésion.

Les morphologies des films de Bi_2Te_3 déposés à -250,-300 et -350 mV/ECS sur le substrat de verre recouvert d'ITO révèlent la formation d'une structure non compacte. Un grossissement de x20000 de l'image du dépôt à -250 mV/ECS met en évidence la présence d'agrégats de grains de tailles différentes, ils sont agglomérés et de formes rondes, de plus ils sont regroupés les uns aux autres, recouvrant le substrat.

Le zoom x20000 des films déposés à -300 et -350 mV/ECS révèle que le dépôt semble être constitué de cristaux accolés les uns aux autres .La distribution de la taille de ces cristaux est nettement homogène qu'auparavant. Plus le potentiel appliqué est élevé -400 mV, les dépôts sont de couleur noir et présentent un aspect dendritique, moins adhérent, et deviennent de plus en plus pulvérulents.

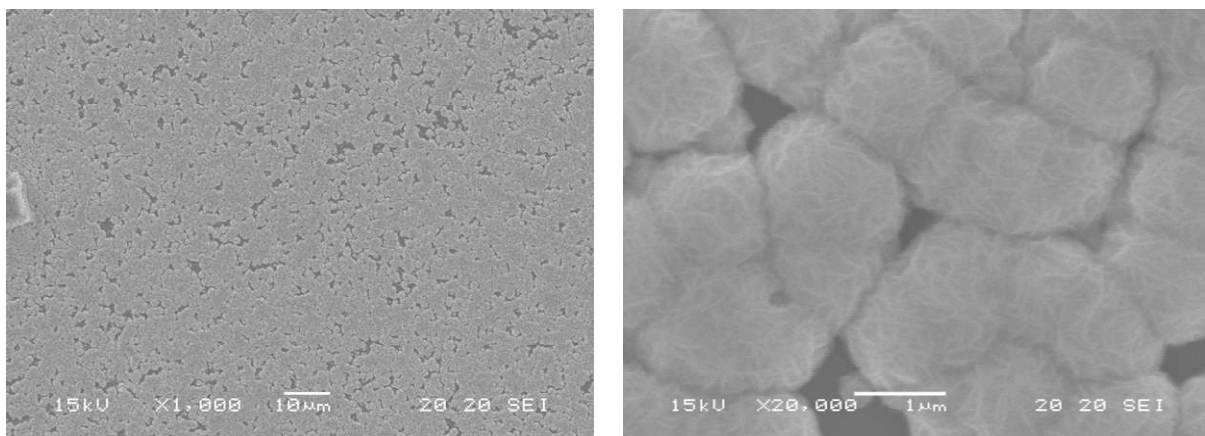


Figure IV .14.(a) -70 mV/ECS

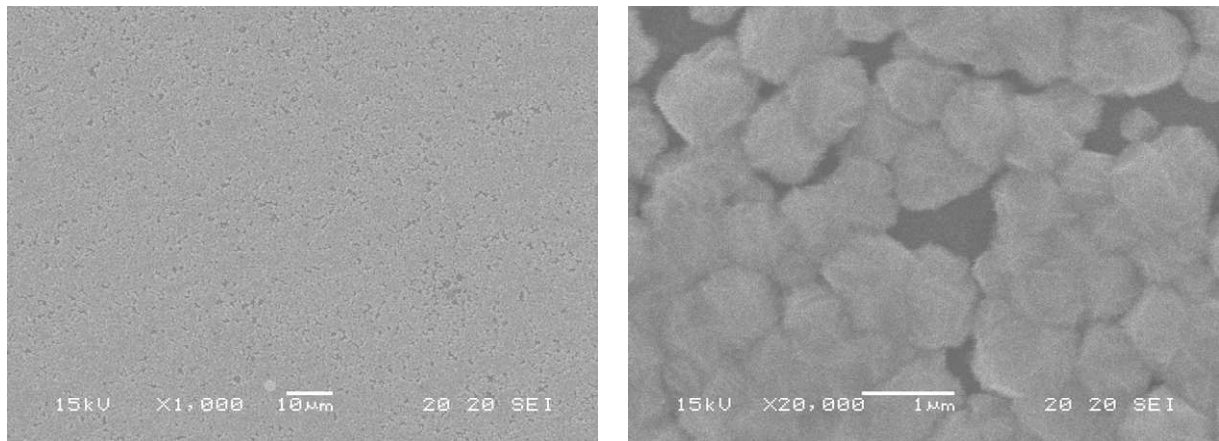


Figure IV.14(b) -100 mV/ECS

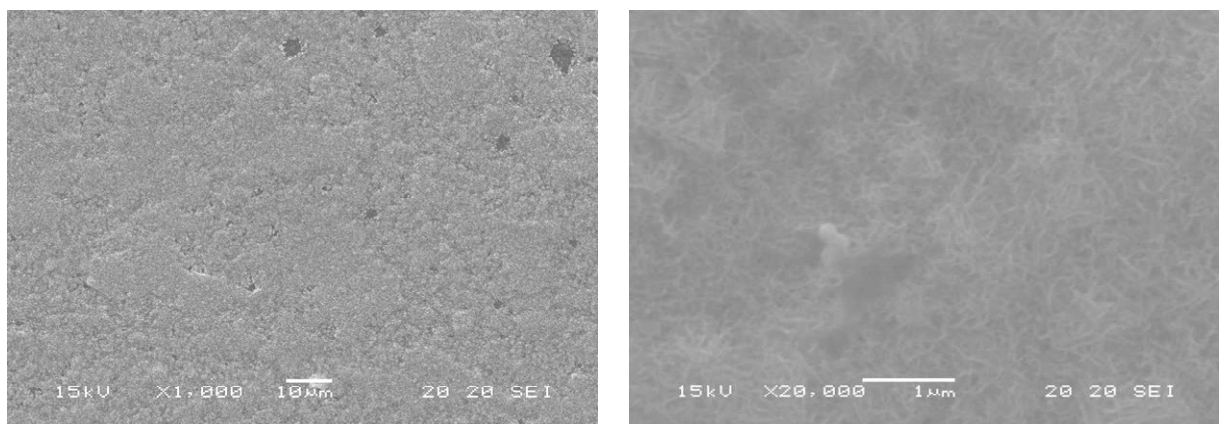


Figure IV.14 (c) -150mV/ECS

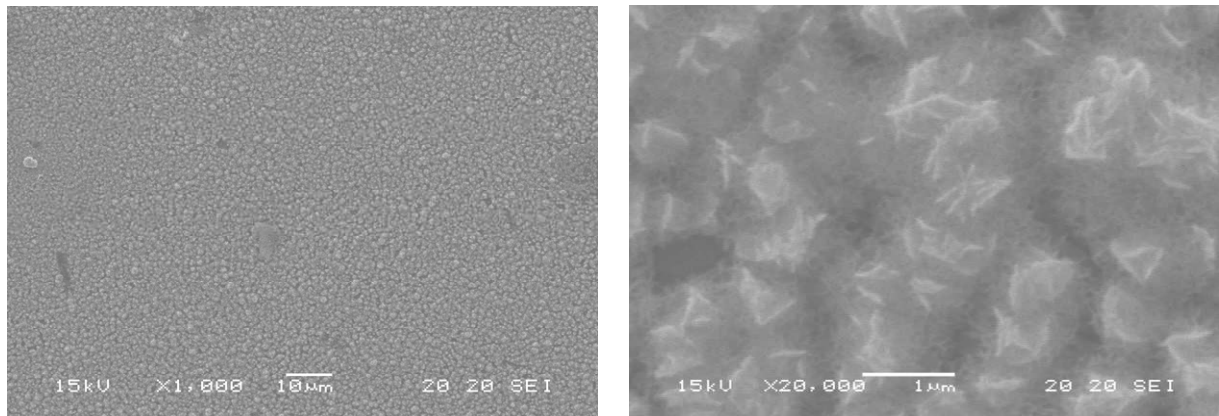


Figure IV.14 (d) -200mV/ECS

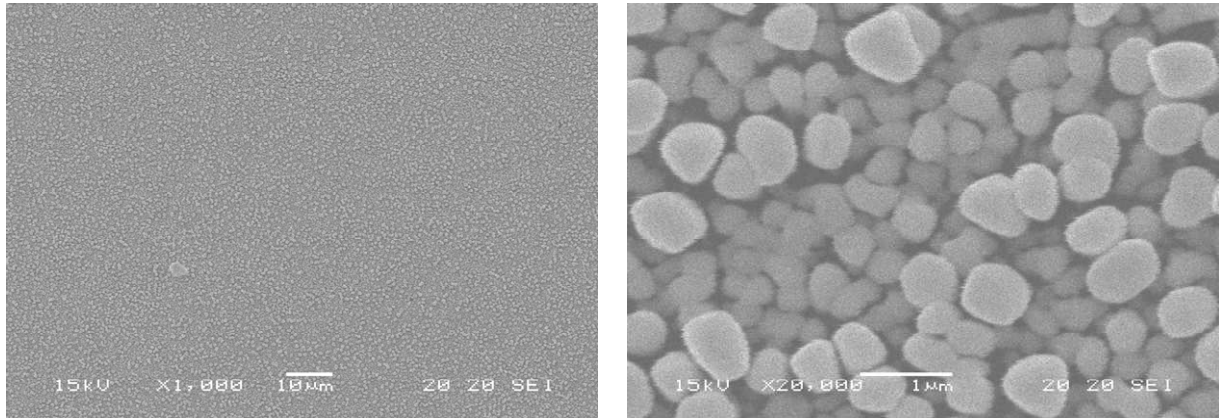


Figure IV.14 (e) -250 mV/ECS

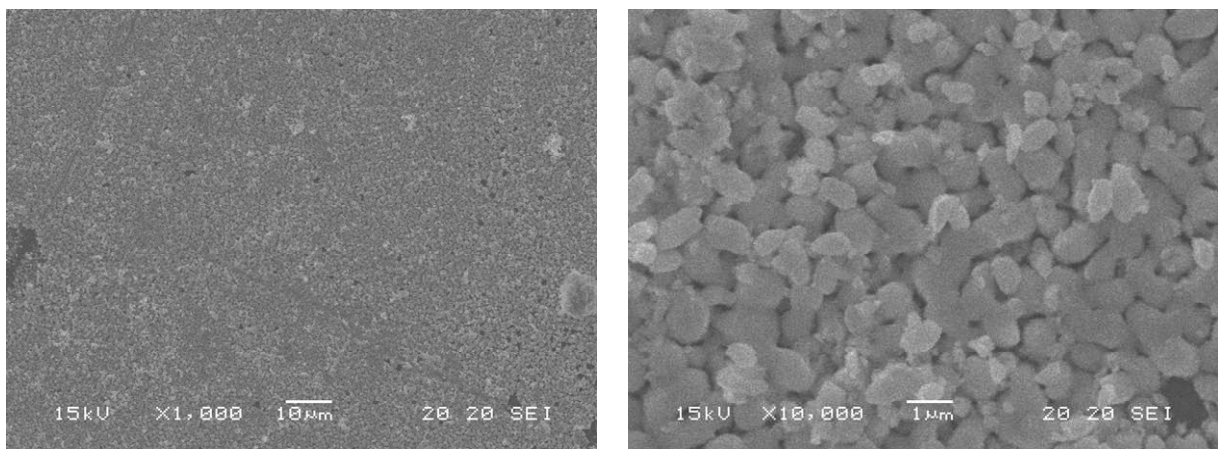


Figure IV.14 (f) -300mV/ECS

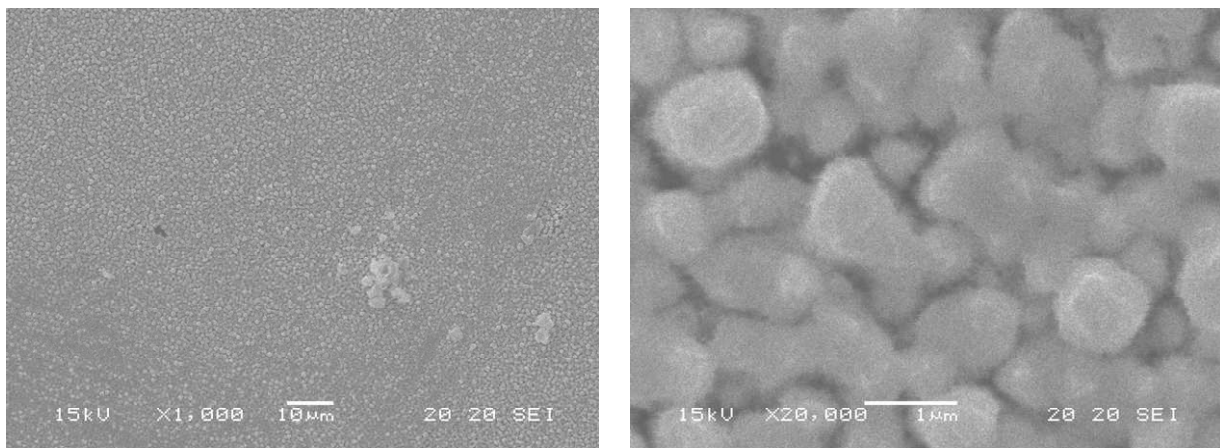


Figure IV.14 (g) -350 mV/ECS

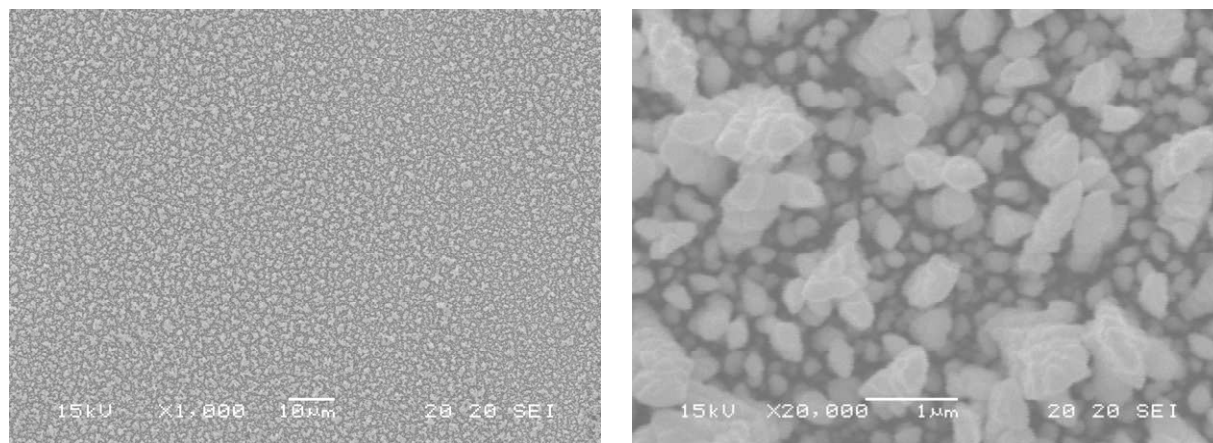


Figure IV.14(h) -400 mV/ECS

Figure IV.14. (a, b, c, d, e, f, g et h) : MEB des couches minces de Bi_2Te_3 à différentes tensions cathodiques.

VI. Nucléation et croissance de dépôts de tellure de bismuth sur ITO

VI.1. Définition de la nucléation

Dans un processus d'électrodeposition, les ions métalliques, hydratés ou complexés, sont transférés vers la cathode (substrat) par migration, convection et diffusion. En se rapprochant de la cathode, ils se déshydratent ou se décomplexent puis se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface (formation des adatoms). Finalement ces adatoms sont incorporés à la structure cristalline. La formation de l'édifice cristallin se fait principalement par le processus de germination et de croissance. Ces deux processus sont en compétition, dépendant de plusieurs paramètres physiques et chimiques, de plus ils ont une grande influence sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts [15]. Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition. Ces modèles ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer [16,17]. Par la suite, Frank [18] en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance (figure IV.15), la germination va se

produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés), jusqu'à obtenir l'élimination de ce défaut et à se retrouver dans le cas d'une surface idéale. Ce qui a engendré par la suite un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline. A titre d'exemple, dans le cas de l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation tridimensionnelle (3D) et la nucléation bidimensionnelle (2D) (figures IV.16 a et b), et pour chaque modèle de nucléation, on peut distinguer deux type de nucléation.

La formation des centres de croissance se fait à une vitesse qui suit une loi empirique du premier ordre. Le nombre total de germes formés est décrit par la relation suivante [19,20] :

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{IV. 11})$$

Où :

N : Nombre total de germes formés à l'instant t

N_0 : Nombre de sites actifs sur le substrat

A : Constante de vitesse de germination

Deux cas limites sont observés:

- pour de grandes valeurs de A, l'équation devient:

$$N = N_0 \quad (\text{IV. 12})$$

Dans ce cas la nucléation est dite instantanée [21], et tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.

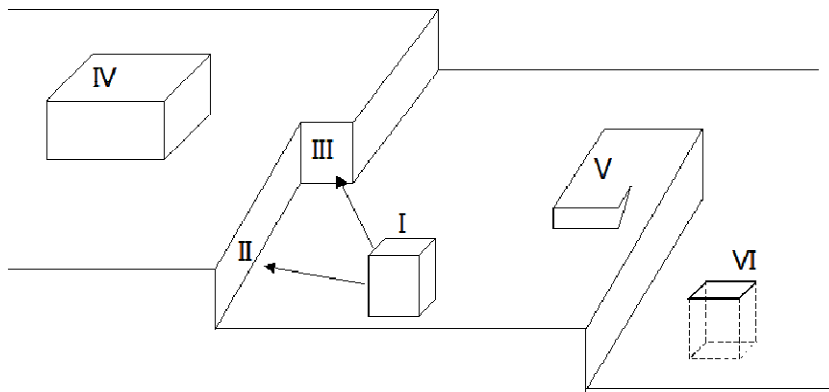
- Pour de faibles valeurs de A, l'équation devient:

$$N = N_0At \quad (\text{IV. 13})$$

La nucléation, dans ce cas, est dite progressive, et le nombre de nucléi formé à la surface n'est pas saturé et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition.

Afin de mettre en évidence le type de nucléation intervenant lors de la synthèse du système Bi-Te en couches minces, nous avons eu recours à l'étude des transitoires de ce système (présentées dans le paragraphe V.1). Il s'agit d'enregistrer des courbes chronoampérométriques à plusieurs potentiels, choisis, dans la gamme de potentiels

permettant le dépôt des deux éléments et de faire une éventuelle comparaison aux modèles théoriques proposés dans la littérature.



I : Adatome adsorbé sur une terrasse
 II : Marche monoatomique
 III : Coin

IV: Germe bidimensionnel
 V: Emergence de dislocation vis
 VI : Lacune

Figure IV.15: Cristal cubique en cours de croissance [20].

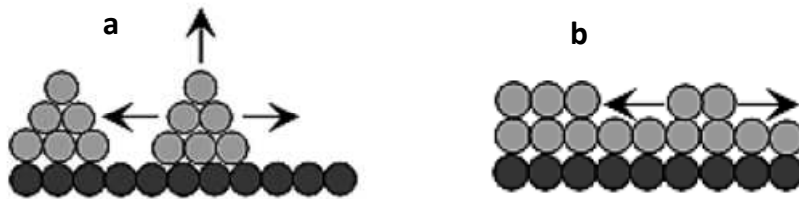


Figure IV.16: a) nucléation tridimensionnelle (3D) et b) nucléation bidimensionnelle (2D)

La méthode expérimentale consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel pendant une durée déterminée. Ce potentiel servira à la fois à créer des germes de la nouvelle phase et à entretenir leur croissance jusqu'à des dimensions observables au microscope. Pour identifier le mécanisme de nucléation-croissance, des courbes adimensionnelles ont été obtenues à partir des transitoires courant-temps et comparées aux modèles théoriques de la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D).

La figure IV.17 donne l'allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps. Sur cette courbe on peut distinguer :

- La zone I correspond au tout premier instant du processus où la décroissance de la densité de courant est observée. Cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique.

- L'augmentation de la densité de courant dans la zone II est la conséquence d'une croissance de premiers germes de dépôt. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une façon aléatoire.
- Dans la zone III, la croissance des nucléis n'est plus indépendante, elle se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés, d'où une baisse de la densité de courant. Cette diminution de courant est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives dans la zone interfaciale.

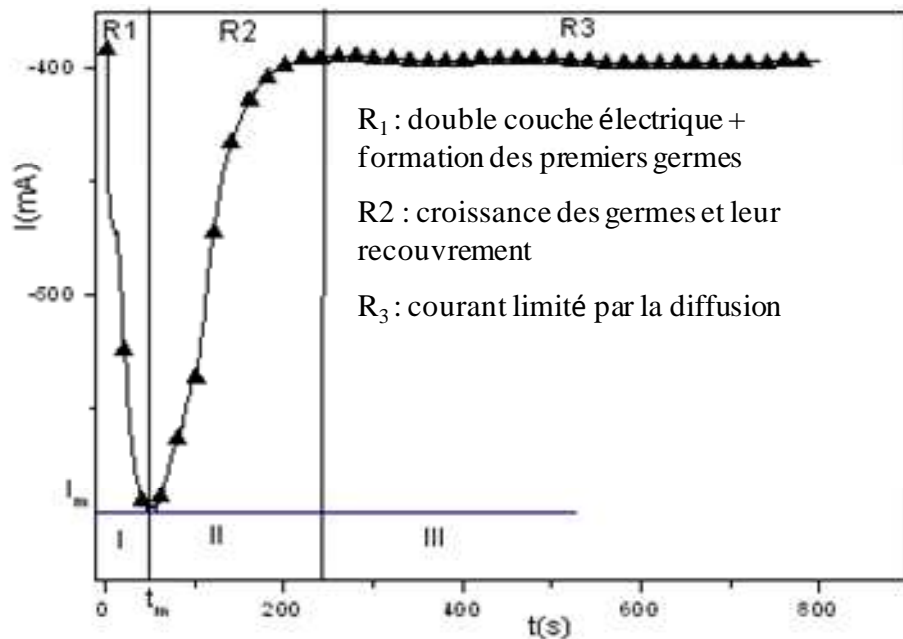


Figure IV.17 : Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

En ce qui concerne le modèle de la nucléation bidimensionnelle, les relations théoriques entre le courant et le temps, selon le type de nucléation, sont données par les équations suivantes [21] :

Dans le cas d'une nucléation instantanée (NI 2D) :

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2} \right) \right] \quad (\text{IV. 14})$$

Dans le cas d'une nucléation progressive (NP 2D) :

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3} \right) \right] \quad (\text{IV. 15})$$

i_m : Courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$

t_m : Temps auquel est relevé i_m sur la courbe $i = f(t)$

La représentation graphique des courbes théoriques de nucléation bidimensionnelle est illustrée dans la figure IV.18.

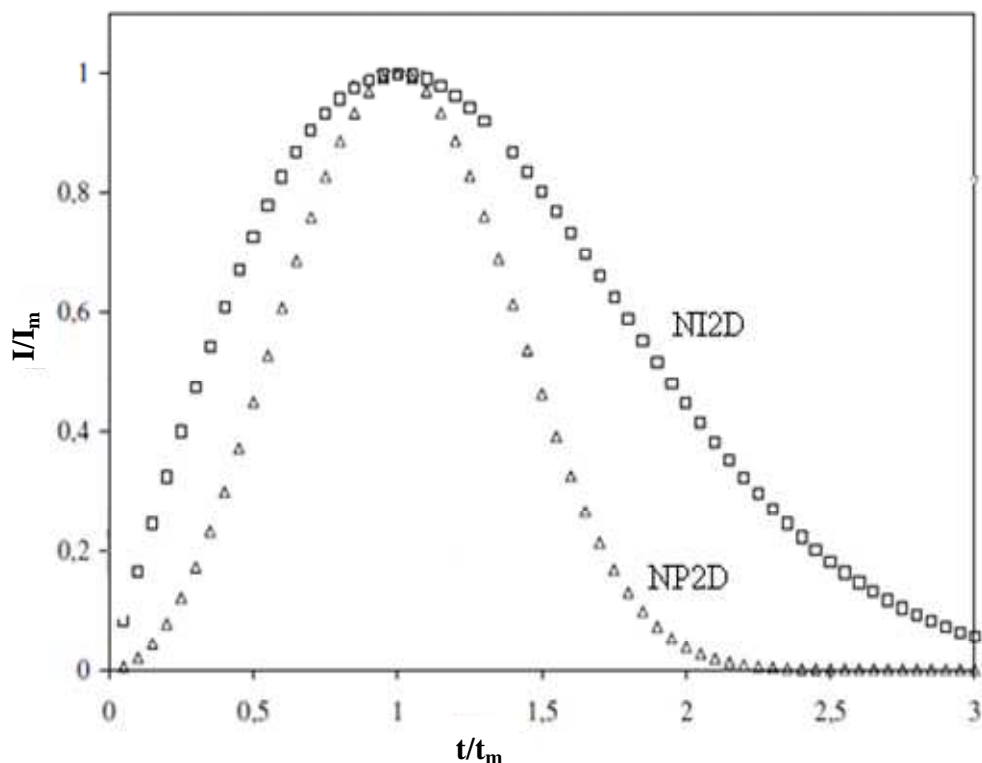


Figure IV.18 : Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk [19].

Par la suite Scharifker et Hills [22] ont développée une théorie pour laquelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées par rapport à une nucléation tridimensionnelle. Les équations caractérisant cette théorie sont données par les formules suivantes :

-Pour la nucléation instantanée tridimensionnelle (NI 3D) :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1,2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \quad (IV.16)$$

-Et pour la nucléation progressive tridimensionnelle (NP 3D) :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2,3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (IV.17)$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation tridimensionnelle est présentée dans la figure IV.19.

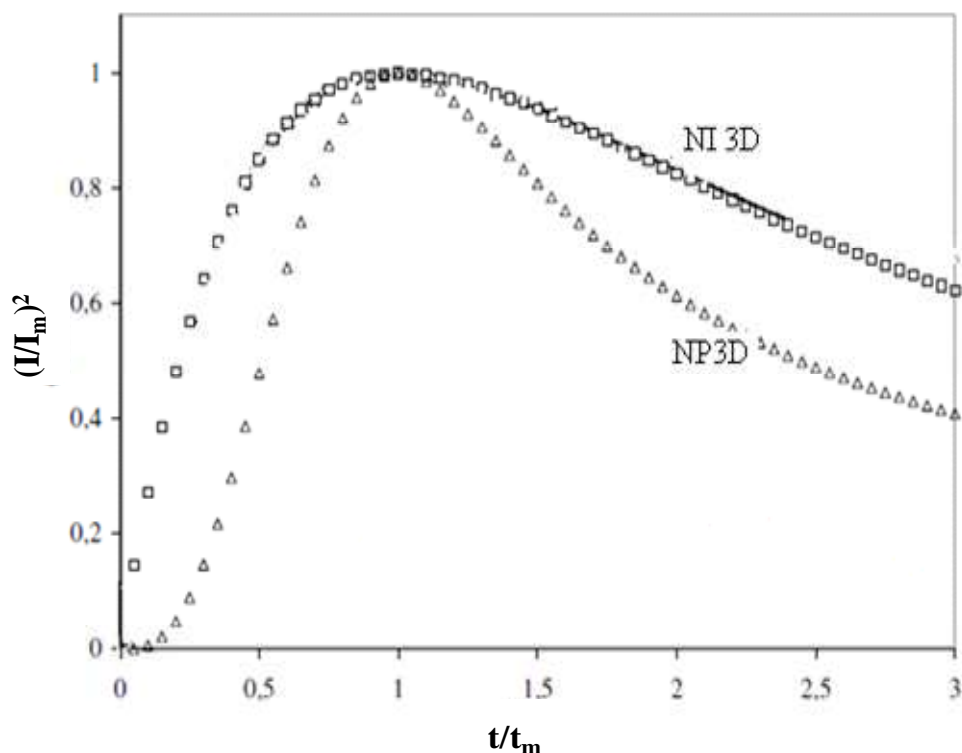


Figure IV.19 : Courbes théoriques de nucléation 3D selon les modèles définis par Scharifker et Hills [22].

VI.2 Etude expérimentale de la nucléation du système Bi-Te sur un substrat d'ITO

Pour identifier, expérimentalement, le mécanisme de nucléation et de croissance, on trace les courbes adimensionnelles des courants normalisés i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m et on les compare aux modèles théoriques de la nucléation bidimensionnelle (2D) et tridimensionnelle (3D).

Les figures de IV.20 à IV.24 présentent les courbes des courant normalisés i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m . Elles sont obtenues à partir des courbes chronoampérométriques des dépôts de Bi_2Te_3 sur un substrat d'ITO à différentes valeurs du potentiel d'électrodeposition, à partir d'une solution à 1M en acide nitrique et des concentrations en tellure et en bismuth égales ($[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}\text{M}$, en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v)).

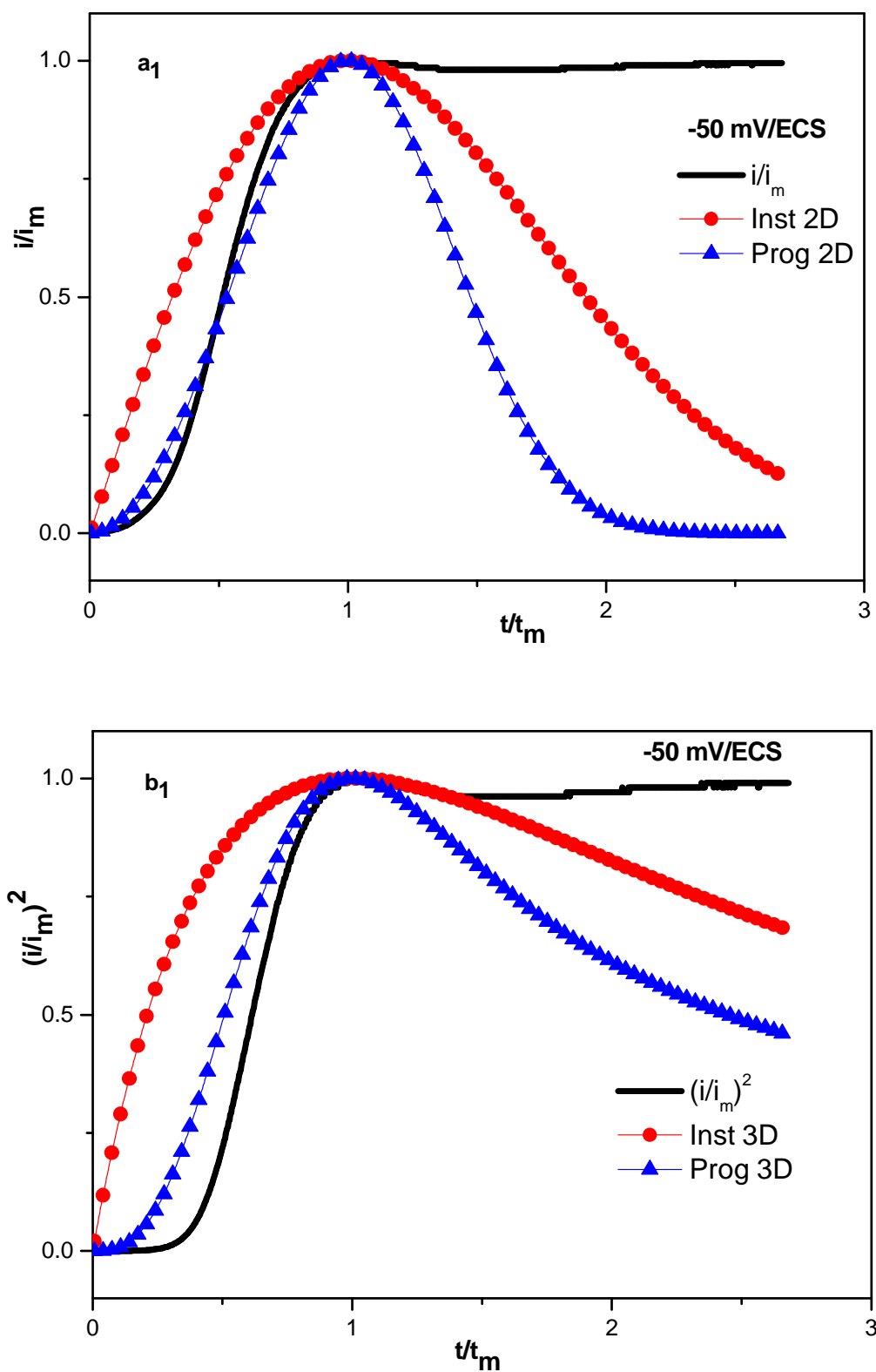


Figure IV.20 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -50 mV/ECS

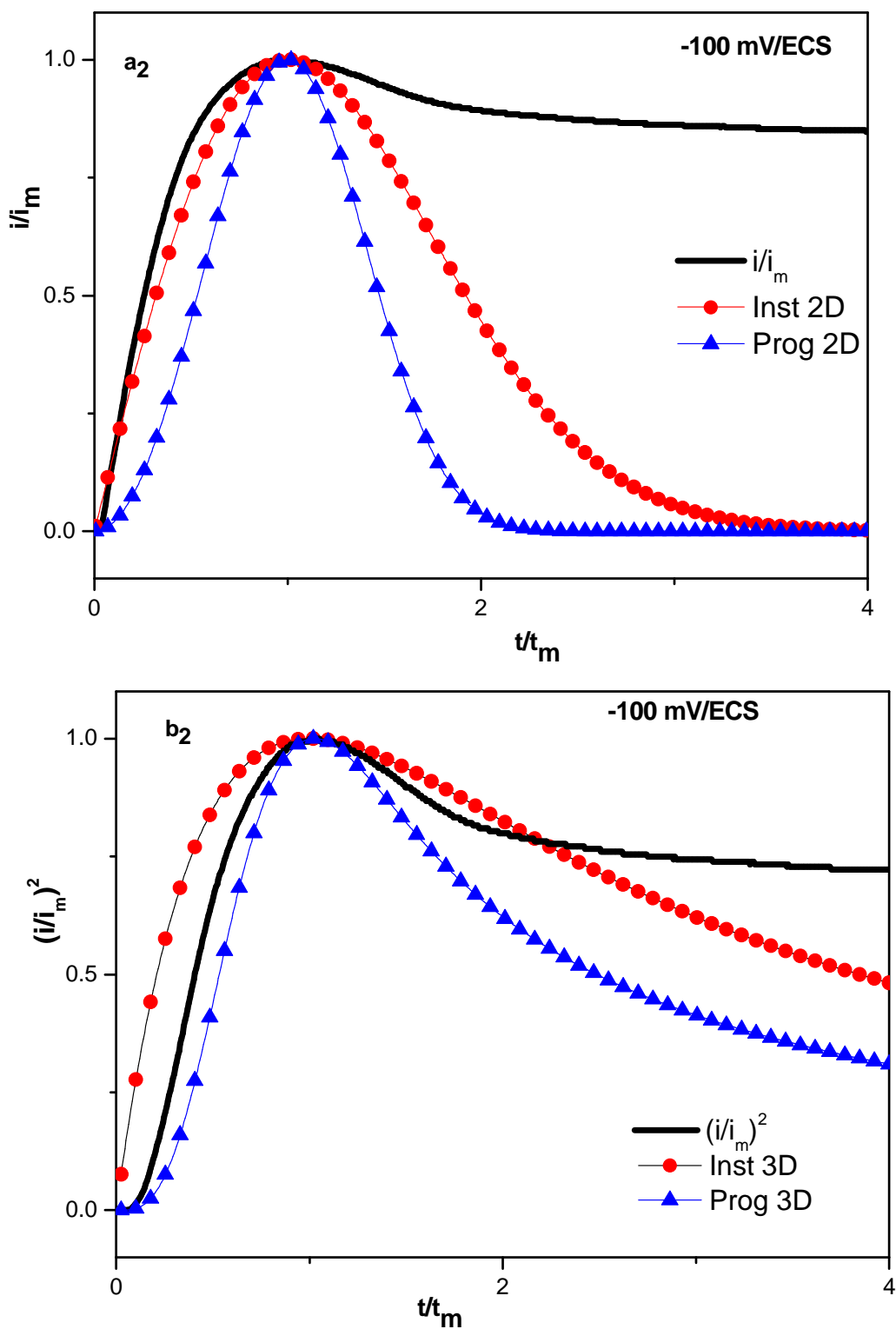


Figure IV.21 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -100 mV/ECS

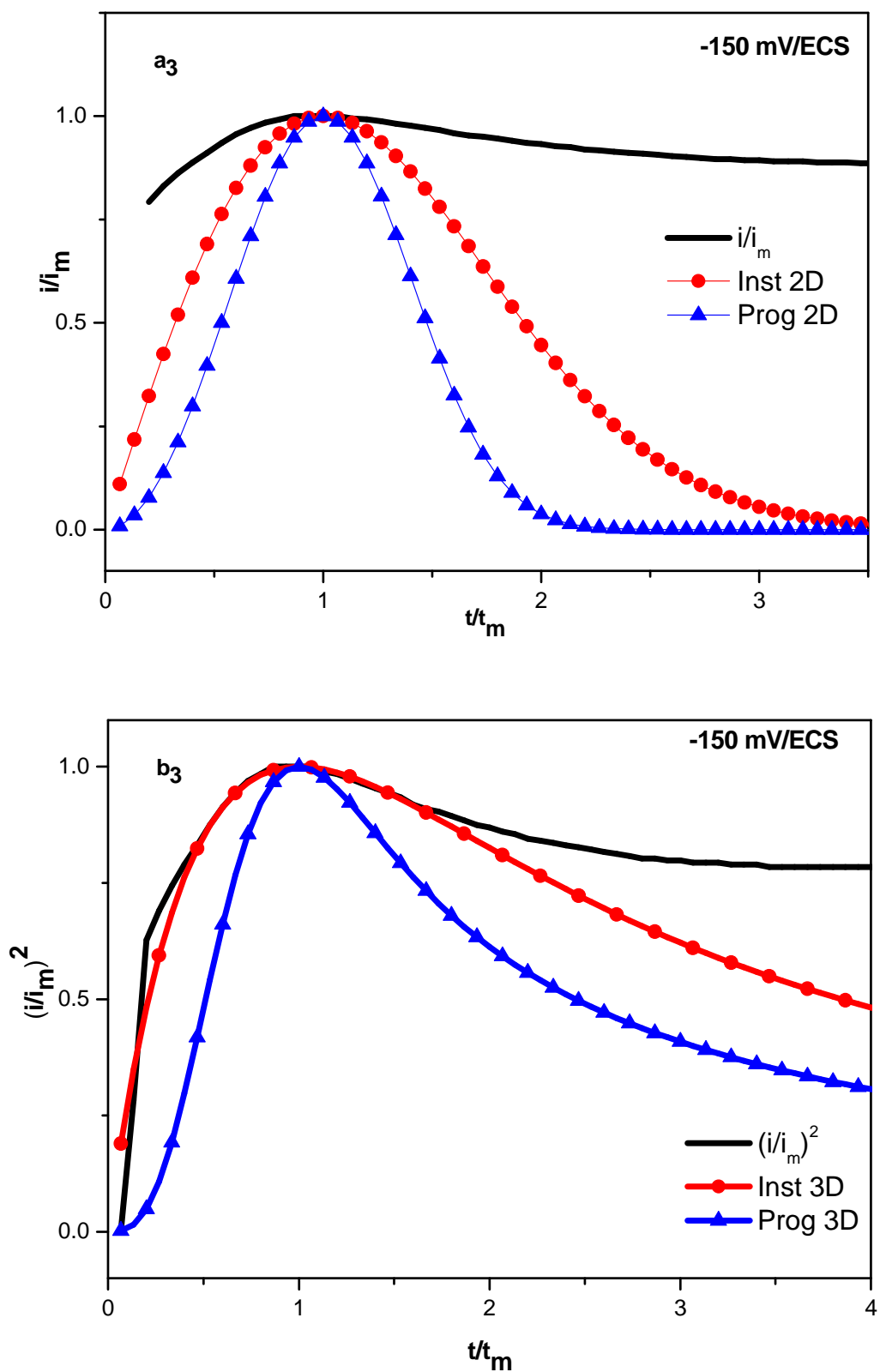


Figure IV.22 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -150 mV/ECS

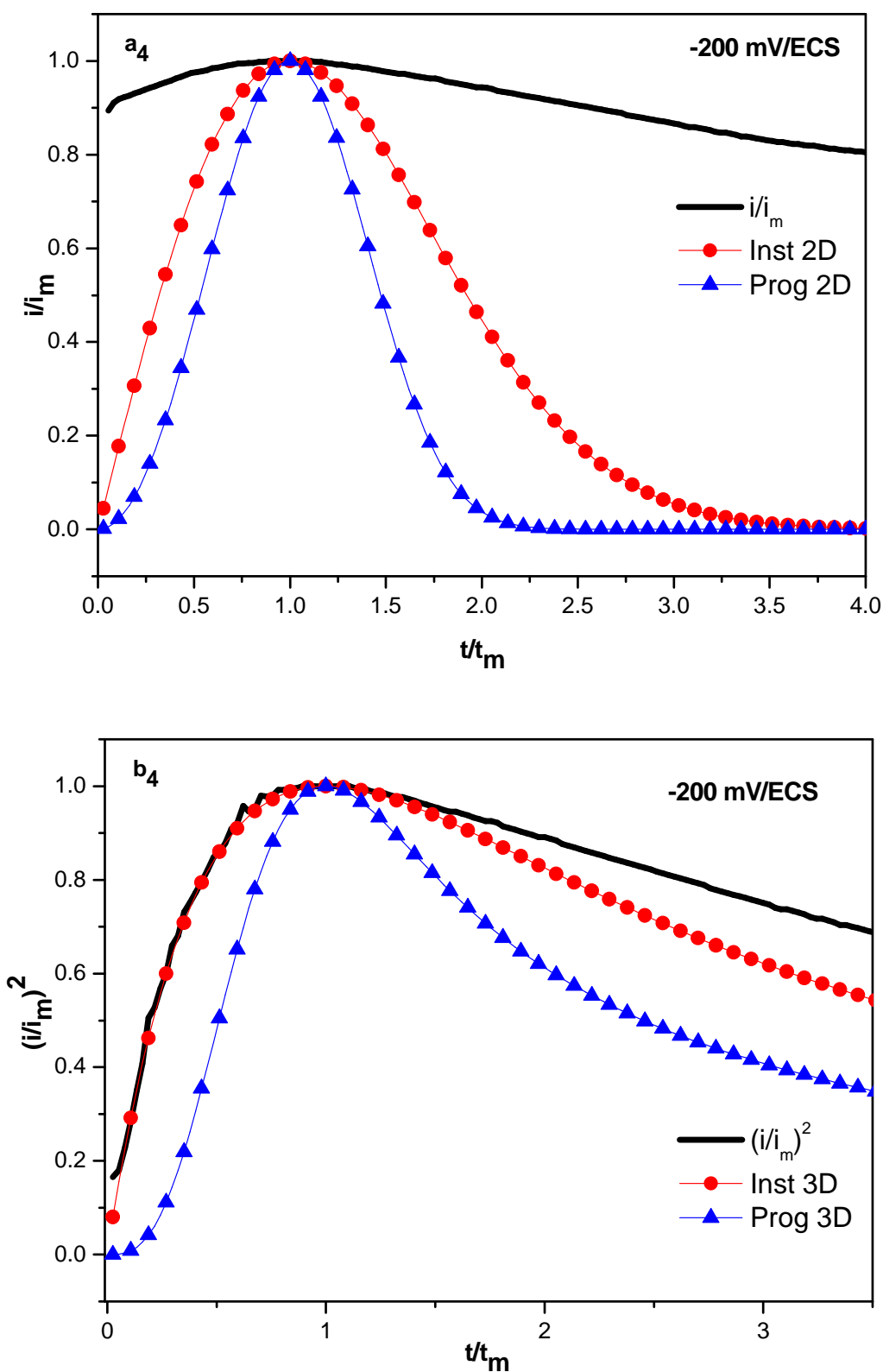


Figure IV.23: Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -200 mV/ECS.

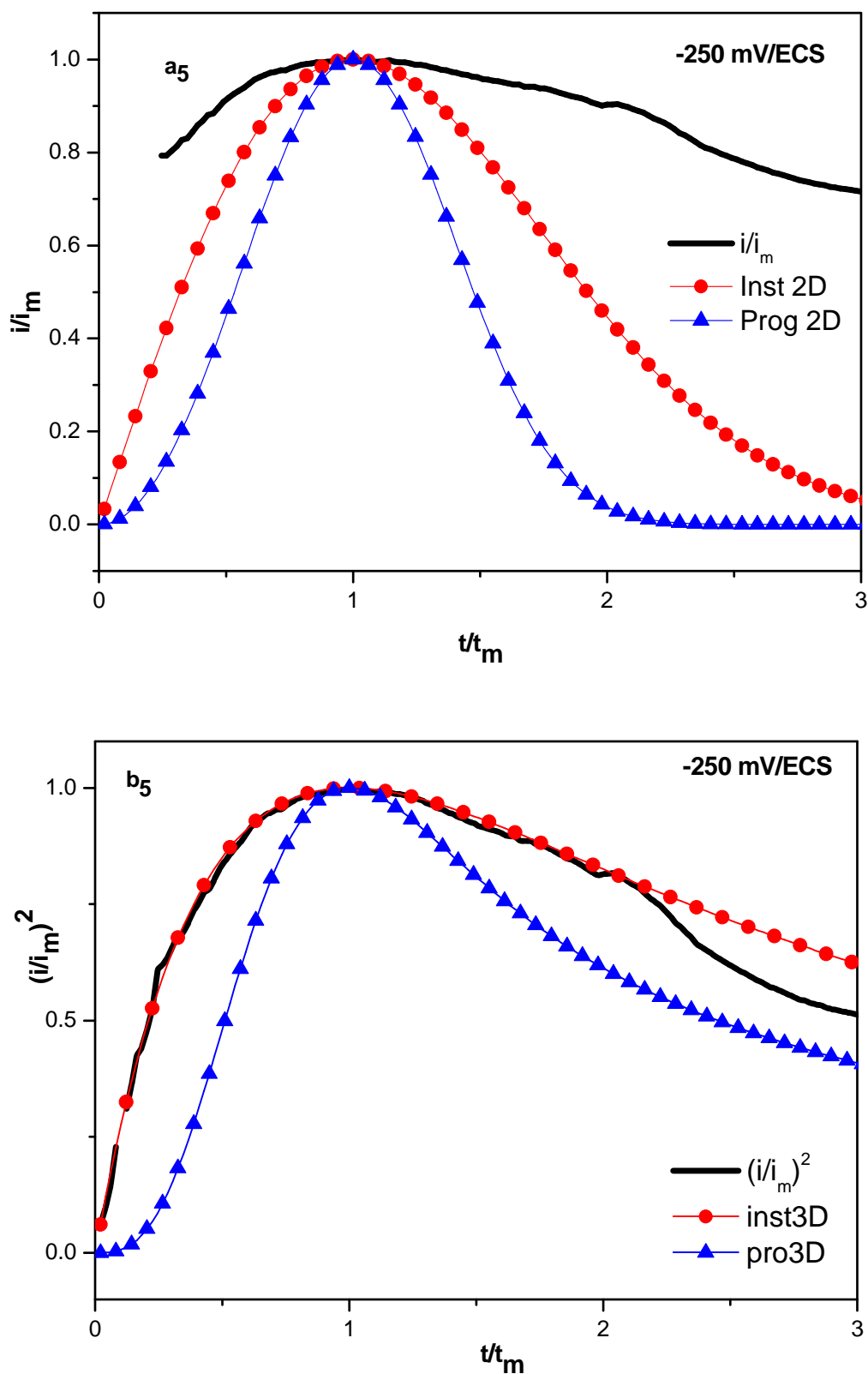


Figure IV.24 : Transitoires du courant normalisées i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m sur ITO à -250 mV/ECS

En comparant les différentes courbes, il est clair que le type de nucléation est contrôlé par la tension cathodique imposée.

La comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques à -50 mV/ECS (figures. IV.20 a₁ et b₁) révèle que la croissance des couches minces de Bi₂Te₃ suit une nucléation progressive bidimensionnelle (2D) pour $t/t_m \leq 1$. Au delà, quand le rapport t/t_m augmente on constate un écart par rapport aux modèles de nucléation progressive et instantané bidimensionnelles (2D).

Les figures IV.21 a₂ et b₂ montrent que pour une tension cathodique de -100 mV/ECS la croissance des couches minces de Bi₂Te₃ suit une nucléation progressive tridimensionnelle (3D) pour $t/t_m \leq 1$.

Pour une tension cathodique de -150 mV/ECS, les figures IV.22 a₃ et b₃ révèlent que la nucléation de Bi₂Te₃ est de type instantané tridimensionnel pour $t/t_m \leq 1,5$.

Les figures IV.23 a₄, b₄ et IV.24 a₅ et b₅ montrent que l'électrodéposition de Bi₂Te₃ suit la courbe théorique du mécanisme de nucléation instantanée 3D, pour une tension cathodique -200 mV/ECS et -250 mV/ECS. Ces résultats sont en bon accord avec le résultat classique qui confirme qu'il y a passage d'une nucléation de type progressif à une nucléation de type instantané lorsque la tension cathodique augmente. L'électrodéposition de Bi₂Te₃, selon le mécanisme de nucléation instantanée 3D pour les potentiels élevés, confirme que les atomes de Bi et Te s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation préexistants, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps. Les sites de nucléation sont probablement localisés au niveau des bords de marches ou des défauts présents sur les terrasses de la surface du substrat. On note qu'une déviation des courbes expérimentales des courbes théoriques a été observée lorsque $t/t_m > 1,5$. Cette déviation est liée à la réaction de dégagement d'hydrogène.

Donc aux premiers stades de déposition de Bi₂Te₃, aux potentiels -150 ; -200 et -250 mV, et jusqu'à une limite $t/t_m \leq 1,5$, la réaction d'électrodéposition de Bi₂Te₃ est prépondérante. Au-delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par le dégagement d'hydrogène. Ceci montre clairement que le choix judicieux du potentiel de déposition permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

VI.4 Détermination de la densité de nucléi de Bi_2Te_3

À partir des valeurs i_m et t_m relevées sur les courbes chronoampérométriques, Allongue, P. et al [23] ont défini la relation permettant de calculer la densité de nucléi créés:

- Pour une nucléation instantanée de N_t germes, $N_t = N_0$

$$N_0 = 0,0652 \frac{1}{\left(8\pi C \frac{M}{\rho}\right)^{1/2}} \times \frac{(nFC)^2}{i_{max}^2 t_{max}^2} \quad (\text{IV. 18})$$

Où:

N_0 : Nombre de nucléi créés

n : Nombre d'électrons misent en jeu dans la demi-équation électrochimique ,18 dans le cas de Bi_2Te_3

F : Nombre de Faraday (96500 C)

C : Somme des concentrations de tous les ions électroactifs utilisés pour la formation du composé (ions Bi^{3+} et Te^{4+} dans le cas de Bi_2Te_3)

M : Masse molaire du composé (800,76 g/mol dans le cas de Bi_2Te_3)

ρ : Masse volumique du composé (7,86 g/cm³ dans le cas de Bi_2Te_3).

Le tableau IV.3 regroupe les résultats des densités de nucléi créés sur un substrat d'ITO à différents potentiels de dépôt (-100 ; -150 ; -200 et -250 mV/ECS), pour $[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}\text{M}$ en milieu HNO_3 1M et en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v).

Ces résultats, représentés sur la figure IV.25, montrent une augmentation des valeurs de N_0 avec le potentiel. Cette évolution est presque linéaire dans le domaine -100 à -250 mV/ECS.

E (mV/ECS)	$i_m^2 \cdot t_m^2$	Nucléation instantanée
		N_0
-100	2.10493×10^9	1.847×10^7
-150	6.45384×10^8	6.02×10^7
-200	4.21312×10^8	9.22564×10^7
-250	2.30455×10^8	16.866×10^7

Tableau IV.3 : Résultats des densités de nucléi créés sur un substrat d'ITO pour $[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}\text{M}$ en milieu HNO_3 1M et en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v).

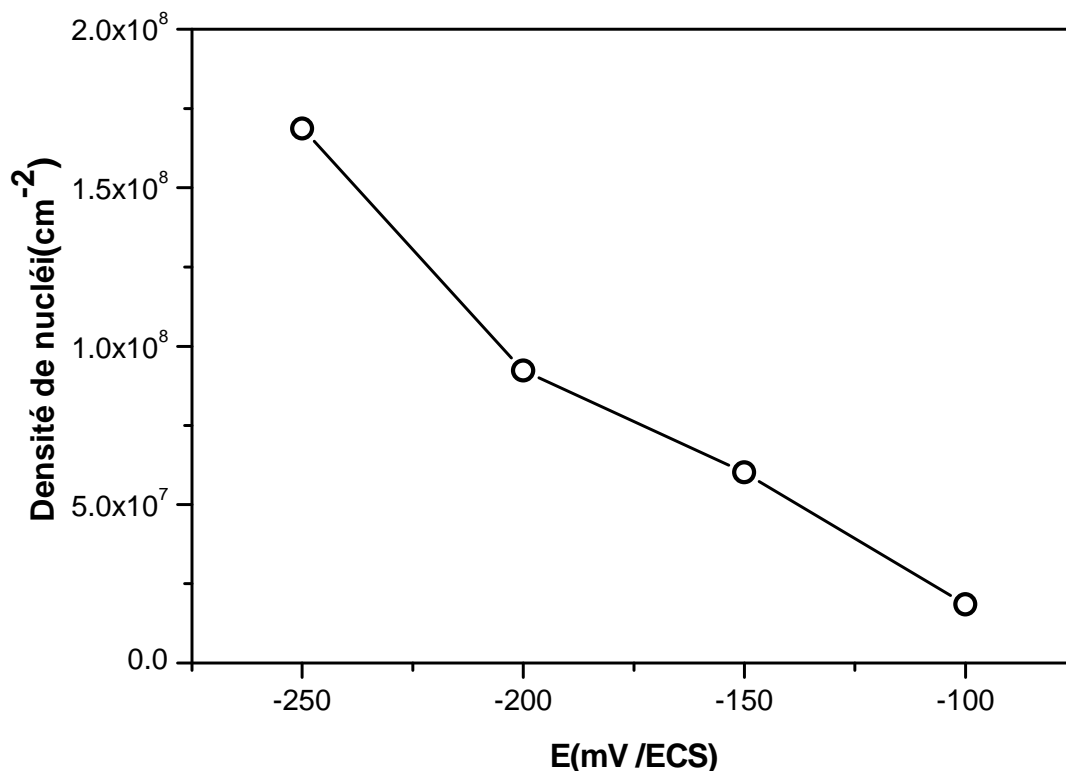


Figure IV.25 : Densités de nucléi N_0 calculées à partir des valeurs i_{\max} et t_{\max} obtenues par les courbes chronoampérométriques tracées à différents valeurs de potentiels (-100 ; -150 ; -200 et -250 mV/ECS) sur un substrat d'ITO, pour $[\text{Te}^{4+}] = [\text{Bi}^{3+}] = 5.10^{-3}\text{M}$ en milieu HNO_3 1M, en présence de DMSO (Eau/DMSO 50% v/v).

VII. Conclusion

l'étude voltampérométrique du dépôt des éléments pris séparément, en présence et en absence de DMSO, nous a permis de déterminer leur potentiel de dépôt et leur potentiel de dissolution. L'étude de la cinétique du système Bi-Te par voltamétrie cyclique a révélé un pic d'oxydation indiquant la dissolution du produit déposé. La synthèse électrochimique des films a été effectuée sous différentes tensions de déposition : -100mV, -150mV, -200 mV, -250 mV, -300 mV et -350 mV. Nous avons remarqué que les films de Bi_2Te_3 déposés en absence de DMSO n'adhèrent pas sur le substrat d'ITO.

La diffraction des rayons X a montré que les raies observées sont caractéristiques de la phase Bi_2Te_3 , et elles sont en accord avec le fichier standard JCPDSN° 72-2036. La taille de cristallites varie avec la tension cathodique imposée. Dans l'intervalle [-100 mV; -350 mV]. Les dépôts de Bi_2Te_3 , obtenus présentent une taille de cristallites comprise entre 51,94 et 57,43 nm.

Les courbes des courants normalisés i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m montrent que l'électrodéposition de Bi_2Te_3 suit le mécanisme de nucléation instantanée 3D pour les potentiels cathodiques élevés. Les résultats obtenus, sur un substrat d'ITO, pour un rapport de concentration Bi/Te égal à 1, révèlent des densités de nucléi plus élevées pour les potentiels plus cathodiques.

Références

- [1] M. Pourbaix, Atlas Electrochim, Gauthier-Villard, (1963).
- [2] H.P. Nguyen, M. Wu, J. Su, R.J.M. Vullers, P.M. Vereecken, J. Fransaer, Electrochim. Acta 68 (2012) 9-17.
- [3] Handbook of analytical chemistry: Edited by L. Meites, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1963
- [4] Marisol S. Martin-Gonzalez, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) 546-554
- [5] V. Tadoroy, Surfaces, 209(1989) 41-42
- [6] Roy, K.M. Sulfones and Sulfoxides. In: Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A25 (Fifth, completely revised edition) (1985) 487-501.
- [7] M. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 546-54.
- [8] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, Journal of Materials Chemistry 6 (1996) 773-779.
- [9] S. Michel, S. Diliberto, C. Boulanger, N. Stein, J.M. Lecuire, J. Cryst.Growth 277(2005) 274-283.
- [10] Wang, W.L., C.C. Wan, and Y.Y. Wang, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 12974-12980.
- [11] Picht, O., Growth and characterization of bismuth telluride nanowires. 2010, University of Heidelberg, Germany
- [12] Li, L., et al., Nanotechnology, 17 (2006) 1706-1712
- [13] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, Mat. Chem.Phys.74 (2002) 83-91.
- [14] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, Vacuum 82 (2008) 495-500.
- [15] V.Fleury. Nature, 390 (1997) 145-148
- [16] T.Erdey-Gruz, M.Volmer, Z.Phys. Chem.150A (1930) 201
- [17] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Phys. Chem.157A (1931) 165
- [18] F. C. Frank, Disc. Faraday Soc.5 (1949) 48
- [19] M. Fleischmann and H. R. Thirsk, Electrochem.Electrochem.Eng. (19633) 123
- [20] J. Amblard, M., Froment, G.Maurin, N. Spyrellis, E. Trevisan Souteyrand, .Electrochim.Acta., 28 (1983) 909.
- [21] A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2200
- [22] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983)879
- [23] Allongue, P. and E. Souteyrand, Journal of Electroanalytical Chemistry, 362(1993) 79-87.

Chapitre v : Synthèse et Caractérisation de Matériaux
Nanostructurés

I. Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introduction, deux approches sont utilisées pour élaborer les nanomatériaux :

-L'approche « Top-down » ou descendante qui consiste à réduire un matériau massif en matériau nanométrique. Dans ce cas on trouve les techniques lithographies.

-L'approche « Bottom-up » ou ascendante qui se base sur l'assemblage de nanomatériaux atome par atome. Dans cette approche on trouve les méthodes physiques ou chimiques en phase vapeur sous vide ou atmosphère contrôlée et la synthèse en solution (réduction chimique, réduction électrochimique, méthode sol-gel...). Parmi les techniques de l'approche bottom-up on trouve la méthode template qui est prometteuse par sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût. Elles constituent un outil puissant pour la fabrication de nanomatériaux en grande quantité.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons détailler les traitements post-anodisation des membranes nanoporeuses d'alumine (la fabrication de ces films nanoporeux a été traitée dans le chapitre III) dont les pores vont servir de moules pour la fabrication des nanofils Bi_2Te_3 par l'électrodéposition électrochimique et les nanofils de Ni-Co par réduction chimique (sans l'intervention d'une source de courant externe). En seconde partie nous allons nous intéresser à la synthèse des nanoparticules de ZnO, CuO et Cu par réduction chimique. Enfin, nous allons présenter la fabrication des films minces de CuO par pulvérisation cathodique RF et l'effet de la variation de la pression d'oxygène et la puissance de dépôt sur leurs propriétés.

II. Synthèse et caractérisation des nanofils par electrodeposition dans une membrane d'alumine nanoporeuse

II.1 Traitements post-anodisation des membranes nanoporeuses d'alumine

La méthode de synthèse des nanofils par réduction électrochimique dans les pores des membranes d'alumine consiste à réduire les cations métalliques en solution par l'application d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. La couche barrière, aux fonds des pores des matrices d'alumine est isolante ce qui rend la déposition électrochimique dans ces pores impossible. A cet effet, un traitement chimique des membranes est nécessaire pour dissoudre cette couche isolante.

Pour rendre la membrane conductrice, il faut préalablement procéder à la métallisation de l'une de ces deux faces. Généralement, ceci est possible en déposant une fine couche d'un métal noble (Ag, Au, ..) par un dépôt physique en phase vapeur (PVD). Par le biais de cette technique on peut obtenir des nanofils pleins (fibres) de longueur contrôlée qui peut éventuellement atteindre l'épaisseur de la membrane.

II.1.1 Ouverture des pores des membranes d'alumine

Les membranes synthétisées, sont traitées dans une solution d'acide phosphorique à 5% pour plusieurs durées d'attaque. Le but recherché dans cette partie est la mise au point d'une durée de traitement chimique nécessaire à l'ouverture optimale des pores de la membrane.

Les figures V.1.A) et B) présentent les images MEB de deux membranes synthétisées à 40 V et 0,3 M et à 8°C traitées dans l'acide phosphorique 5% en masse pendant 20 min et 50 min. Les résultats obtenus montrent que plus le temps d'attaque chimique augmente, plus les pores s'élargissent, ce qui induit l'augmentation de leurs diamètre. A partir d'un certain temps, les membranes se détruisent complètement. La figure V.1.B) indique la destruction des pores (les régions entourées par les cercles) après traitement dans une solution d'acide phosphorique à 5% en masse pendant 50 min.

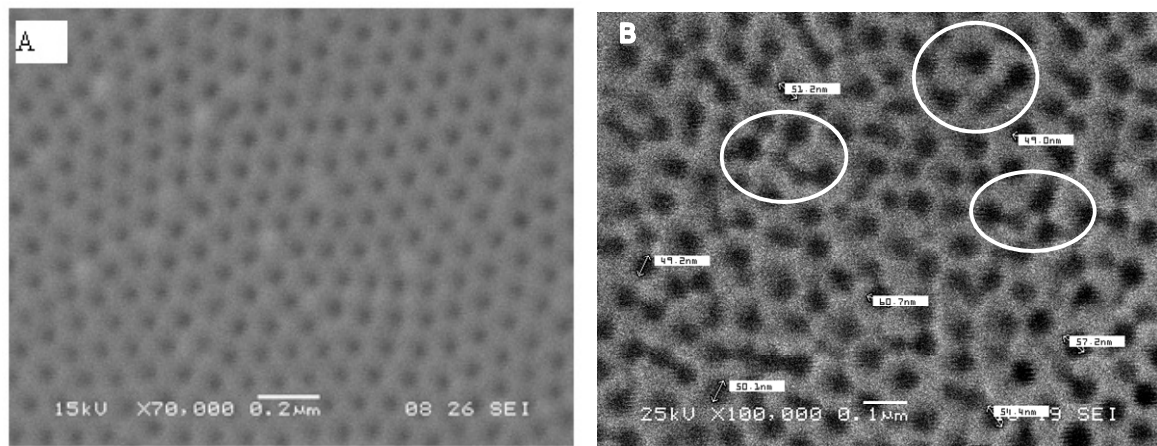


Figure V.1 MEB de deux membranes fabriquées sous les conditions (40 V, 0,3 M d'acide oxalique et T= 8°C), traitées dans une solution d'acide phosphorique à 5% en masse pendant, A) 20 min ; B) 50 min.

II.1.2 Suppression de l'aluminium résiduel et ouverture de la couche barrière

L'élimination de l'aluminium résiduel se fait par dissolution chimique dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% en masse contenant 5.10^{-2} M de CuCl_2 [1]. On plonge la membrane dans la solution saturée et on attend qu'il n'y ait plus d'aluminium en contact avec la membrane. A la fin de cette étape la membrane est presque transparente. En particulier, le fond des pores de la membrane à l'interface alumine/aluminium est principalement constitué de la couche barrière.

Pour s'affranchir de cette couche barrière, on effectue un traitement chimique des membranes ainsi obtenues dans une solution d'acide phosphorique à 5% en masse, thermostatée à 30°C [2]. Elle est similaire à celle de l'ajustement du diamètre des pores. La durée de l'attaque est bien contrôlée de façon à ne pas endommager la structure poreuse. La figure V.2 montre la morphologie de la couche barrière à l'interface alumine/aluminium avant le traitement par H_3PO_4 et après 30 et 50 min de traitement.

Il est important de savoir que les paramètres de cette étape sont déterminés de façon empirique. La durée du traitement doit être adaptée en fonction des conditions d'élaboration de la membrane dans la mesure où l'épaisseur de la couche barrière dépend de la tension et la solution acide utilisées au cours de l'anodisation. Cette étape permet de rendre ces membranes exploitables comme support pour réaliser un réseau de nanofils par voie électrochimique.

Une autre méthode a été suggérée pour simplifier l'ouverture des pores en une seule étape, le principe consiste à détacher électriquement la membrane de l'aluminium résiduel [3]. Dans cette méthode l'électrolyte est identique à celui utilisé pour ajuster le diamètre des pores, et est employé dans les mêmes conditions de température et concentration. Une tension alternative de 30V / 50Hz est ensuite appliquée entre l'échantillon à traiter et la contre électrode, la durée de post-traitement retenue variant de 30 à 50 minutes. Après traitement, la membrane est rincée vigoureusement à l'eau distillée. On a constaté que les membranes d'alumine élaborées par cette technique sont très fragiles, ce qui nous a poussés à écarter cette technique.

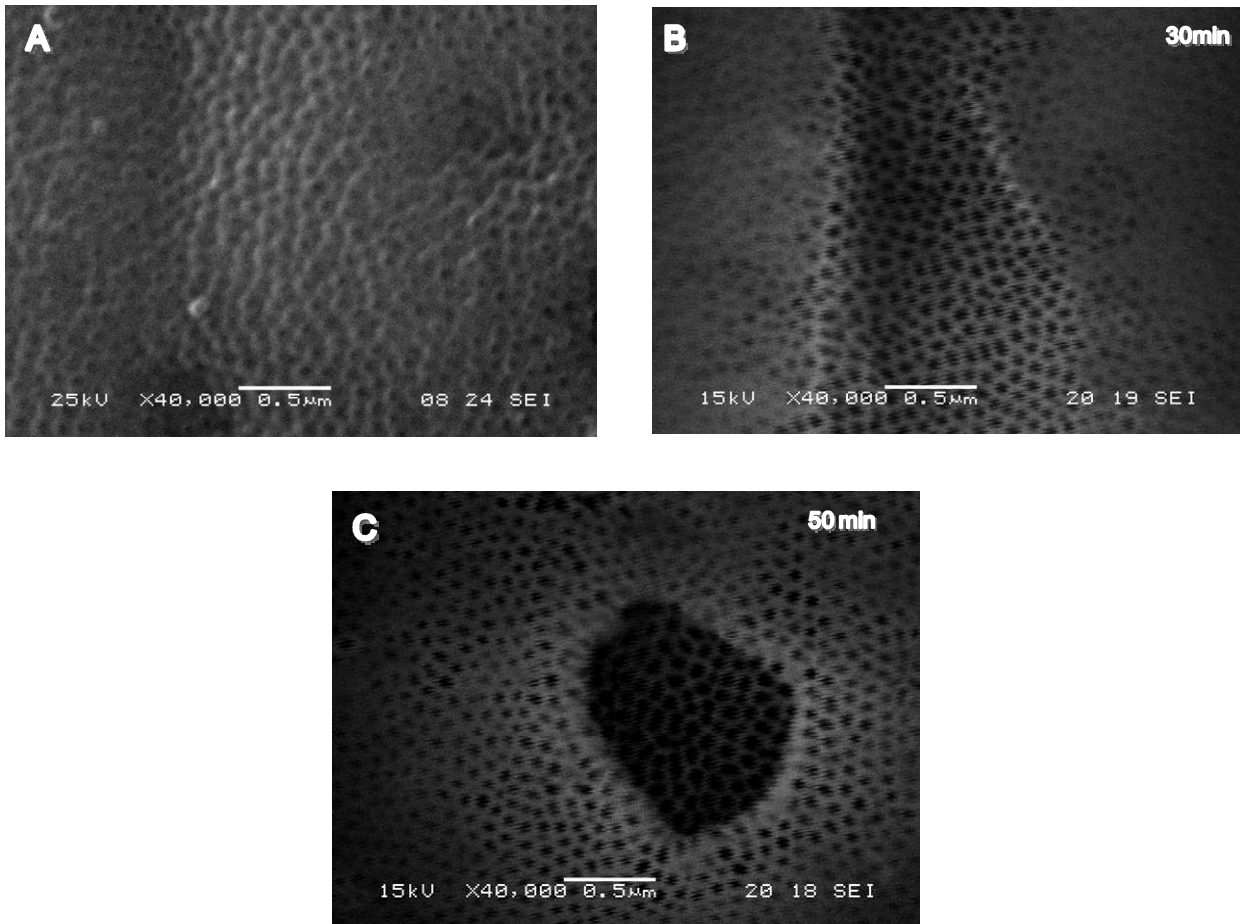


Figure V.2 Morphologie de la couche barrière à l'interface alumine/aluminium A) avant le traitement par H_3PO_4 ; B) après 30 min de traitement ; C) après 50 min de traitement.

II.1.3 Métallisation

La métallisation d'une face de la membrane a été effectuée en déposant une fine couche d'argent ou d'or soit par évaporation sous vide, soit par pulvérisation cathodique. Pour l'évaporation sous vide, l'argent en poudre est porté à l'état de fusion par effet Joule dans une enceinte sous un vide secondaire de 10^{-5} mbar. Dans le cas d'une métallisation par pulvérisation cathodique DC, une pression d'argon de 10^{-2} mbar et un courant de 20 mA ont été retenus pour déposer un film d'or continu et non poreux et couvrir la surface inférieure de la membrane d'alumine.

II.2 Electrodeposition des nanofils de Bi-Te

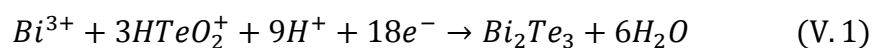
II.2.1 Le dispositif expérimental

Nous présentons ci-dessous le montage qui nous permet de réaliser les nanofils par la méthode dite « template ». La cellule électrochimique utilisée (figure V.3) se compose d'une électrode de travail constituée d'une couche d'or pulvérisée sur l'une des faces de la membrane, d'une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.), et d'une contre électrode en platine.

II.2.2 L'électrolyte

Un des problèmes majeurs rencontrés lors des dépôts des nanofils par voie électrochimique c'est la faible stabilité des membranes nanoporeuses d'alumine, pendant un temps prolongé, dans la solution électrolytique à caractère acide ($pH < 1$). Il est donc impératif d'utiliser un solvant qui ne dégrade pas la membrane. Notre choix s'est donc porté, principalement, vers un électrolyte aqueux contenant le diméthylsulfoxyde (DMSO) (eau/DMSO à 50% en volume). Le DMSO est considéré comme étant un bon agent mouillant et un bon protecteur de la membrane d'alumine des attaques acides [4].

Le diagramme d'équilibre E -pH en milieu aqueux (cf. chapitre IV), nous impose de travailler en milieu acide ($pH < 1$) et d'utiliser les mêmes conditions optimales trouvées précédemment pour le dépôt des couches minces de Bi_2Te_3 . Les cations Bi^{3+} sont obtenus par dissolution en milieu acide nitrique 1 M du nitrate de Bismuth $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ de pureté 99,99 %. L'acide Tellurique est obtenu par dissolution de l'oxyde de Tellure TeO_2 , de pureté 99,99 %, en milieu acide nitrique 1M, suivie d'un chauffage modéré (ne dépassant pas la température d'ébullition de l'acide nitrique qui est de 110 ° C) pour dissoudre complètement l'oxyde de tellure. La solution obtenue est une solution de Tellure qui, dans ces conditions d'acidité, se trouve sous la forme $HTeO_2^+$. La solution électrolytique de tellure de bismuth utilisée est de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ M en Bi^{3+} et $5 \cdot 10^{-3}$ M en Te^{4+} en milieu acide nitrique HNO_3 (1 M) (DMSO/Eau (50%/50%) en volume). La formation de l'électrodépôt est gouvernée par la réaction électrochimique [5] :



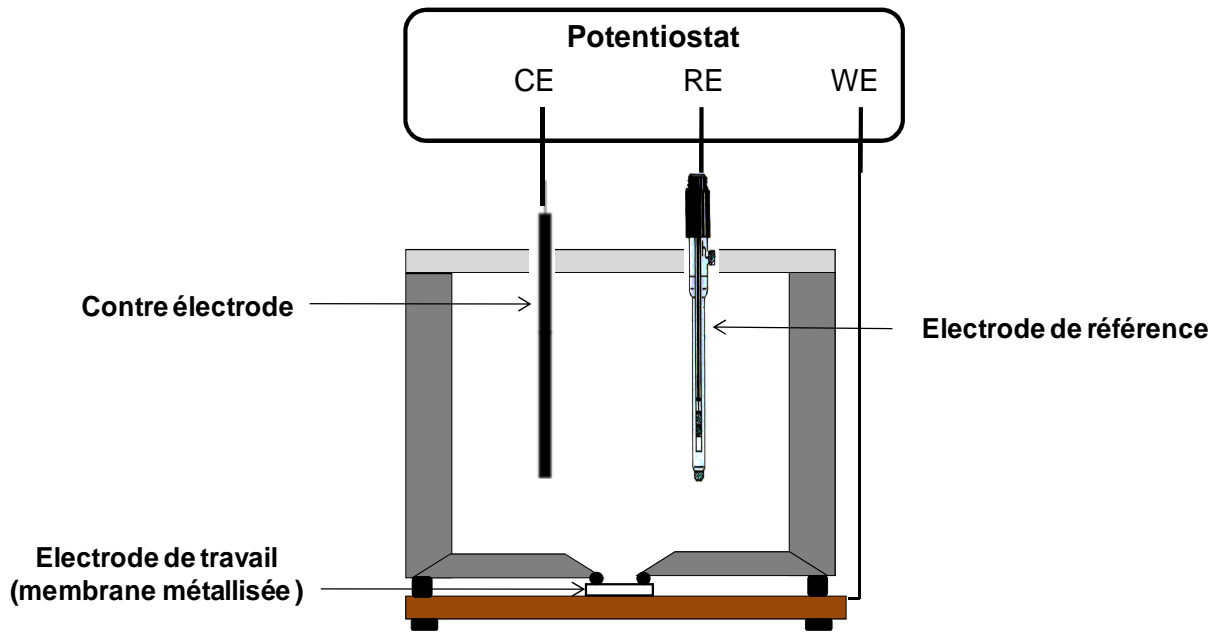


Figure V.3 Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour la synthèse des nanofils avec la membrane en alumine nanoporeuse comme électrode de travail.

II.2.3 Méthode potentiostatique d'électrodéposition de nanofils de Bi-Te

Le potentiel de dépôt permettant l'obtention de la stœchiométrie recherchée, a été étudié dans (cf. chapitre IV). Nous avons défini les valeurs du potentiel de dépôt au moyen de la voltamétrie cyclique sur un substrat de platine inerte chimiquement (chapitre IV).

La synthèse des nanofils de Bi-Te est réalisée en imposant un potentiel égal à -150 mV/ECS entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Les étapes de fabrication des nanofils par la méthode template sont résumées dans la figure V.4.

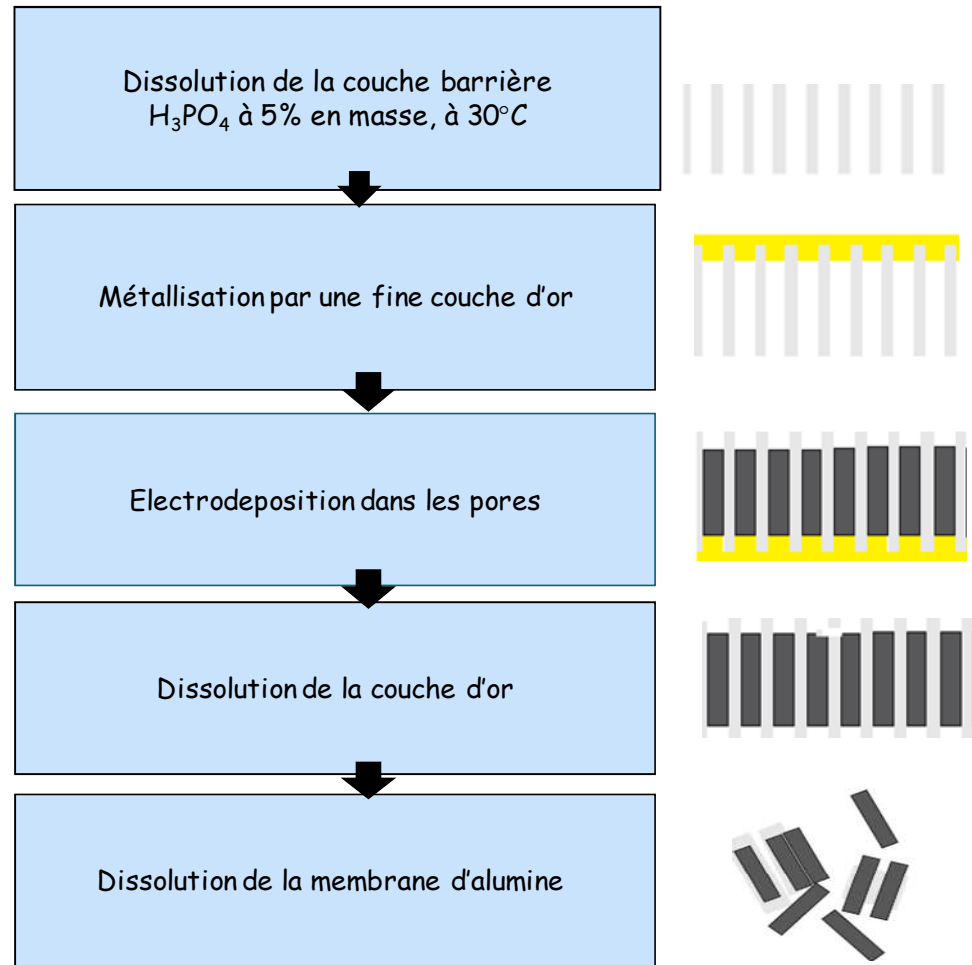


Figure V.4 Etapes de fabrication des nanofils par la méthode template.

II.2.4 Chronoampérogramme caractéristique de l'électrodeposition potentiostatique des nanofils de Bi-Te

Un chronoampérogramme typique de synthèse des nanofils dans les pores d'une membrane d'alumine est présenté sur la figure V.5. On distingue plusieurs régions :

-Région 1 : un bref régime transitoire, les pores étant vides et la nucléation n'a pas encore débutée.

-Région 2 : un plateau de courant presque constant, qui correspond à la croissance des nanofils dans les pores. Dans cette région nous remarquons que les courants de synthèse sont beaucoup plus faibles que ceux enregistrés pour les films. Ceci s'explique par une surface de synthèse beaucoup plus petite qui correspond à la surface occupée par les pores dont le diamètre est de l'ordre de 50 nm. Ce courant de synthèse dans les pores a une intensité typique que l'on note I_d observé pendant un temps t_d (figure V.5), au delà du quel le courant commence à augmenter.

-Région 3 : le courant augmente avec le temps ce qui indique le débordement des nanofils et formation des îlots à la surface de la membrane.

-Région 4 : la surface des îlots devient de plus en plus grande, à la limite, ces îlots vont se recouvrir et le courant se stabilise à nouveau.

Le début de l'augmentation du courant est une indication de débordement des nanofils à la surface de la membrane en formant des îlots. La figure V.6.a met en évidence ce phénomène.

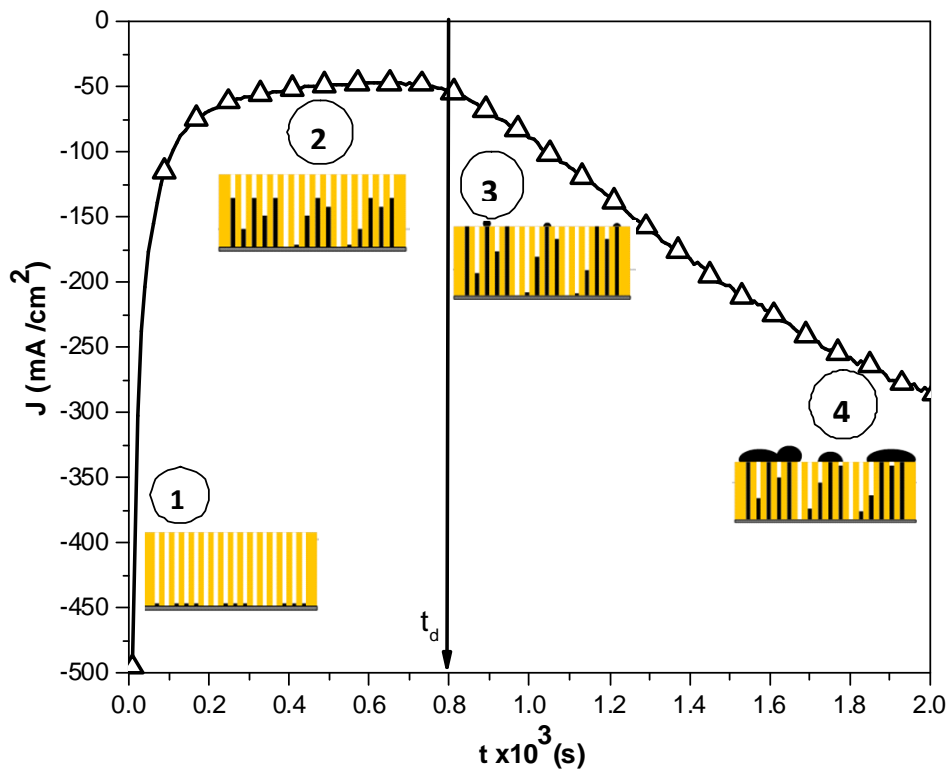


Figure V.5 Chronoampérogramme d'une synthèse de Bi-Te réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v) et $[Bi^{3+}] = [Te^{4+}] = 5.10^{-3}M$ dans des pores de l'ordre de 40 nm de diamètre pour un potentiel de synthèse de -0.20 V/ E.C.S.

II.2.5 Caractérisation structurale des nanofils de Bi-Te

Le relevé des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé, en $\theta/2\theta$, sur une station de caractérisation Philips X'Pert MPD. La radiation utilisée étant la raie $CuK_{\alpha} = 1.541$ °A. L'ensemble est piloté par un logiciel permettant l'automatisation des mesures. Le spectre de diffraction des rayons X du dépôt de Bi-Te dans la membrane d'alumine (figure V.6), montrent que tous les pics correspondent à la structure rhomboédrique de Bi_2Te_3 selon la fiche JCPDS N° 72-2036.

Le tableau V.1 résume les positions et les propriétés des pics observés sur le diffractogramme des RX des nanofils obtenus. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX. Nous remarquons que le pic qui correspond aux plans (015) est le plus intense, ceci est en accord avec les travaux [6-8].

La taille des cristallites est calculée au moyen de la formule classique de Scherrer qui s'exprime par la relation suivante :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (V.2)$$

Avec : D : le diamètre moyen des cristallites dans (en Å),

λ : la longueur d'onde des rayons X. Pour une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha1}=1,5405 \text{ \AA}$),

β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians),

θ_{hkl} : l'angle de diffraction de la raie (hkl).

La taille moyenne des cristallites dans les nanofils préparés dans les conditions citées ci-dessus est de l'ordre de 30,83 nm.

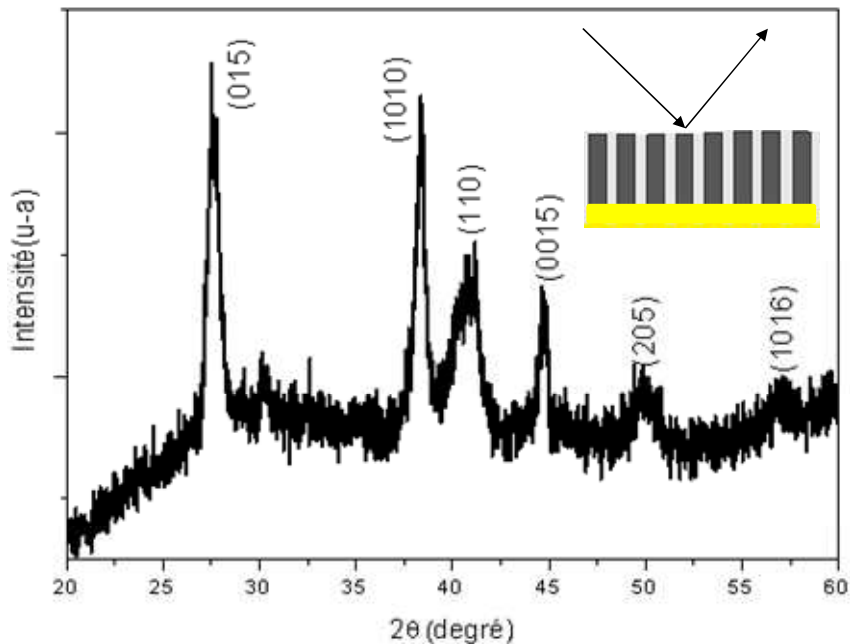


Figure V.6 Spectres de diffraction des rayons X des nanofils de Bi-Te élaborés dans une membrane d'alumine à -150 mV/ECS.

(hkl)	Pos. [°2Th.]	Int.Rel. [%]	FWHM [°2Th.]	d [Å]	D (nm)
(015)	27,53	100,00	0,7085	3,2404	30,83
(1010)	38,43	81,46	0,3149	2,3422	
(110)	40,19	18,78	0,6298	2,2439	
(0015)	44,79	34,84	0,4723	2,0236	
(205)	49,97	13,27	0,9446	1,8251	
(1016)	59,47	8,71	0,0960	1,5530	

Tableau V.1 Les positions et les propriétés des pics observés sur le diffractogramme des RX, des nanofils de Bi_2Te_3 dans la membrane d'alumine.

II.2.6 Morphologie des nanofils de Bi_2Te_3

Pour visualiser la morphologie des nanofils à l'intérieur des pores, la membrane d'alumine a été coupée. Les figures V.6 a) et b) montrent les images MEB prises en vue transverse des nanofils de Bi_2Te_3 enrobés dans des membranes d'alumine. La figure V.6.a révèle clairement le débordement des nanofils de la membrane en formant des îlots à la surface et sur la figure V.6.b) on observe l'aspect cylindrique et la section uniforme sur toute la longueur des nanofils.

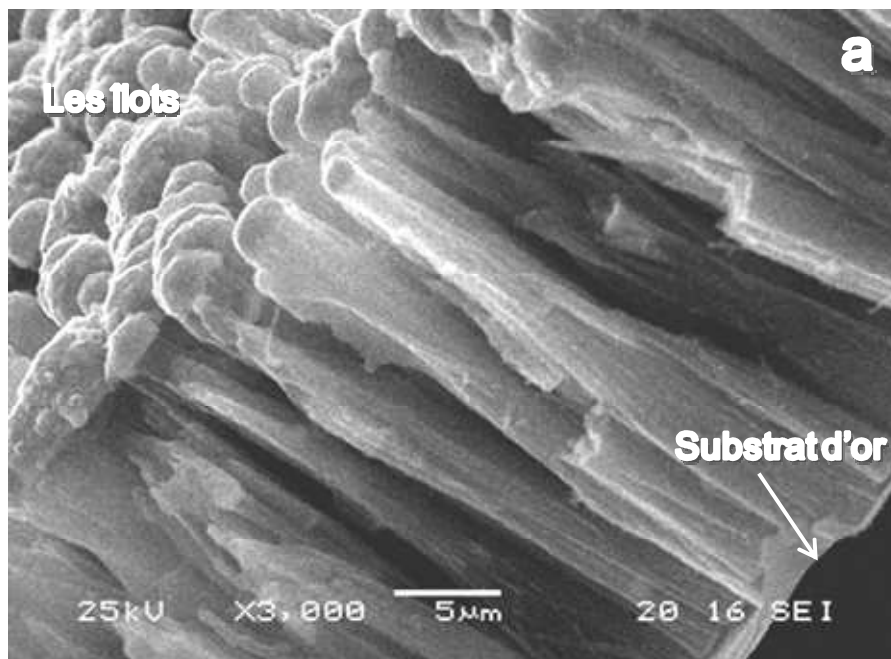


Figure V. 6.a Micrographie de débordement des nanofils de la membrane et formation des îlots.

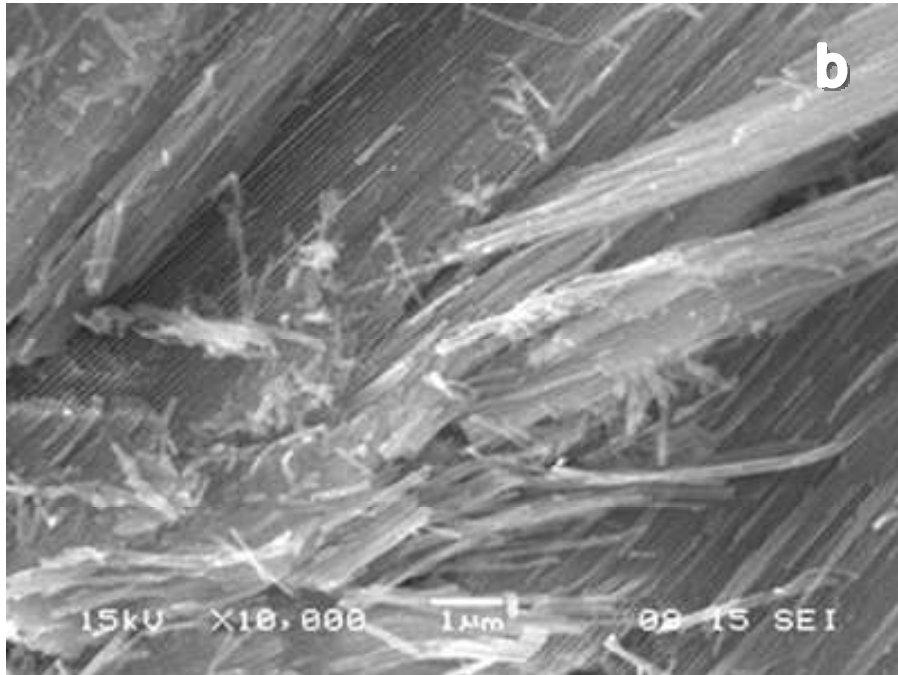


Figure V.6.b Micrographe des nanofils de Bi-Te à l'intérieur de la membrane d'alumine.

II.2.7 Influence du potentiel de synthèse sur la durée du remplissage

Pour déterminer l'influence du potentiel de synthèse sur la durée nécessaire au remplissage des pores, nous présentons sur la figure V.7 les chronoampérogrammes obtenus pour des synthèses à trois potentiels différents à savoir -0,15 ; -0,20 et -0,25 V/ E.C.S. Signalons que les membranes utilisées pour ces trois échantillons sont identiques (épaisseur de la membrane, porosité, diamètre des pores). On remarque que le courant cathodique I_d augmente lorsque le potentiel augmente. Ce comportement est attendu car au fur et à mesure que le potentiel augmente, la vitesse de dépôt augmente et la durée t_d de remplissage diminue de plus d'un facteur 2 entre -0.20 V et -0.15V vs E.C.S. pour un diamètre de pores de l'ordre de 50 nm.

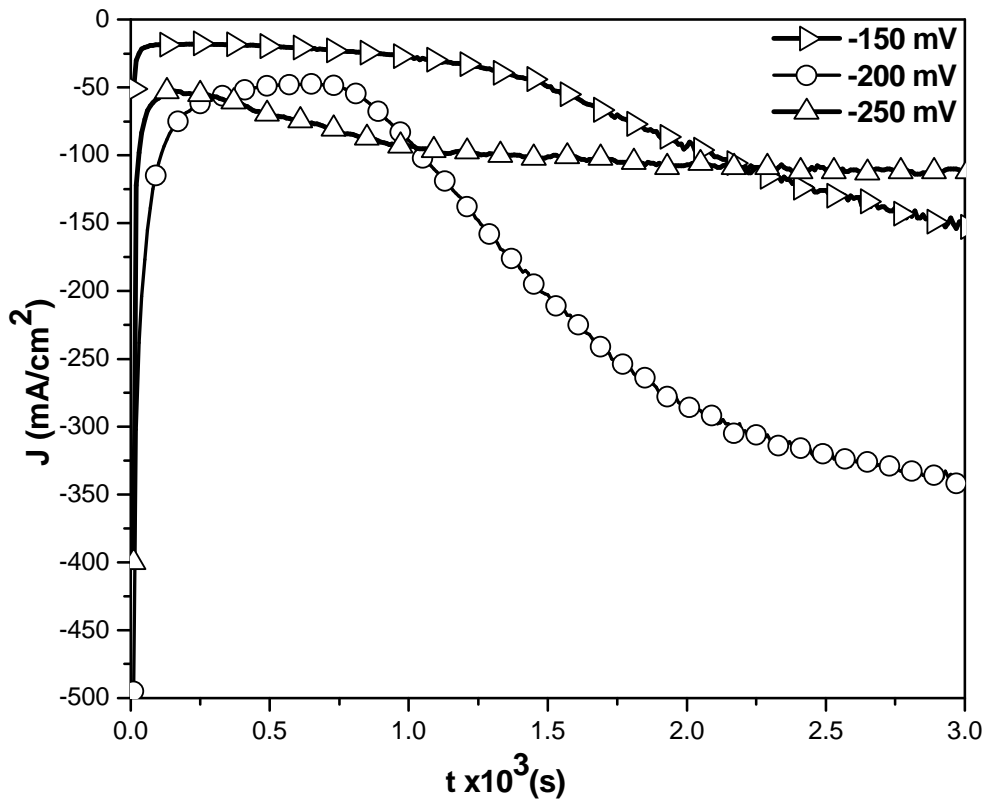


Figure V.7 Chronoampérogrammes de Bi-Te en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v) et $[Bi^{3+}] = [Te^{4+}] = 5.10^{-3}M$, dans des pores de l'ordre de 40 nm de diamètre pour les potentiels de synthèse de -0,15 ; -0,20 et -0,25 V/ E.C.S.

Lors des dépôts des nanofiles, dans des membranes de même caractéristiques, on constate que les densités des courants relevés à -150 et -200 mV atteignent un plateau puis augmentent au bout d'un certain temps. Ceci signifie généralement que l'on est parvenu à remplir la totalité ou une partie des pores et que le matériau continue à croître au dessus de la membrane en formant des îlots. Ce phénomène ne s'observe pas dans l'échantillon déposé à -250 mV. Dans ce cas nous pouvons supposer que les pores de la membrane ne sont pas totalement remplis à -250 mV. Il y'a donc un facteur limitant lors du dépôt des nanofiles de Bi-Te dans la membrane. En effet la diffusion des espèces ioniques est sensible au diamètre des pores. Les travaux [9,10] ont suggéré que le coefficient de diffusion D , pour des ions Cu^{2+} , passe de $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les films à $0.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour des nanopores de 10 nm, soit une variation d'un facteur cinq. Ainsi, la diminution du coefficient de diffusion avec le diamètre des pores explique, au moins en partie, la variation de la vitesse de croissance observée dans les membranes nanoporeuses pour la tension cathodique -250 mV/ECS.

II.3 Conclusion

Afin de fabriquer des nanofils par réduction électrochimique dans une template d'alumine, nous avons procédé à la dissolution de la couche barrière, aux fonds des pores, pour cela un traitement chimique de ces membranes a été effectué dans une solution d'acide phosphorique à 5% en masse, thermostatée à 30°C, de façon à ne pas endommager la structure poreuse.

La métallisation d'une face de la membrane a été effectuée en déposant une fine couche d'or par pulvérisation cathodique. La synthèse des nanofils de Bi_2Te_3 dans la membrane est effectuée à l'aide d'un montage électrochimique à trois électrodes.

L'analyse par diffraction des rayons (DRX) a confirmé que les nanofils obtenus présentent une structure rhomboédrique de Bi_2Te_3 . Le pic qui correspond aux plans (015) est le plus intense.

Dans la limite de la résolution du microscope électronique utilisé nous avons observé l'aspect cylindrique et la section uniforme sur toute la longueur des nanofils. Nous avons aussi pu mettre en évidence le débordement des nanofils et la formation des îlots lorsque le temps de dépôt est supérieur au temps de remplissage des pores.

III. Synthèse et caractérisation des nanofils de Ni-Co par réduction chimique dans une membrane d'alumine nanoporeuse

III.1 Réduction chimique

Les borohydrures de sodium ou de potassium sont très utilisées pour synthétiser les nanoparticules métalliques. Cependant il est très difficile de contrôler la taille de ces nanoparticules du fait que la cinétique de la réaction de réduction est très importante. C'est pour cette raison que nous avons utilisé les borohydrures de sodium (NaBH_4) pour réduire les ions de nickel et de cobalt dispersés au sein d'une matrice nanoporeuse d'alumine par imprégnation (Wetting template). La rapidité de la réaction, dans ce cas, n'est pas problématique puisque le contrôle de la taille se fait par les nanopores qui agissent comme des nanoréacteurs.

III.2 Mode opératoire

Dans un bécher de 50 ml, on prépare 20 ml d'une solution méthanoïque de Nickel(II) acétate tétrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$) (ou Cobalt (II) acétate tétrahydrate $\text{Co}(\text{OAc})_2$) (0,2g/L). Le pH des solutions obtenues est proche de 7. On suspend la membrane d'alumine nanoporeuse dans la solution sous agitation magnétique pendant une nuit pour s'assurer de la diffusion des espèces ioniques dans les pores. La membrane d'alumine est en suite rincée par le méthanol et trempé à nouveau dans 20 ml d'une solution aqueuse de NaBH_4 (4g/L) sous agitation pendant une heure. Enfin la membrane est rincée avec de l'eau distillée puis avec le méthanol, et séché à température ambiante pendant 24 heures. La même procédure est répétée pour les mélanges Ni/Co (25/75), (50/50) et (75/25). La structure de la phase a été examinée par un diffractomètre de type Philips X'Pert, en configuration θ -2 θ dans le domaine angulaire de 20° à 60° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 4s par pas. Une anticathode de cuivre $\text{CuK}_\alpha = 1,541 \text{ \AA}$ a été utilisée comme source de rayonnement, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA. La morphologie des produits était étudiée par un microscope électronique à balayage (SEM, Jeol JMSM5500).

III.3 Caractérisation structurale des nanofils de Ni-Co

La figure. V.8 représente les spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-Co à différentes proportions : Ni (100%), Ni/Co (75%/25%) et Ni/Co (50%/50%). L'absence de pics de Bragg et la présence des bosses suggèrent une structure amorphe. Ces résultats sont en accord avec la littérature [11,12].

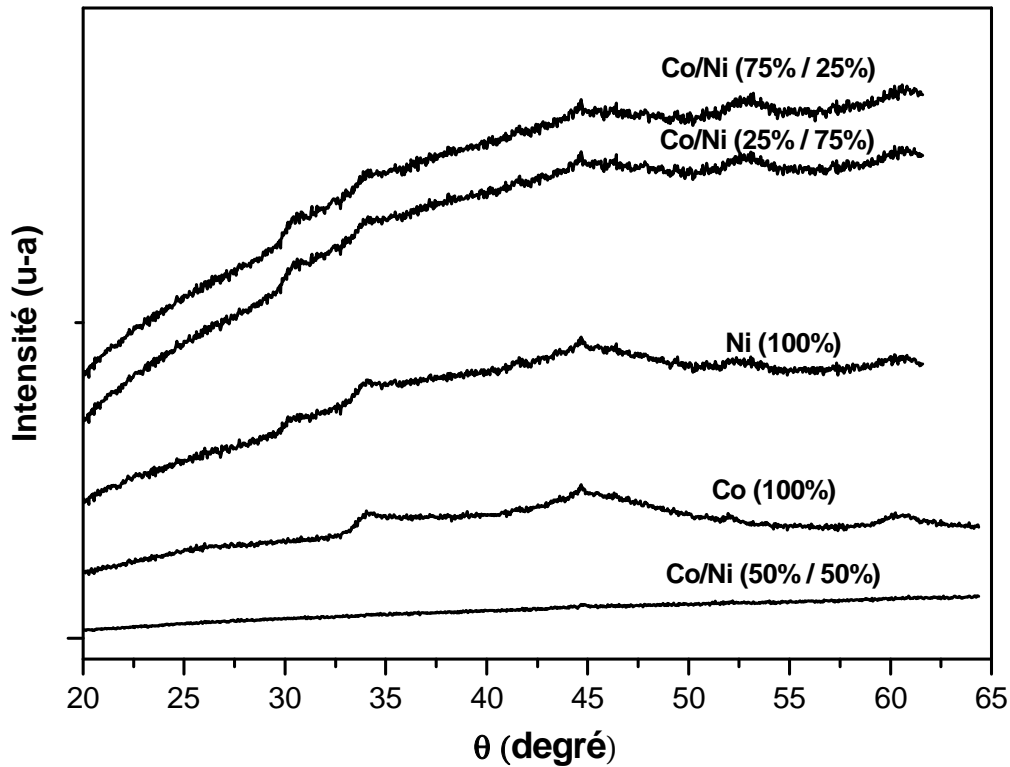


Figure V.8 Spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-Co à différentes proportions : Ni (100%), Ni/Co (75%/25%) et Ni/Co (50%/50%).

III.4 Morphologie des nanofils de Ni-Co

La figure V.9 montre une image MEB prise en vue transverse des nanofils de Ni-Co enrobés dans pores d'une membrane d'alumine. Elle révèle clairement la morphologie des nanofils de Ni-Co à l'intérieur des pores. Dans la limite de résolution du microscope électronique utilisé l'observation montre l'aspect cylindrique et la section uniforme sur toute la longueur des nanofils.

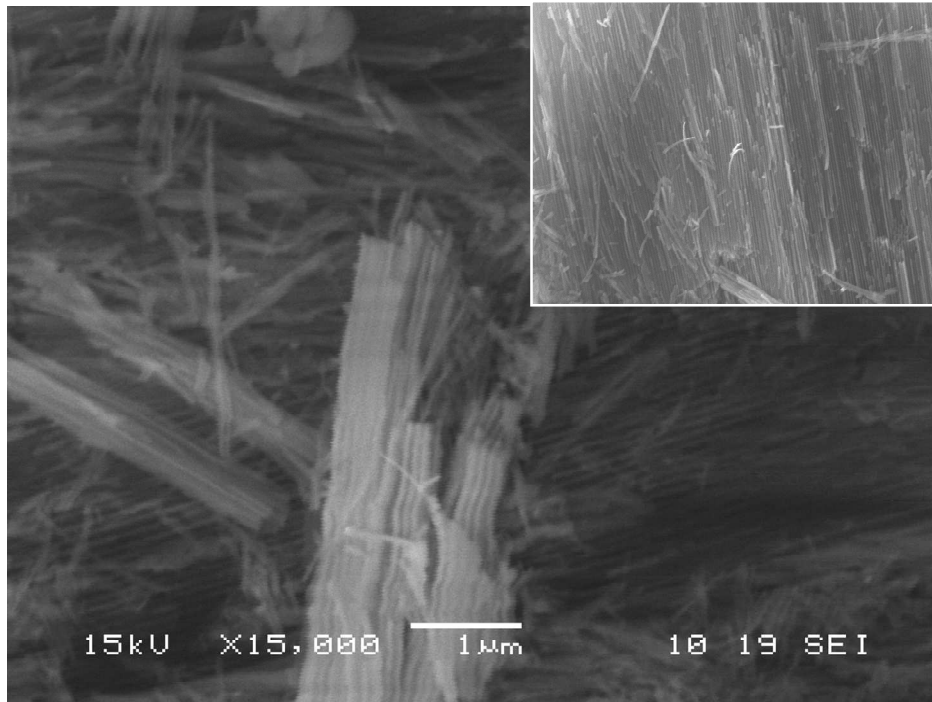


Figure V.9 Morphologie des nanofils de Ni-Co à l'intérieur de la membrane d'alumine.

III.5 Conclusion

Nous avons utilisé les borohydrures de sodium (NaBH_4) pour réduire les ions de nickel et de cobalt préalablement dispersés au sein d'une matrice nanoporeuse d'alumine par imprégnation. Les spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-Co à différentes proportions montrent l'état amorphe des produits obtenus. La microscopie électronique a révélé clairement la morphologie des nanofils de Ni-Co à l'intérieur des pores des membranes nanoporeuses.

IV. Synthèse des poudres de ZnO, CuO et Cu nanostructurées à la température ambiante par précipitation chimique

IV.1 Synthèse de ZnO nanostructuré

IV.1.1 Introduction

Les poudres de l'oxyde de zinc (ZnO) nanostructurés ont été préparées par réduction chimique à la température ambiante, contrairement à d'autres méthodes de réduction chimique qui nécessitent un recuit à des températures qui dépassent 400°C pour transformer l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc.

IV.1.2 Mode opératoire

La solution est préparée par dissolution de 1 g de zinc en poudre métallique dans 100 ml de solution d'acide nitrique 1,4 M. Ensuite, une solution de 10 ml d'éthylène glycol (EG) dans 70 ml d'eau distillée était ajoutée sous agitation continue. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 30 min. La solution obtenue est claire et homogène. Par la suite, 20 ml de 6,4 M de NaOH aqueux a ont été ajoutés goutte à goutte, sous une agitation vigoureuse, à la solution obtenue jusqu' à l'apparition d'un précipité blanc laiteux. L'agitation a été maintenue pour une période de 30 minutes supplémentaire à température ambiante. Le précipité résultant a été filtré, lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois et séché soit à température ambiante ou à 80 ° C. D'autres échantillons ont été préparés par le même procédé en utilisant l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) au lieu de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

IV.1.3 Caractérisation structurale de la poudre de ZnO

Le relevé des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé, en $\theta/2\theta$, sur une station de caractérisation Philips X'Pert MPD. La radiation utilisée étant la raie CuK $_{\alpha}$ = 1.541 °Å. L'ensemble est piloté par un logiciel permettant l'automatisation des mesures, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA.

La figure V.10 montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de l'oxyde de zinc préparés par précipitation chimique à température ambiante, en présence de l'éthylène glycol (EG) pour limiter les effets d'agglomération des nanoparticules.

D'une part les pics de la figure V.10.a sont intenses révélant ainsi une bonne cristallinité du produit obtenu. D'autre part, les pics DRX des poudres séchées à la température ambiante présentés sur la figure V.10.b sont plus larges et moins intenses que ceux des poudres obtenues par séchage à 80 ° C, suggérant ainsi un faible degré de cristallinité. En plus de l'amélioration de la cristallinité, le séchage à 80°C a aussi permis d'éliminer les pics des phases secondaires attribuées à l'hydroxyde de Zn. Tous les pics des spectres de diffraction des RX correspondent aux plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) de la structure Würtzite ZnO (JCPDS n ° 36-1451).

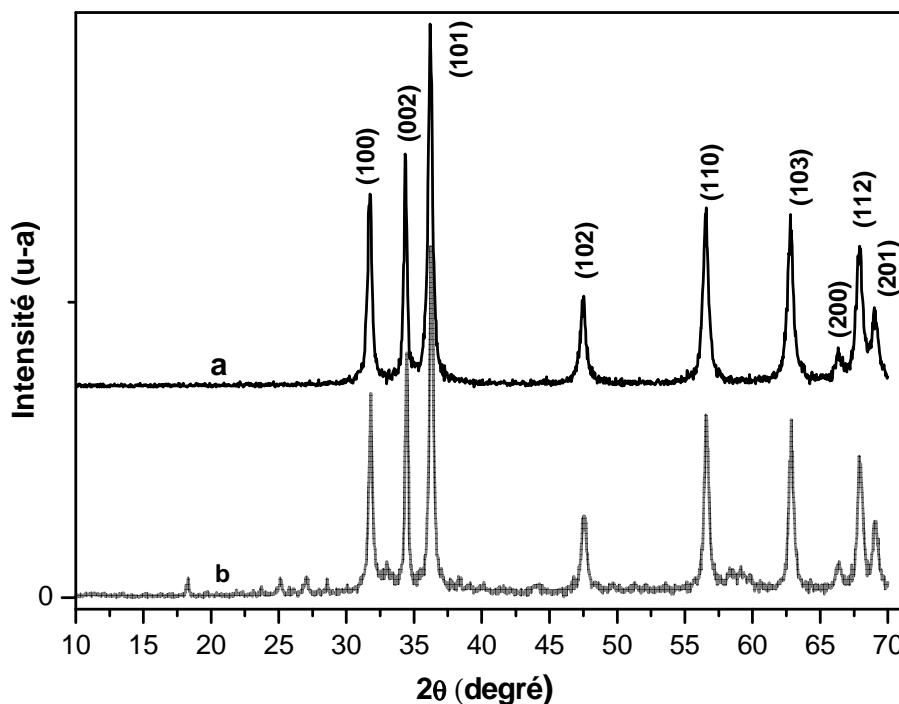


Figure V.10 Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés par l'hydroxyde de sodium et l'éthylène glycol a) séché à 80 ° C; b) séché à la température ambiante.

La figure V.11 (a et b) présente le spectre de diffraction des rayons X des poudres préparés par précipitation chimique en utilisant l'hydroxyde d'ammonium comme agent de précipitation. La figure V.11.b révèle des pics caractéristiques de l'hydroxyde de zinc. Un traitement thermique des ces poudres à 150 ° C pendant 2 heures dans l'air a conduit à la formation de l'oxyde de zinc ZnO comme indiqué dans figure V.11.a.

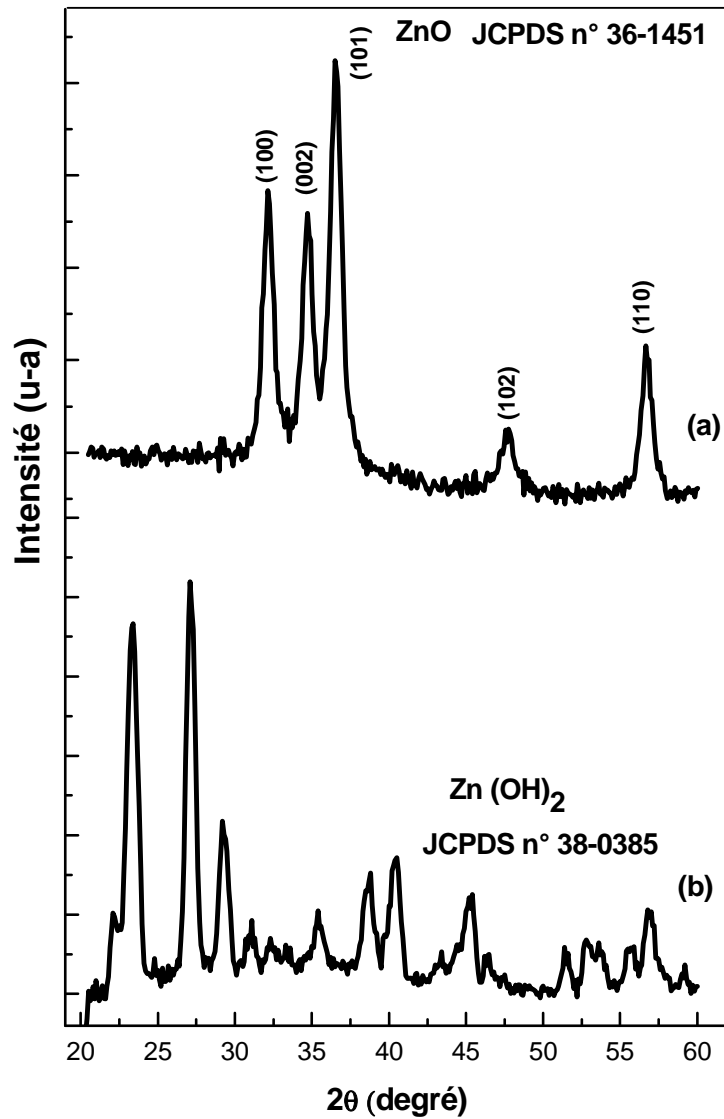
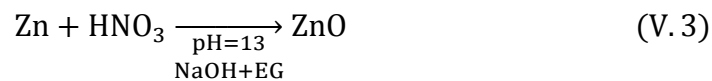
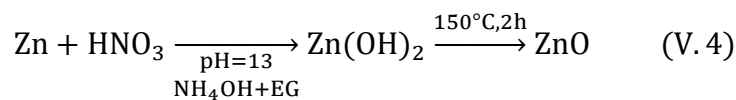


Figure V.11 Spectres de diffraction des rayons X des poudres préparés à l'aide d'hydroxyde d'ammonium comme agent de précipitation et l'éthylène glycol, a) séchées 150 ° C pendant 2 h , b) séchée à la température ambiante.

Le schéma réactionnel, dans le cas ou en utilise l'hydroxyde de sodium comme agent précipitant, peut être schématiquement représenté par:



Dans le cas ou en utilise l'hydroxyde d'ammonium comme agent précipitant le schéma réactionnel peut être représenté par :



IV.1.4 Microscopie électronique de la poudre de ZnO

La figure V.12 montre une micrographie MEB de la poudre de ZnO obtenue à l'aide de l'hydroxyde de sodium comme un agent de précipitation. La morphologie de la poudre (Figure V.12.a) révèle des microparticules de 1 à 3 μm de diamètre presque mono dispersées, et présentant des microstructures similaires. La figure V.12.b, montre en détail des particules de ZnO constituées de nano feuillets agglomérées. D'autres auteurs ont trouvé des structures hiérarchiques similaires en utilisant la synthèse hydrothermale [13]. De nombreux auteurs [14-16] se sont intéressés à l'élaboration des nanostructures ramifiés de ZnO sous forme de nanotiges, nano-fleurs....

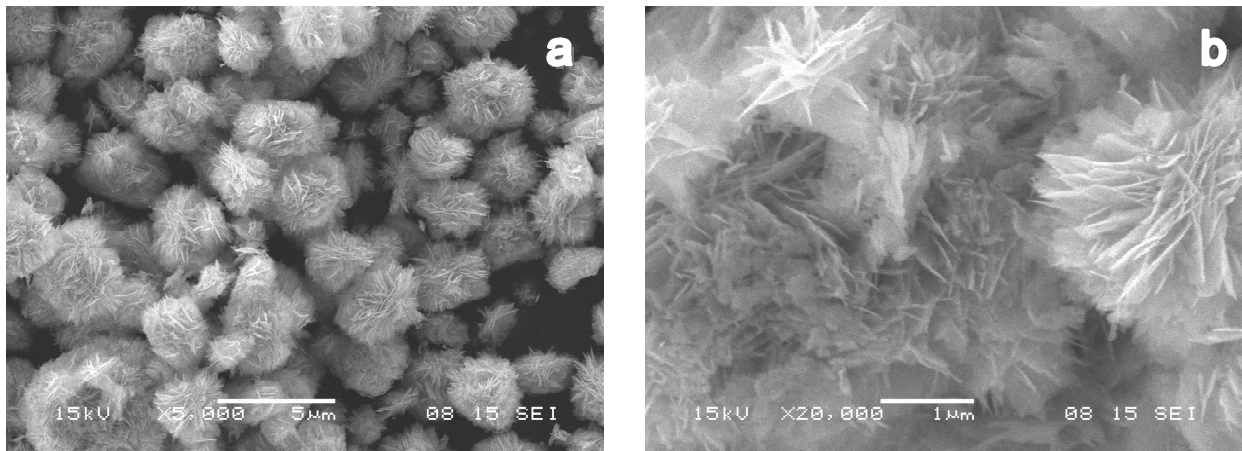


Figure V .12 Micrographie MEB de la poudre de ZnO obtenue à l'aide de l'hydroxyde de sodium comme un agent de précipitation, a) microparticules de 1 à 3 μm de diamètre, b) particules de ZnO constituées de nano feuillets.

IV.2 Synthèse de CuO et Cu nanostructurés

IV.2.2 Mode opératoire

Pour la synthèse des nanofils de CuO, on a dissout 1,0 g (0,0157 mole) de Cu métallique dans 80 ml de solution de HNO_3 (0,86 M) et 20 ml d'éthylène glycol (EG) ont été ajoutés sous une agitation vigoureuse, après 6,0 g (0,15 mole) de NaOH sous forme de pastilles ont été ajoutées. L'ensemble est agité pendant quelques minutes, une suspension de couleur bleue est formée, laissée sous agitation, à la température ambiante pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la suspension bleue est totalement transformée en une suspension noire, une séparation par centrifugation a été entreprise. Par la suite le produit final a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau et l'éthanol et enfin séché à l'étuve à 100 ° C pendant 24 h.

La réduction chimique, à température ambiante, des nanofils de CuO en nanoparticules de Cu a été menée dans une solution de NaBH₄. Le rapport des nombres de moles n(NaBH₄)/n(CuO) est fixé à 5 dans une solution d'éthylène glycol dans l'eau (80 ml d'eau pour 20 ml de EG). L'ensemble est agité pendant 1h à température ambiante, une séparation par centrifugation a été entreprise. Le produit final a été lavé abondamment avec de l'eau et l'éthanol et enfin séché à l'étuve à 100°C pendant 24 h.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert MPD en utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Les observations ont été effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) (JEOL 1200 EXII). Les échantillons pour les mesures de la MET ont été préparés par enrobage du matériau hybride à 100 AGAR résine, suivie par des techniques de dépôt et ultramicrotomie sur des grilles de cuivre.

IV.2.3 Caractérisation structurale des poudres de CuO et Cu

La figure V.13 présente le spectre de diffraction des rayons X de CuO nanofils. Tous les pics de diffraction correspondent à la structure monoclinique de CuO selon la fiche JCPDS N° 41-0254. Aucun pic de diffraction résultant des impuretés éventuelles, tels que Cu(OH)₂, Cu₂(OH)₃NO₃, Cu₂O ou Cu est détecté. Les spectres de diffraction des rayons X, représentés sur la figure V.14, mettent en évidence la réduction chimique des nanofils de CuO en nanoparticules de Cu métallique, à la température ambiante, par une solution de NaBH₄, en présence de l'éthylène glycol dans l'eau. On constate, sur la figure V.14.a, la présence des pics (-111) et (111) moins intenses de CuO et les pics (111) et (200) du Cu métallique (fiche JCPDS N° 85-1326), dans le produit obtenu, après agitation du mélange pendant 25min. La figure V.14.b révèle la présence du spectre de Cu métallique et la disparition totale de CuO dans le produit final, après agitation de la solution pendant 1h.

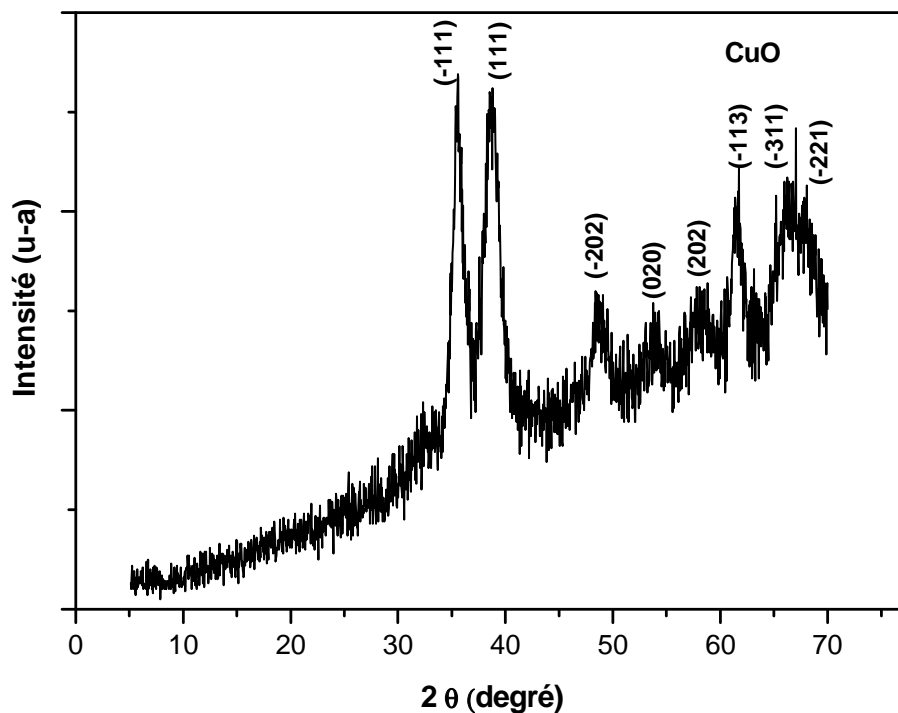


Figure V.13 Spectre de diffraction des rayons X de CuO nanofils, obtenus par dissolution de Cu métallique dans une solution de HNO₃, l'éthylène glycol (EG) et l'hydroxyde de sodium NaOH.

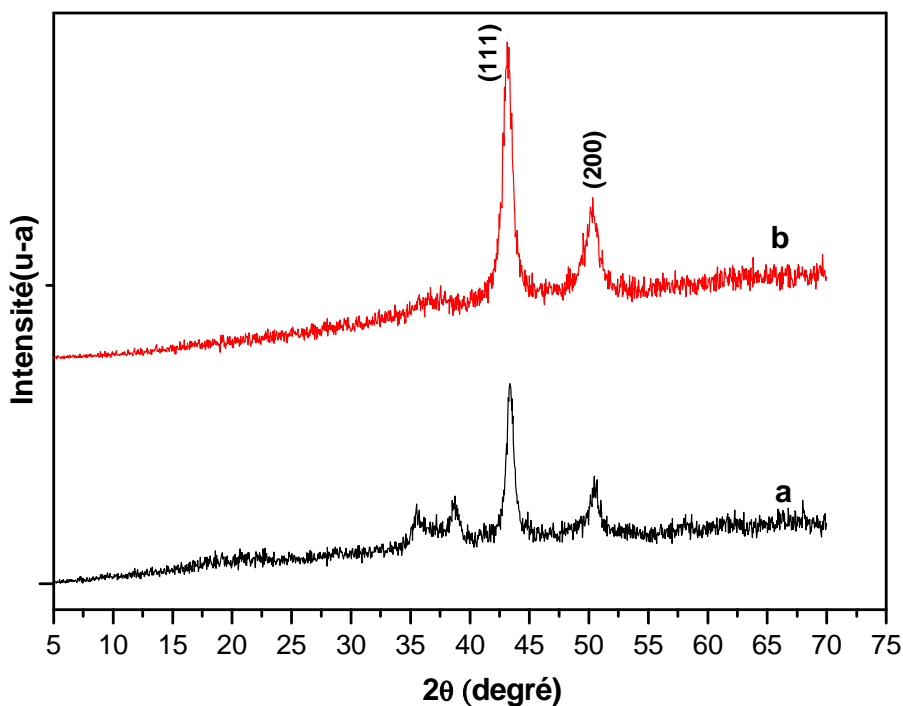


Figure V.14 Spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules, a) après réduction pendant 1h, et b) après réduction pendant 25min, à la température ambiante, par une solution de NaBH₄, en présence de l'éthylène glycol dans l'eau.

IV.2.3 Caractérisation morphologique des poudres de CuO et Cu

La figure V.15 montre la morphologie du CuO obtenu par microscopie électronique à transmission (MET). Après une observation plus attentive, on constate que ces nanostructures ultrafines sont composées de nanofils denses et compacts, de taille uniforme, de diamètre allant de 2,5 à 3,7 nm (l'insert dans la figure V.15) et de longueur de l'ordre de 20 nm. Le calcul de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer donne un diamètre moyen de ~ 4.0 nm. L'écart entre les deux valeurs correspond à la différence entre le diamètre moyen des grains, formées par le regroupement de cristallites, déterminé par microscopie électronique, et le diamètre moyen en volume, du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente, déterminé par l'Équation de Scherrer [17].

La figure V.16 montre la morphologie des nanoparticules de Cu obtenues par réduction chimique des nanofils de CuO à la température ambiante par NaBH_4 . Cette image MET met en évidence le changement de forme des nanoparticules, après réduction de CuO par les borohydrures de sodium, d'une forme en nano bâtonnets à des nanoparticules de Cu de forme sphérique compact. Ceci est dû au fait que NaBH_4 est un fort agent réducteur qui peut produire instantanément des nanoparticules de faibles tailles.

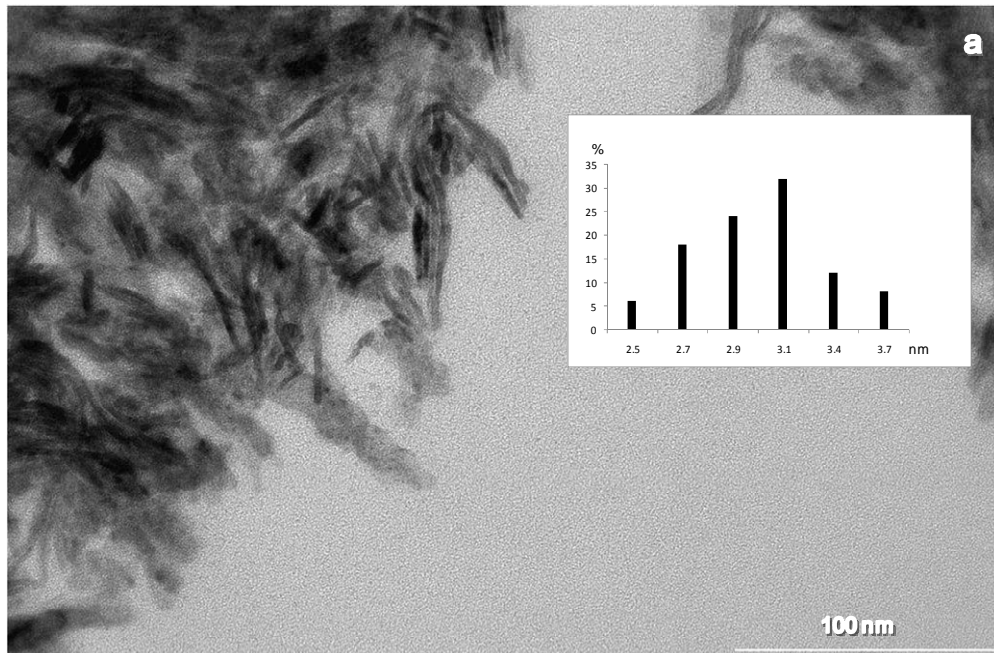


Figure V.15 Morphologie (MET) des nanofils de CuO et dans l'insert la distribution de taille des diamètres de ces nanofils.

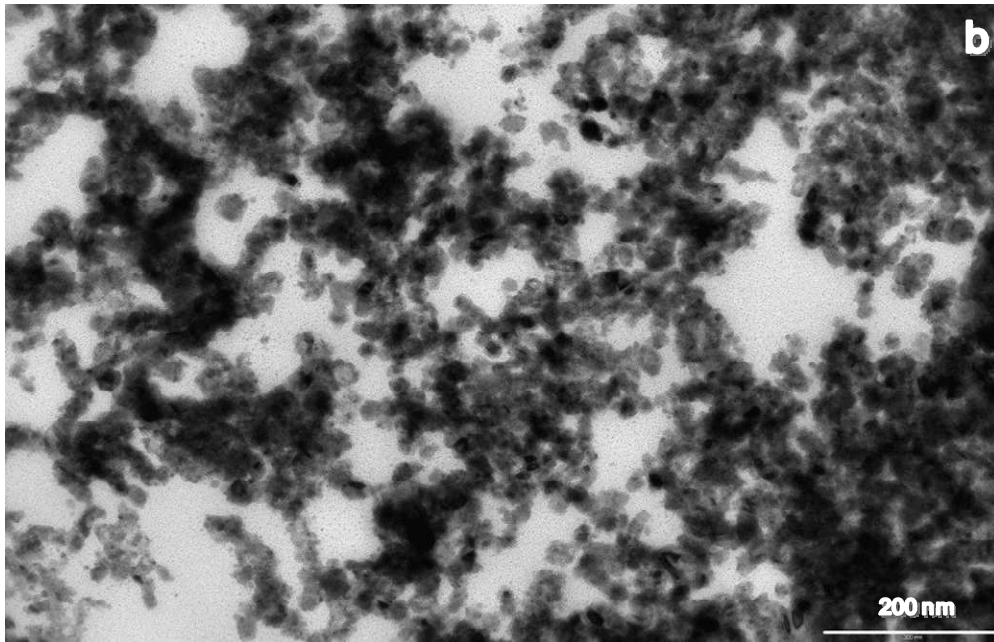


Figure V.16 Morphologie (MET) des nanoparticules de Cu métallique.

IV.3 Conclusion

Nous avons élaboré les poudres de ZnO, CuO et Cu nanostructurées, à température ambiante par précipitation chimique, contrairement à d'autres méthodes de réduction chimique qui nécessitent un recuit à des températures qui dépassent 400°C pour transformer l'hydroxyde en oxyde. La présence de l'éthylène glycol (EG) comme solvant, complexant et stabilisant, a joué un rôle important dans la synthèse et la stabilité de ces nanostructures.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que la poudre de ZnO a une structure Würtzite pure, sans pics d'hydroxyde de zinc. Tous les pics de diffraction de la poudre de CuO correspondent à la structure monoclinique. Les pics de Cu révèlent que La structure est cubique.

La microscopie électronique à balayage a montré que les poudres obtenues sont formées de feuilles de ZnO agglomérées. L'observation par microscopie électronique à transmission de la poudre de CuO révèle que ces nanostructures ultrafines sont composées de nanofils denses et compacts, de taille uniforme, de diamètre allant de 2,5 à 3,7 nm. De même l'image MET a mis en évidence le changement de forme des nanoparticules, après réduction de CuO par les borohydrures de sodium, d'une forme en nano bâtonnets à des nanoparticules de Cu de forme sphérique.

V. Elaboration et caractérisation des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence(RF)

V.1 Introduction

Dans ce paragraphe, sont présentées les conditions d'élaboration des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence et l'influence des paramètres de dépôt sur leurs propriétés structurales et optiques. La première étape consiste à déposer des couches minces de CuO à différentes pressions d'oxygène et différentes puissances radiofréquences. Dans une seconde étape, nous présentons l'influence des paramètres de dépôt, notamment la pression d'oxygène et la puissance, sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films obtenus.

V.2 Préparation et choix des substrats

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, il est nécessaire d'avoir un substrat dont la surface est soigneusement nettoyée, afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes. L'opération de nettoyage commence par un dégraissage en utilisant un détergent commercial et l'acétone pure. Le substrat est ensuite rincé avec de l'eau distillée puis séché à l'air et fixé au porte substrat à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation.

Les films destinés à la caractérisation par les rayons X et à l'étude des propriétés optiques ont été déposés sur des substrats de verre, alors que ceux destinés aux analyses par spectroscopie infrarouge ont été déposés sur des substrats de silicium.

V.3 Paramètres de dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique radiofréquence(RF)

Dans cette étude les échantillons ont été préparés par pulvérisation cathodique diode radiofréquence dans un système du type ALCATEL SCM 451, décrit dans le Chapitre II. Tous les dépôts ont été réalisés en utilisant le générateur radiofréquence ALCATEL ARF 601 à 13,56 MHz.

Les films ont été déposés à partir d'une cible cuivre de haute pureté 5N (99,999 %), de 10 cm de diamètre, sous une atmosphère constituée d'un mélange d'argon (Ar), de dioxygène (O₂) tous de pureté initiale 5N. Afin d'éliminer une éventuelle couche superficielle

contaminée par l'atmosphère ambiante (oxygène, carbone . . .) et stabiliser le plasma, la cible est prépulvérisée pendant une durée de 15 minutes environ avant chaque dépôt. Avant d'introduire les gaz de pulvérisation, la pression dans l'enceinte est abaissée jusqu'à 3.10^{-6} mbar à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile de type ALCATEL 6250 et d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033.

La distance entre la cible et les substrats a été fixée à 7 cm et le porte-substrats est relié à la masse. La pression totale au cours du dépôt a été fixée à 10^{-2} mbar. Pour réaliser un dépôt d'oxyde, on introduit l'oxygène par la microvanne d'oxygène jusqu'à une pression donnée (le pourcentage en pression d'oxygène est donné par : $P(O_2)/(P(O_2) + P(Ar))$) puis on complète la pression à 10^{-2} mbar par l'argon. Pour éviter le risque d'endommager la cible, celle-ci doit être refroidie par une circulation d'eau pour garder sa température la plus faible possible.

Dans un premier temps, tous les films minces de l'oxyde de cuivre ont été déposés à pression totale constante (10^{-2} mbar), sous différentes pressions partielles de dioxygène allant de 10 % à 50 % et à une puissance RF de 150 W. Dans un second temps les dépôts, de nos échantillons ont été effectués à pression totale constante (10^{-2} mbar), sous une pression partielle de dioxygène de 30 % et à différentes puissances RF, de 100W à 250W.

V.4 Dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation à différents % en pression de dioxygène

Tous les échantillons ont été déposés sous une puissance RF de 150W et à différentes pressions partielles de dioxygène (10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %). Le tableau V.2 résume les conditions de dépôt des couches minces de CuO à différents pourcentages en pression de dioxygène et sous une puissance RF de 150W. Le tableau V.2 donne les conditions de dépôt des couches minces de CuO à différents % en Pression de dioxygène.

Substrat	% en Pression de dioxygène	Puissance de dépôt	Durée de dépôt
Si +Verre	10%	150 W	120 min
Si +Verre	20%	150 W	120 min
Si +Verre	30%	150 W	120 min
Si +Verre	40%	150 W	120 min
Si +Verre	50%	150 W	120 min

V.5 Caractérisations structurale, morphologique et optique des couches minces de CuO déposées à différents pressions de dioxygène

V.5.1 Caractérisation structurale

Afin d'analyser les propriétés structurales des couches minces de CuO et l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la structure, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des couches minces déposées sur des lames de verre.

Sur la figure V.17, nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés, préparés sous différentes pressions partielles de dioxygène 10%, 20%, 30%, 40% et 50%. On observe sur cette figure des pics situés à $2\theta \approx 35.3^\circ$, 38.3° , 40.8° et 61.4° qui sont tous caractéristiques de la phase monoclinique de CuO selon la fiche standard JCPDS^o 45-0973. Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (002), (111) et ($\bar{1}$ 13) de cette phase. En plus il présente une orientation préférentielle selon le plan (002) correspondant à $2\theta \approx 35.3^\circ$, pour les pressions en dioxygène supérieurs 20 %. L'orientation préférentielle suivant la direction (111) est d'autant plus marquée que la pression partielle en dioxygène est inférieure à 20 %. Ces résultats de DRX sont en bon accord avec ceux de la littérature [18].

La taille des cristallites est déterminée par l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses. La figure V.18 représente la variation de la taille de cristallite en fonction de la pression partielle de dioxygène. On constate que la taille de cristallite varie lorsque la pression partielle en dioxygène varie. Les dépôts de CuO obtenus présentent une taille de cristallite comprise entre 20 nm et 33 nm et elle est maximale pour la pression partielle en dioxygène de 30 %.

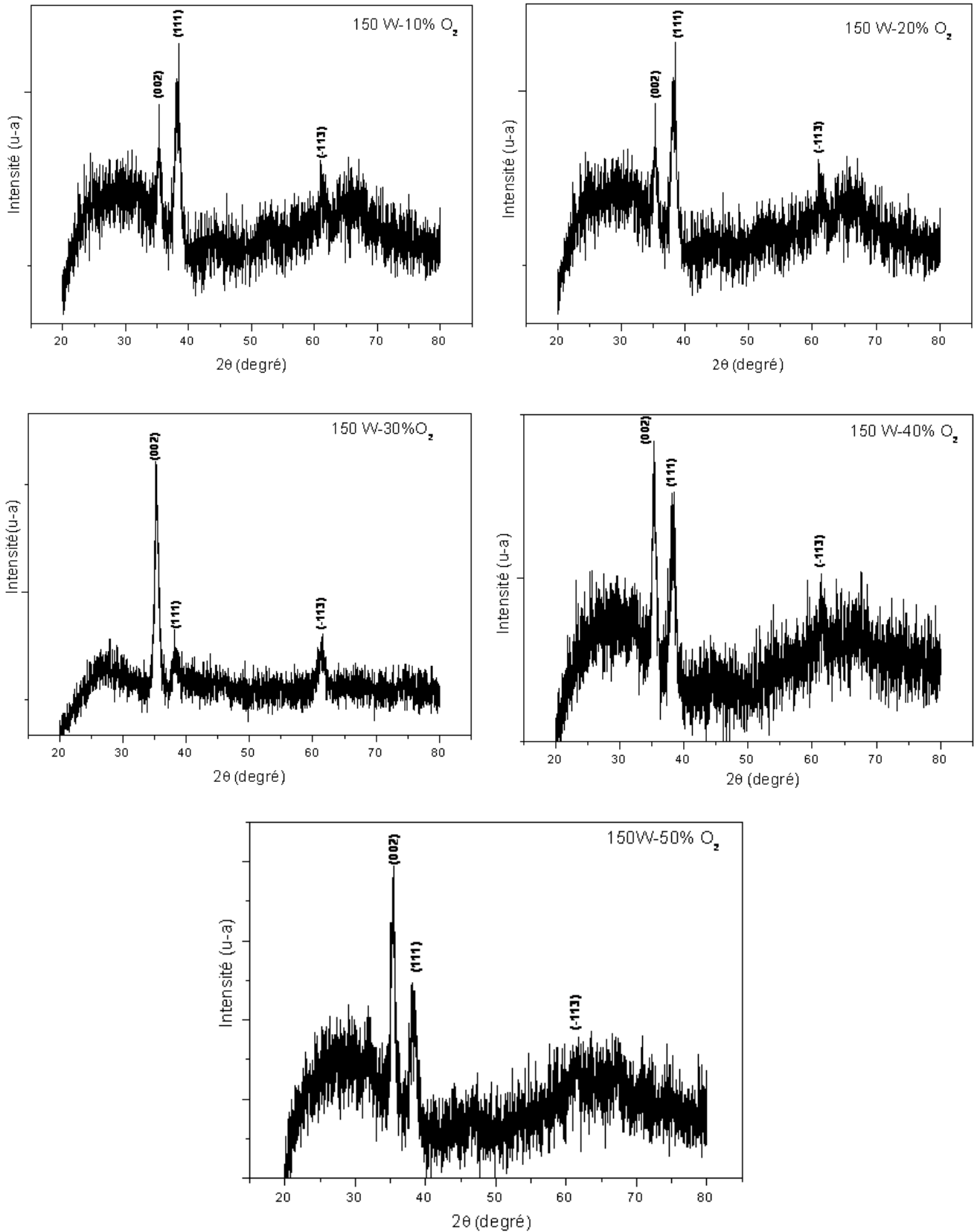


Figure V.17 Spectres de diffraction des rayons X de CuO préparés sous différentes pressions partielles de dioxygène de 10 % à 50 % et sous une puissance RF de 150 W.

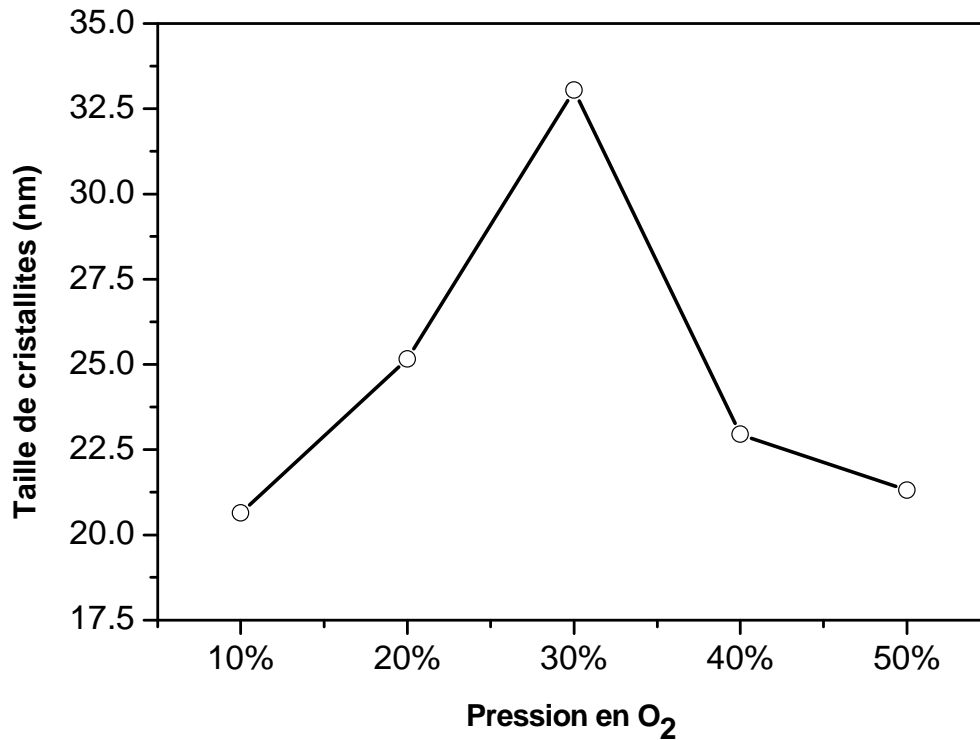


Figure V.18 Variation de la taille de cristallite des couches minces de CuO en fonction de la pression partielle de dioxygène.

V.5.2 Caractérisation morphologique

La figure V.19 montre des images AFM en 2D et 3D des couches d'oxyde CuO déposées sur des substrats en verre sous différentes pressions partielles de dioxygène (20 %, 30 % et 40 %) et sous une puissance RF de 150 W. Les rugosités Sq de surface et Rq selon une ligne des différents échantillons ont été calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel "Nanosurf easyScan" et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau V.3. Ces valeurs montrent que la rugosité Sq des couches de CuO décroît lorsque la pression partielle de dioxygène augmente. Ce résultat est de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

Pressions	Sq(nm)	Rq(nm)	taille de grain(nm)
20% en O ₂	7,35	4,12	92,3
30% en O ₂	5,54	6,33	239,3
40% en O ₂	2,31	1,61	137

Tableau V.3 : Rugosités Sq et Rq et tailles de grains de couches minces de CuO déposées à différentes pressions partielles en dioxygène et une pression RF de 150 W

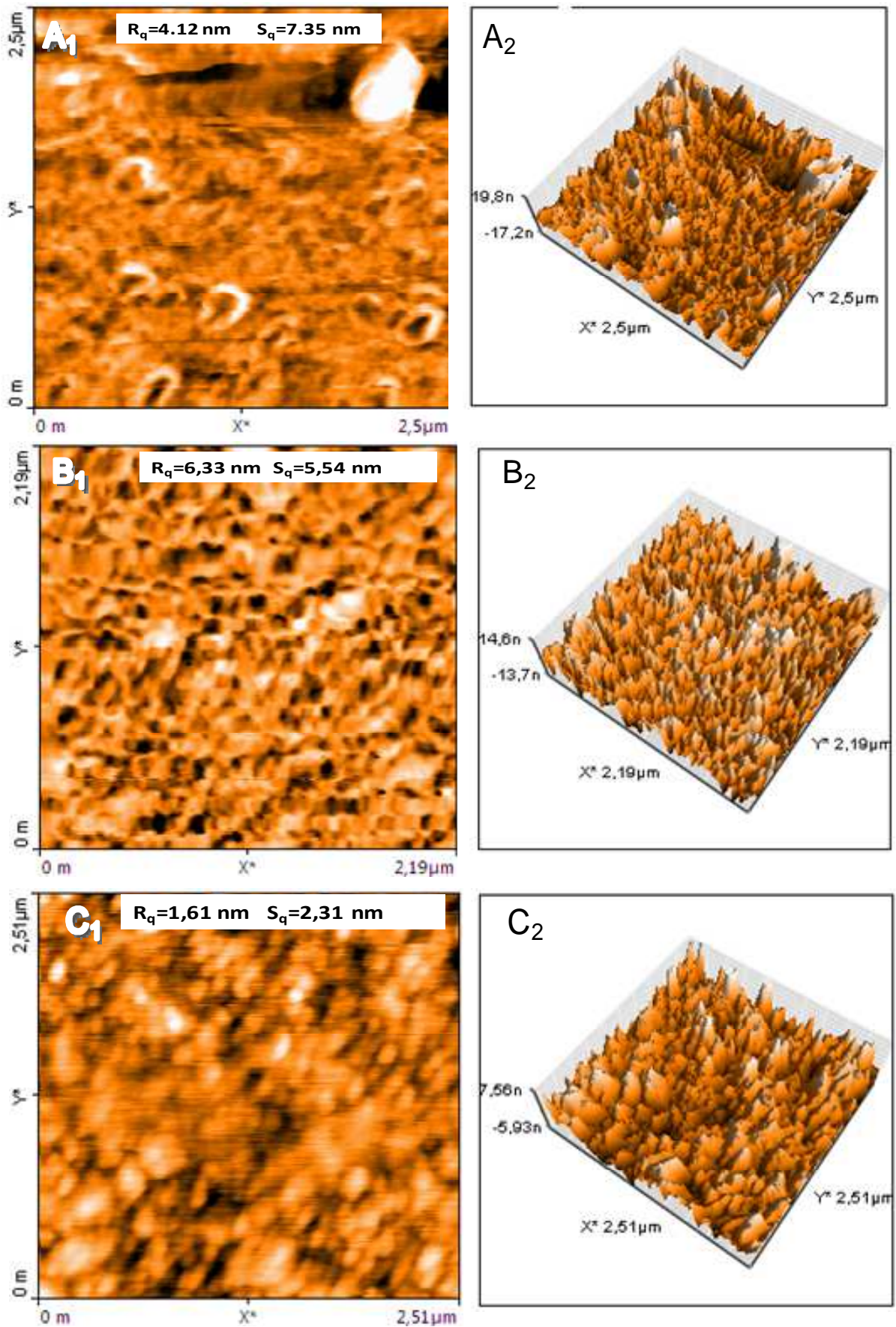


Figure V.19 Images AFM des échantillons de CuO en 2D et 3D A) 20 % B) 30 % et C) 40 %

V.5.3 Caractérisation optique dans le domaine UV–VIS–PIR

V.5.3.1 Mesure de la transmission optique

La mesure de la transmittance UV-Visible a été utilisée pour déterminer le gap optique des couches minces de CuO. La transmission optique de CuO a été mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente, longueur d'onde allant de l'UV (300 nm) jusqu'au proche infrarouge (3000 nm).

La Figure V.20 montre les spectres de transmittance (%) des couches minces de CuO déposées sous différentes pressions partielles de dioxygène (10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %). Sur les spectres de transmission, on observe des oscillations dans la fenêtre de transparence du matériau. Celles-ci résultent du phénomène d'interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples aux interfaces substrat/couche et couche/air. On remarque que la transmittance est proche de 70 % pour des longueurs d'onde supérieures à 780 nm. La chute abrupte de la transmittance pour les longueurs d'ondes inférieures à 780 nm, correspond à l'absorption dans l'oxyde de cuivre dû aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Aux faibles longueurs d'onde $\lambda \leq 500$ nm, les valeurs de transmittance de nos couches d'oxydes sont proches de 0.

V.5.3.2 Détermination du gap optique E_g

Pour déterminer le gap optique E_g , des couches minces, à partir des spectres de transmission, nous avons utilisé la loi de Tauc [19]. Cette loi est définie par la relation :

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

où m est un nombre ne pouvant prendre que certaines valeurs suivant la nature de la transition mise en jeu, E_g est la valeur du gap optique en (eV), $h\nu$ est l'énergie des photons incidents en (eV), A une constante et α le coefficient d'absorption. Le paramètre m peut prendre les valeurs suivantes [20]:

- 2, dans le cas d'une transition directe permise,
- 1/2, dans le cas d'une transition indirecte permise.

Généralement, pour déterminer la valeur et la nature du gap optique, on trace les différentes courbes $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour les différentes valeurs de m . L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe nous permet alors de remonter au gap. Pour déterminer la nature de la transition, on prend la courbe correspondant à la meilleure approximation linéaire.

Les largeurs de la bande interdite E_g des différentes couches de CuO obtenues à différentes pressions partielles en dioxygène ont été évaluées par la méthode de Tauc. L'ensemble de ces résultats est synthétisé dans le Tableau IV. 4.

Pressions partielles en dioxygène en %	10	20	30	40	50
Energie de gap (eV)	1.79	1.66	1.6	1.56	1.54

Tableau V.4 Largeur de la bande interdite des couches minces de CuO déposées à différentes pressions partielles en dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

La largeur de bande interdite des couches minces de CuO dépend donc de la pression partielle de dioxygène (figure V.21), elle varie entre 1,54 eV et 1,79 eV. Ces valeurs de l'énergie de la bande interdite sont en accord avec les travaux des auteurs [18]. Ce comportement peut être attribué au confinement quantique [21] résultant de la taille des nanoparticules obtenues à 10 %, 20 %, 40 % et 50 % en pression partielle en dioxygène. Il est généralement reporté que le CuO_2 (de gap de l'ordre de 1,8 eV) est formé pour les faibles pressions en dioxygène, celui-ci réagit en suite avec O_2 pour donner le CuO (de gap variant entre 1.3 à 1.8 eV). La variation la largeur de bande interdite en fonction de la pression partielle de dioxygène est représentée dans la figure V.22

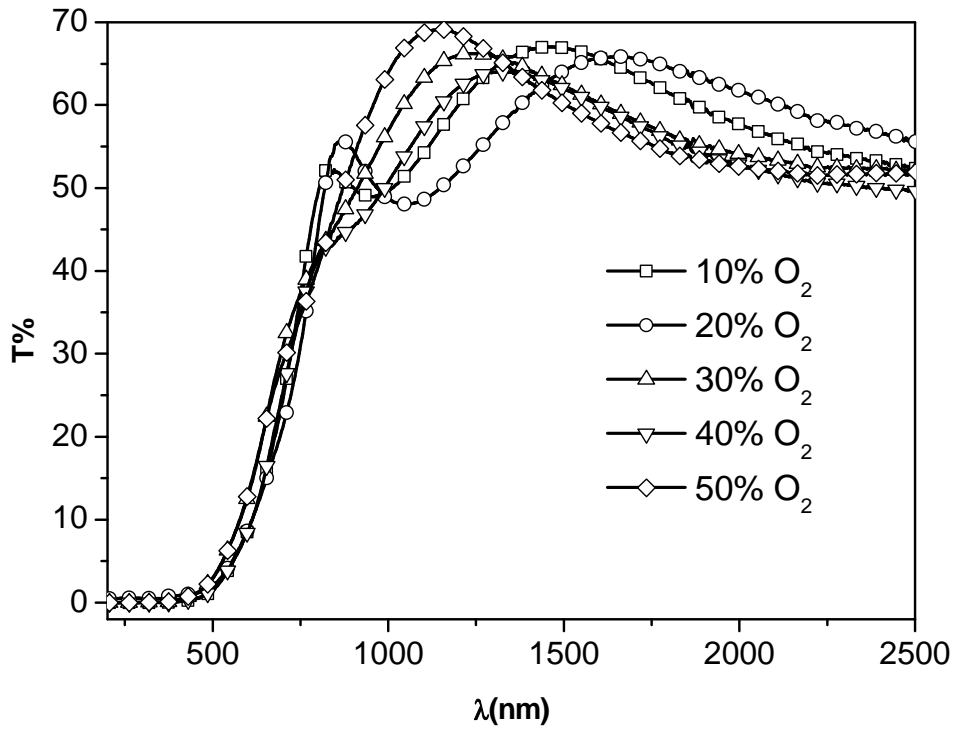


Figure V.20 Spectres de transmittance des couches de CuO obtenues à différentes pressions partielles de dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

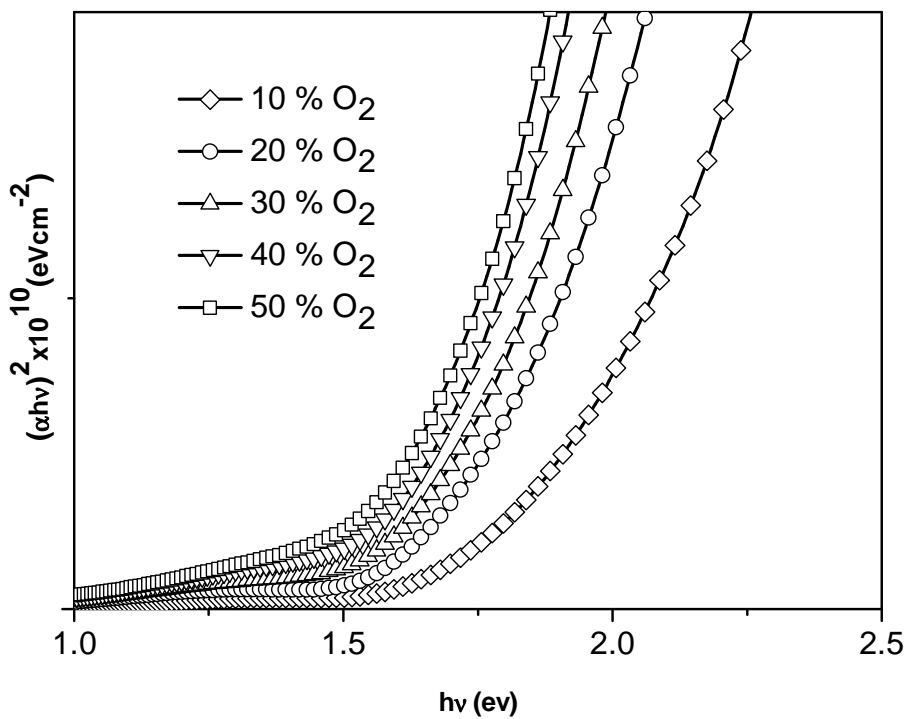


Figure V.21 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les différentes couches de CuO obtenues à différentes pressions partielles en dioxygène et une puissance RF de 150 W (la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

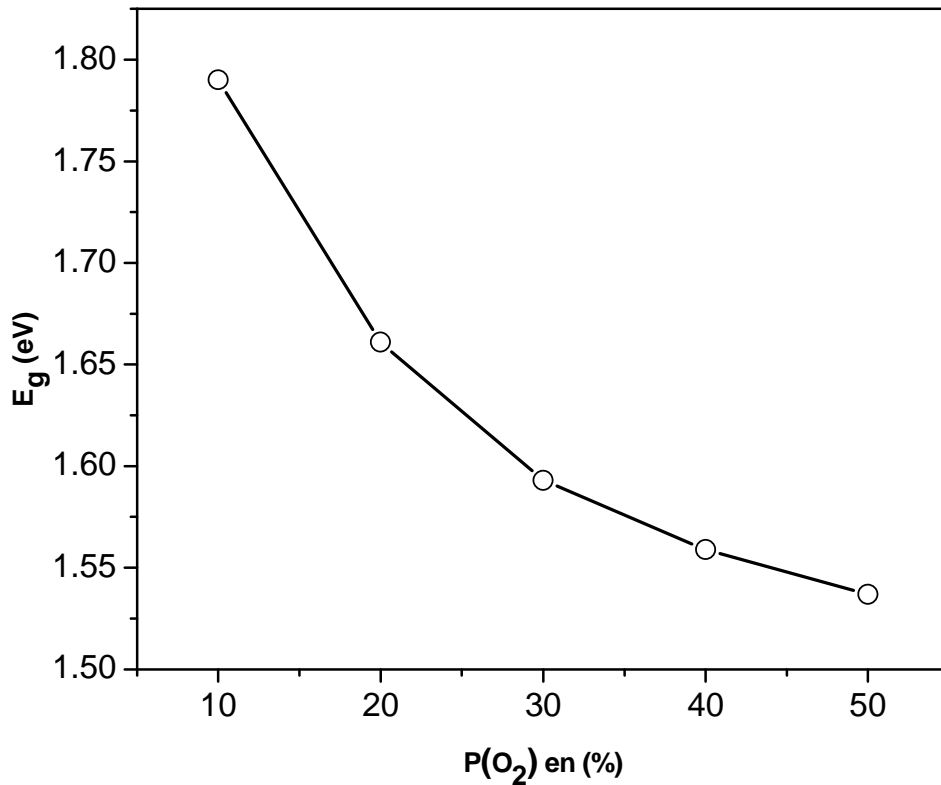


Figure V.22 : Variation la largeur de bande interdite en fonction de la pression partielle de dioxygène.

V.6 Dépôt des couches minces de CuO par pulvérisation à différents puissances RF et sous une pression partielle de dioxygène de 30 %

Tous les échantillons ont été déposés à pression partielle de dioxygène constante (30 %) et sous différentes puissances RF. Le tableau V.5 résume les paramètres de dépôt des couches minces de CuO à 30 % en pression de dioxygène et à différentes puissances RF.

Substrat	Pression de dioxygène en %	Puissance de dépôt	Durée de dépôt
Si +Verre	30%	100 W	120 min
Si +Verre	30%	150 W	120 min
Si +Verre	30%	200 W	120min
Si +Verre	30%	250 W	120min

Le tableau V.5 Les conditions de dépôt des couches minces de CuO à différentes puissances

V.7 Caractérisations structurale, morphologique et optique des couches minces de CuO déposées à 30 % en dioxygène et à différentes puissances RF

V.7.1 Caractérisation structurale

Afin d'analyser les propriétés structurales des couches minces de CuO et l'influence de la puissance RF sur la structure, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des couches minces déposées sur des lames de verre.

La figure V.23 montre les spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons déposés, en faisant varier la puissance RF de 100 W à 250 W. On observe sur cette figure des pics situés à $2\theta \approx 35.3^\circ$, 38.3° et 61.4° . Toutes ces raies sont caractéristiques de la phase CuO, et elles sont en accord avec le fichier standard JCPDS N°45-0973. Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (002), (111) et ($\bar{1}$ 13). Le CuO obtenu a une structure monoclinique et présente une orientation préférentielle selon le plan (002) correspondant à $2\theta \approx 35.3^\circ$. Ces résultats de DRX sont en accord avec ceux de la littérature [22,23].

La taille D des cristallites est déterminée par l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. La figure V.24 représente la variation de la taille de cristallite en fonction de la puissance RF. On constate que la taille de cristallite varie lorsque la puissance RF varie. Ainsi, lorsque la puissance RF passe de 100W à 250W. Les dépôts de CuO, obtenus présentent une taille de grains comprise entre 23 nm et 33 nm et elle est maximale pour la puissance RF 150W. En effet il est généralement reporté que lorsque la puissance RF augmente, la mobilité des espèces pulvérisées augmente et la cristallinité augmente aussi. Cependant, pour des puissances RF élevées, le phénomène de repulvérisation est prépondérant entraînant la diminution de l'épaisseur et de la cristallinité des couches.

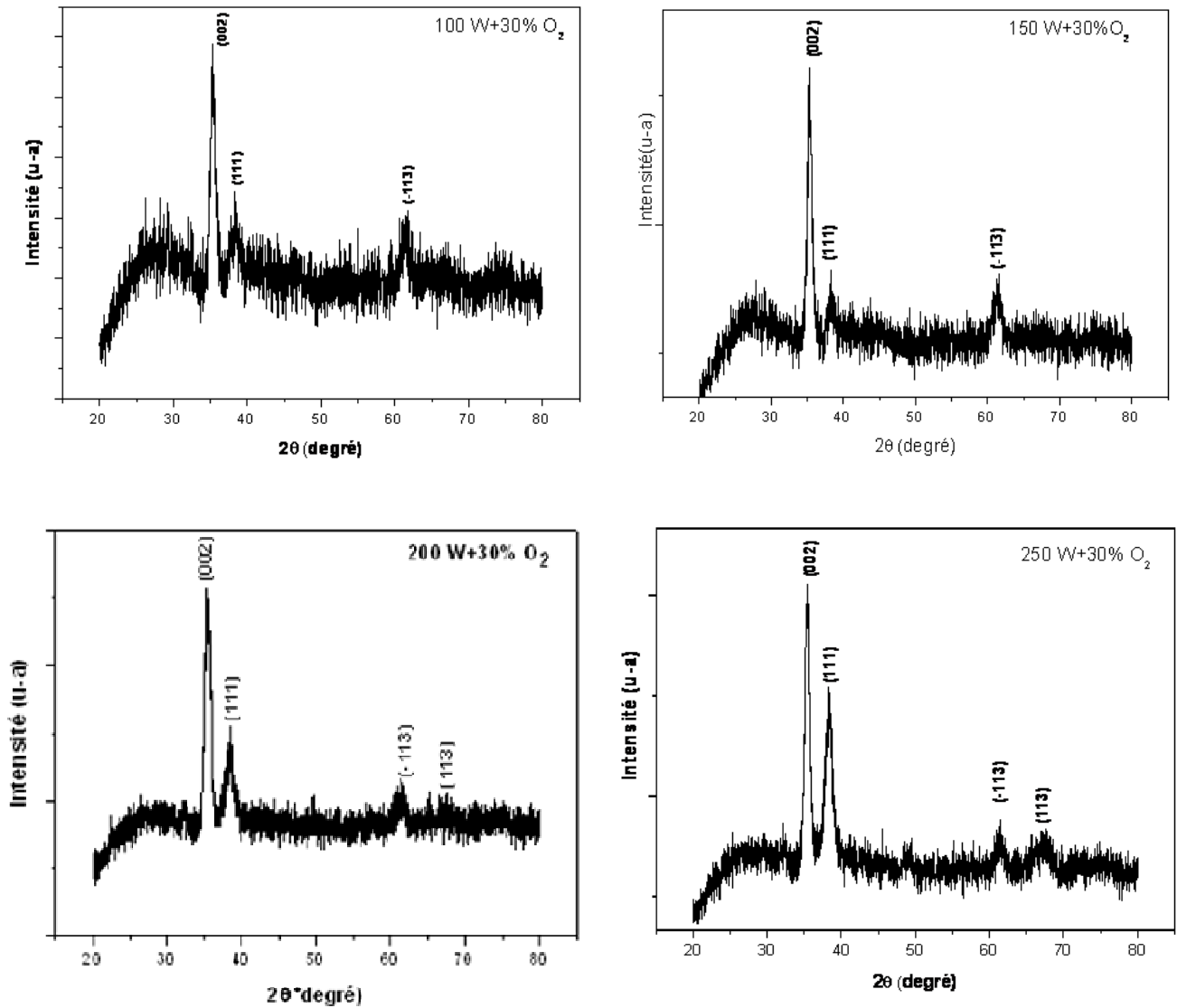


Figure V.17 Spectres de diffraction des rayons X de CuO préparés sous une pression partielle de dioxygène de 30 % et différentes puissances RF.

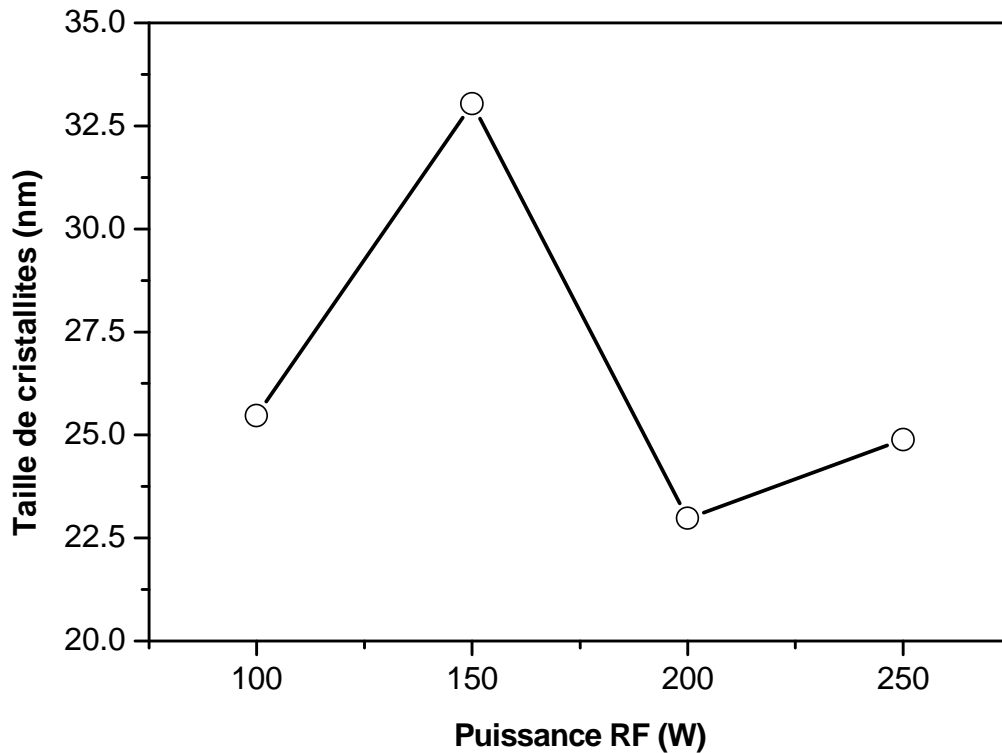


Figure V. 24 Variation de la taille de cristallite en fonction de la puissance RF.

V.7.2 Caractérisation morphologique

La figure V.25 montre des images AFM en 2D et 3D dimensions des couches d'oxyde CuO déposées sur des substrats de verre, en faisant varier la puissance RF de 150 W à 250 W et sous une pression partielle de dioxygène de 30 %. Les rugosités Sq de surface et Rq selon une ligne des différents échantillons ont été calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel "Nanosurf easyScan" et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau V.6. Ces valeurs montrent que la rugosité Sq des couches de CuO est importante pour la puissance RF 150 W. Ces résultats montrent que la rugosité est importante pour la puissance 150 W et 30% en dioxygène, donc la couche mince de CuO fabriquée dans ces conditions est la mieux adaptée pour les applications photovoltaïques.

Puissances RF	Sq(nm)	Rq(nm)	taille de grain(nm)
150 W	5,54	6,33	239,3
200 W	2,93	3,35	91
250 W	3,21	3,41	70,7

Tableau V.6 Rugosités Sq et Rq et tailles de grains de couches minces de CuO déposées à différentes puissances RF et sous une pression partielle de dioxygène de 30 %

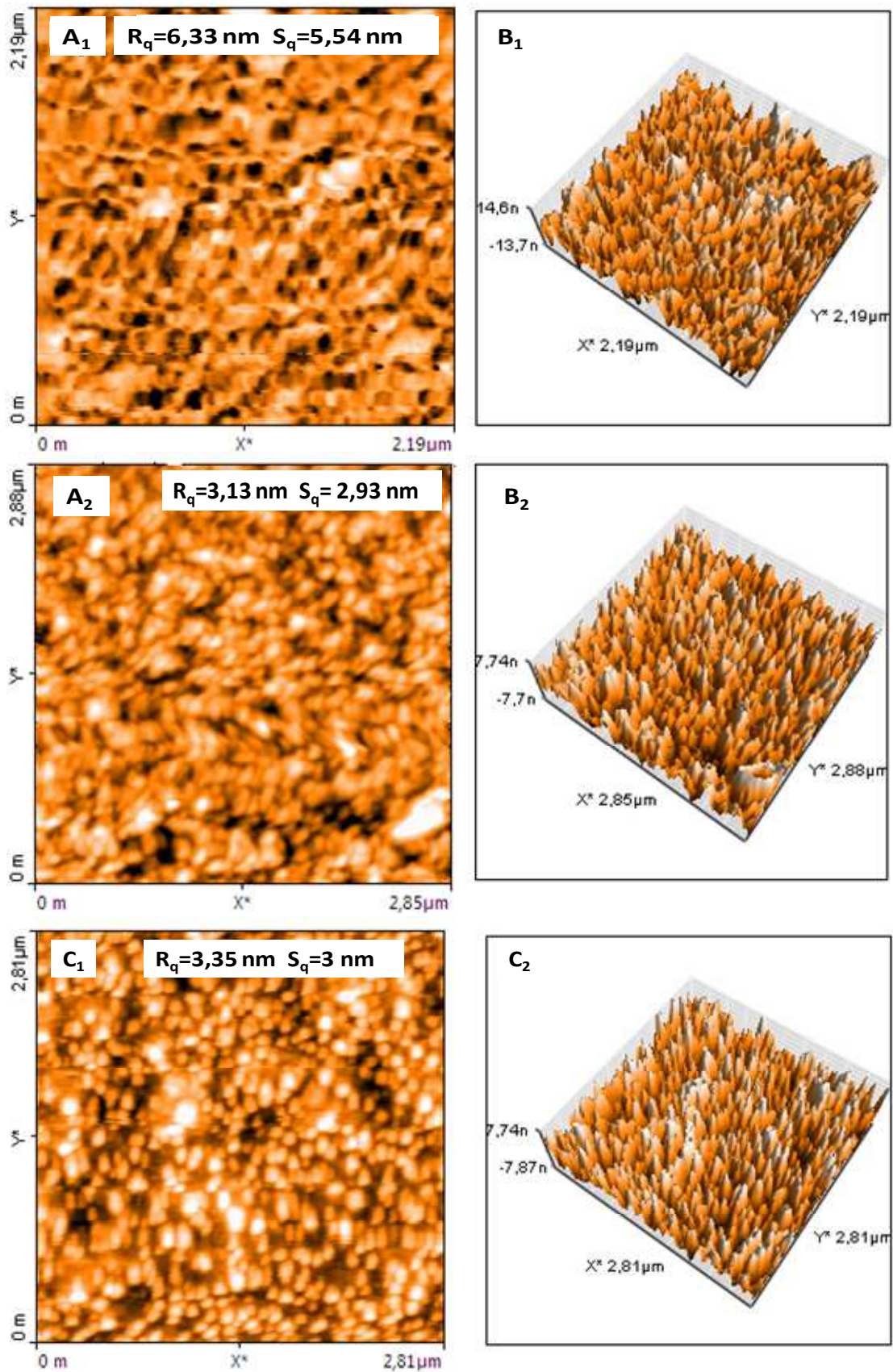


Figure V.25 Images AFM en 2D et 3D des films de CuO déposées à différentes puissances RF et sous une pression partielle de dioxygène de 30 % a) 150W, b) 200 et c) 250W.

V.7.3 Caractérisation optique dans le domaine UV–VIS–PIR

V.7.3.1 Mesure de la transmission optique

La transmission optique de CuO a été mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente, longueur d'onde allant de l'UV (300 nm) jusqu'au proche infrarouge (3000 nm). Sur les spectres de transmission, des oscillations sont observées dans la fenêtre de transparence du matériau. Celles-ci résultent du phénomène d'interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples et aux interfaces substrat/couche et couche/air.

La Figure V.26 montre les spectres de transmittance des couches minces de CuO en fonction de la puissance RF. On remarque de même que la transmittance est proche de 70 % pour des longueurs d'onde supérieures à 780 nm. La chute abrupte de la transmittance pour les longueurs d'ondes inférieures à 780 nm, correspond à l'absorption dans l'oxyde de cuivre due aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Aux faibles longueurs d'onde $\lambda \leq 500$ nm, les valeurs de la transmittance de nos couches d'oxyde sont proches de 0.

V.7.3.2 Détermination du gap optique E_g

Comme le cas précédent le gap optique E_g , des couches minces de CuO, est déterminé à partir des spectres transmission, selon la loi de Tauc.

La largeur de la bande interdite des couches minces de CuO dépend donc de la puissance RF (figure V.27), elle varie entre 1,45 eV et 1,82 eV. L'ensemble de ces résultats est regroupé dans le Tableau V.6. Ces valeurs sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [18]. La variation du gap optique des films minces de CuO en fonction de la puissance RF (100, 150, 200 et 250 W) est représentée sur la figure V.28. On constate que le gap optique des couches minces de CuO décroît quand la puissance RF augmente.

puissances RF (W)	100	150	200	250
Energie de gap (eV)	1.82	1.63	1.49	1.45

Tableau V.6 Largeur de la bande interdite de couches minces de CuO déposées à différentes puissances RF (avec $P(O_2) = 30$ %, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

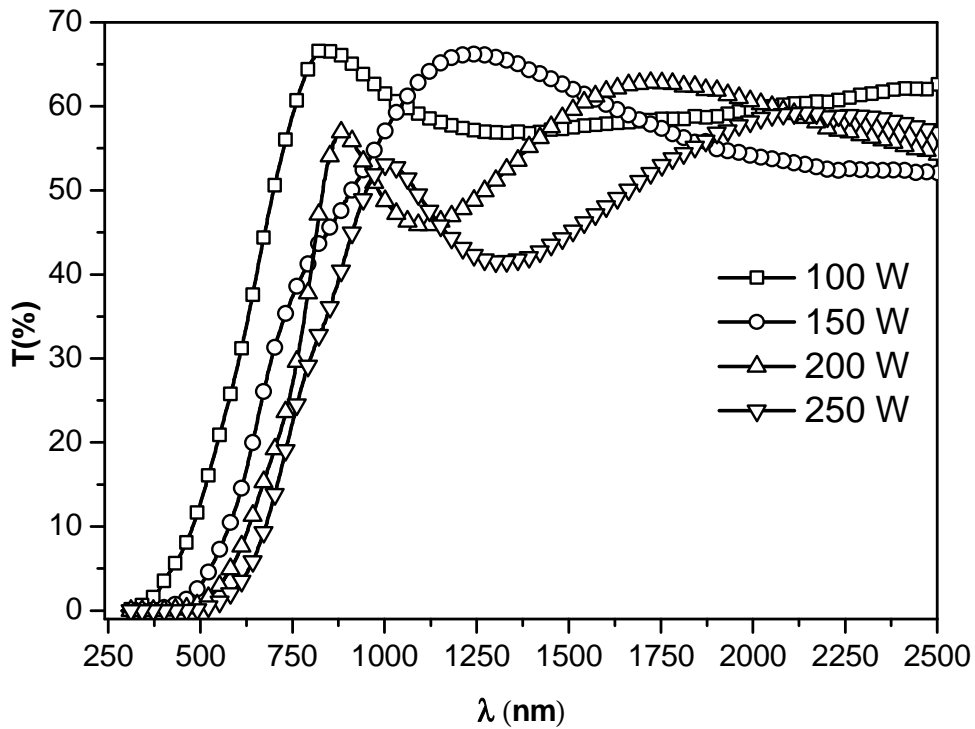


Figure V.26 Spectres de transmittance (en %) des différentes couches de CuO obtenues à différentes puissances RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

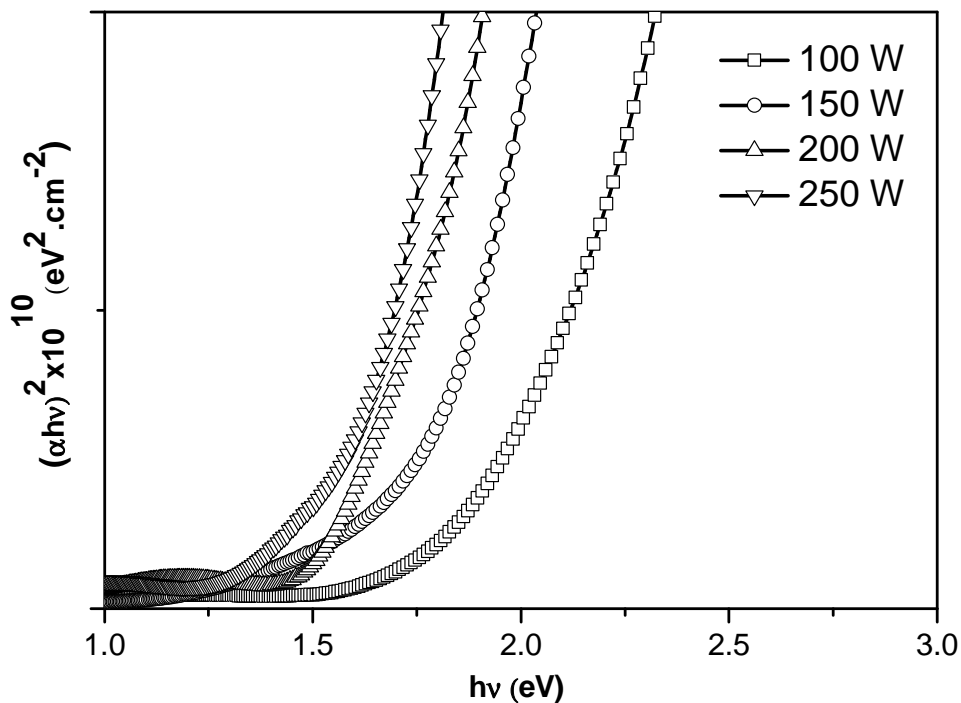


Figure V.27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement pour les différentes couches de CuO obtenues à différentes puissances RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

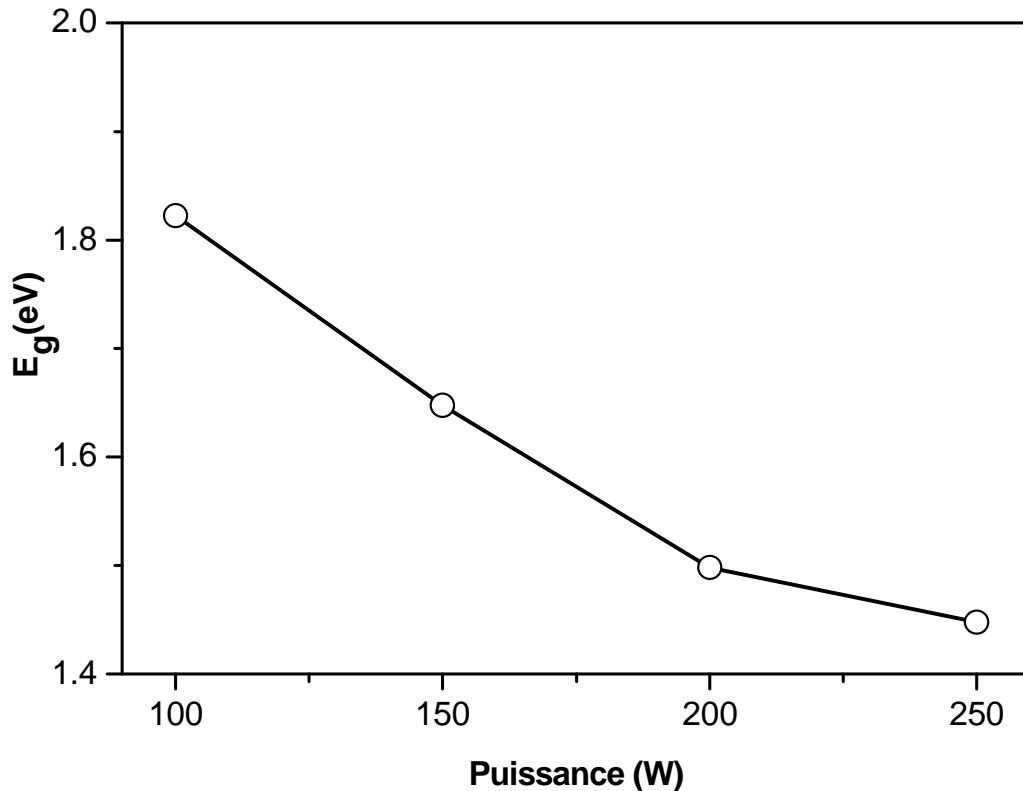


Figure V.28 : variation la largeur de bande interdite en fonction de la puissance RF (avec $P(O_2) = 30\%$, la pression de dépôt = 10^{-2} mbar).

V.8 Conclusion

Les couches minces de CuO ont été déposées à différentes pressions de dioxygène et différentes puissance radiofréquences, la pression totale a été maintenue constante (10^{-2} mbar). L'analyse par diffraction des rayons (DRX) a confirmé que ces films minces ont une structure de symétrie monoclinique. Il présente une orientation préférentielle selon le plan (002) correspondant à $2\theta \approx 35.3^\circ$

La taille de cristallites varie avec la pression partielle en dioxygène et la puissance RF. Ainsi, lorsqu' on varie ces deux paramètres la taille de cristallite est comprise entre 20 nm et 33 nm et elle est maximale pour la pression partielle en dioxygène de 30% et la puissance RF 150 W.

Les spectres de transmittance des couches minces de CuO obtenues sont proches de 70%, leur largeur de bande interdite varie entre 1,54 eV et 1,79 eV.

Références

- [1] P. Neufeld, H. O. Ali, *J. Electrochemical. Soc.*, Vol. 120 (4) (1973) 479-484,
- [2] H. Masuda, M. Satoh, , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1B) (1996) 126-129,
- [3] J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun and X. H. Xia, *Chemical Materials*, 16 (2004) 1841-1844.
- [4] Wen-Jin Li *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7167–7172.
- [5] A.L. Prieto, M.S. Sander, M.S. Martin-Gonzalez, R. Gronsky, T. Sands, and A.M. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.* 123(2001) 7160
- [6] Wang, W.L., C.C. Wan, and Y.Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 110(26) (2006) 12974-12980.
- [7] Picht, O., Growth and characterization of bismuth telluride nanowires. 2010, University of Heidelberg, Germany
- [8] Li, L., et al., *Nanotechnology*, 17(6) (2006) 1706-1712
- [9] V.D. Zande, C. Schönenberger, Fokking, Krüger, *J. Phys. Chem .B*,101(1997) 5597-5605.
- [10] C. Schönenberger, V.D. Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B* 101(1997) 5497-5505.
- [11] Xueai Li, Chunsheng Wang, Xijiang Han, Ying Wu. *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 211– 217
- [12] Chuan Wu, Ying Bai, Dan-Xian Liu, Feng Wu, Mei-Li Pang, Bao-Lian Yi. *Catalysis Today* 170 (2011) 33– 39
- [13] Debao Wang, Yihong Zhao, Caixia Song, *Solid State Sci.* 12 (2010) 776
- [14] V. Pachauri, K. Kern, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* 498 (2010) 31732.
- [15] Y.F. Zhu, G.H. Zhou, H.Y. Ding, A.H. Liu, Y.B. Lin, N.L. Li, *Physica E* 42 (2010) 2460.
- [16] E. S Jang, J-H. Won, Y. W. Kim, Z. Cheng, J. H. Choy, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1835
- [17] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96
- [18] Hsin-Chun Lu, Chun-Lung Chu, Chi-You Lai, Yu-Hsiang Wang. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4408–4412
- [19] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi.* 15(1966) 627
- [20] H. T. El-Shair, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* (53) (1991) 164
- [21] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, *Mat. Chem. Phys.* 74 (2002) 83-91
- [22] H. Wang, J.-Z. Xu, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *J. Cryst. Growth* 244 (2002) 88
- [23] Ahalapitiya H. Jayatissa, K. Guo, Ambalangodage C. Jayasuriya. *Applied Surface Science* 255 (2009) 9474–9479

Conclusion générale

Le travail de la présente thèse est consacré à la synthèse et la caractérisation d'une variété de matériaux de basse dimensionnalité à savoir : les membranes d'alumine nanoporeuses, les couches minces de Bi_2Te_3 sur un substrat d'ITO, les nanofils de Bi_2Te_3 et de Co-Ni par la méthode template, les nanoparticules de ZnO, de CuO et de Cu métallique par réduction chimique et en fin les films minces de CuO par pulvérisation RF. Pour mener à bien ce travail, plusieurs conditions expérimentales ont été testées à fin de cerner les paramètres optimales permettant de synthétiser ces matériaux nanostructurés.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, morphologiquement par microscopie électronique. Les caractérisations optiques ont été faites dans le domaine de longueurs d'ondes UV-Visible proche infrarouge.

Dans un premier temps, nous avons élaboré avec succès des films anodiques d'alumine nanostructurés, par la méthode de double anodisation de substrats d'aluminium ayant subi un recuit thermique et un électropolissage préalable. Après l'anodisation, un traitement des films anodiques, dans une solution d'acide orthophosphorique à 5% massique, a permis d'élargir le diamètre des pores. Nous avons étudié les effets des paramètres d'anodisation (la tension appliquée et la concentration de l'acide oxalique), sur les propriétés géométriques des films anodiques. Il ressort de cette étude que :

- La croissance de l'oxyde d'aluminium nanostructuré est fortement influencée par le potentiel imposé et la concentration de l'acide au cours de l'anodisation.
- La structure d'alumine ordonnée a été obtenue pour un potentiel de 40 V et 0,3 M d'acide oxalique et une température de 8°C. Le diamètre des pores est de l'ordre de 52 nm, et une disposition hexagonale de ces pores est clairement vue dans la transformé de Fourier (FFT) des images obtenues par MEB.
- Le diamètre des pores et la distance interpore augmentent avec le potentiel d'anodisation, la distribution hexagonale commence à se dégrader lorsqu'on s'écarte des conditions d'anodisation 40 V et 0,3 M d'acide oxalique et une température de 8°C.
- Le diamètre des pores et la distance interpore des membranes augmentent en fonction de la concentration de l'acide oxalique.

Nous avons par la suite mené une étude électrochimique du système Bi-Te pour explorer les conditions expérimentales permettant la synthèse de ce système sous forme de couches minces et de nanofils.

Dans un premier temps, une étude voltampérométrique de chaque élément pris séparément, en présence et en absence de DMSO, nous a permis de déterminer leur potentiel de dépôt et leur potentiel de dissolution. De même l'étude de la cinétique du système Bi-Te par mesures voltampérométrique a révélé la présence de deux pics d'oxydation attestant le dépôt des deux éléments. Dans un second temps, nous avons exploré la croissance potentiostatique des films minces du système Bi-Te par electrodeposition sous différentes tensions de déposition (-100 ; -150 ; - 200 ; - 250 ; -300 et -350 mV/ECS) choisis, au voisinage du pic de réduction. L'ensemble de résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- les dépôts effectués en absence de DMSO n'adhèrent pas sur le substrat d'ITO.

-La diffraction des rayons X (DRX) a montré que les raies observées sont caractéristiques de la phase Bi_2Te_3 . Le pic qui correspond aux plans (015) est le plus intense, cela indique que l'axe [015] peut être considéré comme l'axe d'orientation préférentielle de croissance des films minces de Bi_2Te_3 sur un substrat d'ITO. Ces films présentent une taille de cristallite comprise entre 51,94 et 57,43nm.

-Les courbes des courant normalisés i/i_m et $(i/i_m)^2$ en fonction de t/t_m montrent que l'électrodéposition de Bi_2Te_3 suit la courbe théorique du mécanisme de nucléation instantanée 3D pour les potentiels cathodiques élevés. Pour un rapport de concentration Bi/Te de 1, en présence de DMSO, le dépôt du système Bi-Te sur un substrat d'ITO, révèle des densités de nucléi plus élevées pour les potentiels plus cathodiques.

Nous avons aussi synthétisé des nanofils par réduction électrochimique dans une matrice d'alumine nanoporeuse. Cette technique nécessite la dissolution de la couche barrière, aux fonds des pores, pour rendre ces matrices exploitables. Pour cela, nous avons effectué, un traitement chimique de ces membranes dans une solution d'acide phosphorique à 5% en masse, thermostatée à 30°C, pendant une durée bien déterminé, de façon à ne pas endommager la structure poreuse. La métallisation d'une face de la membrane a été effectuée en déposant une fine couche d'or par pulvérisation cathodique. La synthèse des nanofils de Bi_2Te_3 dans la membrane a été effectuée à l'aide d'un montage électrochimique à trois électrodes.

L'analyse par diffraction des rayons (DRX) a confirmé que les nanofils obtenus présentent une structure rhomboédrique de Bi_2Te_3 . Le pic qui correspond aux plans (015) est le plus intense, cela indique que l'axe [015] peut être considéré comme l'axe d'orientation préférentielle de croissance des nanofils de Bi_2Te_3 élaborés dans une membrane nanoporeuse d'alumine. Dans la limite de la résolution du microscope électronique utilisé, nous avons observé l'aspect cylindrique et la section uniforme sur toute la longueur des nanofils.

La méthode Template a aussi été utilisée pour la fabrication de nanofils de l'alliage Ni6Co par la réduction chimique. Pour réduire les ions de nickel et de cobalt préalablement dispersés au sein d'une matrice nanoporeuse d'alumine par imprégnation, nous avons utilisé les borohydrures de sodium (NaBH_4). Les spectres de diffraction des rayons X des alliages Ni-Co à différentes proportions montrent l'absence de pics de Bragg et la présence des bosses correspondent à l'état amorphe des produits obtenus. La microscopie électronique a révélé clairement la morphologie des nanofils de Ni-Co à l'intérieur des pores des membranes nanoporeuses.

D'un autre côté, la synthèse des poudres de ZnO, CuO et Cu nanostructurées, a été menée à température ambiante, par précipitation chimique, contrairement à d'autres méthodes de réduction chimique qui nécessitent un recuit à des températures qui dépassent 400°C pour transformer l'hydroxyde en oxyde. La présence de l'éthylène glycol (EG) comme solvant, complexant et stabilisant, a joué un rôle important dans la synthèse et la stabilité de ces nanostructures. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que :

- La poudre de ZnO a une structure Würtzite pure, sans pics d'hydroxyde de zinc.
- Tous les pics de diffraction X de la poudre de CuO correspondent à la structure monoclinique.
- Les pics de diffraction X de la poudre, obtenue par réduction chimique de CuO par les borohydrures de sodium (NaBH_4), sont caractéristiques de la phase Cu métallique. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX.

La microscopie électronique à balayage a montré que les poudres de ZnO obtenues sont formées de nanofeuilles agglomérées. L'observation par microscopie électronique à transmission de la poudre de CuO révèle que ces nanostructures ultrafines sont composées de nanofils denses et compacts, de taille uniforme, de diamètre allant de 2,5 à 3,7 nm. De même les images MET ont mis en évidence le changement de forme des nanoparticules,

après réduction de CuO par les borohydrures de sodium, d'une forme en nano bâtonnets à des nanoparticules de Cu de forme sphérique.

Finalement, des couches minces de CuO ont été déposées par pulvérisation cathodique diode radiofréquence, à partir d'une cible de cuivre et sous une atmosphère réactive constituée d'un mélange argon-oxygène. L'analyse par diffraction des rayons (DRX) a confirmé que les couches minces de CuO ont une structure de symétrie monoclinique de groupe C2/c. Il présente une orientation préférentielle selon le plan (002) correspondant à $2\theta \approx 35.3^\circ$, pour les pressions en dioxygène supérieures 20%. L'orientation préférentielle selon la direction (111) est d'autant plus marquée que la pression partielle en dioxygène est inférieure à 20%.

La taille de cristallite varie lorsque la pression partielle en dioxygène varie. Ainsi, lorsque la pression en dioxygène varie entre 10% et 50%, la taille de cristallite est comprise entre 20 nm et 33nm et elle est maximale pour la pression partielle en dioxygène de 30%.

D'un autre côté, lorsque la puissance RF passe de 100W à 250W, les dépôts de CuO, obtenus présentent une taille de grains comprise entre 23 nm et 33nm et elle est maximale pour la puissance RF 150W.

Les spectres de transmittance, des couches minces de CuO déposées sous différentes pressions partielles de dioxygène (10%,20%,30%,40%et 50%), présentent des oscillations dans la fenêtre de transparence du matériau. Celles-ci résultent du phénomène d'interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples et aux interfaces substrat/couche et couche/air. La transmittance est proche de 70% pour des longueurs d'onde supérieures à 780 nm. La largeur de bande interdite des couches minces de CuO dépend de la pression partielle de dioxygène et de la puissance RF. Elle varie entre 1,79 eV et 1,54 eV lorsque la pression partielle de dioxygène passe de 10% à 50%. De même lorsque la puissance RF varie entre 100W et 250 W, la largeur de la bande interdite des couches minces de CuO varie entre 1,45 eV et 1,82 eV. Ce comportement est attribué probablement à l'accroissement de l'effet de confinement quantique résultant de la diminution de la taille des nanoparticules.