République Algérienne Démocratique et Populaire

***Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique***

**UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES**

**Faculté de Génie Electrique**

***Département d'Electronique***

Thèse présentée par :

***Mr. NEHAL Mohamed El Fatah***

Pour l'obtention du diplôme de :

**Doctorat 3ème Cycle en : Electronique**

***Spécialité : Matériaux avancés pour applications photovoltaïques***

**Intitulé de la thèse :**

# *Fabrication et caractérisation de couches minces nanocomposites Ag@AgCl pour des applications photovoltaïques.*

*Présentée devant le jury composé de* :

| | | |
|---|---|---|
| Mr ABID Hamza | Professeur (U.D.L. Sidi Bel Abbès) | Président |
| Mme BOUZIDI Attouya | Professeur (U.D.L. Sidi Bel Abbès) | Encadreur |
| Mr BENSAID Mohamed Ouassini | Maître de conférences 'A' (U. Tiaret) | Examinateur |
| Mr KHADRAOUI Mohammed | Maître de conférences 'A' (U.D.L. Sidi Bel Abbès) | Examinateur |
| Mr MILOUA Redouane | Professeur (U. Tiaret) | Membre invité |

# Dédicaces

*A mes parents*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Je dédie ce travail*

# Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu tout-puissant pour toutes les bénédictions qu'il nous a accordé.

Je remercie mes parents pour leurs encouragements tout au long de mes années d'études et je prie Dieu Tout-Puissant qu'il les protège de tout mal, et qu'il leur procure santé, bonheur et longue vie.

Ce travail a été effectué au **L**aboratoire d'**E**laboration et **C**aractérisation des **M**atériaux (**LECM**), de l'université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, sous la direction du Professeur Bouzidi Attouya, Je suis heureux de lui exprimer avec le plus grand respect et appréciation ma gratitude pour ses conseils continus tout au long de ces années et de m'avoir guidé pour réussir et terminer ma thèse.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire LECM et particulièrement tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail : Mr. Abdelkader Nakrela (MCA à l'UDL-SBA), Mr. Redouane Miloua (Pr à l'Université de Tiaret) et Mr. Mourad Medles (Pr à l'UDL-SBA). Mes remerciements vont également aux professeurs Benramdane Noureddine et Kebbab Zoubir, anciens directeurs du LECM ainsi qu'au directeur actuel Mr. Khadraoui Mohamed (MCA à l'UDL-SBA), qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens également à remercier toute l'équipe Couches minces de l'**U**nité de **C**atalyse et **C**himie du **S**olide **UCCS** – Site Artois - Faculté des Sciences à Lens, France. Je remercie particulièrement les professeurs Mr. Rachel Desfeux, Mr. Jean-François Blach, Mme. Pardis Simon et Mme. Marielle Huvé pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de la préparation de cette thèse, je leurs exprime ma gratitude et mon respect.

Mes sincères remerciements sont adressés à Mr Abid Hamza Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Aussi je remercie vivement Mr Bensaid Mohamed Ouassini Maître de conférences (A) à l'Université de Tiaret, Mr Khadraoui Mohammed et Mr Redouane Miloua d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance.

# Sommaire

**Introduction Générale** 1
Références 4
**Chapitre I : Généralités sur le matériau AgCl**
I. Généralités sur les halogénures d'argent 6
I.1 Introduction 6
I.2 Structure électronique des éléments (Ag, Cl, Br et I) 6
I.3 Brève description des principaux halogénures d'argent 7
I.3.1 Chlorure d'Argent « AgCl » 7
I.3.2 Bromure d'Argent 7
I.3.3 Iodure d'Argent 7
I.4 Structure cristalline des halogénures d'argent 8
I.5 Propriétés du composé AgCl 8
I.5.1 Propriétés Physiques et chimiques 8
I.5.2 Propriétés Structurales et cristallographiques 9
I.5.3 Propriétés Optiques et structure de bande d'énergies 10
I.5.4 Propriétés Electriques 11
II. Méthodes d'élaboration des couches minces AgCl 12
II.1. Les méthodes Physiques 12
II.1.1 Ablation laser en milieu liquide 12
II.1.2. Evaporation thermique 13
a- Evaporation lente 14
b- Evaporation flash 14
II.2. Les méthodes Chimiques 15
II.2.1. Méthode de précipitation 15
II.2.2. Méthode de bain chimique (CBD) 16
II.2.3 Méthode successive d'adsorption ioniques des couches et réaction (SILAR) 16
II.2.4. Méthode Sol gel 17
III. Applications du matériau AgCl 18
III.1. Matériau Photographique 18
III.2. Photocatalyseur 18
III.3. Agent microbactérien 19
III.4. Capteur 20
III.5. Stockage Optique 21
IV- Conclusion 21

Références 22

**Chapitre II : Méthode de Dépôt et Techniques de Caractérisation des couches minces**
Introduction 29
I. Dépôt par spray pyrolyse 29

I.1. Principe de la méthode 29
I.2. Montage expérimental utilisé 30
II. Techniques de caractérisation 31
II.1. Détermination de l'épaisseur des couches minces 31
II.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X 32
a. Les rayons X 32
b. Principe de la technique et condition de Bragg 34
c. Montage Bragg- Brentano 35
d. Dispositif expérimental 36
II.3. Caractérisation morphologique et composition chimique 36
a. Principe 36
b. Conditions de mesure 38
c. Microanalyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) 39
c.1. Principe 39
c.2. Dispositif expérimental 39
d. Microscopie électronique à transmission (TEM) 40
d.1. Principe 40
d.2. Préparation des échantillons 43
d.3. Dispositif expérimental 44
II.4. Spectroscopie RAMAN 44
a. L'effet RAMAN 44
b. Spectrophotomètres Raman 46
c. Dispositif expérimental 48
II.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 48
a. Principe de La Spectroscopie à Photoélectrons X (XPS) 49
b. Spectromètre de photoélectrons X 50
c. Correction des spectres 53
d. Dispositif expérimental 53
II.6. Caractérisation Optique 54
a. La spectrophotométrie UV-Visible-PIR 54
b. Détermination des propriétés optiques 56
c. Dispositif expérimental 57
III- Conclusion 57

Références 58
**Chapitre III : Résonnance des plasmons de surface localisés LSPR**
- Introduction 62
1. Résonance des Plasmons de Surface (SPR) 62
2. Résonance des Plasmons de Surface Localisés (LSPR) 62
2.a. Effet de la nature du métal 63
2.b. La taille des NPs 63

2.c. La forme des nanoparticules 65
2.d. Le milieu environnant des NPs 65
3 Modèle Maxwell-Garnett (MG) modifié appliqué au NPs d'Ag dans un milieu diélectrique AgCl 66
a. Effet des paramètres K et *f* sur la réponse LSPR 68
b. Effet du paramètre $\beta$ sur la réponse LSPR 70
4- Conclusion 71

Références 72
**Chapitre IV : Résultats et discussion**
- Introduction 75
I. Méthode d'élaboration des couches minces AgCl 76
I.1 Préparation des solutions 76
I.1.a. Choix du matériau précurseur 76
I.1.b- Préparation de la Solution et choix de la molarité 77
I.2. Choix des substrats 78
I.3. Choix de la température 79
I.4. Distance sprayeur-substrat 79
I.5. La précision de l'air comprimé 79
I.6. Durée de dépôt et réaction chimique 79
II. Effet de la température du substrat sur les propriétés des couches élaborées 79
II.1. Variation de l'épaisseur 79
Ii.2. Propriétés structurales 80
a. Identification des échantillons élaborés 81
b. Coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ 84
c. Paramètre du réseau a 85
c. Taille des grains 85
c.1. La méthode de Scherrer 85
c.2. La méthode de Scherrer modifiée 86
c.3. La méthode de Williamson-Hall (WH) 87
II.3 Composition chimique par microanalyse X (EDS) 89
II.4. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM) 91
a. Préparation des échantillons 92
b. Résultats de la caractérisation TEM 92
II.5. Microscopie Raman 95
II.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 96
II.7. Propriétés optiques 100
a. Ajustement du spectre du coefficient d'absorption 103
b. L'énergie du gap 104
c. Energie d'Urbach Eu 105
III. Effet de la molarité sur les propriétés structurales et optiques

des couches minces AgCl 107
III.1. Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X 107
III.2. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible-PIR 110
IV- Conclusion 113

Références 114

**Chapitre V : Application du Ag@AgCl comme couche antireflet (CAR)**

V.1. Introduction 120

V. 2. Couche antireflet (CAR) dans les cellules solaires 122

V.2.1. Lois de réflexion dans le cas d'une couche mince 123

a. Cas particulier d'une CAR transparente déposée sur un substrat transparent 125

b. Cas d'une CAR transparente déposée sur un substrat absorbant 125

V.2.2. Effet de l'épaisseur de la CAR sur la reflexion totale du système air/CAR/Silicium 125

V.3. Caractérisations structurale et optique d'une couche mince Ag@AgCl déposée sur un substrat $Si_{100}$ 128

a. Propriétés structurales 128

b. Propriétés optiques 129

**V.4- Conclusion** 130

Références 131

**Conclusion Générale** 133

# Liste des figures

**Figure I.1:** Maille élémentaire de AgX (X = Cl, Br, I) dans la structure NaCl.

**Figure I.2:**Formation du chlorure d'argent **(**Chlorargyrite) à l'état naturel.

**Figure I.3 :** Spectre de l'indice de réfraction **'n'** du matériau **AgCl**.

**Figure I.4:** Structure de bande du AgCl.

**Figure I.5:** Représentation de la préparation d'AgCl par ablation laser pulsée d'une cible d'Ag dans une solution de NaCl**.**

**Figure I.6:** Dispositif d'évaporation lente.

**Figure I.7:** Dispositif d'évaporation flash.

**Figure I.8:** Schéma représentatif du dépôt par bain chimique.

**Figure I.9 :** Représentation de la préparation d'AgCl par trempages successifs dans des solutions $AgNO_3$ et NaCl.

**Figure II.1.: a)** Schéma de principe du dépôt par la technique spray pyrolyse, et **b)** schéma du sprayeur (spray nozzle).

**Figure II.2:** représentation d'une couche déposée sur un substrat

**Figure II.3**: Schéma d'un tube à rayons X.

**Figure II.4:** Réflexion sur une famille de plans (hkl).

**Figure II.5:** Schéma de principe du montage Bragg-Brentano du diffractomètre.

**Figure II.6:** Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

**Figure II.7:** Schéma de principe d'interaction électron-matière et leur lien avec les différentes techniques de caractérisation MEB, EDS, TEM,…etc.

**Figure II.8:** Microscope électronique à balayage « MEB JOEL 5800 »

**Figure II.9.** Schéma de principe d'un TEM conventionnel.

**Figure II.10.** Schéma de principe d'un STEM.

**Figure II.11:** les différents détecteurs utilisés pour former les images BF, ADF et HAADF**.**

**Figure II. 12:** Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

**Figure II.13 :** Spectre de diffusion Raman.

**Figure II.14:** Schéma de principe d'un Spectrophotomètre Raman**.**

**Figure II.15:** Schéma de principe d'excitation des Photoélectrons.

**Figure II.16:** Schéma de principe d'un XPS.

**Figure II.17:** Schéma de principe d'une source de rayon X.

**Figure II.18:** Schéma de principe du Monochromateur.

**Figure II.19:** Schéma de principe de l'analyseur.

**Figure II.20:** Présentation des processus optiques linéaires.

**Figure II.21 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

**Figure III.1:** Représentation de l'oscillation des plasmons de surface**.**

**Figure III.2:** Représentation du phénomène LSPR dans les nanoparticules.

**Figure III.3:** Représentation du LSPR mode bipolaire (a) et mode multipolaire (b).

**Figure III.4:** Spectres d'absorbance indiquant le phénomène LSPR de NPs d'Argent sphériques de différentes tailles.

**Figure III.5:** Spectre d'absorbance indiquant le phénomène LSPR dû aux NPs d'argent de différentes formes géométriques.

**Figure III.7:** Influence du paramètre d'interaction dipolaire K sur le pic d'absorption LSPR.

**Figure III.8**: Influence du facteur de remplissage f sur le pic d'absorption.

**Figure III.9:** Influence du paramètre $\beta$ sur le pic d'absorption LSPR.

**Figure IV.1:** Chlorure d'Argent **AgCl** (en poudre).

**Figure IV.2 :** Lames de verre et un substrat Si(100).

**Figure IV.3:** Diagramme de diffraction du substrat de verre.

**Figure IV.4**: Diagrammes de diffraction des échantillons préparés à differentes températures de substrat en utilisant une solution AgCl 8 mM .

**Figure IV.5:** Diagrammes de diffraction des rayons X autour du pic d'Ag (200) observé à Ts = 200 et Ts = 250°C.

**Figure IV. 6:** Décalage de la position $2\theta$ dans les diagrammes DRX.

**Figure IV.7:** Définition des paramètres intervenant dans la loi de Lorentz.

**Figure IV.8:** Tracé de $\ln(\beta)$ en fonction de $\ln(1/\cos(\theta))$ pour différentes températures de substrat.

**Figure IV.9:** L'analyse W-H des couches minces d'AgCl pour différentes températures de substrat (200 ° C, 250 ° C, 300 ° C et 350 ° C)

**Figure IV.10:** Spectres EDS des couches minces AgCl déposées sur verre pour différentes températures de substrat

**Figure IV.11 :** Eléments du TEM FEI TITAN Themis 300

**Figure IV.12: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3)** carte EDS correspondante de l'échantillon préparé à Ts = 200 ° C

**Figure IV.13: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3), a4)** carte EDS correspondante à l'échantillon préparé à Ts = 250 ° C

**Figure IV.14: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3)** carte EDS correspondante à l'échantillon préparé à Ts = 300 ° C

**Figure IV.15: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3), a4)** carte EDS de l'échantillon préparé à Ts = 350 ° C. **b)** image haute résolution montrant des franges confirmant la cristallinité des particules d'Ag. **c1)** TEM, **c2)** Images HAADF et **c3), c4), c5)** Carte EDS de la zone rouge.

**Figure IV.16 (a-d):** Histogrammes de distribution de la taille des NPs Ag à différentes températures de substrat.

**Figure IV.17:** Spectres Raman des couches minces 'AgCl pour différentes températures de substrat Ts

**Figure IV.18 :** Spectres XPS de l'AgCl films minces pour différents Ts: 200°C, 250°C, 300°C, 350°C.

**Figure IV.19:** Spectres XPS de films minces AgCl pour différents Ts: a) Ag 3d, b) Cl 2p, c) O 1s et d) Ag MNN.

**Figure IV.20 :** Spectres de Transmittance T et Reflectance R des films AgCl préparés à différentes températures de substrat.

**Figure IV.21:** Spectres d'absorbance A des films AgCl préparés à différentes températures de substrat.

**Figure IV.22 :** Spectres expérimental et simulé du coefficient d'absorption du film préparé à 350 ° C

**Figure IV.23:** Détermination du gap optique des couches minces AgCl

**Figure IV.24:** Variation de l'énergie d'Urbach $\mathbf{E_u}$, gap $\mathbf{E_g}$ et microcontrainte $\boldsymbol{\varepsilon}$ en fonction de Ts.

**Figure IV.25:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces AgCl élaborées à différentes molarités

**Figure IV.26:** Décalage des pics (200) et (400)

**Figure IV.27:** Analyse de Williamson-Hall **(WH)** des diagrammes DRX correspondant aux différentes molarités (**0.008**, **0.05** et **0.1M**).

**Figure IV.28:** Spectres de Transmittance T et de réflectance R des couches minces AgCl préparées à différentes Molarités.

**Figure IV.29:** Spectres d'absorbance **(A)** des films AgCl préparés à différentes Molarités.

**Figure IV.30 :** Bande interdite indirecte des films AgCl préparés à différentes Molarités.

**Figure IV.31:** Variation de $\mathbf{E_u}$, $\mathbf{E_{g\text{-}indirect}}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}$ en fonction la molarité.

**Figure V.1 :** Spectre du coefficient d'absorption $\alpha$ et de la profondeur de pénétration du rayonnement dans le silicium cristallin d'après Schinke et al **[2]**

**Figure V.2:** Image MEB Echantillons Si (100) texturisés par attaque chimique au KOH, température: 70°C pendant 15min (a : Grossissement X5000 et b : grossissement X1400)

**Figure V.3:** Image MEB de la surface du silicium montrant des pointes ou colonnes obtenus par gravure DRIE

**Figure V.4 :** Images MEB indiquant les microstructures coniques de silicium formées par laser femtoseconde.

**Figure V.5:** Phénomène de réflexions successives dans une couche mince. **[9]**

**Figure V.6 :** Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe du $Si_{100}$.

**Figure V.7 :** Variation de la reflectance totale due à l'application d'une CAR AgCl de différentes épaisseur sur du $Si_{100}$.

**Figure V.8 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince Ag@AgCl déposée sur un substrat $Si_{(100)}$.

**Figure V.9 :** Spectres de reflectance R du substrat Si sans et avec Ag@AgCl comme CAR

# Liste des Tableaux

**Tableau I.1:** Description des atomes Ag, Cl, Br et I

**Tableau I.2** : Propriétés physiques et chimique du AgCl

**Tableau II.1 :** Matériaux utilisés pour la production des rayons X:

**Tableau IV.1 :** Valeurs des épaisseurs des couches AgCl élaborées avec une molarité 0.008M

**Tableau IV.2:** position $2\theta$, distance irréticulaire et comparaison avec les cartes ICDD

**Tableau IV.3:** Variation du coefficient de texture $\mathbf{T_{C(hkl)}}$ en fonction de Ts

**Tableau IV.4:** Présentation des valeurs de la taille de grains G calculée par les trois méthodes, de la microdéformation $\varepsilon$ et du paramètre de maille a.

**Tableau IV.5 :** Présentation des résultats de l'analyse EDS.

**Tableau IV.6 :** Présentation des données de la caractérisation XPS pour différentes températures Ts.

**Tableau IV.7:** Positions des pics et comparaison avec la carte standard n° 31-1238.

**Tableau V.1** : Exemples de matériaux utilisés comme CAR

# Introduction Générale

Depuis la découverte de l'effet photovoltaïque, l'intérêt au développement des matériaux et structures dédiés à ce domaine ne cesse de croître. Les recherches ont été intensifiées pour atteindre des rendements de conversion records, le groupe CEA-INES et Enel-Green Power affirment avoir atteint une efficacité de conversion de 25% pour une cellule solaire à hétérojonction réalisée sur une plaquette de silicium M2 standard de surface active 213 $cm^2$.**[1]**

Au niveau local, au sein du laboratoire d'Elaboration et caractérisation des matériaux (LECM) de l'université Djillali LIABES, les travaux de recherche entrepris dans ce sens concernent particulièrement l'élaboration de matériaux en couches minces de type oxyde ou sulfure servant à des applications PV comme couche absorbante ($Bi_2S_3$, CdS,..) ou couche fenêtre ($SnO_2$, ZnO,..)**[2-6]**. Dans cette thèse, nous nous intéressons à de nouveaux matériaux appartenant au groupe Halogénures d'Argent.

Les halogénures d'argent (AgX, X = Cl, Br, I) sont des composés semi-conducteurs hautement photosensibles, largement utilisés dans diverses applications dont les plus importantes sont: photocatalyseur, détecteur de gaz et agent microbactérien. **[7-9]**

Le but de cette thèse de nature expérimentale est la synthèse de couches minces AgCl par la technique spray pyrolyse et l'étude de leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Un intérêt particulier sera donné aux propriétés optiques vu le caractère photosensible de ce type de matériau d'un côté et pour une éventuelle application comme couche antireflet dans le cas des cellules solaires au silicium d'un autre côté. Les couches antireflets (CAR) sont utilisées pour minimiser la réflexion et limiter les pertes d'absorption de la lumière au niveau de la face avant de la cellule solaire PV.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres:

Le premier chapitre présente une vue générale sur les halogénures d'argent, Il s'agit de définir les propriétés physiques de ces matériaux. Un intérêt particulier sera donné au matériau AgCl et les principales méthodes employées pour son élaboration.

Le second chapitre est dédié à la présentation de la méthode spray pyrolyse utilisée pour la synthèse des couches minces AgCl et les méthodes de caractérisation employées dans notre travail.

Le troisième chapitre est focalisé sur la définition de la résonance plasmonique de surface localisée LSPR, phénomène observé généralement lors de la présence de nanoparticules métalliques dans un milieu diélectrique. Pour comprendre ce phénomène une simulation de la réponse optique du matériau nanocomposite Ag@AgCl est réalisée grâce au modèle Maxwell-Garnett (MG) modifié.

Le quatrième chapitre traite la partie expérimentale de notre travail et regroupe les résultats des différentes caractérisations faites sur les couches minces élaborées. Il s'agit de montrer l'effet des conditions de dépôt à savoir la température du substrat et la molarité sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces Ag@AgCl.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous nous intéressons au caractère antireflet des couches minces de chlorures d'argent déposées sur la face polie d'un substrat de silicium monocristallin $Si_{(100)}$.

Finalement, une conclusion générale est proposée sur la base des différents résultats obtenus lors de cette étude et des perspectives qu'ils ouvrent.

## Références

**[1]** https://www.lechodusolaire.fr/record-certifie-de-25-pour-le-rendement-des-cellules-solaires-a-heterojonction/

**[2]** K. Salim, M.Medles, A.Nakrela, R.Miloua, A.Bouzidi, R.Desfeux, Enhancement of optical and electrical properties of spray pyrolysed ZnO thin films obtained from nitrate chemical by Al-Sn co-doping, Optik 210 (2020) 164504

**[3]** A.H. Yahi, A. Bouzidi, R. Miloua, M. Medles, A Nakrela, M Khadraoui, H Tabet-Derraz, R. Desfeux, A. Ferri, J-F. Blach, The relationship between processing and structural, optical, electrical properties of spray pyrolysed SnO2 thin films prepared for different deposition times, Optik, 196 (2019), 163198

**[4]** A Nakrela, N Benramdane, A Bouzidi, Z Kebbab, M Medles, C Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO: Al thin films, Results in Physics 6 (2016) 133-138

**[5]** M. Medles: "Préparation et caractérisation des couche minces de $Bi_2S_3$, $Sb_2S_3$, $CuSbS_3$ et $Cu_3BiS_3$ obtenues par Spray Pyrolyse." Thèse de doctorat, UDL, Sidi Bel Abbès, (2006).

**[6]** Z. Kebbab. Préparation et Caractérisation Structurale et Optique des Matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches Minces par la Technique Spray, Thèse de doctorat d'état, UDL, Sidi Bel Abbès, (2004).

**[7]** S. Shah, Y.H. Kim, A.R. Park, A. Rauf, and P.J. Yoo, Self-supported Ag/AgCl nanoparticles incorporated polymeric multilayer films for reusable electrophotocatalyst, Mater. Express, Vol. 5, No. 5, (2015) 401-409.

**[8]** M. Volkan, D. L. Stokes, T. Vo-Dinh:" A sol–gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application". / Sensors and Actuators B 106 (2005) 660–667.

**[9]** L. Vermeiren, F. Devlieghere, J. Debevere: Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. Food Additives and Contaminants 19 (2002) 163-171.

# Chapitre I : Généralités sur le matériau AgCl

## I. Généralités sur les halogénures d'argent

### I.1. Introduction

Les halogénures d'argent (AgX, X = Cl, Br, I) sont des semi-conducteurs à large gap hautement photosensibles, ce qui leur procure diverses applications. Ils sont utilisés comme matériaux photographiques **[1,2]**, dans les photocatalyseurs **[3-7]**, et comme conducteurs superioniques dans le cas de l'iodure d'argent (AgI) **[8]**.

Les composés AgX présentent une faible température de fusion, des valeurs élevées de la constante diélectrique, une haute conductivité ionique et un fort coefficient de dilatation thermique **[9-10]**. Les composés AgX présentent aussi une déviation par rapport au caractère ionique idéal en raison de la présence des électrons « d » dans les ions $Ag^+$ et occupe ainsi une position intermédiaire entre les solides ioniques et covalents **[11,12]**.

### I.2 Structure électronique des éléments (Ag, Cl, Br et I)

L'atome est une unité fondamentale de la matière, constituée d'un noyau de charge électrique positive enveloppé par un nuage d'électrons. Le noyau atomique est composé de protons et de neutrons. Fondamentalement, les atomes Ag, Cl, Br et I diffèrent les uns des autres par leur nombre de protons, de neutrons et d'électrons. Le tableau suivant donne une description de ces atomes : **[13]**

**Tableau I.1:** Description des atomes Ag, Cl, Br et I

| | Protons | neutrons | électrons | couches électronique ($Ne^-$) | Structure électronique | Masse atomique (g/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ag (Argent)** | 47 | 61 | 47 | K(2),L(8),M(18), N(18),O(1). | [Kr] $4d^{10}.5s^1$ | 107.87 |
| **Cl (Chlore)** | 17 | 18 | 17 | K(2),L(8),M(7), | [Ne] $3s^2.3p^5$ | 35.45 |
| **Br (Brome)** | 35 | 45 | 35 | K(2),L(8),M(18), N(7) | [Kr] $4s^2.3d^{10}.4p^5$ | 79.9 |
| **I (Iode)** | 53 | 74 | 53 | K(2),L(8),M(18), N(18), O(7) | [Kr] $4d^{10}.5s^2.5p^5$ | 126.9 |

### I.3 Brève description des principaux halogénures d'argent

#### I.3.1 Chlorure d'Argent « AgCl »

Le chlorure d'argent AgCl existe naturellement dans les affleurements de filons d'argent rocheux **[14]**. En laboratoire, le chlorure d'argent a été obtenu par un traitement chimique du sel d'argent avec de l'acide chlorhydrique **[15]** ou aussi en plaçant une anode métallique en argent dans une solution contenant des ions chlorures lors de la réalisation des électrodes AgCl/Ag. Le composé AgCl possède une masse volumique égale à 5.56 g/cm$^3$, une température de fusion de 455 °C et se décompose uniquement au-dessus de 870°C **[12,16, 17]**.

#### I.3.2 Bromure d'Argent

Le bromure d'argent AgBr est un sel insoluble de couleur jaune pâle, il est obtenu par la bromuration d'une plaque d'argent **[18]**. Le composé AgBr est considéré comme un semi-conducteur photosensible à large gap, il est largement utilisé dans les films photographiques (noir et blanc). **[19]**. Il possède une masse volumique égale à 6.473 g/cm$^3$, une température de fusion de 432 °C et se décompose à une température de l'ordre de 700 °C **[12,16, 17]**.

#### I.3.3 Iodure d'Argent

L'iodure d'argent AgI est un composé inorganique hautement insoluble dans l'eau, il est photosensible et se décompose lentement en argent (Ag) et en iode (I). L'iodure d'argent est utilisé comme antiseptique local. La production d'AgI est possible à partir d'une précipitation de l'iodure d'argent dans un milieu solution exposé sous une radiation **[20]**. À la lumière du soleil, sa couleur devient vert-gris. AgI possède une masse volumique de l'ordre de 5.67 g/cm$^3$, il se décompose à la température de fusion de 552 °C **[12,16, 17]**. Le composé AgI de la phase $\beta$ cristallise dans la structure Wurtzite pour les températures inférieures à 147 °C et présente une transition vers la phase $\alpha$ de symétrie cubique lorsque la température dépasse 147 °C, cette phase reste stable jusqu'à la température de fusion **[10].**

## I.4 Structure cristalline des halogénures d'argent

Dans les conditions normales de pression atmosphérique et température ambiante, Les halogénures d'argent AgF, AgCl, AgBr et la phase $\alpha$-AgI, comme les halogénures alcalins, cristallisent dans la structure Rock-salt de type NaCl comme le montre la figure **I.1**. **[10,12]**

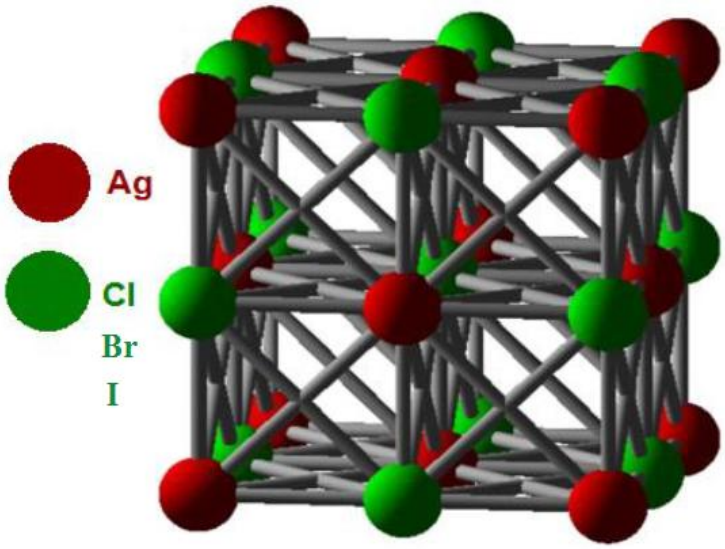



**Figure I.1:** Maille élémentaire de AgX (X = Cl, Br, I) dans la structure NaCl **[12]**.

## I.5 Propriétés du composé AgCl

### I.5.1 Propriétés Physiques et chimiques

Le chlorure d'argent se produit naturellement sous la forme d'un minéral appelé chlorargyrite (figure **I.2**). Il se compose de 75.27% en masse d'argent (Ag) et 24.73% de chlore, suivant la formule chimique :

$$Ag + Cl^{-} \rightarrow AgCl + e^{-} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Les principales propriétés physiques et chimiques de ce composé sont résumées dans le tableau suivant **[21,22]**:

**Tableau I.2** : Propriétés physiques et chimique du AgCl

| **Formule brute** | **AgCl** |
|---|---|
| **Couleur** | Blanc |
| **Apparence** | Solide |
| **Masse molaire (g/mol)** | 143.32 |
| **Densité (g/cm$^3$)** | 5.56 |
| **Point de fusion (°C)** | 455 |
| **Température de décomposition (°C)** | 870 |
| **Solubilité (g/L)** | 8.9 .10$^{-4}$ (à 10°C) |
| **Concentration molaire volumique (mol/ cm$^3$)** | 0.039 |

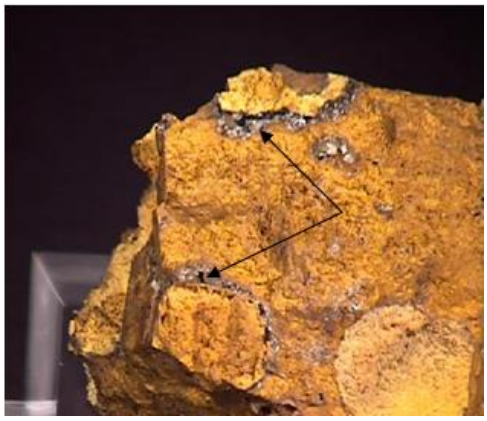


**Figure I.2:**Formation du chlorure d'argent **(**Chlorargyrite) à l'état naturel

### I.5.2 Propriétés Structurales et cristallographiques

Le chlorure d'argent appartient à la famille des halogénures du groupe **I-VII**, il se cristallise dans des conditions normales dans la structure Rocksalt NaCl du groupe spatial **Pm3m**, avec un paramètre de maille de 5.5491 Å, les atomes Ag et Cl sont six (06) fois coordonnés avec les atomes Cl et Ag dans le cristal, comme cela a été montré dans la figure **I.1**. Les propriétés structurales et électroniques à haute pression du Chlorure d'argent ont fait l'objet d'études théoriques approfondies pour prédire le comportement à haute pression des composés à coordination octaédrique **[23]**. De plus, des études expérimentales suggèrent que l'AgCl adopte la structure KOH ou NaCl à une pression voisine de 6 GPa. **[24, 25]**

### I.5.3 Propriétés Optiques et structure de bande d'énergies

Le chlorure d'argent AgCl est un matériau semi-conducteur à bande interdite indirecte large d'environ 3,1 à 3,3 eV et présente aussi un gap direct de l'ordre de 5.15 eV. Lorsqu'il est irradié par une lumière UV, les électrons de la bande de valence sautent dans la bande de conduction, produisant des paires électrons - trous. Cette irradiation est responsable de la production des atomes Ag, une petite quantité d'amas d'atomes d'argent s'adsorbera à sa surface, provoquant une extension de la photoactivité du matériau AgCl vers la région de la lumière visible, c'est le phénomène de photosensibilité. Ce phénomène provoque la réduction de la bande interdite du semi-conducteur.

A l'état massif, l'AgCl présente un indice de réfraction de l'ordre de 2, la figure **I.3** représente le spectre de l'indice de réfraction n dans la gamme Visible-proche IR mesuré à température ambiante par L. W. Tilton et al **[26]**, la faible variation de cet indice indique une faible dispersion du matériau dans cette gamme.

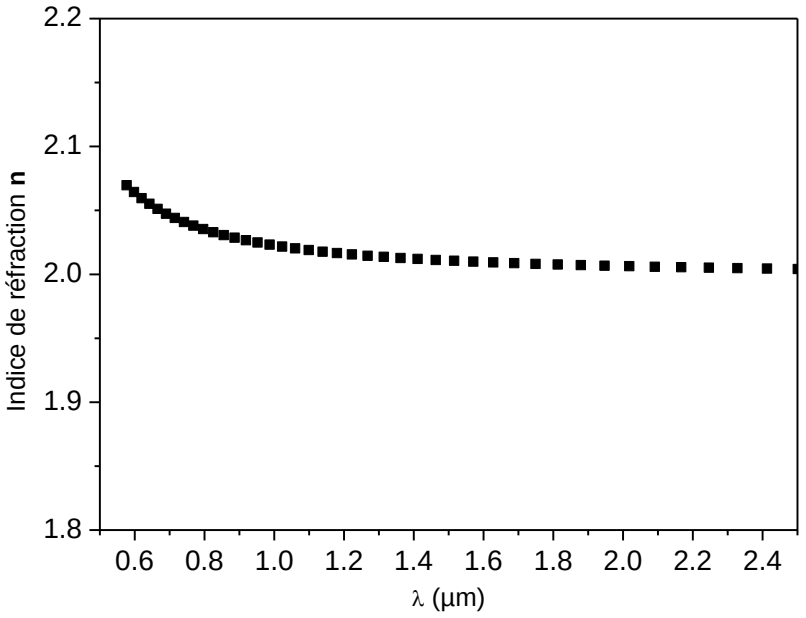



**Figure I.3 :** Spectre de l'indice de réfraction **'n'** du matériau **AgCl [26]**

Dans la structure de bande du AgCl, la bande de valence est constituée de fonctions d'onde fortement hybridées Ag-4d et Cl-3p avec un maximum d'énergie au point de symétrie L dans la zone Brillouin (BZ) (figure **I.4**), la forte hybridation p-d sépare les halogénures d'argent des autres composés du groupe **II-VI, III-V** et **IV-IV**. Le minimum de la bande de conduction est

au point-Γ conduisant à une bande interdite indirecte. On considère généralement que la bande de conduction est dérivée des états Ag-5s. **[27]**

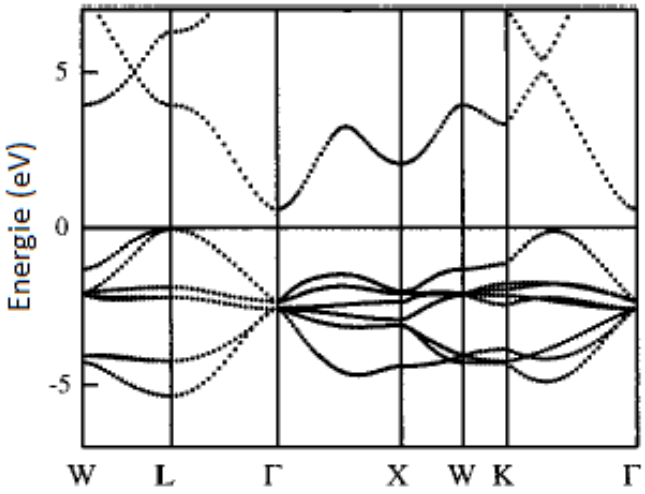



**Figure I.4:** Structure de bande du AgCl **[27]**

### I.5.4 Propriétés Electriques

Les matériaux AgCl ne présentent pas généralement un caractère conducteur, cependant les couches minces AgCl présentent une faible conductivité qui dépend de l'épaisseur et de la microstructure. En effet , R. Georgieva et al **[28]** ont montré que pour des couches minces AgCl fabriquées par évaporation thermique sur des substrat de verre positionnés suivant différents angles d'évaporation, la conductivité DC varie entre $10^{-5}$ et $10^{-7}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ lorsque l'épaisseur de la couche mince varie de 100 nm à 10 µm, respectivement. Aussi ils ont observé une augmentation de la conductivité dans la région subsurfacique par rapport au volume du film mince. La conductivité dépend également de l'angle d'évaporation et sa valeur chute considérablement quand l'angle dépasse 45°, les auteurs ont expliqué ce résultat par l'augmentation de la porosité dans la microstructure du film mince qui évolue d'une forme assez dense à un arrangement de colonnes séparés par des pores **[28].**

## II. Méthodes d'élaboration des couches minces AgCl

Par définition, la couche mince est une partie d'un matériau à l'état massif dont l'épaisseur a été fortement réduite et est généralement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, Cette faible distance entre les deux surfaces limites impose une quasi bi-dimensionnalité qui entraine une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Lorsque l'épaisseur de la couche mince dépassera un certain seuil, l'effet de bi-dimensionnalité est minimisé et le matériau retrouvera ses propriétés à l'état massif. **[29,30]**

L'intérêt de l'Argent est dû à ses diverses applications: Coloration des verres, technologie photographique et dans les composants électroniques. En plus de ces applications, l'argent a été largement utilisé pour la fabrication des couches minces de différents composés tels que AgCl, AgBr, AgI, $Ag_2S$, $Ag_2O$,..etc. **[21]**

En raison de leur stabilité structurale et leur photosensibilité particulière, les couches minces de chlorure d'argent sont les plus étudiées. Outre les applications déjà mentionnées, le matériau joue un rôle important dans divers domaines de la science. Grâce à sa transmittance élevée dans la région IR allant de 2,5 à 20 µm, il est utilisé comme cellule fenêtre pour la spectroscopie infrarouge (IR), **[31]**. Il est également utilisé dans le domaine médical comme agent antibactérien **[32-34]** ou comme capteur **[35]**.

Les méthodes d'élaboration des couches minces AgCl sont nombreuses et divisées en deux groupes basés sur la nature du processus de dépôt soit physique ou chimique. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont favorisées pour les applications industrielles, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.
Dans cette partie, nous nous concentrons que sur les méthodes présentées dans la littérature pour l'élaboration des couches minces AgCl.

### II.1. Les méthodes Physiques

#### II.1.1 Ablation laser en milieu liquide

La technique Ablation laser a été proposée par l'équipe Bell Core **[36]**. Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, la densité de puissance est de l'ordre de $10^8$ $Wcm^{-2}$. Les lasers utilisés sont ArF :

excimère (λ = 193 nm), KrF : excimère (λ = 248 nm) ou laser Nd : YAG (λ = 532 nm). L'avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petite dimension, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. Cette méthode présente l'intérêt de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte.

La méthode d'ablation laser en milieu liquide a été utilisée pour fabriquer des particules d'AgCl sous forme de cubes. En bref, une cible en argent (pur à 99,99%) a été placée dans un bêcher en verre rotatif rempli d'une solution aqueuse de NaCl (pur à ≥99,0%). Un laser excimère KrF avec une longueur d'onde de 248 nm, une largeur d'impulsion de 30 ns et une fréquence de répétition de 10 Hz, a été focalisé sur la surface de la cible en argent. Une ablation continue de la cible a été réalisée pendant 20 min à une fluence laser d'environ 8 J/cm2 **[37].** La figure suivante illustre le principe de cette technique.

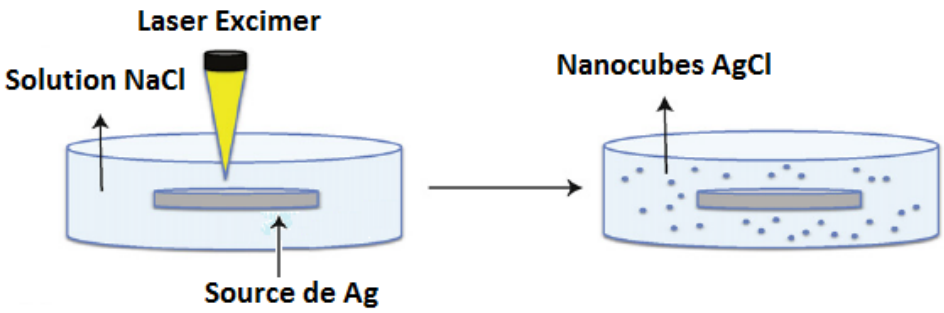



**Figure I.5:** représentation de la préparation d'AgCl par ablation laser pulsée d'une cible d'Ag dans une solution de NaCl **[37].**

### II.1.2. Evaporation thermique

La méthode d'évaporation thermique consiste simplement à chauffer par effet Joule la matière à évaporer et à déposer **[30]**. Autrement dit, elle consiste à transformer un matériau initial (source) vers un matériau final sous forme de couches minces déposées sur des supports ou substrats **[38]**. Il existe principalement deux variantes:

#### a- Evaporation lente

Considérée parmi les méthodes les plus anciennes. Le matériau à évaporer est placé dans une enceinte sous vide où il est porté à une température supérieure à celle de sa fusion. La

vitesse de dépôt est fonction de cette température. La méthode présente des inconvénients principalement dans le cas des alliages où la source est constituée d'espèces différentes, les unes étant plus volatiles que les autres, il est naturel que la source change de composition en cours d'évaporation et en même temps cela crée généralement un écart de stœchiométrie dans le matériau élaboré.**[39]**

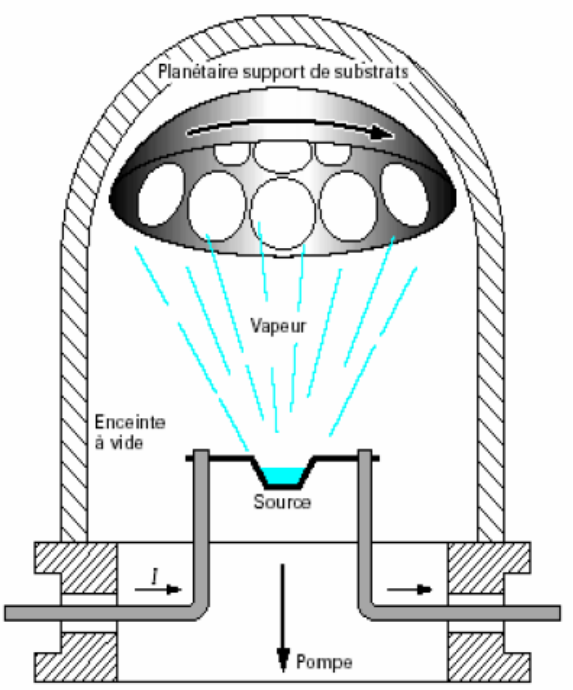



**Figure I.6:** dispositif d'évaporation lente**[39]**

**b- Evaporation flash**

Cette méthode présente des points communs et des différences avec l'évaporation lente. L'élément chauffant et le creuset sont identiques, mais la poudre est stockée dans un récipient en Inox muni d'un dispositif vibrant. Le système vibrant va alimenter en poudre le creuset porté à la température de sublimation du produit. Le vibreur est mis en marche et la poudre tombe grain par grain dans le creuset par l'intermédiaire d'un entonnoir métallique. Cette méthode permet de conserver la stœchiométrie. **[29]**

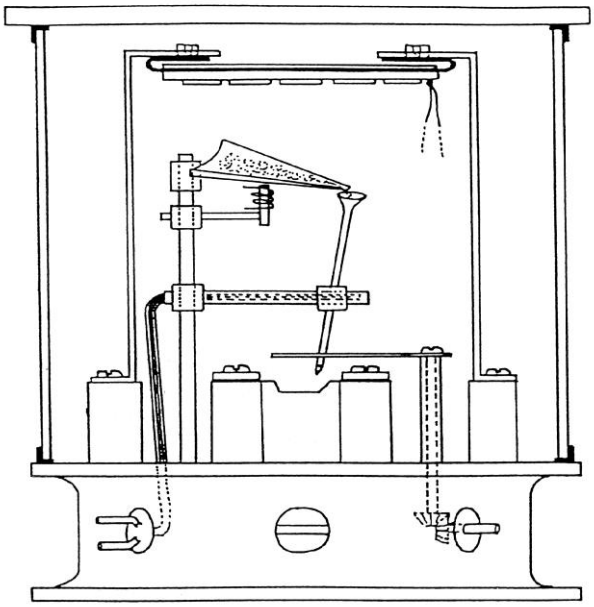


**Figure I.7:** dispositif d'évaporation flash **[29]**

R. Georgieva et al **[28]** ont déposé des films minces d'AgCl par la méthode d'évaporation thermique sous un vide poussé, à plus que $5.10^4$ Pa. A partir d'une poudre d'AgCl à haute pureté (99,9999%) fondue dans un creuset en platine (Pt) chauffé. Les substrats sont positionnés à différents angles d'incidence de la vapeur de 0 ° à 75 ° entre la normale du substrat et l'axe du creuset.

### II.2. Les méthodes Chimiques

#### II.2.1. Méthode de précipitation

En général, cette méthode est une réaction chimique au cours de laquelle le mélange de deux solutions aqueuses donnent un composé solide appelé un précipité.

C-C. You et al. ont fabriqué des couches minces d'AgCl par réaction de précipitation entre une solution de chlorure de sodium NaCl et une solution de nitrate d'argent transformée à l'état solide après avoir été congelée en utilisant de l'azote liquide. Le contact avec la solution NaCl fait fondre l'état solide d'AgNO3 à l'état liquide amorçant une réaction de précipitation pour former AgCl. Après un temps de réaction prédéterminé, la solution de NaCl résiduelle sur la surface de l'AgCl est enlevé et le film est rincé à l'eau disionisé et séché **[40].**

### II.2.2. Méthode de bain chimique (CBD)

Cette méthode a été découverte pour la première fois en 1835 par Von Justus Liebig **[41].** La méthode de bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans un bain chimique, qui est généralement une solution diluée contenant des ions métalliques et une source de chalcogénures avec une vitesse d'agitation constante et une température constante **[42].**

D'après la littérature, des films minces AgCl ont été obtenue par CBD. La méthode utilise une solution contenant des ions ($Ag^+$) et ($Cl^-$), une quantité d'ammoniaque $NH_3$ est rajoutée pour empêcher AgCl de se précipiter ou pour dissoudre l'AgCl déjà précipité, un ester soluble dans l'eau est ajouté, qui s'hydrolyse en un acide et un alcool, diminuant ainsi progressivement le PH et détruisant le complexe Ag-ammoniaque **[43].**

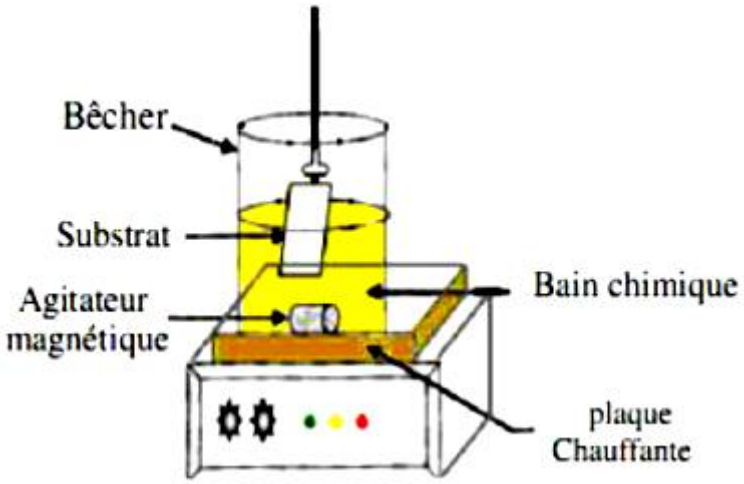



**Figure I.8:** Schéma représentatif du dépôt par bain chimique **[30]**.

### II.2.3 Méthode successive adsorption ioniques des couches et réaction (SILAR)

La méthode successive adsorption ioniques des couches et réaction (**SILAR : successive ionic layer adsorption and reaction**) est également appelée méthode de bain chimique (CBD) modifié. Le nom SILAR a été attribué au milieu des années 1980 **[44]**. La méthode SILAR a été rapportée pour la première fois en 1985 par RISTOV et al **[45]** pour fabriquer des couches minces de $Cu_2O$.

J. Henry et al **[46]** ont fabriqué des couches minces Ag à partir de précurseur AgCl par cette technique, le processus expérimental consiste en quatre béchers; le premier contient la solution du précurseur AgCl dissous dans $NH_3$; le deuxième et le quatrième bécher

contiennent une quantité suffisante d'eau distillée pour éliminer les cations faiblement adsorbés sur le substrat; le troisième bécher contient l'agent réducteur qui est la vitamine C (acide ascorbique). Aussi P. Potiyaraj et al. **[47]** ont suivi le même processus pour fabriquer des nanocristaux d'AgCl sur des fibres de soie. Les fibres ont été enroulés autour d'un support rectangulaire en aluminium de 2,5 x 3,5 $cm^2$ et trempés successivement dans une solution de nitrate d'argent, rincés à l'eau bidistillée ensuite trempés dans du chlorure de sodium et rincés une deuxième fois à l'eau désionisée. Les nanocristaux ont été obtenus après 20 cycles de trempage rinçage (figure (I.9)).

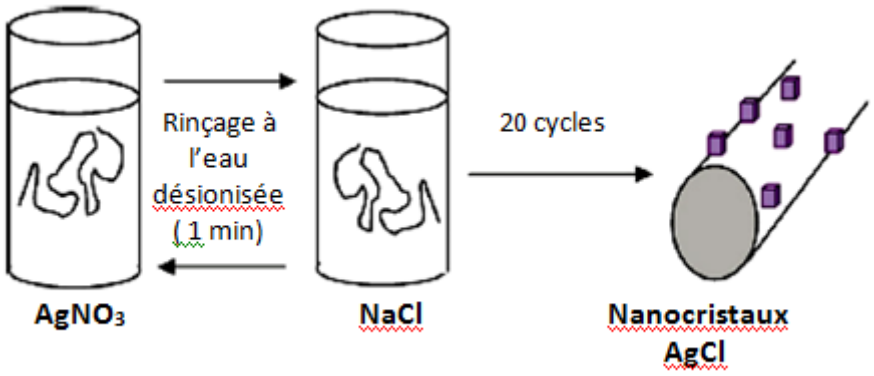



**Figure I.9 :** représentation de la préparation d'AgCl par trempages successifs dans des solutions $AgNO_3$ et NaCl **[47]**

### II.2.4. Méthode Sol gel

Le procédé sol-gel se fait en plusieurs étapes. La première est la formation à basse température (<100 °C) d'une solution du produit final (Sol), la difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogène et stable dans le temps. La deuxième étape consiste à tremper les substrats dans la solution. L'évaporation des solvants et la condensation se produisent alors simultanément et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après l'évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire à la densification du matériau déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique **[48]**.

M. Volkan et al **[49]** ont utilisé cette technique, ils ont préparé un Sol par un mélange de l'$AgNO_3$ avec de l'acide trichloroacétique $C_2HCl_3O_2$. Le sol-gel final a été formé par centrifugation sur des plaques de verre, qui avaient été préalablement lavées et stockées

dans du MeOH de qualité réactif. Les plaques recouvertes de gel ont été laissées pendant une nuit à température ambiante.

## III. Applications du matériau AgCl

L'intérêt porté au matériau AgCl ne cesse de croître, en effet on le retrouve dans différentes Applications:

### III.1. Matériau Photographique

Le procédé photographique est étudié depuis plus d'un siècle mais fait toujours l'objet de recherches actives. Le processus se déroule en deux étapes. Lorsqu'un film photographique est exposé à la lumière, une image latente se forme. L'image latente peut être convertie en une image visible par un développeur photographique **[27]**.

Le composant principal d'un film photographique est un cristal d'halogénure d'argent. Les cristaux d'halogénure d'argent présentent généralement de nombreux défauts tels que des lacunes, des impuretés et des ions interstitiels. Un photon avec une énergie supérieure à Eg peut créer un électron qui est capable de se recombiner avec un ion Ag+ interstitiel pour produire un atome Ag. Lorsque plusieurs photons sont absorbés au même endroit, un petit amas d'argent métallique se forme **[27]**. Les cristallites du film photographique qui ont absorbé suffisamment de photons peuvent être davantage réduites en métal argenté par un agent réducteur chimique. Lorsque le film exposé est immergé dans cette solution, les cristallites qui ont absorbé le nombre requis de photons commencent rapidement à être réduites en métal argenté tandis que celles absorbant moins de photons ou aucun ne sont pas affectées **[50].**

### III.2. Photocatalyseur

La photocatalyse est une réaction avec les produits à oxyder ou à réduire qui a lieu à une interface solide liquide (SC/électrolyte). La connaissance des propriétés de surface des matériaux est donc essentielle, en particulier celles d'adsorption et de désorption.

Grace à ses propriétés photosensibles, le chlorure d'argent est utilisé dans le domaine de la Photocatalyse dans plusieurs exemples de catalyseurs: AgCl, Ag-AgCl , Ag/AgCl-PVA (poly

Vinyl Alcool) **[51]**, (Ag–$CdMoO_4$) et dans des bicouches comme: Ag/AgCl/$WO_3$, Ag/AgCl/$TiO_2$ **[52] )**, Ag@AgCl / $BiVO_4$ **[53],** …etc.

Les photocatalyseurs plasmoniques ont récemment attiré beaucoup d'attention, en raison de l'amélioration des performances photocatalytiques. Le photocatalyseur Ag@AgCl est efficace et stable sous l'irradiation de la lumière visible, et présente une forte et large absorption dans toute la région visible en raison des effets de résonance plasmonique de surface localisés (LSPR) des nanoparticules (NPs) d'Ag formés par photoréduction d'AgCl pur. Le contact entre les nanoparticules d'Ag et l'AgCl conduit à un excellent taux de séparation entre les électrons photo-générés et les trous, et donc à l'amélioration des performances photocatalytiques. **[54,40]**

Le concept de la résonance plasmonique de surface localisée sera détaillé dans le chapitre 3 de cette thèse.

### III.3. Agent microbactérien

Les agents antimicrobiens sont des molécules ayant la capacité de détruire les microorganismes ou d'empêcher leur croissance. Ces agents sont plus efficaces en suspension. Ainsi, leur immobilisation à la surface d'un textile par exemple limite leur disponibilité et réduit leur activité.

Le traitement antibactérien préventif est important, ce qui explique la croissance des recherches dans ce domaine. Cela consiste à déposer une couche mince antibactérienne sur le matériau de base afin d'éviter, ou du moins de limiter, la prolifération des bactéries.

Depuis des siècles, l'argent a été utilisé dans le traitement des brûlures ou des plaies. L'argent sous ses diverses formes (l'argent métallique, le sulfate d'argent, l'acétate d'argent, le nitrate d'argent ou le chlorure d'argent) présente une activité antibactérienne **[57]**. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'argent sous ces différentes formes et sur diverses souches bactériennes. **[58,59].** C. Dong et al. ont montré que des nanocubes AgCl synthétisés par ablation laser en milieu liquide possèdent des propriétés antibactériennes avec une capacité de décontamination élevée pour les bactéries à Gram négative, à savoir E. coli **[37].**

Les matériaux à base d'argent sont utilisés dans le développement de procédés biologiques et pharmaceutiques, comme matériaux de revêtement pour les dispositifs médicaux, pour les matériaux de greffe orthopédique ou dentaire, ou pour la désinfection de l'eau.

### III.4. Capteur

Ces dernières années, la recherche en méthodes de détection d'espèces chimiques ou capteur à gaz et de mesure de leur concentration a considérablement évoluée. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé ou de diagnostic médical rapide...etc.

Les chercheurs ont utilisé du chlorure d'argent pour fabriquer des capteurs ou détecteurs dans les domaines : électronique, optoélectronique, pharmaceutique et dans le domaine de la médecine, nous citons à titre d'exemple:

- M. Volkan et al **[49]** ont fabriqué des films minces d'AgCl pour la détection de la vapeur de HNO3, le capteur étudié présente une durée de conservation relativement longue et régénérable par un simple cycle de blanchiment chimique/photoréduction.

- H. Suzuki et al **[60]** ont fabriqué une nouvelle structure d'électrode de référence Ag:AgCl solide et stable thermiquement même à 300 °C. Cette électrode peut être appliquée à de nombreux capteurs chimiques et a ouvert la voie au développement d'une électrode de référence à jonction liquide miniature à usage général.

- T. Rahan et T. Ichiki **[61]** ont fabriqué une électrode de référence à couche mince Ag/AgCl pour application dans des dispositifs de biodétection hautement sensibles pour la détection rapide des molécules de miARN sur puce de biomarqueurs, ce qui est très important dans la détection précoce du cancer.

- Des électrodes de référence Ag/AgCl à couche mince revêtues d'une couche protectrice d'oxyde de graphène (GO) ont été appliquées comme détecteur de niveau PH **[62]**. Dans le même contexte, H.R. Kim et al **[63]** ont fabriqué des

électrodes Ag/AgCl à l'aide de trois structures différentes de couches métalliques de Si/SiO2 /Ti/Ni /Ag/AgCl d'une excellente durabilité pour la mesure du PH.

### III.5. Stockage Optique

Les films minces photosensibles du système AgCl-Ag sont capables d'enregistrer des informations en fonction de la longueur d'onde et de l'angle de la lumière incidente, ce qui en fait un matériau approprié pour le stockage optique des données. V.K. Miloslavsky et L.A. Ageev **[64]** ont étudié et rapporté pour la première fois la formation de nanostructures périodiques spontanées (SPN) (également connues sous le nom de réseaux auto-organisés) dans des films de guide d'ondes minces photosensibles en AgCl dopés par des nanoparticules d'argent.

## IV- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu sur les halogénures d'argent, un intérêt particulier a été donné au chlorure d'argent AgCl. Les principales propriétés du matériau AgCl ainsi que les différentes techniques utilisées pour son élaboration sous forme de couche mince ont été illustrées.

## Références


**[1]** H. Tomonaga, T. Morimoto, Photochromic coatings including silver halide microcrystals via sol gel process, Thin Solid Films, 392 (2001) 355-360,

**[2]** J. Belloni, Photography: enhancing sensitivity by silver-halide crystal doping, Radiation Physics and Chemistry 67 (2003) 291–296, doi: 10.1016/S0969-806X(03)00054-9

**[3]** S. Shah, Y.H. Kim, A.R. Park, A. Rauf, and P.J. Yoo, Self-supported Ag/AgCl nanoparticles incorporated polymeric multilayer films for reusable electrophotocatalyst, Mater. Express, Vol. 5, No. 5, (2015) 401-409, doi:10.1166/mex.2015.1258

**[4]** C-C. You, C-B. Lin, Y-M. Liang, C-W. Li and H-C. Hsueh, A Novel Method for Preparation of Silver Chloride Thin Films, Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 18, No. 1 (2015) 9-16, doi: 10.6180/jase.2015.18.1.02

**[5]** J. Ge,Y. Chen, J. Xu, Y. Liu, L. Zhang and F. Zha, Fabrication of Ag@AgCl with Enhanced Plasmonic Photocatalysis Performance via a Deep Eutectic Solvent, Aust. J. Chem.(2018) A-F.

**[6]** M. Lanz, D. SchuÈrch, G. Calzaferri, Photocatalytic oxidation of water to $O_2$ on AgCl-coated electrodes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 120 (1999) 105-117.

**[7]** Y. Fan, Y. Bao, Z. Song, Z. Sun, D. Wang, D. Han and L. Niu, Controllable synthesis of coloured $Ag^0$/AgCl with spectral analysis for photocatalysis, RSC Adv.,8 (2018), 24812 – 24818.

**[8]** Y. Kawakita, S. Tahara, H. Fujii, S. Kohara and S'i. Takeda, Comparison of partial structures of melts of superionic AgI and CuI and non-superionic AgCl, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 335201-335216.

**[9]** O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Landolt-Börnstein, 17-b, Springer,Berlin, 1982.

**[10]** M. Aniya, H. Sadakuni, / Thermochimica Acta, 532-(2012), 111– 114.

**[11]** P.W. Bridgman,Proc Am Acad Arts Sci. **74:1**, (1945) .

**[12]** Hamza REKAB-DJABRI : ”Etude et prédiction des propriétés structurales et optoélectroniques des composés binaires du type I et VII.” Thèse 2018. Ecole Nationale Polytechnique d’Oran.

**[13]** https://www.elementschimiques.fr/ ?fr/proprietes/electroniques/couche.

**[14]** Bruno Ancel, Vanessa Py, Eric Kammenthaler, Vincent Leleu et Christophe Marconnet: A silver-bearing lead mine in a mountainous environment: « Une mine de plomb argentifère dans un environnement montagnard.», *ArcheoSciences*, 34-2010, p203-220. https://doi.org/10.4000/archeosciences.2771

**[15]** R. Laverrière, T. Pachova : La chimie des Groupes principaux ; chimie minérale I

**[16]** L. Erdey, Gravimetric Analysis: Part 2, International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 7, Ed. Pergamon, London (2013) chap 5, 4.

**[17]** De Alexander V. Dotsenko, Leonid B. Glebov, Victor A. Tsechomsky, Physics and Chemistry of Photochromic Glasses, Ed. CRC Press New York ( 1998) chap 6, 113.

**[18]** J.-J. Trillat, R. Mérigoux. Étude électronique de la sensibilisation du bromure d’argent par les cyanines. J. Phys. Radium, 1941, 2 (3), pp.101-104.

**[19]** A. Vassy. Le mécanisme de la formation de l’image latente photographique. J. Phys. Radium, 1941, 2 (4), pp.126-132.

**[20]** Jérôme BADIE : réduction de l’iodure d’argent en solution aqueuse application a la séparation poussée de l’iode lors du traitement des combustibles nucléaires uses ; Thèse doctorat a l’université de droit, d’économie et des sciences D’AIX-MARSEILLE 2012.

**[21]** Irene Martina, Rita Wiesinger, Dubravka Jembrih-Simburger, Manfred Schreiner : « Micro-Raman characterization of silver corrosion products». Instrumental set up and reference database 2012.

**[22]** Ning Li : « Mécanismes de corrosion des couches minces d’argent en milieu sulfuré.» Thèse 2012. L’Université Pierre et Marie Curie.

**[23]** B.N. Onwuagba, Solid State Commun. 97 (1996) 267.

**[24]** S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev. B 59 (1998) 750.

**[25]** T. Benmessabih, B. Amrani, F. El Haj Hassan, F. Hamdache, M. Zoaeter : 'Computational study of AgCl and AgBr semiconductors', Physica B 392 (2007) 309–317

**[26]** L. W. Tilton, E. K. Plyler, and R. E. Stephens: Refractive index of silver chloride for visible and infra-red radiant energy, J. Opt. Soc. Am. 40, 540-541 (1950)

**[27]** P. K. de Boer. et R. A. de Groot : "Conduction Band of the Photographic Compound AgCl". J. Phys. Chem. A 1999, 103, 5113-5115

**[28]** R. Georgieva, N. Starbov, D. Karashanova, K. Starbova, Microstructure and related properties of obliquely deposited AgCl thin films, Journal of Optoelectronics And Advanced Materials Vol. 11, No. 10 (2009) 1521 – 1524,

**[29]** Mourad Medles: "Préparation et caractérisation des couche minces de Bi2S3, Sb2S3, $CuSbS_3$ et $Cu_3BiS_3$ obtenues par Spray Pyrolyse." Thèse 2006. UDL.SBA.

**[30]** Amroun Mohamed nadhir : «Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque. ». Thèse 2018. UDL.SBA.

**[31]** Jeffrey M. Richling, Scratching the Surface - An Introduction to Photonics - Part 1 Optics, Thin films, Lasers and Crystals, 2nd Ed. (2017).

**[32]** N.D. Trinh, T.T. Binh Nguyen and T.H. Nguyen, Preparation and characterization of silver chloride nanoparticles as an antibacterial agent, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 6 (2015) 045011-045016.

**[33]** C. Dong, Z.Yan, J. Kokx, D.B. Chrisey, C.Z. Dinu, Antibacterial and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities of AgCl cubes synthesized by pulsed laser ablation in liquid, Applied Surface Science, 258 (2012) 9218-9222.

**[34]** M. P. Patil, L. L. Anne Piad, E. Bayaraa, P. Subedi, N. H. Tarte, G‑D. Kim, Doxycycline hyclate mediated silver–silver chloride nanoparticles and their antibacterial activity, Journal of Nanostructure in Chemistry 9 (2019) 53–60.

**[35]** F. Pargar, H. Kolev, D. A. Koleva and K. van Breugel, Microstructure, surface chemistry and electrochemical response of Ag|AgCl sensors in alkaline media, J Mater Sci 53 (2018) 7527–7550.

**[36]** D. Dijkkamp, T. Venkatesan X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean et M. Croft Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619

**[37]** C. Dong, Z.Yan, J. Kokx, D.B. Chrisey, C.Z. Dinu, Antibacterial and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities of AgCl cubes synthesized by pulsed laser ablation in liquid, Applied Surface Science, 258 (2012) 9218-9222, doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.076.

**[38]** Z. Kebbab. Préparation et Caractérisation Structurale et Optique des Matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches Minces par la Technique Spray .Thèse d'état (2004).

**[39]** K. Sahraoui. Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique de Couches Minces de Matériaux Composites de Type (Bi2S3) x – (Ag2S)(1-x). Thèse de doctorat, UDL, 2016.

**[40]** C-C. You, C-B. Lin, Y-M. Liang, C-W. Li, H-C. Hsueh: "A Novel Method for Preparation of Silver Chloride Thin Films." Journal of Applied Science and Engineering, Vol. 18, No. 1, pp. 9-16 (2015)

**[41]** J. Liebig, «Ann Pharmaz,» p. 14:134, (1835).

**[42]** Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters. 59

(2005)1497-1501.

**[43]** G. Hodes, G. Calzaferri, Chemical solution deposition of silver halide films, Adv, Funct. Mater. 12, N°8 (2002) 501-505.

**[44]** Y. F. Nicolau: " Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process". Applications of Surface Science, 1985, 22/23: 1061–1074.

**[45]** RISTOV M, SINADINOVSKI G J:" Chemical deposition of Cu2O thin films". Thin Solid Films, 1984, 123: 63–67.

**[46]** J. Henry A. Ajaypraveenkumar1, G. Sivakumar, K. Mohanraj : "A new approach for deposition of silver film from AgCl through Successive ionic layer adsorption and reaction technique" J. Cent. South Univ. 24 (2017) 2793–2798,

**[47]** P. Potiyaraj, P. Kumlangdudsana, S.T. Dubas, Synthesis of silver chloride nanocrystal on silk fibers, Materials Letters 61 (2007) 2464–2466].

**[48]** Yan Mei JIANG "Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur. Thèse de doctorat (1992) Université Paris Sud - PARIS XI.

**[49]** M. Volkan, D. L. Stokes, T. Vo-Dinh: " A sol–gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application". / Sensors and Actuators B 106 (2005) 660–667.

**[50]** Hamilton, J. F. AdV. Phys. 1988, 37, 359

**[51]** V. Kesava Rao T.P. Radhakrishnan:" In Situ Fabricated Ag/AgCl – Polymer Nanocomposite Thin Film: An Appraisal of the Efficient and Reusable Photocatalyst." j. Material Research bulletin. 2016.

**[52]** L. Qi, J. Yua, G. Liub, P. K. Wong:" Synthesis and photocatalytic activity of plasmonic Ag@AgCl composite immobilized on titanate nanowire films". Catalysis Today 224 (2014) 193–199

**[53]** S. Chen, F. Li, T. Li, W. Cao: « Loading AgCl@Ag on phosphotungstic acid modified macrocyclic coordination compound: Z-scheme photocatalyst for persistent pollutant degradation and hydrogen evolution » . Journal of Colloid and Interface Science 547 (2019) 50–59.

**[54]** Y. Ao, J. Bao, P. Wang, C. Wang:" A novel heterostructured plasmonic photocatalyst with high photocatalytic activity: Ag@AgCl nanoparticles modified titanium phosphate nanoplates". Journal of Alloys and Compounds 698 (2017) 410-419.

**[55]** P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei, M. Whangbo: "Ag@AgCl: a Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light," Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 47, No. 41, pp. 7931_7933 (2008).

**[56]** P. Wang, B. Huang, Z. Lou, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, Z. Zheng, X. Wang: "Synthesis of Highly Efficient Ag@AgCl Plasmonic Photocatalysts with Various Structures," Chem.- Eur. J., Vol. 16, No. 2, pp. 538_544 (2010).

**[57]** L. Vermeiren, F. Devlieghere, J. Debevere: Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. Food Additives and Contaminants (2002) **19**: pp. 163-171.

**[58]** Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, J. O. Kim: A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. Journal of Biomedical Materials Research Part A (2000) **52**: pp. 662-668.

**[59]** Elise Chadeau : Caractérisation des propriétés antibactériennes de textiles fonctionnalisés avec de l'argent ou du Poly-Hexa-Méthylène Biguanide (PHMB). These Doctorat 2011. l'Universite Claude Bernard Lyon 1

**[60]** H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, I. Karube : « Problems associated with the thin-film Ag:AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability» Sensors and Actuators B 46 (1998) 104–113.

**[61]** Tanzilur Rahman et Takanori Ichiki: « Fabrication and Characterization of a Stabilized Thin Film Ag/AgCl Reference Electrode Modified with Self-Assembled Monolayer of Alkane Thiol Chains for Rapid Biosensing Applications». Sensors 2017, 17, 2326

**[62]** Tae Yong Kim, S.A. Hong, S. Yang:" A Solid-State Thin-Film Ag/AgCl Reference Electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor." Sensors 2015, 15, 6469-6482.

**[63]** H.R. Kim, Y.D. Kim, K.I. Kim, J.H. Shim, H. Nam, B.K. Kang: "Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using a Ni buffer layer". Sensors and Actuators B 97 (2004) 348–354.

**[64]** L. A. Ageev and V. K. Miloslavsky, "Photoinduced effects in light-sensitive films," Opt. Eng. 34(4), 960–972 (1995).

# Chapitre II : Méthode de dépôt et techniques de caractérisation des couches minces

- **Introduction**

Après avoir donné un aperçu sur le matériau AgCl objet de cette étude et aux différentes méthodes physiques et chimiques ayant servies à son obtention par d'autres auteurs, dans ce chapitre nous nous intéressons particulièrement à la présentation de la technique de dépôt Spray pyrolyse et aux différentes méthodes de caractérisations que nous avons utilisé tout au long de ce travail de thèse.

## I. Dépôt par spray pyrolyse

En comparant avec les méthodes chimiques opérant en phase liquide, la technique spray compte parmi les procédés les plus économiques et les plus simples. Elle n'utilise pas de moyens lourds et onéreux, mais se contente d'un matériel relativement modeste. Généralement, elle ne nécessite pas de vide ni de plasma ni de précaution spéciale. Une opération de dépôt, même à l'air libre, est pratiquement réalisable. Elle permet d'obtenir des échantillons de grandes surfaces.

Notons que la technique spray pyrolyse est très largement utilisée au laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'université Djillali LIABES de Sidi Bel Abbès et différents matériaux en couches minces ont été obtenus avec succès, il s'agit de composés binaires, ternaires ou composites de type oxyde ou sulfure. En raison de sa simplicité et des avantages qu'elle offre, nous avons opté pour cette technique.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe de cette technique et ses différents constituants.

### I.1. Principe de la méthode

La technique spray pyrolyse ou pulvérisation pyrolytique repose sur le principe de la décomposition chimique de la solution, sur un substrat porté à haute température. La solution préalablement préparée est introduite dans le sprayeur et vaporisée par l'intermédiaire d'un gaz porteur "air comprimé" sur des substrats chauffés à la température choisie.

Un travail systématique est effectué afin de déterminer les conditions optimales pour obtenir des couches minces de meilleure qualité. Ces conditions sont liées à la température

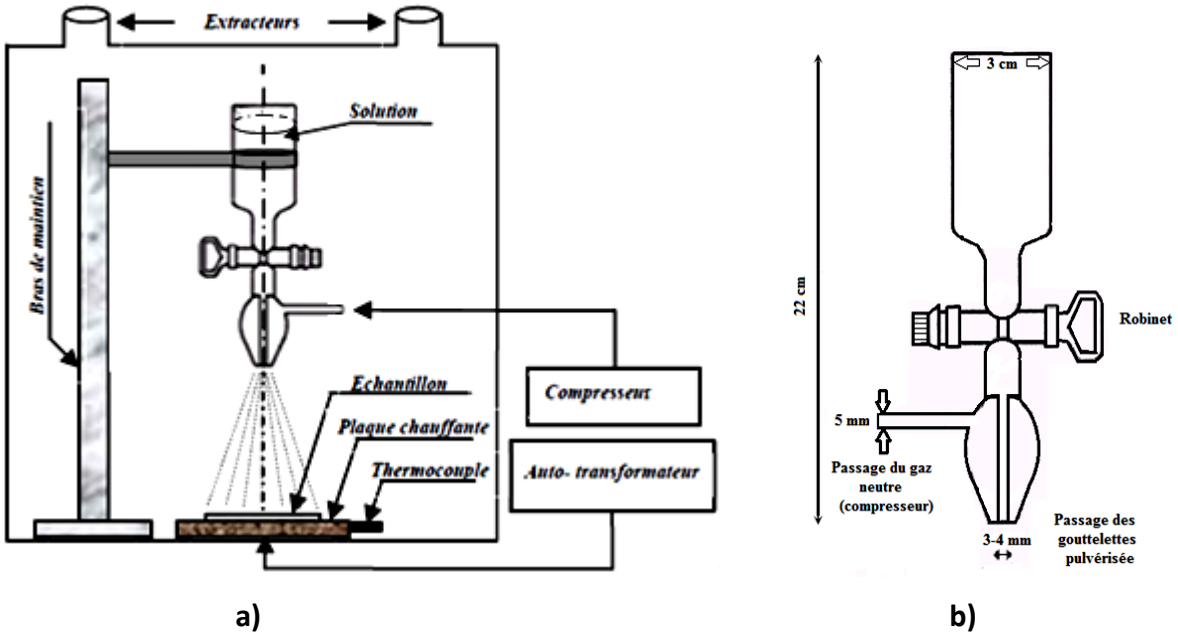
du substrat, la distance sprayeur plaque chauffante, la durée du dépôt et à la pression en plus des paramètres liés à la préparation de la solution de départ à savoir le choix du précurseur et la molarité de la solution. Tous ces paramètres sont fortement liés et un compromis est nécessaire afin de choisir les meilleures conditions permettant l'obtention de couches polycristallines de bonne qualité.

### I.2. Montage expérimental utilisé : [1-6]

**La Figure II.1-(a et b)** représente le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos couches minces. Il se compose des équipements suivants :

- Une enceinte SIBM Plastec type HPV 760, munie d'une ventilation de gaz réglable servant à extraire les gaz nocifs pendant toute l'opération de dépôt.
- Un sprayeur en verre pyrex, fixé à une certaine hauteur (généralement de 20 cm à 30 cm) par un bras métallique, placé à l'intérieur de l'enceinte. C'est un tube en pyrex, de 22cm de long, dont l'une des extrémités a un diamètre de 3 cm, par laquelle la solution est introduite. L'extrémité inférieure (bec) est plus étroite de diamètre de 3 - 4 mm, cette dernière est munie d'un petit robinet qui permet de régler le débit de la solution, un gaz neutre provenant d'un compresseur arrive à ce niveau et pulvérise la solution à travers une ramification du tube dont le diamètre de 0.5 cm (Figure II.1). Il doit produire un jet de gouttelettes symétrique par rapport à son axe naturellement vertical, de façon à distribuer uniformément la matière sur les substrats.
- Un compresseur SIDERIS modèle 25/190, placé à coté de l'enceinte. délivrant un gaz porteur (air comprimé) à une pression maximale de 8 bars. Où la taille des gouttelettes est fortement liée à la pression et elle a tendance à décroître quand cette pression augmente.
- Un autotransformateur LEYBOLD-HERAEUS permet l'alimentation de la plaque chauffante à la tension désirée correspondant à la température choisie.
- Une plaque chauffante sur laquelle sont disposés des substrats en verre ou d'un autre type par exemple du Silicium que l'on chauffe préalablement avant le premier spray. Cette plaque doit être nettoyée avant chaque utilisation afin d'éviter la contamination par des gaz ou des impuretés indésirables.

- Un thermomètre à affichage numérique modèle LEHRMITTELBAU MAEY, muni d'un thermocouple (Ni.Cr-Ni) opérant dans la plage [-50°C à +1200°C], permet le contrôle de la température.




**a)** **b)**

**Figure II.1.: a)** Schéma de principe du dépôt par la technique spray pyrolyse, et **b)** schéma du sprayeur (spray nozzle) **[1-5]**

## II. Techniques de caractérisation

La construction de moyens physiques pour étudier les matériaux et définir leurs principales propriétés a toujours préoccupé les chercheurs. Dans ce chapitre, Nous nous contentons de rappeler les principales techniques de caractérisation ainsi qu'un bref descriptif des différents appareillages que nous avons utilisé au cours de cette étude.

### II.1. Détermination de l'épaisseur des couches minces

La détermination avec précision de l'épaisseur d'une couche mince n'est pas simple, surtout lorsqu'elle est mal cristallisée. En général, la mesure de l'épaisseur se fait à posteriori après le dépôt. Certaines techniques permettent d'évaluer l'épaisseur en mesurant la masse de la couche déposée et en considérant que sa densité est celle du matériau massif, on parle dans ce cas d'épaisseur équivalente en masse. **[1-3]**

La masse de la couche déposée peut être exprimée par :

$$m_C = \Delta m = m_2 - m_1 \quad \textbf{(II.1)}$$

Où $m_1$ est la masse du substrat avant dépôt et $m_2$ masse du substrat avec dépôt.

L'épaisseur d de la couche est fonction de sa masse et de sa surface, elle est donnée par :

$$d = \frac{m_C}{\rho_C \,.\, L \,.l} \quad \textbf{(II.2)}$$

$\rho_c$ masse volumique du composé relié à la densité $d_c$ par la relation : $\rho_C = d_C \,.\, \rho_{H_2O}$

Où :

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{H2O}} = 1\mathrm{g.\,cm^{-1}}.$$

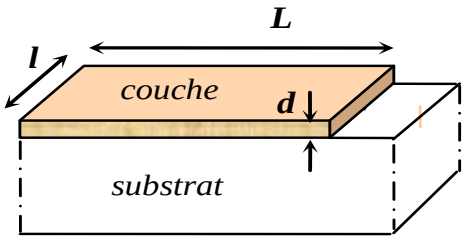



**Figure II.2:** représentation d'une couche déposée sur un substrat

### II.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

En général, la diffraction des rayons X ou diffractométrie X permet d'avoir des informations sur les caractéristiques structurales (déformations, gradient de déformations, etc.) et microstructurales (taille, forme des cristallites ainsi que leur distribution dans les réseaux cristallins étudié). Le premier objectif de cette technique est l'identification des matériaux fabriqués. Cependant, cette technique de caractérisation n'est pas applicable aux matériaux non cristallisés ou amorphes. **[7]**

#### a. Les rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques ayant une longueur d'onde λ comprise entre 0.01 et 5 nm. Et cela dépend du type de sources utilisées, le processus de production de ce rayonnement résulte du bombardement d'une cible par des électrons (figure II.3) , Les électrons transmettent leur énergie aux atomes de la cible et induisent des transitions

électroniques. Les atomes sont alors dans un état excité. Le retour à un état stable se fait par émission d'un photon d'énergie E=hv située dans le domaine des rayons X. La longueur d'onde (λ=c/ν) des rayons émis est donc directement liée à la nature chimique de la cible employée. Les matériaux cibles couramment utilisés sont illustrés dans le tableau suivant: **[8, 9]**

**Tableau II.1**. Matériaux utilisés pour la production des rayons X:

| Elément | Longueur d'onde λ(Å) | | | Seuil d'excitation (KeV) |
|---|---|---|---|---|
| | $K_{\alpha 1}$ | $K_{\alpha 2}$ | $K_{\beta 1}$ | |
| **Ag** | 0.55941 | 0.56380 | 0.49707 | 25.52 |
| **Mo** | 0.70930 | 0.71359 | 0.63229 | 20.00 |
| **Cu** | 1.540598 | 1.54439 | 1.39222 | 8.98 |
| **Ni** | 1.65791 | 1.66175 | 1.50014 | 8.33 |
| **Co** | 1.78897 | 1.79285 | 1.62079 | 7.71 |
| **Fe** | 1.93604 | 1.93998 | 1.75661 | 7.11 |
| **Cr** | 2.28970 | 2.29361 | 2.08487 | 5.99 |

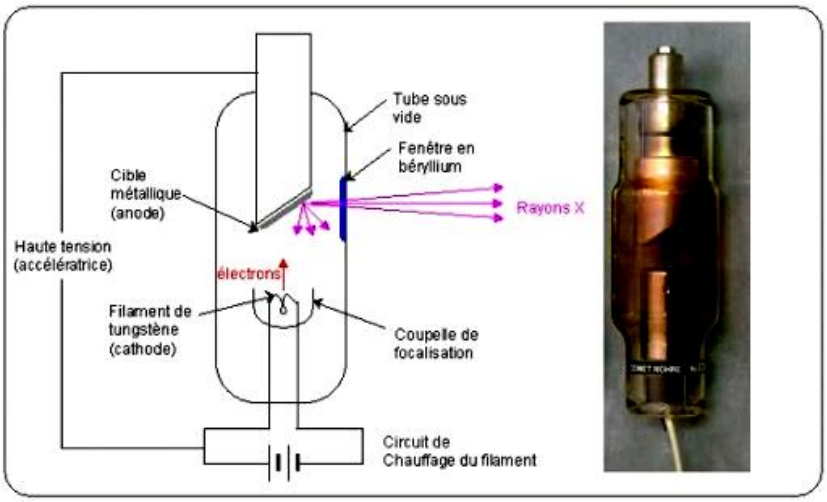



**Figure II.3**: Schéma d'un tube à rayons X. **[9]**

### b. Principe de la technique et condition de Bragg

Chaque atome soumis à des rayons X deviendra le centre d'une onde diffusée qui va venir interférer avec les ondes émises par les autres atomes voisins. L'interaction est élastique sans modification de l'énergie incidente. L'arrangement périodique des atomes d'un matériau cristallin est à l'origine d'interférences constructives et destructives entre les différentes ondes diffusées par les atomes. **[10]**

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée (figure II.4) par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée **[11]**:

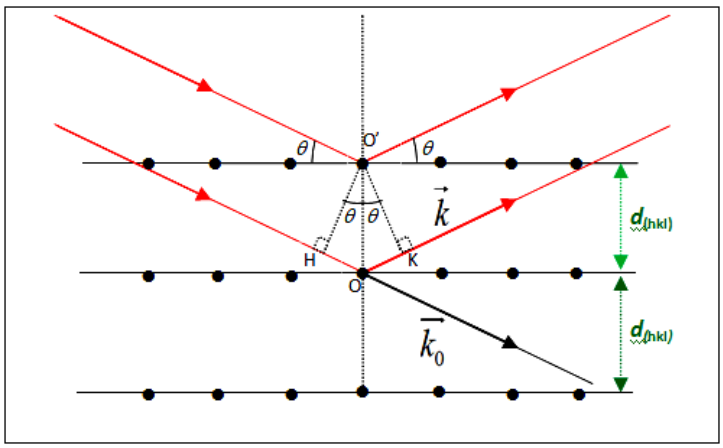



**Figure II.4:** Réflexion sur une famille de plans (hkl). **[11]**

Comme le montre la figure ci-dessus, la différence de marche optique entre deux plans consécutifs distants d'une longueur $d_{hkl}$ s'exprime par :

$$\delta = HO + OK = 2d_{hkl} \,.\, sin\theta \qquad \textbf{(II.3)}$$

Si la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ du rayonnement X utilisé, la condition de diffraction énoncée par BRAGG est respectée. Cette même condition s'exprime par l'équation :

$$\delta = 2d_{hkl} \,.\, sin\theta = n.\lambda \qquad \textbf{(II.4)}$$

(n entier représente l'ordre de diffraction).

La réflexion de BRAGG nécessite des longueurs d'ondes $\lambda \leq 2d$. Ceci explique pourquoi on ne peut pas utiliser la lumière visible, et justifie l'emploi du rayonnement X.

**c. Montage Bragg- Brentano**

Les diffractomètres X utilisent le montage de BRAGG-BRENTANO. Le principe du montage décrit par la figure (II.5) consiste en:

- un bombardement de L'échantillon étudié (couche mince ou poudre compressée) par un faisceau de rayons X monochromatique. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier, tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard dans un matériau polycristallin, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction. **[1]**
- Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ($\theta$), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ($2\theta$).
- L'enregistreur reçoit les impulsions électriques transférées sur la base des rayons X reçus par le détecteur, ce qui permet de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de sa position angulaire sur le cercle goniométrique de diffraction.

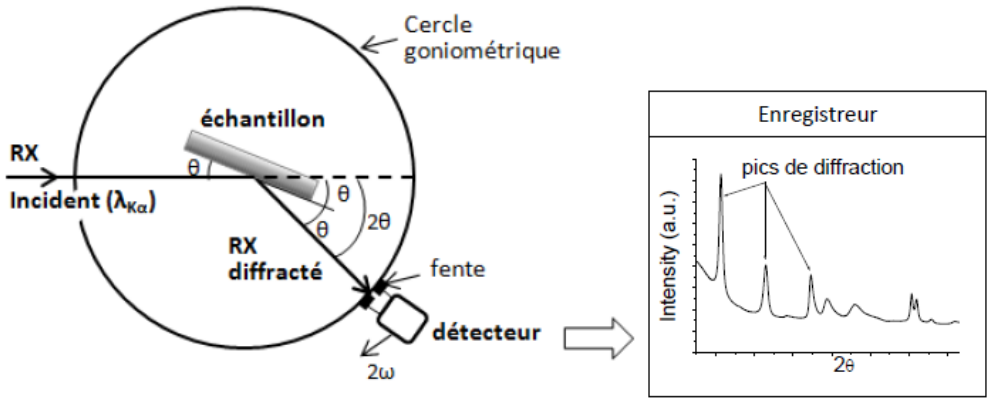



**Figure II.5:** schéma de principe du montage Bragg-Brentano du diffractomètre. **[1]**

### d. Dispositif expérimental

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos premiers échantillons ont été enregistrés dans la configuration ($\theta$-$2\theta$) utilisant un diffractomètre de type Ultima IV fonctionnant avec la radiation $CuK_{\alpha 1}$ avec $\lambda$ = 1,54056Å. Pour la deuxième série d'échantillons, les mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de marque (BRUKER-Type AXS D2 PHASER). La radiation X utilisée est Cu-2K composée des raies $K\alpha_1/K\alpha_2$ avec ($\lambda_1$ = 1,54056Å) et ($\lambda_2$ = 1,544 39Å) la raie $K_\beta$ est absorbé par un filtre au Nickel (Ni). L'appareil fonctionne à faible puissance (30 kV, 10 mA). L'intervalle de balayage ($2\theta$) est entre 0,5° et 120° et il est équipé d'un détecteur monodimensionnel LYNXEYE, il s'agit d'un détecteur solide (bandes d'Al sur un cristal de silicium) linéaire ayant une bonne résolution et un temps d'acquisition très court, ce qui rend la mesure plus rapide que les anciens diffractomètres. Le traitement des diagrammes s'effectue à l'aide du logiciel DIFFRAC.SUITE TOPAS et l'identification des phases est faite grâce aux cartes standards ICDD (International Center for Diffraction Data) **[12]**.

## II.3. Caractérisation morphologique et composition chimique

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique qui utilise un faisceau d'électrons qui balaye point par point la surface de l'échantillon à analyser. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide et permet des observations de surface pour tous les matériaux solides avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres.

Le microscope électronique à balayage MEB ou SEM a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (en 1940). **[13]**

### a. Principe

La technique MEB est basée sur l'interaction électron-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles et de bobines de balayages (Figure II.6). **[14]**

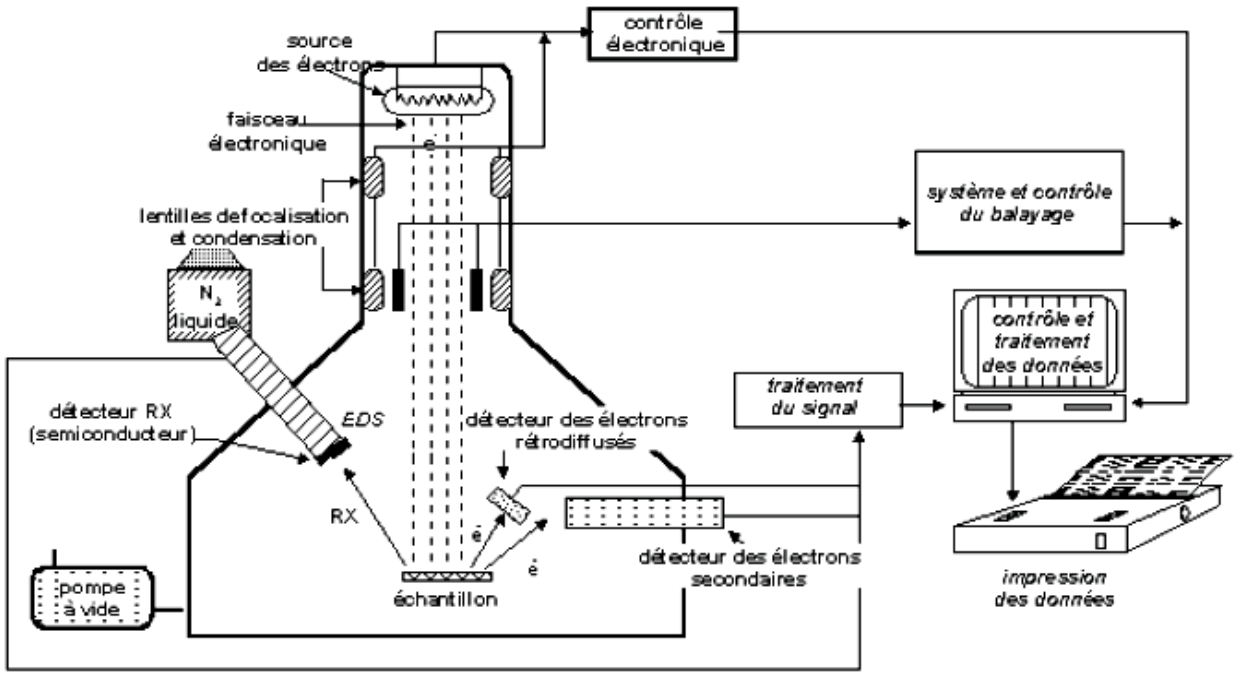



**Figure II.6:** Schéma de principe du microscope électronique à balayage. **[14,15]**

Suite à cette irradiation, L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons de trois types (figure) : **[16,17]**

- **Les électrons rétrodiffusés :** ils sont issus de l'interaction élastique des électrons incidents avec l'échantillon et possèdent des énergies comparables aux électrons primaires. Un élément lourd donnera donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). Ces électrons possèdent une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm.
- **Électrons secondaires :** Ils sont issus de l'interaction inélastique des électrons incidents avec les électrons de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et proviennent de la surface de l'échantillon (0.5 à quelques nm).
- **Les rayons X et les électrons Auger:** lors d'une collision des électrons primaires avec des atomes du solide, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes: en émettant un photon X ou en émettant un électron Auger (effet

Auger). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire sur la nature des atomes présents

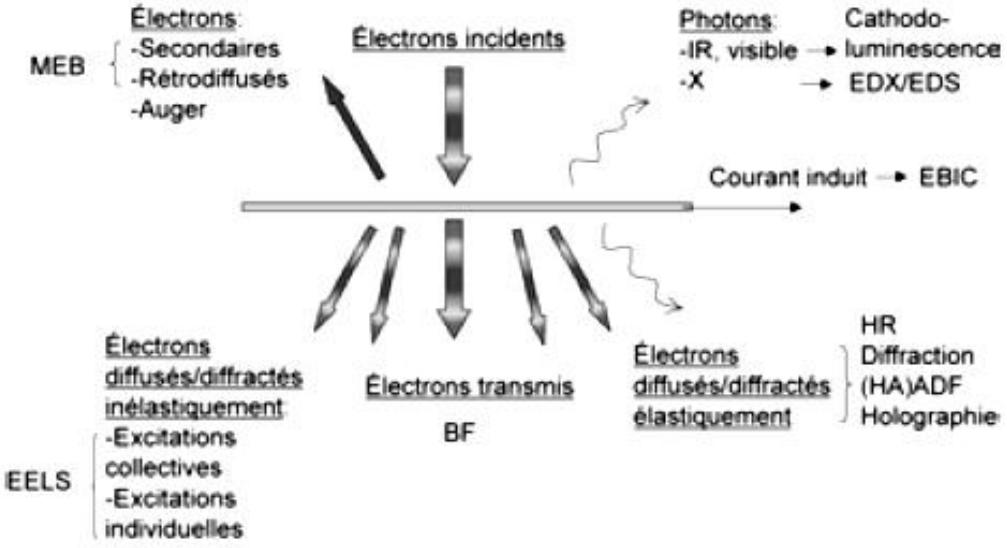



**Figure II.7:** Schéma de principe d'interaction électron-matière et leur lien avec les différentes techniques de caractérisation MEB, EDS, TEM,…etc. **[18]**

Les détecteurs d'électrons secondaires permettent de recueillir et enregistrer l'intensité du flux des électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface et de former des images significatives.

**b. Conditions de mesure**

Les échantillons à analyser doivent respecter :

- **La compatibilité avec le vide :** l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- **La conductibilité électrique :** elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les matériaux isolants peuvent être métallisés par une couche mince conductrice.
- **La tenue au faisceau d'électrons :** l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipée en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant. Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du

dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon. **[13]**

### c. Microanalyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) est souvent couplée au MEB. Elle donne des informations en terme de composition chimique sur le matériau à analyser.

#### c.1. Principe

Suite à l'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation d'un atome ionisé se fait par transition d'un électron d'un niveau externe supérieur vers la lacune accompagnée par émission d'un photon X. Les photons émis sont caractéristiques des éléments chimiques constituant l'échantillon, L'indexation des raies se fait en énergie (eV) ou en longueur d'onde associée (Å ou nm). Le volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion est d'une dimension (de l'ordre du $\mu m^3$ ) et sa forme dépend de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon. **[19]**

#### c.2. Dispositif expérimental

Le microscope électronique MEB utilisé pour l'observation de la morphologie des couches minces élaborées et de type JOEL 5800 (figure II.8). Cet appareil est équipé d'un filament en tungstène qui délivre un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0 et 30 KeV balayant la surface des films minces, cet appareil est couplée à la microanalyse X pour l'analyse de la composition chimique des échantillons.



**Figure II.8:** Microscope électronique à balayage « MEB JOEL 5800 »

### d. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les microscopes électroniques n'ont pas cessé de se développer depuis que Max Knoll et son étudiant Ernst Ruska ont pris, en 1931, les premières images révélant des détails de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à l'aide du premier microscope électronique à deux lentilles. Ernst Ruska recevra le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. **[14]**

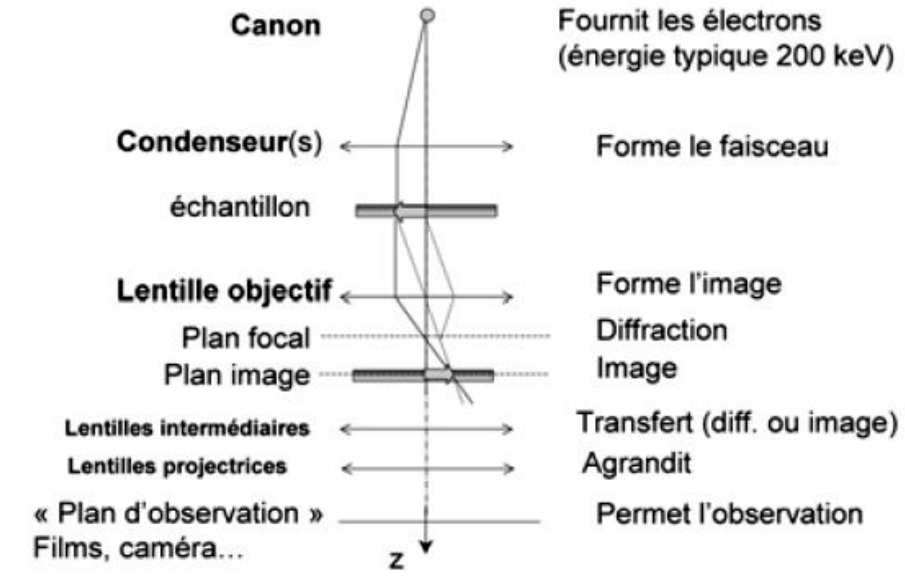
La microscopie électronique en transmission (MET) ou (TEM en anglais) est une technique de microscopie qui permet d'observer la structure fine de la matière. L'analyse des échantillons dans le TEM comme pour le MEB est basée sur l'interaction des électrons avec la matière (figure II.7). Dans le TEM en mode imagerie, un faisceau large traverse l'échantillon mince produisant une image dont le contraste est dû au rapport masse-épaisseur. Cette image est ensuite agrandie par un ensemble de lentilles électromagnétiques et enregistrée sur une caméra CCD. Il est possible d'étudier tout type d'échantillon en utilisant les différents modes d'imagerie et d'analyses de composition chimique disponibles en TEM (figure II.7).

#### d.1. Principe

Un Microscopie Electronique en Transmission TEM fonctionne conceptuellement sous deux principales modes d'imagerie :

- Le Microscopie Electronique en Transmission conventionnel (TEM conventionnel), pour lequel le faisceau incident sur l'échantillon est une onde plane, il utilise l'imagerie à champ clair (Bright Field, BF).

Dans ce mode l'échantillon est illuminé par un faisceau large et le détecteur est résolu spatialement.




.

**Figure II.9.** Schéma de principe d'un TEM conventionnel. **[18]**

- La Microscopie Electronique en Transmission à balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscope), où le faisceau focalisé va balayer l'échantillon, le détecteur mesure les signaux en chaque point de ce balayage. Ces signaux sont en général mesurés sur un détecteur non résolu spatialement, comme c'est le cas pour le signal de fond noir. L'image est alors formée de façon séquentielle. (figure II.10) **[18]** La technique STEM permet l'acquisition des images en mode champ clair (Bright Field, BF), champ sombre (Dark Field, DF) ou champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). **[20]**

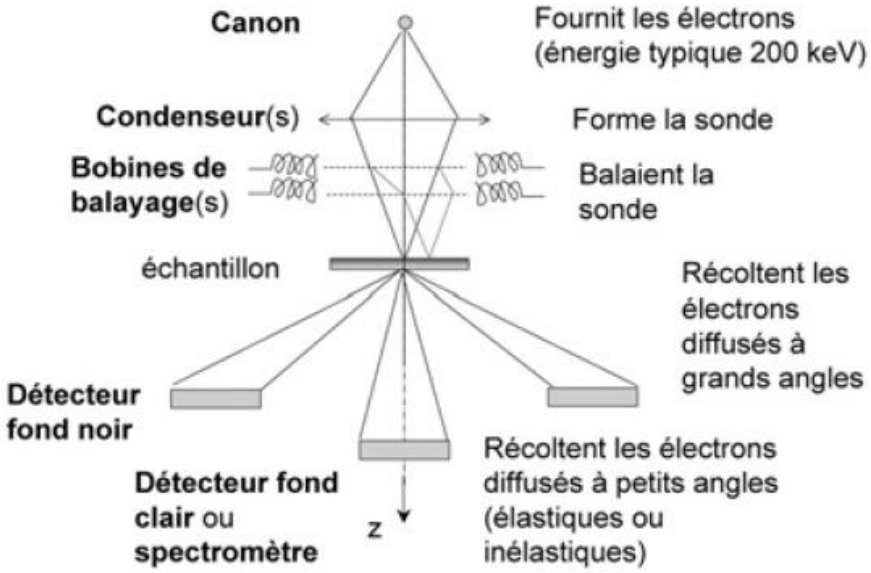



**Figure II.10.** Schéma de principe d'un STEM. **[18]**

Ce mode d'analyse équipé de ces différents modes de détection, donne une variété d'informations. Effectivement, on peut observer :

- Les électrons transmis dus à l'interaction des électrons avec la matière, en même temps que le champ clair (Bright Field, BF) et le champ sombre (Dark Field, DF). Les électrons transmis, diffusés élastiquement sont captés par le détecteur **BF**,
- Ceux diffusés à un angle généralement inférieur à 10 mrad sont captés par le détecteur **ADF**.
- Le contraste masse-épaisseur est observé dans les images STEM. Cependant, le contraste qui résulte principalement de la composition atomique (appelé Z-contraste) est dû à la diffusion de Rutherford. Cette dernière est caractérisée par une grande déviation angulaire supérieur 50 mrad par rapport à l'axe optique correspondant à l'axe de la colonne du MET. En utilisant un détecteur à grand champ angulaire (**HAADF**) capable de collecter ces électrons avec cette grande déviation le contraste de masse (Z contraste) devient le mécanisme dominant dans une image HAADF STEM. La figure suivante illustre tous ces mécanismes. **[20]**

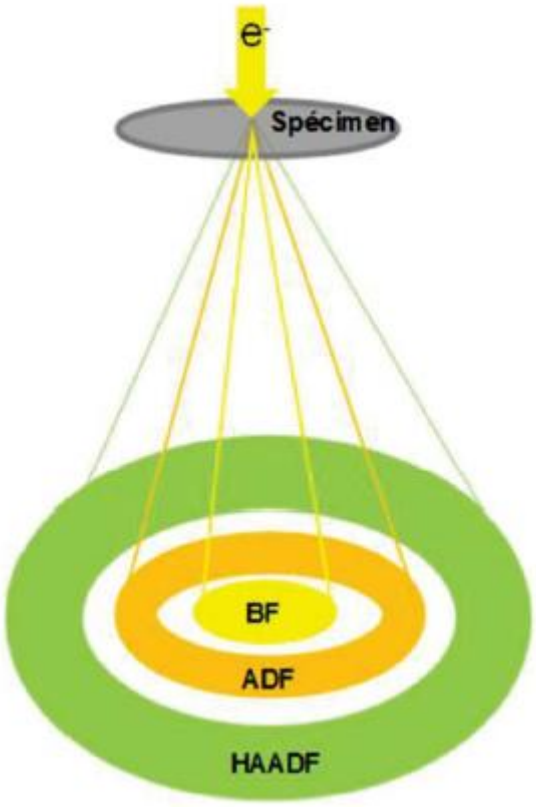



**Figure II.11:** les différents détecteurs utilisés pour former les images BF, ADF et HAADF **[21]**

### d.2. Préparation des échantillons

La microscopie électronique en transmission (MET) ne peut être mise en œuvre que sur des échantillons suffisamment minces de l'ordre de nanomètre pour permettre la transmission du faisceau électronique. Plusieurs techniques de préparations des échantillons existent: **[22,23]**

- La technique de  grattage ou la réplique: c'est la plus utilisée, elle consiste à gratter l'échantillon (couche mince) à l'aide d'une brucelles ou d'une pointe diamant. Les morceaux grattés sont récupérés sur une grille MET.

- La technique de préparation de lames minces: elle consiste en plusieurs étapes (découpage, Polissage, Pré-amincissement et Amincissement ionique). Cette technique doit être réalisée avec précaution afin d'éviter d'introduire des artéfacts physiques et/ou chimiques.

### d.3. Dispositif expérimental

Les analyses TEM ont été réalisées dans le mode STEM-HAADF en utilisant le microscope électronique à transmission TEM FEI TITAN Themis 300 équipé d'un détecteur Super-X quad EDS pour l'analyse élémentaire.

## II.4. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN, a été mise en évidence expérimentalement pour la première fois en 1928 (en Inde) par Sir Chandrashekhara Venkata RAMAN qui avait observé le décalage en fréquence de la lumière diffusée dans les liquides. Il a obtenu en 1930 le prix Nobel de physique pour ses recherches sur le sujet. Cependant, le développement de la technique Raman ne commença qu'avec l'essor des lasers dans les années 1970 et des détecteurs CCD à haute sensibilité dans les années 1990. **[24 - 26]**

La spectroscopie RAMAN est une méthode optique non destructive analysant la dynamique des atomes et permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman (ou effet Raman) résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines appelées phonons.

### a. L'effet RAMAN

L'effet Raman est l'interaction de photons incidents avec les nuages électroniques des atomes en vibration dans le réseau cristallin, les phonons qui se forment, déterminent le mode de vibration du cristal à une fréquence définie « $\nu_{vib}$ ». Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible ; cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons. **[26]**

Selon la théorie des quanta, un changement dans l'état d'un cristal est ainsi accompagné d'un gain ou une perte d'un quantum d'énergie ou plus. Sachant qu'un quantum d'énergie est défini comme suit :

$$E_0 = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0} \qquad \textbf{(II-5)}$$

Où : $E_0$, $\nu_0$ et $\lambda_0$ : sont respectivement l'énergie, la fréquence et la longueur d'onde des photons incidents, $h$ : constante de Planck ($6.63\times10^{-34}$ J·s), c : vitesse de la lumière dans le vide ($3\times10^{8}$ m/s).

La figure II.12 illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman, lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence $\nu_0$,

- Si le photon est diffusée à la même fréquence « $\nu_0$ » que le photon incident on parle de diffusion élastique ou **diffusion Rayleigh**,
- Une très faible partie de la lumière monochromatique est diffusée à une fréquence différente de celle de la radiation excitatrice: c'est **l'effet Raman ou inélastique :**
  - Si la fréquence « $\nu_0$- $\nu_{vib}$» du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ($\nu_0$), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon), on parle dans ce cas de **raie Raman Stokes**.
  - Si le photon incident est diffusé à une fréquence « $\nu_0$+ $\nu_{vib}$ », il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie **Raman anti-Stokes**.

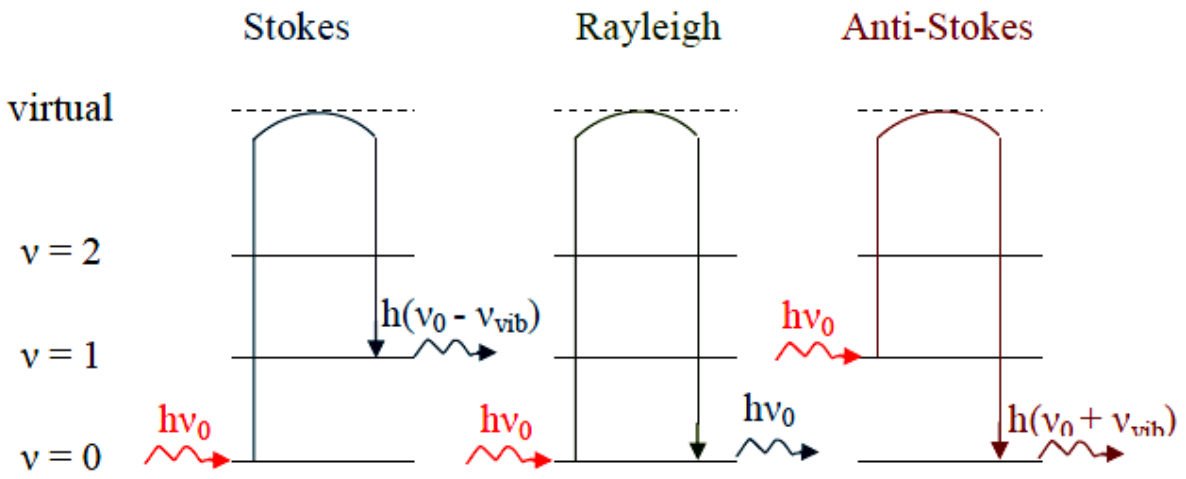



**Figure II. 12 :** Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

Ses mécanismes sont représentés en fonction du déplacement Raman dans la figure II.13 où on observe des deux cotés de la raie de la diffusion Rayleigh (au nombre d'onde $\omega_0$), l'apparition des raies Raman Stokes et anti-Stokes de très faible intensité.

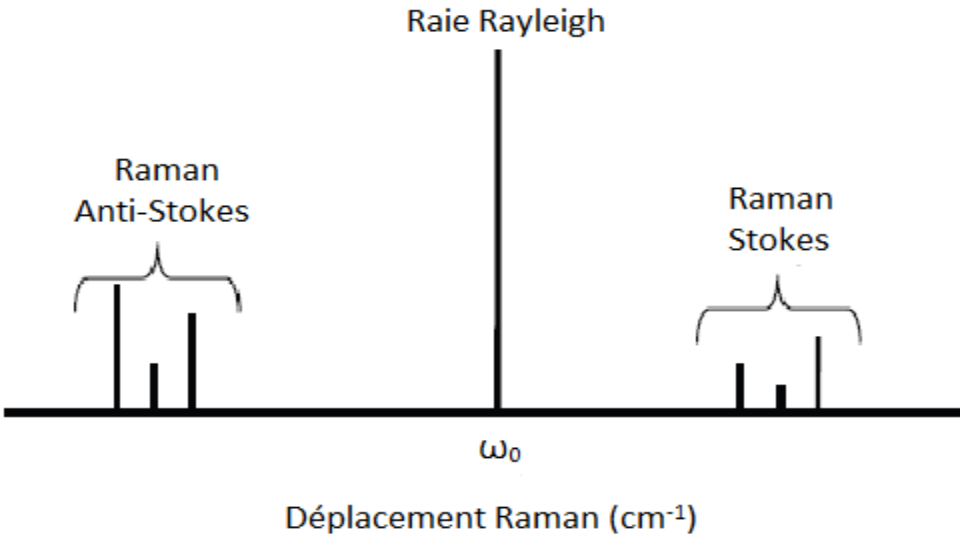



**Figure II. 13 :** représentation du spectre de diffusion Raman

### b. Spectrophotomètres Raman

La technique « Raman » consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro diffusion) et analysée par un spectromètre puis captée par détecteur (CCD) qui l'a converti en intensité **[27,28],** la figure II.14 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre Raman.

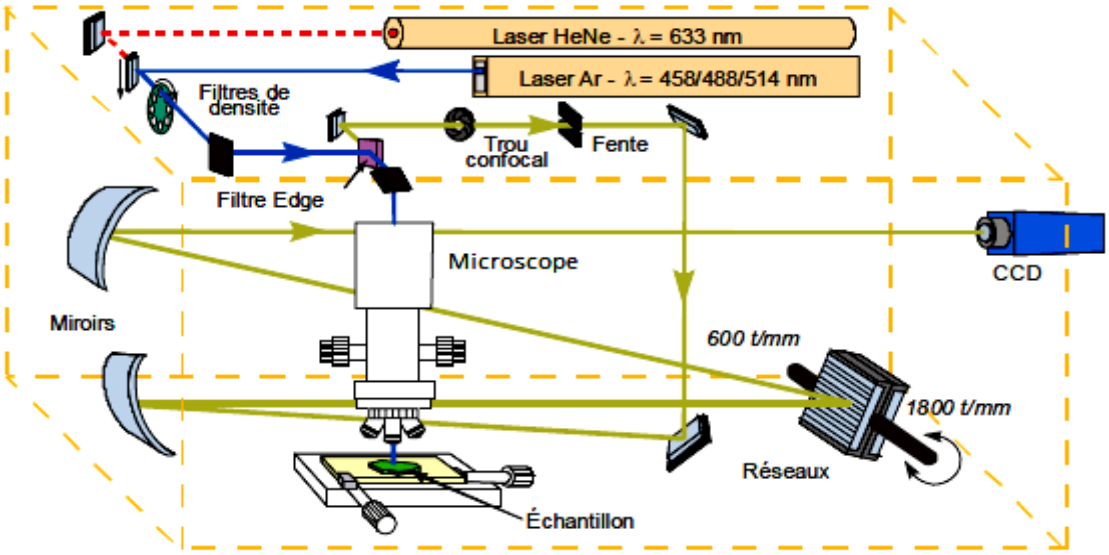



**Figure II.14 :** Schéma de principe d'un Spectrophotomètre Raman **[29]**

Les principaux éléments constituant l'équipement sont : **[26-29]**

- **La source Laser :**

L'échantillon est irradié par une source laser très intense dont la longueur d'onde peut être choisie dans un domaine assez large. La plus utilisée est la source hélium / néon, c'est une source continue d'une puissance de 50 mW, dont la radiation se produit autour de $\lambda$ = 632.8 nm. Pour augmenter l'intensité de la source d'autres types de lasers à faible longueur d'onde sont utilisés (comme les lasers argon (ou krypton), avec des raies à 488 et 514.5 nm). Pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies qui sont trois fois plus intenses que dans le cas d'un laser hélium / néon.

La source Nd-YAG (Nd: Néodyme) émettant à 532 nm est aussi utilisé mais d'une manière limitée.

- **Le microscope :**

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

- **Filtre de réjection :**

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type « notch » ou « edge » est utilisé pour séparer le signal Raman du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

- **Monochromateurs :**

Les spectrophotomètres Raman possèdent généralement un double monochromateur pour minimiser les radiations inutiles qui atteignent le détecteur. La lumière arrive par une fente sur deux miroirs qui la renvoient sur le réseau. Un double monochromateur est composé de deux réseaux servant à avoir une meilleure dispersion et éviter les pertes de lumière. Chaque réseau est un ensemble de raies parallèles gravées, Le réseau disperse la lumière, grâce à des interférences constructives et destructives.

Dans la nouvelle génération de spectromètre Raman on distingue deux étages:

Un étage pré-monochromateur et un étage spectrographe. L'étage pré-monochromateur possède deux monochromateurs à réseau 1800 traits/mm montés en configuration soustractive. Il joue le rôle d'un filtre pour l'excitation incidente. L'étage spectrographe est un simple monochromateur dont le réseau peut être suivant l'usage un 600 traits/mm ou un 1800 traits/mm.

- **La détection :**

Après la fente de sortie du monochromateur, deux systèmes de détection monocanal et multicanal permettent le choix entre un spectre Raman complet ou une image. Dans le mode monocanal, le détecteur est un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur. Le système de détection multicanal ou CCD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1µm.

L'enregistrement des spectres se fait grâce à un ordinateur qui facilite au même temps la calibration nécessaire des fréquences.

**c. Dispositif expérimental**

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectromètre Raman modèle Horiba HR800. Cet appareil est employé dans une micro-configuration de dispersion rétrodiffusée en utilisant un laser NIR ($\lambda$ = 784 nm) d'une puissance d'environ 40 mW focalisé sur la surface de l'échantillon avec une résolution spatiale de 1 µm de diamètre.

### II.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique. La technique XPS avec son aspect actuel fut développée dans les années 1950 par K. Siegbahn **[30]**

La technique XPS, est un moyen d'investigation directe qui permet de déterminer la structure électronique et l'environnement chimique des atomes d'un échantillon, elle donne

des informations sur les états d'oxydation et la composition élémentaire de surface grâce à l'analyse des pics de cœur et de leurs structures satellites

Cette technique de caractérisation est adaptée à l'étude surfacique de l'échantillon puisque le libre parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est très faible (de l'ordre du nanomètre). Ainsi, la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm. **[31,32]**

### a. Principe de La Spectroscopie à Photoélectrons X (XPS)

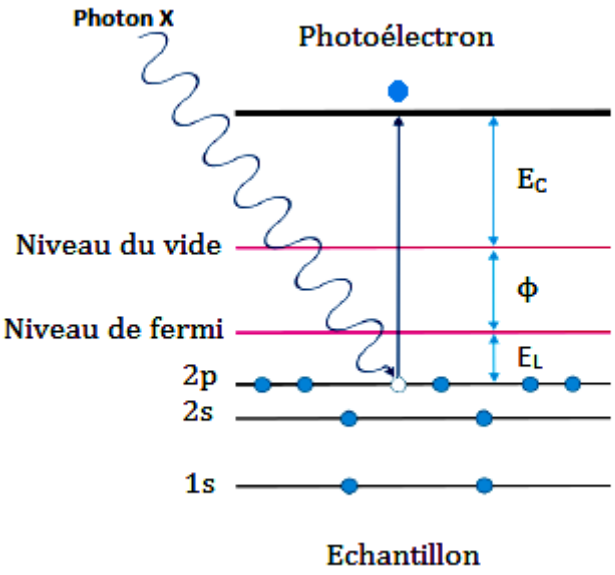



**Figure II.15 :** Schéma de principe d'excitation des Photoélectrons

Lors d'une analyse XPS, l'interaction entre les photons X et les atomes de l'échantillon à analyser entraîne l'émission d'électrons de cœur ou de valence à des potentiels d'ionisation pour les électrons de cœur (30 à 1000eV) ou de valence (0 à 30 eV).

Si l'énergie des photons X est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique Ec. Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison $E_L$ ou de leur énergie cinétique $E_C$. Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant : **[31-32]**

$$h\nu = E_C + E_L + \phi \qquad \textbf{(II-6)}$$

Avec :

*h*ν énergie du photon incident.

$E_C$ : L'énergie cinétique du photoélectron

$E_L$: L'énergie de liaison du niveau de cœur considéré

$\phi$ : Le travail de sortie de l'échantillon

### b. Spectromètre de photoélectrons X

La figure II. 16 représente le schéma de principe d'un spectromètre (XPS), Il se compose de plusieurs éléments intégrés à savoir la source du rayonnement X, le monochromateur, un analyseur d'électrons, un système de détection des électrons, une pompe à ultravide (de l'ordre de $10^{-9}$ mbar), l'équipement est piloté par ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données **[33]**

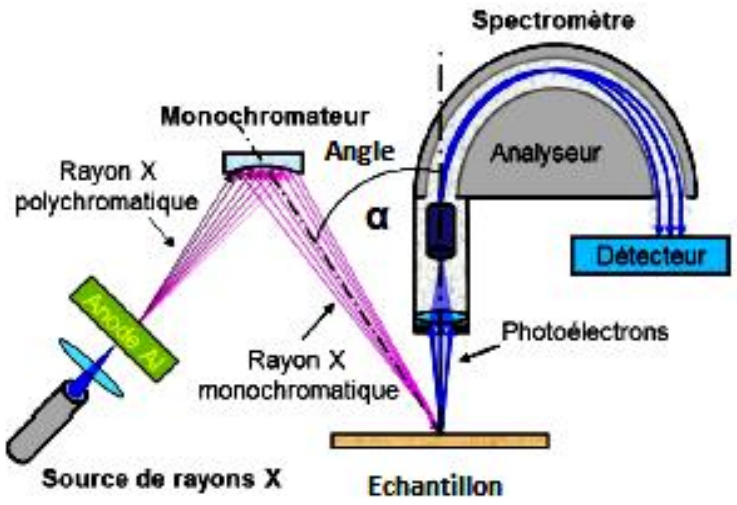



**Figure II-16 :** schéma de principe d'un XPS

- **La source de rayons X :**

La figure II-17 présente un schéma de principe d'une source de rayon X. Où le filament qui entoure l'anode, est parcouru par un courant de quelques ampères et est ainsi chauffé par effet Joule, Il résulte ainsi la thermo-ionisation des électrons du filament soumis à une haute tension (jusqu'à 20kV). Les électrons éjectés vont frapper l'anode métallique, ce qui génère

une émission de rayons X. Tout ceci est réalisé sous un vide très poussé, et un système de refroidissement de la source, pour ne pas détériorer la source **[31]**

L'énergie du rayonnement X doit être assez grande pour pouvoir analyser une large gamme d'électrons de cœur de l'échantillon et la largeur à mi-hauteur des raies caractéristiques doit être assez fine pour ne pas limiter la résolution en énergie de l'analyse XPS, ces deux conditions dépendent du métal utilisé pour former l'anode. L'aluminium et le magnésium sont couramment utilisés, puisque la raie Kα de l'aluminium se trouve à une énergie de 1486,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV et celle du magnésium à une énergie de 1253,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,7 eV.

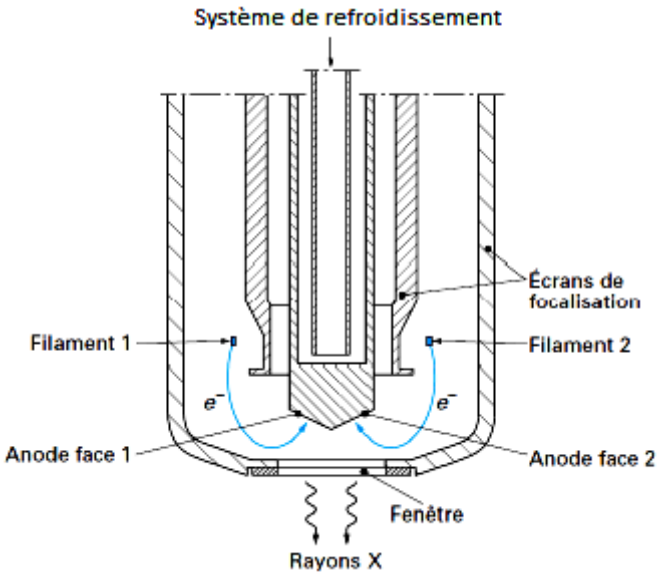



**Figure II.17 :** un schéma de principe d'une source de rayon X.

- **Le Monochromateur :**

L'intérêt du monochromateur est de sélectionner une raie unique du doublet non résolu $K_{\alpha 1,2}$ du rayonnement X, d'éliminer les pics satellites et de supprimer le spectre blanc continu La technique utilisée pour réaliser un monochromateur repose sur la dispersion de rayons X par diffraction sur un cristal, selon la loi de Bragg décrite précédemment (éq.(II.4) ).

Le monochromateur utilisé généralement est un cristal de quartz qui permet de diffracter (au premier ordre n=1) la raie $K_\alpha$ pour un angle de Bragg $\theta$ de 78,5° (figure II.18).

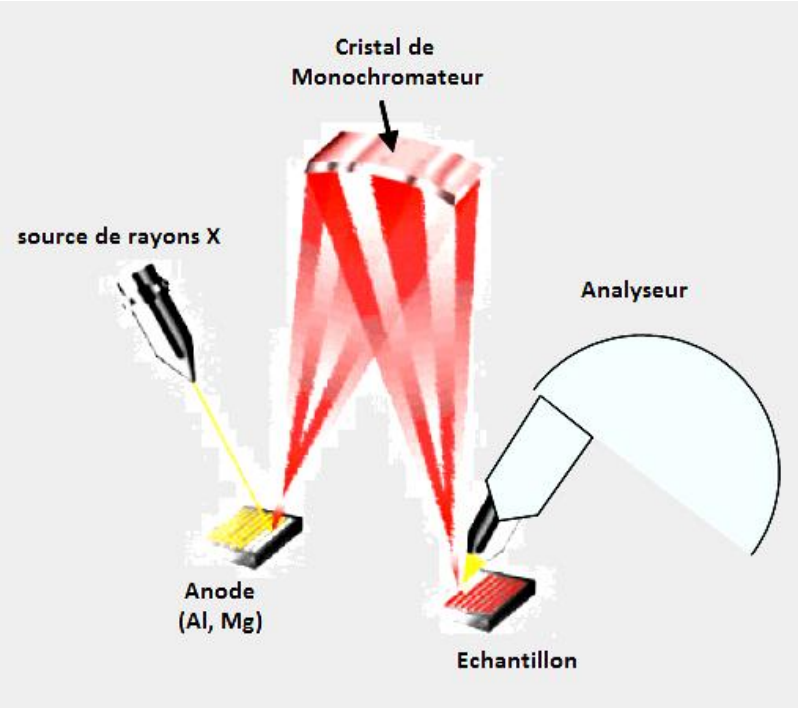



**Figure II. 18 :** Schéma de principe du Monochromateur.[34]

- **Analyseur de photoélectrons :**

L'analyseur se compose de deux demi-sphères concentriques. En fixant le potentiel de la sphère interne ($R_1$) a (-V1) et celui de la sphère externe ($R_2$) à (-V2) un champ électrique de direction normal à la surface des sphères se forme et permet de sélectionner les photoélectrons selon leur énergie cinétique. Ces photoélectrons peuvent traverser l'analyseur en empruntant la trajectoire circulaire médiane ($R_0$) (figure II.19). **[34]**

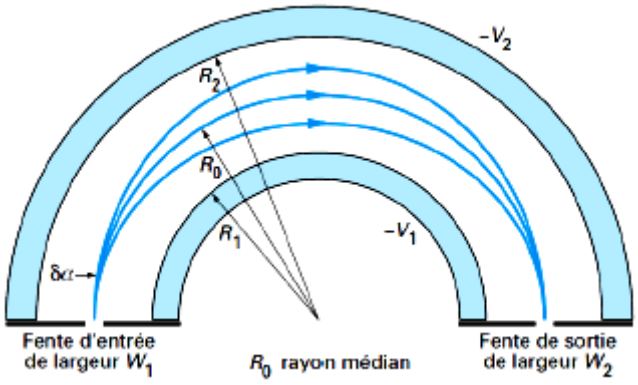



**Figure II. 19 :** Schéma de principe de l'analyseur.[34]

- **Détecteur :**

A la sortie de l'analyseur les photoélectrons sont captés par le détecteur qui compte leur nombre. Les données collectées sont traitées sur ordinateur et le spectre finale de l'XPS est enregistré et analyser à l'aide de logiciel d'analyse de spectre XPS pour déterminer la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents dans l'échantillon étudié. **[30]**

### c. Correction des spectres

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, et Avant irradiation, une énergie de référence choisie va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de contamination (pic C 1s à une énergie de liaison de 284.8 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections. **[34]**

### d. Dispositif expérimental

Les spectres XPS ont été mesurés sur une zone ovale $700\times300\ \mu m^2$ de chaque échantillon, en utilisant un spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD équipé d'une source de rayons X monochromatique Al $K_\alpha$ ($h\nu$ = 1486,6 eV). La pression de base dans la chambre d'analyse est de $5\times10^{-10}$ Torr. Les spectres de survol ont été collectés à une énergie de passage de l'analyseur de 160 eV.et les spectres au niveau du cœur (Ag 3d, Cl 2p et O 1s) à une énergie de passage de 20 eV. Toutes les énergies de liaison (BE) ont été corrigées en considérant le décalage de charge observé pour les liaisons de type C-C / C-H sur les spectres C 1s centrés à 284,8 eV.

### II.6. Caractérisation Optique

La caractérisation optique des matériaux permet de caractériser un grand nombre de paramètres : concentration de porteurs, présence d'impuretés, propreté d'une surface,..etc. par rapport aux méthodes électriques, elles présentent l'avantage d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation toujours délicate de contacts ohmiques. Où L'analyse des propriétés optiques d'un matériau se fait par mesure de transmittance, de réflectance, d'absorbance ou encore par ellipsométrie **[35]**.

d. **La spectrophotométrie UV-Visible-PIR**

La spectroscopie dans les domaines proche ultraviolet, visible et proche infrarouge est une technique largement utilisée pour la caractérisation optique des couches minces

- **Principe de la spectrophotométrie UV-Visible-PIR :**

Il s'agit d'éclairer l'échantillon avec un faisceau monochromatique en incidence normale dans la gamme de longueur d'onde UV-Visible-proche IR, et de mesurer l'intensité lumineuse transmise ou réfléchie par l'échantillon. Les photons peuvent être réfléchis, absorbés ou transmis, comme le montre la figure II.20. On définit ainsi la reflectance R, l'absorptance A et la transmittance T par :

$$R = \frac{I_r}{I_0} \qquad A = \frac{I_a}{I_0} \qquad T = \frac{I_t}{I_0} \tag{II-7}$$

Où $\boldsymbol{I_0}$ est l'intensité incidente, $\boldsymbol{I_r}$ l'intensité réfléchie, $\boldsymbol{I_a}$ l'intensité absorbée et $\boldsymbol{I_t}$ l'intensité transmise.

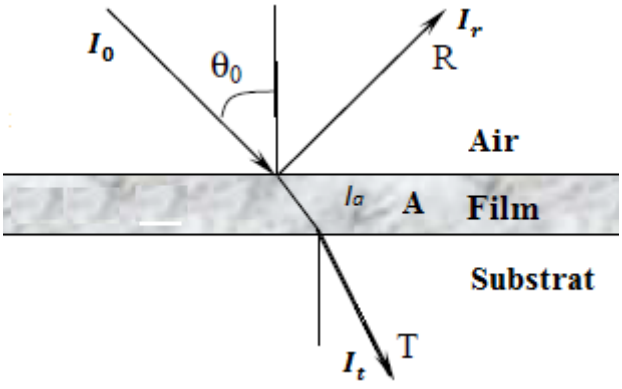



**Figure II. 20 :** présentation des processus optiques linéaires. **[1,3]**

Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est donné sur la figure II-21 suivante :

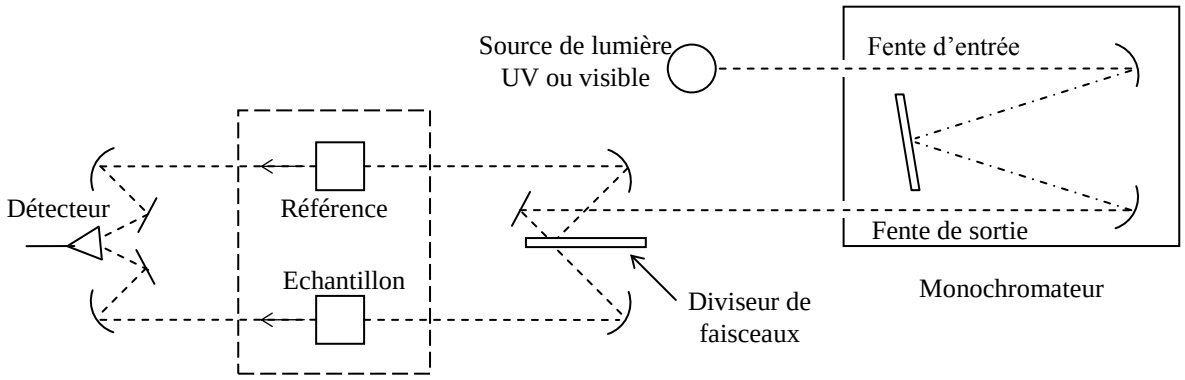



**Figure II-21 :** schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau **[4]**

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles : **[1]**

- **Source lumineuse :** Constituée par une lampe à décharge au deutérium D2 émettant un faisceau continu d'un spectre UV dans le domaine de 190 à 350 nm, Une lampe Halogène émettant dans la gamme du visible (330 - 900 nm) et qui peut être étendue au Proche IR : (330 à 2500 nm)
- **Monochromateur:**

Il comprend classiquement une fente d'entrée permettant le passage d'un fin faisceau polychromatique, Un système dispersif constitué d'un double réseau de 1200 traits/mm pour le domaine UV/Vis, et 300 traits/mm pour le domaine PIR et une fente de sortie, qui, par la motorisation, permettra de sélectionner une longueur d'onde précise (ou plus correctement une bande passante étroite) dispersée et de la diriger vers le porte échantillon.

- **Porte échantillon :** contient l'échantillon et/ou la référence.
- **Détecteur :**

Deux détecteurs sont généralement utilisés, un PMT (photomultiplicateur) pour le domaine UV/Visible et une photorésistance PbS refroidi par effet Peltier dans le domaine du Proche IR, certains spectrophotomètres sont équipés d'une barrette de photodiodes

L'emploi d'une barrette de photodiodes ou capteur CCD (charge coupled device), permet une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre (intégrateur de lumière). La charge qui apparaît dans une photodiode est proportionnelle à l'exposition, c'est à dire au produit de l'éclairement par le temps de pose et elle dépend de la longueur d'onde. A la fin de la pose, le contenu des capteurs est transféré dans un registre analogique à décalage et une nouvelle pose commence. Ce registre transmet les données mémorisées en mode série, c'est à dire l'une après l'autre à un rythme fixé par l'électronique de commande de la barrette CCD. Ces données apparaissent sous forme de tension. Ces tensions sont converties en un tableau de nombres par l'interface qui relie le spectrophotomètre à l'ordinateur. Couplé à un ordinateur, le spectrophotomètre permet de tracer très rapidement des spectres d'absorption, de transmission ou de réflexion. Le logiciel gère le temps de pose du capteur CCD.

e. **Détermination des propriétés optiques:**

- **Coefficient d'absorption :**

A partir des spectres de la transmittance T et de la reflectance R on peut déterminer le coefficient d'absorption (α), à partir de la loi de Beer exprimée par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad \textbf{(II.8)}$$

Où : $t$ est l'épaisseur de la couche mince.

- **L'énergie de la bande interdite (ou gap) :**

L'énergie de la bande interdite optique est déterminée par la théorie d'absorption interbandes en utilisant la relation suivante : **[36]**

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \textbf{(II.9)}$$

Où :

$A$ est un paramètre de probabilité de transition

$h$ : constante de Planck (= $6.62\text{x}10^{-34}$ J.s)

ν : fréquence (= c/λ où c est la célérité de la lumière égale à $3.10^8$ m/s)

et $E_g$ l'énergie du gap optique,

n = ½ Pour les transitions directes permises et est égale à 2 pour les transitions indirectes permises

f. **Dispositif expérimental**

Les mesures photométriques de transmittance et de réflectance ont été enregistrées à la température ambiante, en utilisant un spectrophotomètre modèle JASCO V-570 [30], cet appareil est caractérisé par:

- Un simple monochromateur (lumière parasite 3% pour la transmittance optique)
- Double faisceau à bande passante variable de 0.1 à 10 nm
- Large gamme spectrale : UV/Visible : 200 à 900 nm et UV/Visible proche infrarouge : 900 à 2500 nm
- Pilotage par micro-ordinateur avec le logiciel Spectra Manager.

**III- Conclusion :**

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la technique Spray Pyrolyse utilisée pour l'élaboration des couches minces AgCl. Aussi, nous avons défini les différentes méthodes de caractérisation employées dans ce travail de thèse (XRD, Raman, XPS, TEM, MEB et optique).

## Références :


**[1]** A. Bouzidi, Elaboration et caractérisation des couches minces $V_2O_5$, $V_4O_9$ et $MoO_3$ obtenues par Spray Pyrolyse, thèse de doctorat d'état, UDL, Sidi Bel Abbès, (2004).

**[2]** Z. Kebbab. Préparation et Caractérisation Structurale et Optique des Matériaux CdO, CdS, ZnO et PbS en couches Minces par la Technique Spray .Thèse de doctorat d'état, UDL, Sidi Bel Abbès, (2004).

**[3]** M. Medles, Préparation et caractérisation des couche minces de Bi2S3, Sb2S3, CuSbS3 et $Cu_3BiS_3$ obtenues par Spray Pyrolyse, thèse de doctorat, UDL, Sidi Bel Abbès, (2006).

**[4]** A. Nakrela: Elaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium). Thèse de doctorat, UDL, Sidi Bel Abbès, (2016).

**[5]** M.N. Amroun: «Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque. ». Thèse 2018. UDL.SBA.

**[6]** Han Haitjema: "Spectrally Selective Tin-oxide and Indium-oxide". thèse doctorat a l'Université de technologie de Delft, 1989.

**[7]** H. Benattou: Elaboration et caractérisation structurale et électrique par la spectroscopie d'impédance des composés $(Bi_2S_3)_x(ZnS)_{1-x}$ et $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$. Thèse 2018 UDL.SBA.

**[8]** Roland Fortunier. propriétés physiques, mécaniques et électroniques des matériaux solides. Centre Micro-électronique de Provence 2005

**[9]** J.Boucher, Principes et fonction de l'électronique intégrée 2, Cepadues éditions 1981

**[10]** X-Ray Diffraction procedures: For Polycristalline and Amorphous Materials by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, 2 nd Edition Hardcover (1974).

**[11]** N.Benramdane, Réalisation et caractérisation des couches minces amorphes et polycristallines du composé InSe obtenus par évaporation flash, Thèse d'état 1991

**[12]** BRUKER-Type AXS D2 PHASER, User Manual, 2010.

**[13]** Abdeslam DOUAYAR. Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme). Thèse de doctorat a l'Université Mohammed V – AGDAL. 2013

**[14]** Tayeb Brouri. Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO. Thèse de doctorat d'Université Paris-Est. 2011

**[15]** Principe de fonctionnement : Microscopie électronique à balayage, Laboratoire de recherche des monuments historiques (http://www.lrmh.fr/lrmh/html/principemeb.htm).

**[16]** C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, « *Encyclopedia of materials characterization »,* Elsevier Butterworth-Heinemann (1992) 70-85

**[17]** LAMRANI Sabrina. Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodéposition. Thèse de doctorat a l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. 2015

**[18]** M. Kociak. Introduction à la microscopie électronique. *Collection SFN* 8 (2007) 61–74

**[19]** Thamer Aloui. Synthèse et caractérisations d'oxydes de molybdate pour des applications environnementales et/ou énergétiques. Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay. 2020

**[20]** Lucian Roiban. Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs hétérogènes. Thèse de doctorat a l'Université de Strasbourg. 2010

**[21]** Dris Ihiawakrim. Étude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles. Thèse Doctorat à l'université de Strasbourg. 2019

**[22]** Marie-Faith Fiawoo. Etude par Microscopie Electronique en Transmission de la germination et la croissance des Nanotubes de carbone synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur. Thèse de doctorat de l'université Paris-Sud 11. 2009

**[23]** Riad Benmechta. Etude par microscopie électronique à transmission d'interfaces oxyde-oxyde à fort désaccord paramétrique : cas de couches minces de zircone sur substrat monocristallin d'alumine. Thèse Doctorat à l'Université de Limoges. 2005

**[24]** A new radiation, Indian J. Phys., 2, 387 (1928).

**[25]** Lobna Chaabane-Dammak. Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures. Thèse de Doctorat a l'Université Paris XII – Val de Marne. 2007

**[26]** Olga A. MASLOVA. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. thèse Doctorat a l'université d'Orléans. 2014

**[27]** I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, "Handbook of Raman spectroscopy" ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York (2001)

**[28]** Rachid Hammoum. Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN). Thèse de Doctorat a l'Université Paul Verlaine de Metz. 2008

**[29]** Céline DAHER. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat a l'université pierre et marie curie. 2012

**[30]** Laurent FAUQUIER. Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. Thèse doctorat a l'université Grenoble alpes.2017

**[31]** D. Briggs, and M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Second edition, Volume 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, (1990).

**[32]** Jean-Gabriel Mattei. Structure et ordre dans les nanoparticules bimétalliques cas du systéme immiscible Fe-Bi. Thèse de doctorat a l'université Toulouse III – Paul Sabatier.2012

**[33]** D. Tran Minh, Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation, (1998), p. 2625.

**[34]** Carine Davoisne. Evolution des silicates dans les milieux interstellaires, circumstellaires et cométaires : le rôle de l'irradiation et de la température. Thèse de doctorat a l'Université des Sciences et Technologies de Lille. 2006.

**[35]** A. Vapaille et R. Castagné, " Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs physique et technologie", édition Dunod Paris 1990.

**[36]** A. Bouzidi, N. Benramdane, M. Medles, M. Khadraoui, S. Bresson, C. Mathieu, R. Desfeux, M. El. Marssi. Synthesis of LiVO3 thin films by spray pyrolysis technique Journal of Alloys and Compounds 503 (2010) 445–448.

# Chapitre III : Résonnance des plasmons de surface localisés 'LSPR'

- **Introduction**

Les plasmons représentent les oscillations collectives des électrons libres dans les métaux sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, ces oscillations se produisent à une fréquence bien déterminée. Le plasmon de surface correspond à l'oscillation d'un quantum de densité d'électrons à l'interface entre un métal (Ag, Au, Cu,…) et un diélectrique.

La condition de résonance de plasmon de surface (SPR) est établie lorsque la fréquence du faisceau incident correspond à la fréquence de résonance du nuage électronique du métal. **[1-2]**. Cette résonnance prend deux formes : résonance de plasmon de surface (SPR) et résonance de plasmons de surface localisée (LSPR). Dans ce qui suit nous allons définir les deux concepts, un intérêt particulier sera donné à la forme LSPR.

**1- Résonance de Plasmons de Surface (SPR)**

Dans ce cas le plasmon de surface correspond à l'oscillation d'un quantum de densité d'électrons délocalisés à l'interface entre le diélectrique et le matériau conducteur (métal). De ces oscillations résulte une onde électromagnétique évanescente qui se propage à cette interface dans la direction perpendiculaire **[3]**. La figure (III.1) est une illustration de cette oscillation. A noter que la résonance de plasmons de surface dépend de l'épaisseur de la couche métallique et ne peut se produire dans le cas des matériaux massifs ou dans le cas des couches très minces. Aussi la SPR n'est observable qu'à un certain angle d'incidence du rayonnement **[4]**.

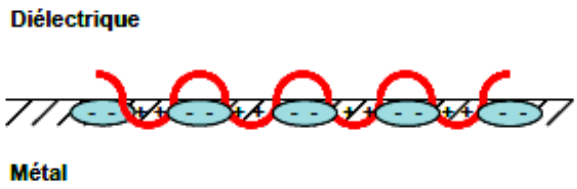



**Figure III.1:** représentation de l'oscillation des plasmons de surface **[3]**

**2- Résonance de Plasmon de Surface Localisé (LSPR)**

La résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) est une forme particulière de la SPR. Lorsque le métal possède des dimensions considérablement plus petites que la longueur d'onde incidente, la symétrie du nuage électronique résonant diffère de manière

significative, c'est le cas des nanoparticules métalliques. Une réponse résonante des nanoparticules (NP) peut apparaitre à certaines fréquences d'excitation, caractérisée par une amplification de l'énergie absorbée ainsi que par un champ diffusé particulièrement exalté localement autour de la particule (figure III.2). Le mouvement des charges excitées dans la nanoparticule conduit a une accumulation de charges à la surface de celles-ci.

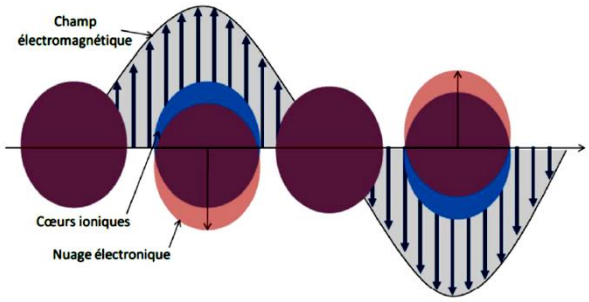



**Figure III.2:** Représentation du phénomène LSPR dans les nanoparticules. **[1]**

La résonance du plasmon de surface localisée d'une NP métallique est indépendante de l'angle d'incidence du rayonnement et apparaît à une longueur d'onde caractéristique. Elle dépend fortement de la nature de la NP métallique, de sa taille et de sa forme ainsi que son milieu environnant.

### 2.a. La nature du métal

La nature du métal est un paramètre important dans la réponse LSPR. En effet, indépendamment de la taille des NPs, de leurs formes et même de l'environnement diélectrique, elle induit une variation dans la position de la résonance. Il a été observé que pour des NPs sphériques de différents métaux : Palladium (Pd), Platine (Pt), Argent (Ag) et Or (Au) le domaine spectral d'apparition de la LSPR se déplace respectivement de l'UV (~200 nm) au domaine du visible (~800 nm) **[5]**

### 2.b. La taille des NPs

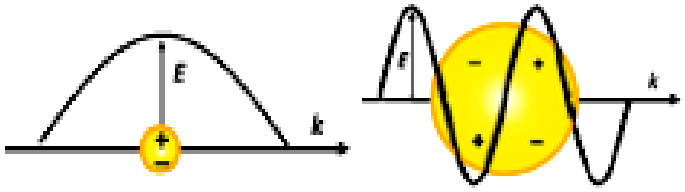
La taille des NPs est également une donnée importante dans la condition LSPR. Pour des rayons de NPs très faibles ($R << \lambda$), seule l'oscillation dipolaire (figure III.3.a) contribue à l'extinction de la lumière puisque les électrons vibrent de façon cohérente avec le

rayonnement **[6]**. Ce cas correspond à un paramètre de taille *x* proche de 1 relatif au régime quasi-statique, où x est défini par l'équation : **[7]**

$$x = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Où d représente la taille de la NP égale à R pour des NPs sphériques

Pour des NPs plus grandes avec R > λ, la distribution du champ électrique la lumière ne peut plus polariser les NPs de façon cohérente en chaque point du métal et c'est le mode d'oscillations multipolaire qui contribue à l'extinction de la lumière (figure III.3.b). Cet effet se caractérise dans le spectre d'absorption optique par un élargissement du pic LSPR et un décalage vers les faibles énergies (λ élevée) comme cela est montré sur la figure (III.4) pour des NPS d'argent **[7-10]**. Dans une couche mince, nous avons plusieurs NPs et une distribution large de leurs tailles provoquera un large pic LSPR.




a) b)

**Figure III.3:** Représentation du LSPR mode bipolaire (a) et mode multipolaire (b)

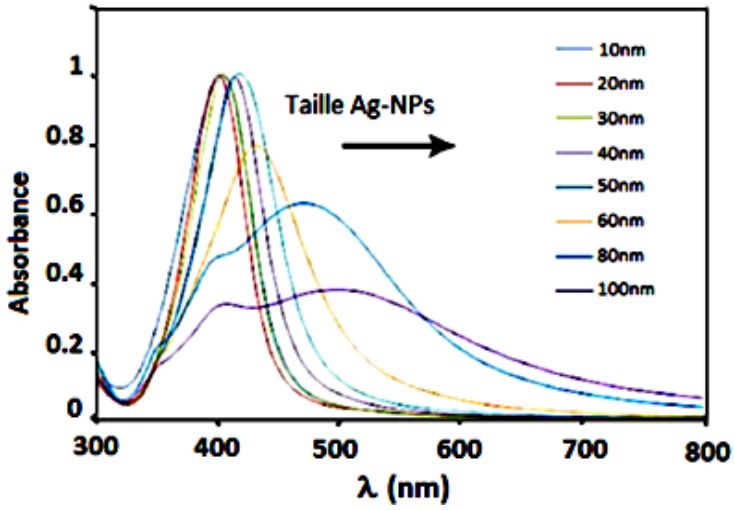



**Figure III.4 :** Spectres d'absorbance indiquant le phénomène LSPR de NPs d'Argent sphériques de différentes tailles **[11]**.

### 2.c. La forme des nanoparticules

Comme pour la taille des NPS, à chaque forme correspond un mode d'oscillation des électrons de conduction où la distribution de la charge sur la surface peut se traduire soit par des modes dipolaires avec des fréquences de résonance différentes ou par des modes multipolaires d'ordre supérieur. Selon ces caractéristiques, l'argent est l'un des matériaux les plus importants avec apparition du phénomène LSPR dans toute la gamme spectrale du visible, la figure suivante montre les spectres d'absorption de nanoparticules d'argent de formes différentes **[12]** où le pic d'absorption LSPR se déplace vers le rouge pour la forme nanobâtonnets et nanoprismes.

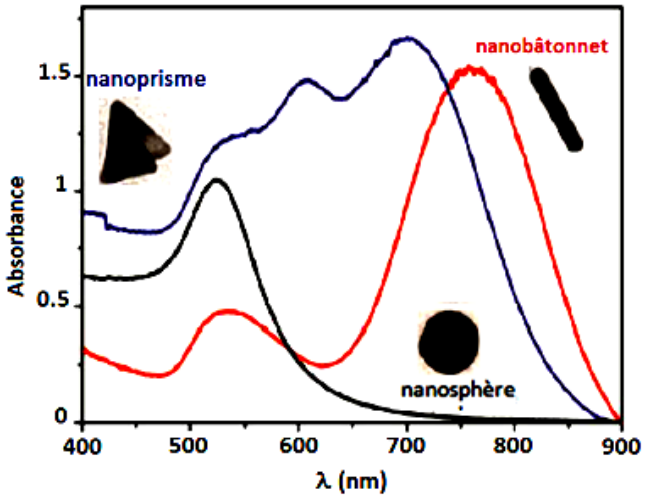



**Figure III.5 :** Spectre d'absorbance indiquant le phénomène LSPR dû aux NPs d'argent de différentes formes géométriques **[12]**

### 2.d. Le milieu environnant des NPs

Le milieu environnant des NPs a également un rôle dans la détermination de la réponse optique, cet effet est dû principalement au changement des propriétés du milieu diélectrique (indice de réfraction et fonction diélectrique). La position de l'absorption LSPR est décalée vers le rouge lorsque l'indice du milieu environnant (diélectrique) des NPs augmente. En plus il a été observé que l'intensité de l'absorption LSPR augmente également avec la croissance de la fonction diélectrique du milieu. La figure **III.6** montre la réponse LSPR (coefficient d'extinction) des nanoparticules d'argent Ag-NPs dans des milieux environnants avec des indices différents **[13]**.

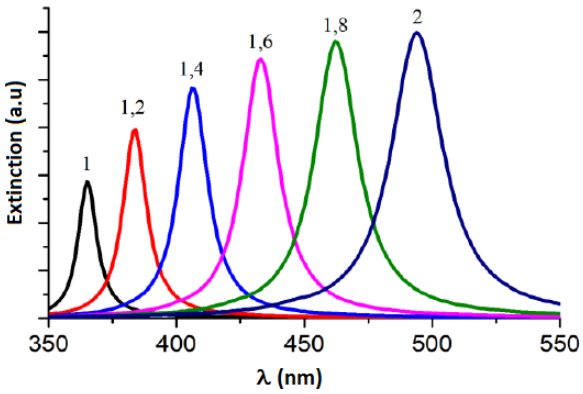



**Figure III.6 :** Spectre d'extinction LSPR des nanoparticules d'argent dans différents milieux ayant différents indices de réfraction **[13]**.

Le contrôle de tous les paramètres cités ci-dessus peut améliorer la réponse LSPR.

### 3- Modèle Maxwell-Garnett (MG) modifié appliqué au NPs d'Ag dans un milieu diélectrique AgCl

Le concept de fonction diélectrique effective est souvent utilisé pour étudier les propriétés optiques d'un matériau diélectrique hôte (matrice) avec des inclusions métalliques intégrées (ou nanoparticules). Le modèle Maxwell-Garnett (MG) modifié par M. A. Garcia et al. **[14]** prend en compte les effets d'homogénéité géométrique et de distribution. Il est limité à de petits amas (~ 6 à 50 nm de diamètre) à faible concentration. La formule utilisée pour obtenir la fonction diélectrique $\varepsilon\,(\omega, R)$ des NPs métalliques à partir de la fonction $\varepsilon_{bulk}$ du même métal à l'état massif (ou bulk) a été donnée par Hovel et al. **[15,16]**:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma'} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Avec :

$$\gamma' = \frac{Av_F}{L} + \frac{Av_F}{R} = \gamma_0 + \frac{Av_F}{R} \qquad \textbf{(III.3)}$$

$\gamma_0 = Av_F/L$: est la fréquence de collision du métal à l'état massif.

$v_F$ est la vitesse de Fermi égale à $1{,}4 \times 10^6$ m/s dans le cas de l'argent.

L: est le libre parcours moyen des électrons pris égal à 57 nm pour l'argent,

R: est le rayon de la NP.

A: est le paramètre de taille de la NP pris égal à 1.

$\omega_p$: est la fréquence angulaire du plasmon égale à $1{,}4 \times 10^{16}$ rad/s.

ω: est la fréquence angulaire de la lumière incidente.

La fonction diélectrique effective $\tilde{\varepsilon}_{ef}$ de l'ensemble formé par les NPs Ag immergés dans la matrice diélectrique est obtenue à partir des formules de Garcia et al. **[14]**:

$$\varepsilon_{ef1} = \varepsilon_m + \frac{AC+BD}{C^2+D^2} \quad \textbf{(III.4)}$$

$$\varepsilon_{ef2} = \frac{BC-AD}{C^2+D^2} \quad \textbf{(III.5)}$$

où $\varepsilon_{ef1}$, $\varepsilon_{ef2}$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de $\tilde{\varepsilon}_{ef}$.

Le coefficient d'absorption peut être calculé en fonction de $\varepsilon_{ef1}$ et $\varepsilon_{ef2}$ **(eqs (III.4) et (III.5))** en utilisant l'expression suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\left(\sqrt{\frac{-\varepsilon_{ef1}+\sqrt{\varepsilon_{ef1}^2+\varepsilon_{ef2}^2}}{2}}\right) \quad \textbf{(III.6)}$$

Les paramètres A, B, C et D mentionnés dans les équations (III.4) et (III.5) sont définis comme suit:

$$A = f(\varepsilon_1 - \varepsilon_m) \quad \textbf{(III.7)}$$

$$B = f\varepsilon_2 \quad \textbf{(III.8)}$$

$$C = \varepsilon_m + \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_m) - f\mathrm{g}(\varepsilon_1 - \varepsilon_m) \quad \textbf{(III.9)}$$

$$D = (\beta - f\mathrm{g})\varepsilon_2 \quad \textbf{(III.10)}$$

Où :

$\varepsilon_m = n_{AgCl}^2$ , fonction diélectrique du AgCl à l'état massif (coefficient d'extinction *k* = 0)

$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}_{Ag}^2$: est la fonction diélectrique complexe de l'argent.

$f$ : est le facteur de remplissage et représente la fraction volumique des NPs d'Ag incorporées.

Le paramètre « $\beta$ » dépend de la géométrie des particules et prend une valeur de (1/3) pour les nanoparticules sphériques.

Le paramètre « g » représente l'interaction des NPs et est défini par la relation:

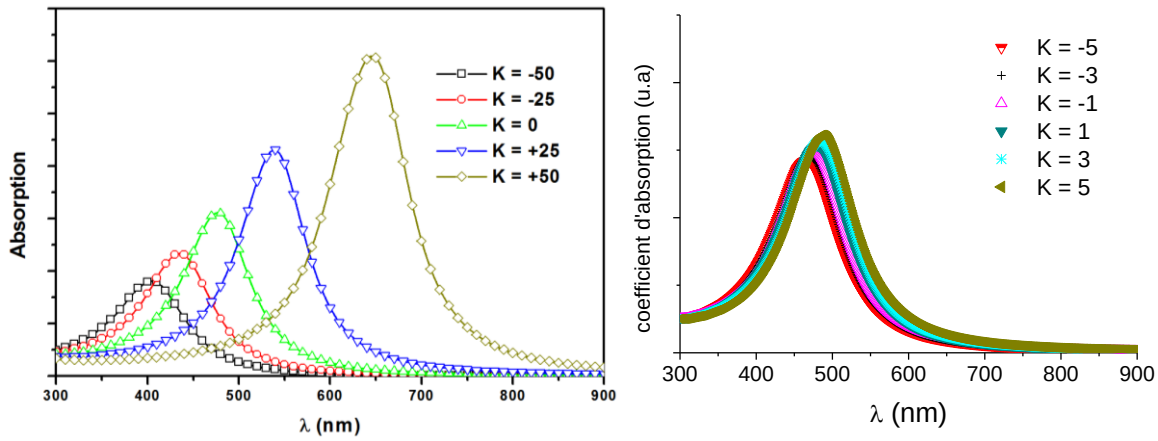
$$g = \frac{1}{3\varepsilon_m} + \frac{K}{4\pi\varepsilon_m} \quad \textbf{(III.11)}$$

où K est le paramètre d'interaction dipolaire.

Lorsque K ~ 0, cela indique que l'interaction dipolaire est négligeable et que le champ électrique pour toutes les positions des nanoparticules est similaire, ce cas correspond à des particules séparées par une grande distance ou lorsque les nanoparticules NPs sont spatialement distribués en formant un réseau cubique **[14]**. Une valeur négative de K se produit lorsque le champ électrique au niveau de la nanoparticule dû aux nanoparticules adjacentes est dans un sens opposé au champ externe, tandis qu'une valeur positive de K se produit lorsque l'interaction dipolaire renforce le champ externe appliqué.

### 3.a. Effet des paramètres K et *f* sur la réponse LSPR

Nous avons simulé la variation du coefficient $\alpha$ en fonction du paramètre d'intéraction dipolaire K, en considérant des nanoparticules Ag Sphériques ($\beta$ = 1/3) de diamètre de l'ordre de 30 nm. Les spectres des indices $\tilde{n}_{Ag}$ et $n_{AgCl,massif}$ utilisés dans cette simulation sont issus de la littérature. **[14-16]**

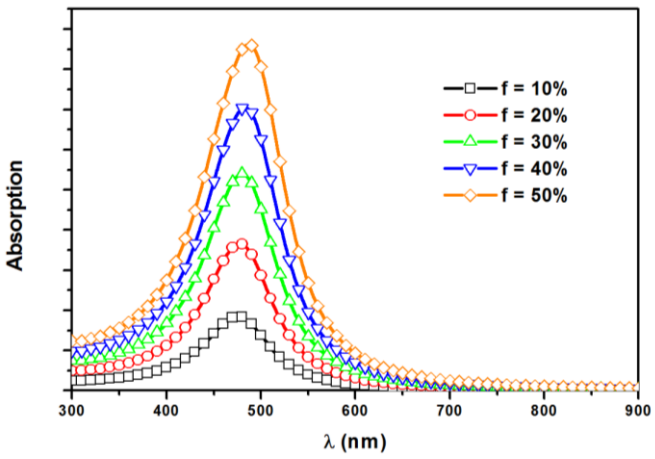



a) b)

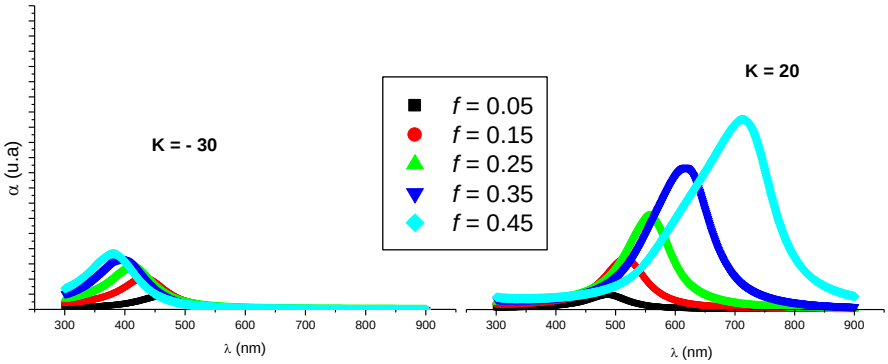
**Figure III.7:** Influence du paramètre d'interaction dipolaire K sur le pic d'absorption LSPR

Pour une grande variation de K, le pic devient plus intense et se déplace vers une longueur d'onde plus élevée (figure III.7.a), l'effet devient négligeable pour les faibles variations de K (figure (III.7.b)).

Le facteur de remplissage *f* reflète également la concentration des nanoparticules NPs et son effet sur l'intensité du pic et sa position est similaire à celui induit par le paramètre K où on observe une augmentation de l'intensité du pic avec son déplacement vers les grandes longueurs d'ondes pour K positif et vers les faibles valeurs de λ pour K négatif.




a)




b) C)

**Figure III.8**: Influence du facteur de remplissage f sur le pic d'absorption, a) : pour K=0, b) K= -30 et C) pour K= 20.

### 3.b. Effet du paramètre β sur la réponse LSPR

Des études théoriques basées sur ce modèle ont montré que la bande d'absorption dépend fortement de la forme de la particule et que la force du pic d'absorption diminue et sa position se déplace vers une longueur d'onde inférieure lorsque β augmente en raison des écarts par rapport à une forme sphérique (β = 1 / 3) **[14]**. En appliquant le modèle MG modifié aux NPS d'argent de forme sphérique incorporées dans AgCl, nous avons observé le même résultat, comme cela est présenté dans la figure III.9.

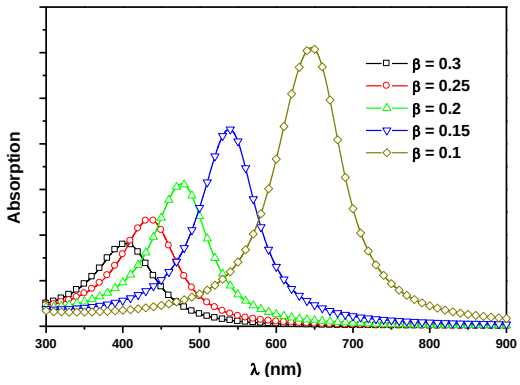



**Figure III.9:** Influence du paramètre β sur le pic d'absorption LSPR

## 4- Conclusion :

La résonnance plasmonique de surface localisée LSPR est une forme de la résonance des plasmons de surface, elle apparaît lorsque le métal possède des dimensions nanométriques très faibles par rapport à la longueur d'onde incidente. Le phénomène LSPR dû aux NPs métalliques dépend de plusieurs paramètres à savoir : la nature du métal, la forme et la taille des NPS ainsi que le milieu environnant. Le modèle Maxwell-Garnett modifié nous a permis d'expliquer ce phénomène. Dans ce chapitre, nous avons appliqué ce modèle aux NPs d'argent dans un milieu diélectrique AgCl. Les paramètres cités auparavant ont été pris en considération dans cette simulation.

## Références

**[1]** Omar Ibrahim Elmi. Nouvelles structures de cellules solaires à base de silicium: Texturation, passivation et association de réseaux de nanostructures métalliques avec une couche Down-Conversion. Thèse de Doctorat. Université de Lille I. 2017.

**[2]** J.M. Bingham. Fundamental and applied Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Studies from nanoparticle Arrays to nanoparticles. Northwestern University. 2010

**[3]** Sébastien Laurent : « Détections d'interactions biologiques par imagerie de résonance plasmonique de surface ». Applications au criblage pharmaceutique de chimiothèques & à la détection de toxines, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 2007

**[4]** J. Jatschka, A. Dathe, A. Csaki, W. Fritzsche, O. Stranik, Propagating and localized surface plasmon resonance sensing- A critical comparison based on measurements and theory, Sensing and Bio-Sensing Research 7 (2016) 62–70

**[5]** Omar Ibrahim Elmi. Nouvelles structures de cellules solaires a base de silicium: Texturation, passivation et association de réseaux de nanostructures métalliques avec une couche Down-Conversion. Thèse de Doctorat. Université de Lille I. 2017.

**[6]** Paul Mulvaney : "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles". Optical Properties of Metal Particles Langmuir, Vol. 12, No. 3, 1996 789

**[7]** V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M Maragò, M.A Iatì, J. Phys.: Condens. Matter 29 (2017) 203002

**[8]** G. C. Papavassiliou : "Optical properties of small inorganic and organic metal particles". Prog. Solid St. Chem. Vol. 12, pp. 185-271.

**[9]** C. M. Cobley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, Y. Xia : "Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications". J. Springer Plasmonics (4), (2009)171–179.

**[10]** C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed: "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes". Chem. Rev. 2005, 105, 1025−1102

[11]**« Silver Nanoparticle Properties »**: https://www.cytodiagnostics.com/pages/silver-nanoparticle-properties.

**[12]** Y. A. Attia, D. Buceta, F. G. Requejo, L. J. Giovanetti, M. A. López-Quintela : "Photostability of gold nanoparticles with different shapes: role of Ag clusters". J. Nanoscale, 2015, DOI: 10.1039/C5NR01887K.

**[13]** Y. H. Lee, H. Chen, Q-H. Xu, J. Wang: "Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type". J. Phys. Chem. C 2011, 115, 7997–8004.

**[14]** M.A. Garcia, J. Llopis, S.E. Paje, A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol–gel films, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 313–320, https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01206-3.

**[15]** R.K. Bommali, D.P. Mahapatra, H. Gupta, Puspendu Guha, D. Topwal, G. Vijaya Prakash, S. Ghosh, P. Srivastava, Angle dependent localized surface plasmon resonance from near surface implanted silver nanoparticles in SiO2 thin film, J. Appl. Phys. 124 (2018), 063107, https://doi.org/10.1063/1.5043386.

**[16]** H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping, Phys. Rev. B 48 (1993) 18178, https://doi.org/10.1103/physrevb.48.18178.

# Chapitre IV : Résultats et discussion

- **Introduction**

Parmi les différents techniques chimiques de fabrication des couches minces, la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide dite spray pyrolyse (ou pyrolysis) est considérée comme la technique la plus optimale, largement utilisé au laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'université Djillali LIABES de Sidi Bel Abbès à cause de sa rapidité, la simplicité de sa mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de matériaux de grandes surfaces moyennement homogènes.

Il est possible de contrôler la composition chimique du matériau, en faisant varier les conditions initiales à savoir la molarité et la température de dépôt et dans certains cas les conditions postopératoires comme la température de recuit pour les échantillons présentant un caractère amorphe ou mal cristallisé. Ces conditions influencent les caractéristiques de la couche élaborée. Le rôle du substrat est aussi important et plusieurs types sont généralement utilisés dans cette technique comme les lames de verre ordinaire (ou sodocalcique), verre borosilicaté (pyrex), ces deux types de verre sont composés majoritairement (à un taux > 70%) de $SiO_2$. D'autres types de substrat peuvent être utilisés tels que le quartz ou le Silicium monocristallin (type N ou P). Le choix du substrat dépend de l'usage des caractérisations et des applications envisagées.

Dans ce présent travail, des couches minces de chlorure d'argent (AgCl) sont déposées pour la première fois par la méthode de spray pyrolyse. L'explication de la méthode et des différentes étapes suivies lors de la fabrication de nos couches minces AgCl fera l'objet de ce chapitre.

Tous les échantillons objet de cette étude ont été réalisés, au laboratoire d'Elaboration et de Caractérisation des Matériaux (LECM) de l'Université de Sidi Bel Abbés. Les différentes caractérisations des échantillons obtenus ont été menées au laboratoire LECM (XRD, spectroscopie UV-Visible-PIR, EDS) et à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université d'Artois à Lens (France) pour les mesures XRD, XPS, TEM et Raman. Le principe des différentes techniques utilisées a été donné au chapitre (II), nous nous contentons dans ce chapitre de décrire les caractéristiques de l'équipement utilisé avant d'aborder en détail l'explication des résultats obtenus.

## I. Méthode d'élaboration des couches minces AgCl

Avant toute manipulation de dépôt, il est important de vérifier et de nettoyer le matériel à utiliser : l'enceinte, le sprayeur, la surface de la plaque chauffante afin d'éviter la contamination par des gaz ou des impuretés indésirables. Les étapes qui suivent sont :

### I.1. Préparation des solutions

La première étape fondamentale de la méthode spray pyrolyse est la préparation de la solution de départ à partir d'un précurseur choisi, la préparation passe par:

#### I.1.a. Choix du matériau précurseur

Pour la préparation de la solution, nous avons utilisé le chlorure d'argent (AgCl) comme précurseur, dont l'aspect et les principales propriétés sont données ci-dessous :




**Figure IV.1:** Chlorure d'Argent **AgCl** (en poudre)

**<u>Quelques informations sur les propriétés physiques et chimiques du produit AgCl utilisé :</u>[1]**

**État physique :** solide (poudre)
**Pureté :** > 99%
**Couleur :** blanc
**Odeur :** inodore
**Point de fusion :** 455 °C
**Point initial d'ébullition:** 1.547 °C à 1.013 hPa
**Densité :** 5,56 g/cm$^3$ à 20 °C
**Solubilité dans l'eau :** 1,9 mg/l à 25 °C

**Stabilité :** le matériau est stable dans les conditions ambiantes normales et prévisibles de stockage et de manipulation, en ce qui concerne la température et la pression.

**Propriétés explosives :** N'est pas classé comme explosible mais **Possibilité de réactions dangereuses** avec les Métaux alcalins, Aluminium, Ammoniac, Comburant puissant

**Inflammabilité (solide, gaz) :** Non inflammable

**Corrosion/irritation/Toxicité :**

N'est pas classé comme corrosif ou irritant pour la peau ou les yeux

N'est pas classé comme sensibilisant respiratoire ou sensibilisant cutané.

N'est pas classé comme présentant un danger en cas d'aspiration.

N'est pas classé comme un toxique spécifique pour certains organes cibles (exposition unique ou répétée).

- Très toxique pour les organismes **aquatiques** et entraîne des effets néfastes à long terme.

La stabilité chimique de ce matériau est un facteur très important dans toute application envisagée, c'est un critère de choix.

### I.1.b. Préparation de la Solution et choix de la molarité

Il est connu que dans une solution contenant des ions argent ($Ag^+$) et des ions chlorure ($Cl^-$), un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) se formera, à moins que la concentration en ions chlorure soit très faible. La réaction qui se produit s'écrit comme suit :

$$Ag^+(\text{aqueux}) + Cl^- (\text{aqueux}) \rightarrow AgCl\ (\text{solide blanc})$$

Plus les concentrations en ions argent et en ions chlorure sont élevées au départ, plus le précipité formé est important.

Nous avons choisi trois molarités: 0.008 M, 0.05 et 0.1 M en utilisant de faibles quantités du produit à savoir 0.114656 g, 0.7166 g et 1.4332 g**,** respectivement. Un travail systématique a été entrepris dans ce sens, ces choix sont dictés par le fait de la faible solubilité du précurseur AgCl. La masse de la poudre calculée par la formule (**IV.1**) est mesurée par une balance électronique de précision.

$$M = \frac{masse \cdot 1000}{masse\ molaire \cdot V} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

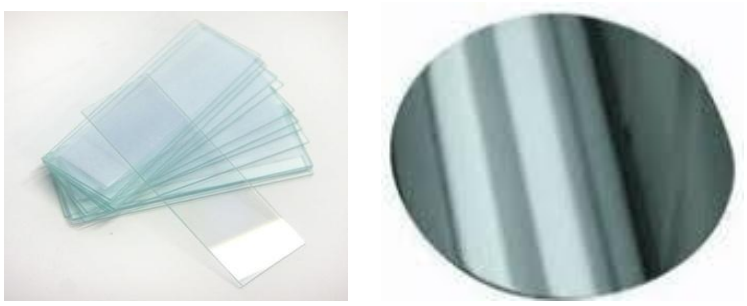
Où : M : molarité choisie et V : Volume choisi en millilitre

Nous avons commencé notre étude en utilisant la solution à faible molarité 0.008M, Notons que cette valeur sera considérée comme choix initial pour le dépôt des premiers échantillons. Plusieurs essais ont été menés pour finalement aboutir à des résultats satisfaisants, la procédure de préparation est la suivante : La poudre AgCl est dissoute dans une solution de quelques millilitres d'ammoniaque $NH_3$ en ajoutant quelques gouttes de méthanol pour éviter la précipitation, après on ajoute de l'eau bi-distillée jusqu'à avoir une solution homogène d'un volume de 100ml. La solution obtenue est complètement transparente et incolore.

### I.2. Choix des substrats

La sélection des substrats est également une étape importante dans cette technique. Les substrats utilisés sont des lames de verre de dimension (71x26x1 $mm^3$), et des plaquettes de silicium monocristallin de type n d'une orientation (100), d'une épaisseur de 330 µm et d'un rayon de 50 mm. Ces choix sont dus aux raisons suivantes:

- Les lames de verre permettent d'effectuer de bonnes caractérisations optiques des films vue leur transparence.
- La plaquette de silicium permet de montrer l'intérêt des couches élaborées. En effet comme objectif de notre thèse les matériaux élaborés doivent être de bons candidats pour des applications photovoltaïques, notamment pour réduire les pertes de collection des porteurs de charges induites par la réflexion optique importante dans les cellules solaires à base de Silicium monocristallin. La figure (**IV.2**) représente des photographies des substrats utilisés dans notre étude.



**a)** **b)**

**Figure IV.2 :** a) des lames de verre et b) substrat $Si_{(100)}$.

### I.3. Choix de la température

Après un travail systématique sur ce paramètre, différents températures de substrat Ts ont été choisies à savoir 200 °C, 250 °C, 300 °C et 350°C.

### I.4. Distance sprayeur-substrat

Les substrats préchauffés ont été déposés sur la plaque chauffante à une distance fixée à 30cm

### I.5. La précision de l'air comprimé

La pression du gaz porteur (air comprimé) est fixée à 6 N/cm$^2$, cette valeur nous a permis d'avoir de fines gouttelettes, condition nécessaire pour réaliser des couches de bonne qualité.

### I.6. Durée de dépôt et réaction chimique

Lors de la pulvérisation de la solution, la couche mince commence à se former sur la surface des substrats. La durée de dépôt est un paramètre directement lié à l'épaisseur et joue aussi un rôle important dans la qualité cristalline des échantillons élaborés.

## II. Effet de la température du substrat sur les propriétés des couches élaborées

Pour cette première partie de l'étude, les couches minces sont élaborées avec une molarité de solution de 0.008M, la température de substrat est variée dans la gamme 200 °C à 350 °C, tous les autres paramètres à savoir: pression, distance sprayeur plaque chauffante et nature du substrat ont été fixé.

### II.1. Variation de l'épaisseur

Comme cela a été montré dans le deuxième chapitre (éq. II.2), Les valeurs de l'épaisseur (t) sont estimées par la méthode de la pesée **[2]** en prenant $\rho_m$ la densité de l'AgCl massif ($\rho_m$ = **5,567 g cm$^3$**) **[3]**.

Les valeurs estimées des épaisseurs sont données dans le tableau (**IV.1**).

**Tableau IV.1 :** valeurs des épaisseurs des couches AgCl élaborées avec une molarité 0.008M

| Température du substrat (°C) | Epaisseur (nm) |
|---|---|
| 200 | 335 |
| 250 | 425 |
| 300 | 386 |
| 350 | 129 |

La variation d'épaisseur peut être attribuée à la modulation de la vitesse de dépôt. L'augmentation initiale de l'épaisseur du film avec la variation de Ts peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de dépôt probablement due à une augmentation de la taille des noyaux (ou germes) critiques **[4]**. La valeur maximale de 425 nm peut être due à l'atteinte de la vitesse de croissance optimale, alors que la diminution de l'épaisseur du film au-dessus de 250 °C peut être liée à une barrière de nucléation **[4]** et à la ré-évaporation des espèces suite à une forte augmentation de la température. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs pour des films minces préparés par la même technique de dépôt. **[5,6,7]**.

### II.2. Propriétés structurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos premiers échantillons élaborés avec une faible molarité de 0.008M, les mesures ont été faite dans la configuration ($\theta$-$2\theta$) utilisant un diffractomètre de type Ultima IV fonctionnant avec la radiation $CuK_{\alpha 1}$ avec $\lambda$ = 1,54056Å

Les couches minces ont été élaborées sur des substrats de verre ordinaire sodo-calcique. La figure (**IV.3**) illustre le diagramme de diffraction des RX du verre utilisé. On peut remarquer clairement l'apparition de deux larges bandes indiquant la nature amorphe du substrat.

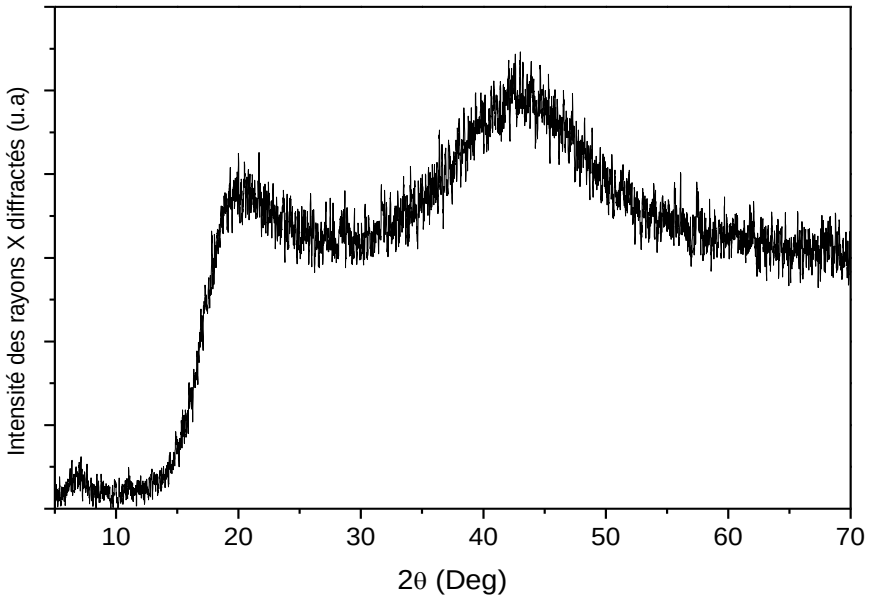



**Figure IV.3:** Diagramme de diffraction du substrat de verre.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de chlorure d'argent préparés à différentes températures de substrat sont illustrés sur la figure (**IV.4**).

**a. Identification des échantillons élaborés**

Les diagrammes présentent une bonne qualité avec une forte intensité qui indique clairement une bonne cristallinité des films préparés. Les diagrammes sont indexés selon la carte ICDD (n◦: 31-1238) correspondant à la phase cubique AgCl. Ils montrent la présence de nombreux pics qui indiquent la nature polycristalline des couches minces. À 200 ◦C, les deux pics les plus intenses (200) et (400) sont observés respectivement à 32,14◦ et 67,33◦ et correspondent à AgCl avec une orientation préférentielle notable causée par les faibles énergies superficielles des grains dans la direction [h00]. Lorsque Ts augmente, d'autres pics d'intensité relativement faible (19% comme valeur maximale pour le plan (111) à Ts= 300°C) apparaissent et sont toujours attribués à l'AgCl cubique.

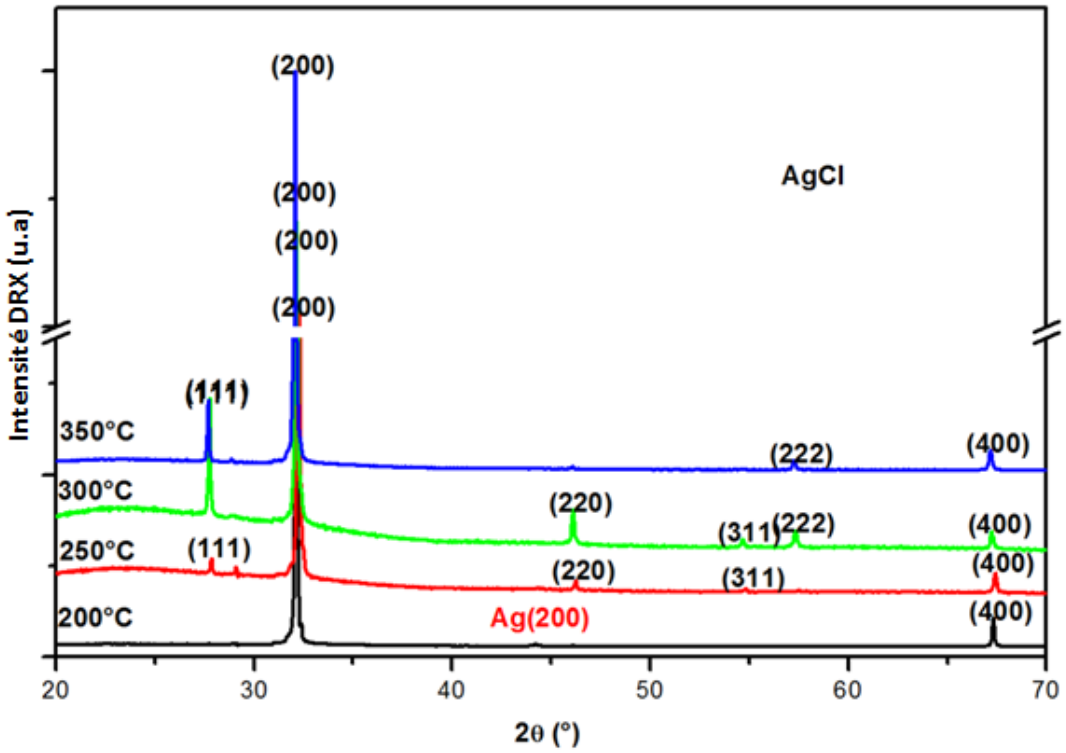



**Figure IV.4**: Diagrammes de diffraction des échantillons préparés à différentes températures de substrat en utilisant une solution AgCl 8 mM .

A faible température Ts égale à 200°C, un large pic apparaît à ~ 44,22° avec une largeur à mi-hauteur FWHM = 0.23°. Lorsque Ts atteint 250°C, il devient moins intense comme le montre la figure (**IV.5**). Ce pic correspond à Ag d'orientation (200) selon la carte ICDD (n◦ 04-0783). Il disparaît lorsque la température de substrat Ts augmente au delà de 250 °C , probablement dû au fait que la quantité ou la taille des particules d'Argent (Ag) produits dans les films AgCl deviennent trop faibles pour être détectés par DRX.

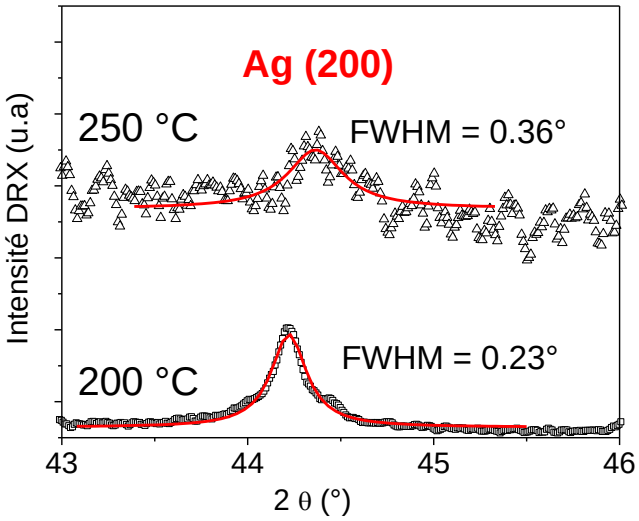



**Figure IV.5:** Diagrammes de diffraction des rayons X autour du pic d'Ag (200) observé à Ts = 200 et Ts = 250°C.

Le tableau (**IV.2**) montre les valeurs des positions de diffraction 2θ, les distances inter-réticulaire $d_{hkl}$ et les indices (hkl) représentant l'orientation cristalline. La distance inter-réticulaire $d_{hkl}$ est calculée par la loi de BRAGG exprimée dans le chapitre 2 (éq. (**II.4**)).

**Tableau IV.2:** position 2θ, distance irréticulaire et comparaison avec les cartes ICDD

| **Carte ICDD (n°: 31-1238) relatif à AgCl** | | | | **Couches minces fabriquées avec une solution 0.008M** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **200°C** | | | **250°C** | | | **300°C** | | | **350°C** | | |
| **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **(hkl)** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** |
| 27.829 | 3.203 | 50 | 111 | _ | _ | | 27.85 | 3.201 | 4.8 | 27.76 | 3.211 | 18.6 | 27.7 | 3.217 | 8.15 |
| 32.242 | 2.774 | 100 | 200 | 32.14 | 2.782 | 100 | 32.27 | 2.771 | 100 | 32.15 | 2.781 | 100 | 32.09 | 2.786 | 100 |
| 46.231 | 1.962 | 50 | 220 | _ | _ | | 46.25 | 1.961 | 2.38 | 46.11 | 1.933 | **6.22** | _ | _ | |
| 54.826 | 1.673 | 16 | 311 | _ | _ | | 54.83 | 1.672 | 1.57 | 54.65 | 1.678 | **2.93** | _ | _ | |
| 57.476 | 1.602 | 16 | 222 | _ | _ | | _ | _ | | 57.35 | 1.605 | 3.94 | 57.26 | 1.607 | 1.58 |
| 67.468 | 1.387 | 6 | 400 | 67.33 | 1.389 | 3.26 | 67.43 | 1.387 | 3.24 | 67.25 | 1.391 | 3.85 | 67.19 | 1.392 | 2.68 |
| **Carte ICDD (n° 04-0783) relatif au matériau Ag** | | | | | | | | | | | | | | | |
| 44.276 | 2.044 | 40 | 200 | 44.22 | 2.046 | 0.45 | 44.36 | 2.040 | **1.57** | _ | _ | _ | _ | _ | _ |

Un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux et les cartes ICDD. Le décalage observé entre les positions de la carte standard et les positions mesurées est faible et reste inférieur à 0.3°. Ce décalage est observé d'abord vers les valeurs les plus élevées de 2θ lorsque Ts atteint 250 ° C, puis vers les valeurs inférieures pour Ts supérieure à 250 ° C. Ce

résultat illustré par la figure (**IV.6**) (a et b) peut être expliqué par un changement du paramètre de réseau dû à une macro-déformation uniforme résultante d'une compression ou d'une dilatation résiduelle.

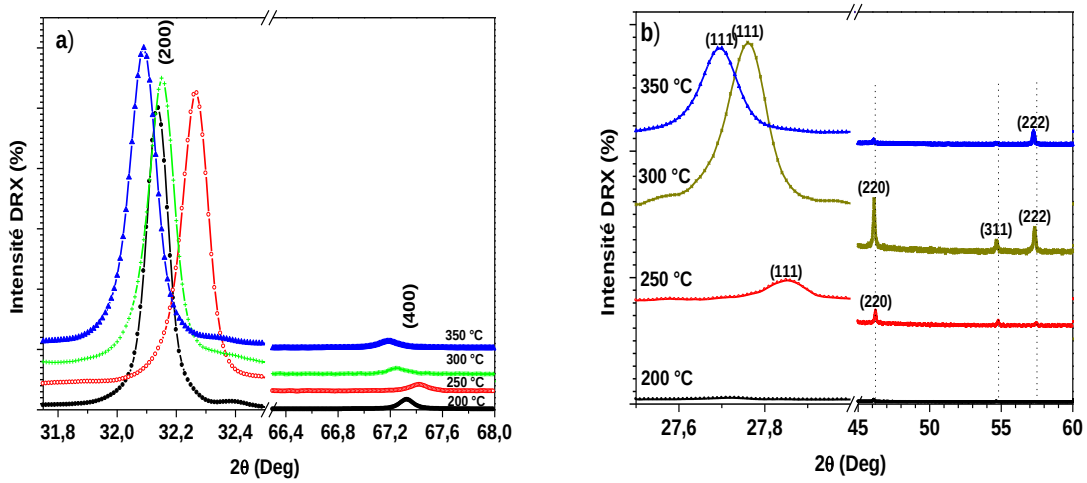



**Figure IV. 6:** décalage de la position 2θ dans les diagrammes DRX.

### b. Coefficient de texture $T_{C(hkl)}$

Nous avons pu obtenir les informations quantitatives liées à l'orientation des cristallites, en estimant le paramètre de texture $T_{C(hkl)}$ exprimé par **[8]**:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}}{1/n \sum I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

où $I_{(hkl)}$ représente les intensités DRX obtenues à partir des films fabriquée, $I_{r(hkl)}$ sont les intensités de la référence (**carte ICDD N◦: 31-1238**), **n** est le nombre de pics pour chaque diagramme de diffraction considéré; au maximum six pics sont utilisés comme on le voit sur la figure (**IV.4**) pour Ts = 300 °C. La variation du coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ avec la température du substrat est présentée dans le tableau (**IV.3**) suivant :

**Tableau IV.3:** Variation du coefficient de texture $T_{C(hkl)}$ en fonction de Ts

| Ts (°C) | $T_{C(111)}$ | $T_{C(200)}$ | $T_{C(220)}$ | $T_{C(311)}$ | $T_{C(222)}$ | $T_{C(400)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 200 | _ | 3.86 | _ | _ | _ | 2.14 |
| 250 | 0.32 | 3.37 | 0.6 | 0.33 | _ | 1.82 |
| 300 | 0.87 | 2.33 | 0.29 | 0.43 | 0.58 | 1.5 |
| 350 | 0.57 | 3.47 | 0.06 | 0.0 | 0.34 | 1.56 |

On remarque que l'orientation préférentielle (h00) reste dominante. En effet, les valeurs élevées de $T_{C(200)}$ et $T_{C(400)}$ indiquent clairement une abondance de grains qui croissent dans la direction perpendiculaire au plan (h00).

### c. Paramètre du réseau 'a'

Les paramètres du réseau sont liés à la distance inter-réticulaire $d_{hkl}$ et sont donnés pour la phase cubique AgCl (a = b= c) par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

### d. Taille des grains

Trois méthodes ont été utilisées pour calculer la taille des grains G à savoir: la méthode de Scherrer, la méthode de Scherrer modifiée et la méthode de Williamson-Hall (WH).

#### d.1. La méthode de Scherrer

La taille des grains G dans la direction (hkl) définie par la normale aux plans diffractants, est estimée à l'aide de la formule de Scherrer:

$$G = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

Où :

G : est la taille des cristallites (estimée en nm).

k : est le facteur de forme dépendant de la forme des grains, sa valeur est comprise entre (0.7 et 1.7 généralement la valeur de k=1 est considérée.

λ: est la longueur d'onde du faisceau RX incident (= 1.54056 Å).

θ : est l'angle de Bragg et correspond à la position du pic le plus intense.

β: est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic considéré exprimée en (radian)

La largeur à mi-hauteur (β ou FWHM) est obtenue à partir de l'ajustement du pic (DRX) par la loi de Lorentz comme le montre la figure (**IV.7**) et est donnée par l'expression suivante **[9]**:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\frac{\beta}{4(x-x_c)^2+\beta^2} \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Avec :

$y_0$ : ordonnée initiale ou "offset".

A : aire sous le pic.

$x_c$ : abscisse centrale (position du pic).

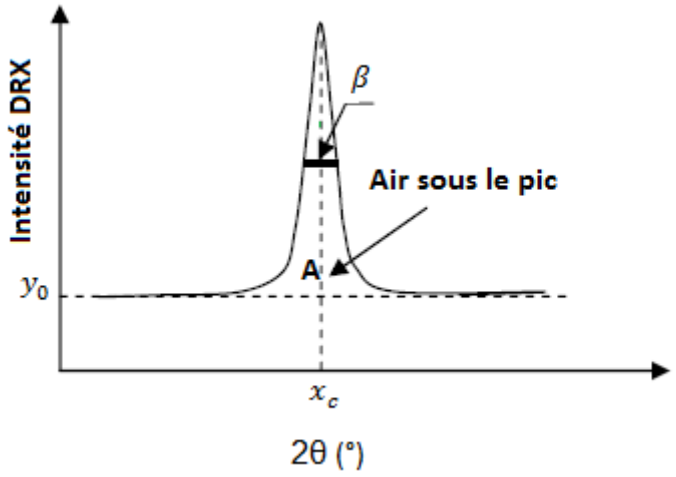



**Figure IV.7:** Définition des paramètres intervenant dans la loi de Lorentz

### d.2. La méthode de Scherrer modifiée

La méthode de Scherrer prend en compte seulement le pic le plus intense c'est-à-dire une seule orientation, pour prendre en compte toutes les directions (hkl) de croissance des grains, nous avons utilisé l'équation de Scherrer modifiée déduite de la formule de base de Scherrer qui est donnée par:**[10]**

$$ln\beta = ln\frac{k\lambda}{G\cos(\theta)} = ln\frac{k\lambda}{G} + ln\frac{1}{\cos(\theta)} \qquad \textbf{(IV.6)}$$

La figure (**IV.8**) montre le tracé de lnβ en fonction de ln(1/cos(θ)) pour différentes valeurs de TS, les valeurs G peuvent être obtenues à partir de l'exponentielle de la valeur de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

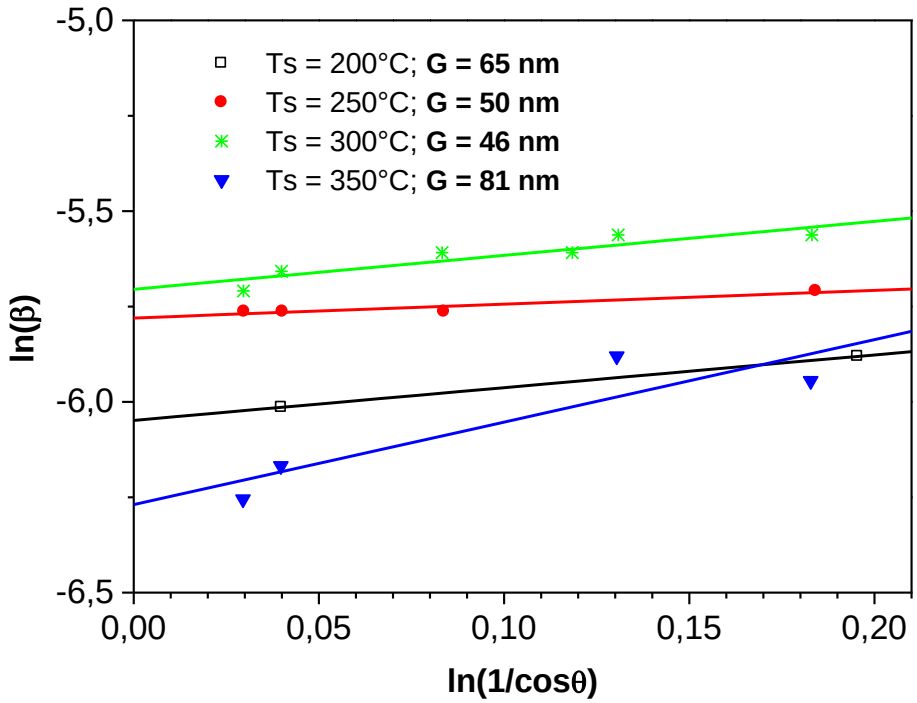



**Figure IV.8:** Tracé de ln(β) en fonction de ln(1/cos(θ)) pour différentes températures de substrat.

### d.3. La méthode de Williamson-Hall (WH)

Cette méthode donne plus d'information sur la qualité cristalline des couches élaborées, en plus de la taille des grains G, il est possible de déterminer les microcontraintes ε. la méthode de Williamson – Hall (WH) est décrite par l'équation **[11-13]:**

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{G} + 4\varepsilon \sin(\theta) \qquad \textbf{(IV.7)}$$

βcosθ est tracé en fonction de 4sinθ, la figure (**IV.9**) présente les résultats de cette analyse pour les différentes valeurs de Ts : 200, 250, 300 et 350°C.

Selon cette méthode, la taille des cristallites G et la microdéformation ε contribuent simultanément à l'élargissement du pic. Les valeurs de G et ε sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection de la ligne ajustée avec l'axe des ordonnées, respectivement.

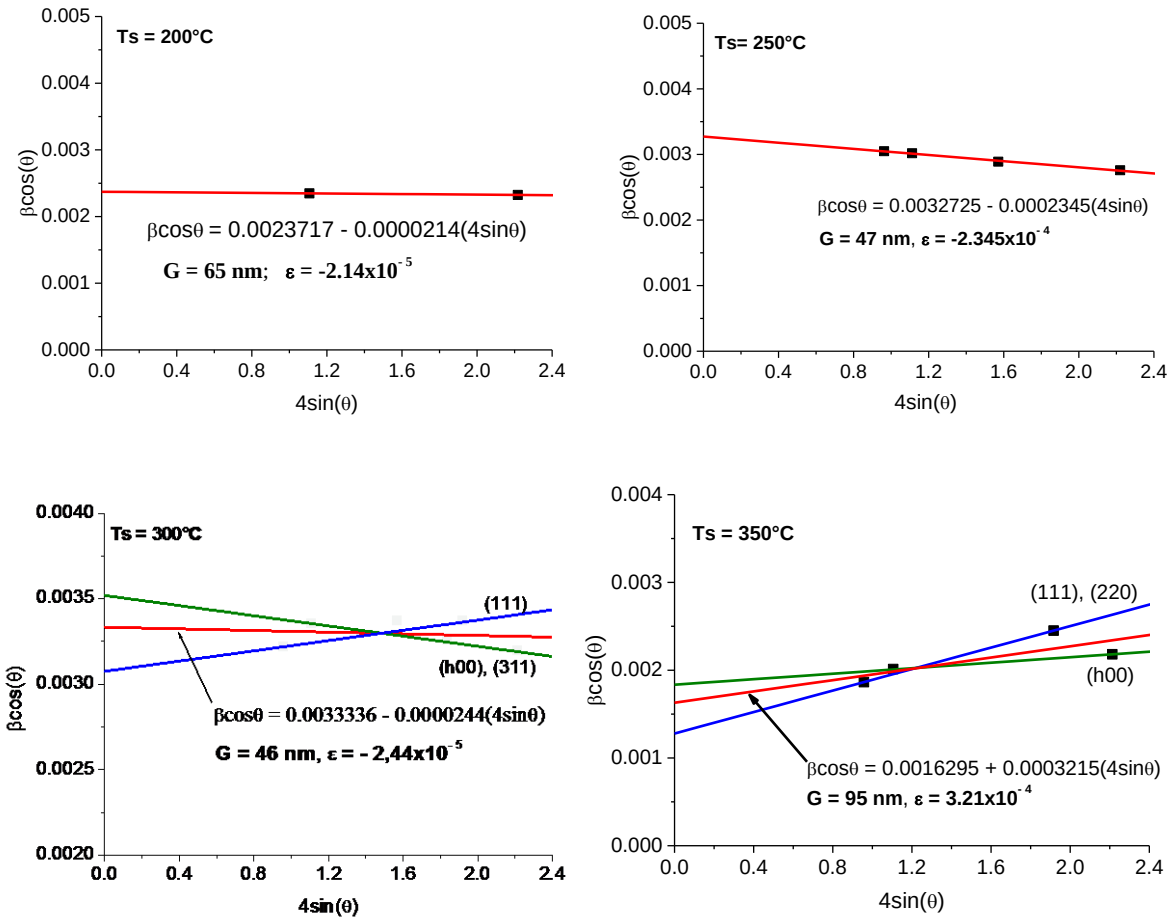



**Figure IV.9:** L'analyse W-H des couches minces d'AgCl pour différentes températures de substrat (200 ° C, 250 ° C, 300 ° C et 350 ° C)

Une pente négative (ou positive) dans le graphe indique, respectivement, la présence d'une contrainte de compression (ou de traction) dans le matériau **[11, 12]**. À 200 °C et 300 °C, la pente de la ligne est presque horizontale; cela signifie que les films contiennent une petite quantité de microdéformations. À 250 °C, tous les points sont alignés ce qui signifie que les effets qui provoquent l'élargissement des pics sont isotropes. En revanche, pour 300 °C et 350 °C l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue pour le plan (200) est plus élevée que pour les plans (hkl) et (hk0), cette situation peut s'expliquer par la nature anisotrope du tenseur de microdéformation **[12]**.

Le paramètre de maille a, la taille des cristallites G évalué par les trois méthodes et les valeurs de microdéformation ε sont présentés dans le tableau (**IV.4**) suivant :

**Tableau IV.4:** Présentation des valeurs de la taille de grains G calculée par les trois méthodes, de la microdéformation ε et du paramètre de maille a.

| Ts(°C) | a(Å) | Méthode de Scherrer | | | Méthode de Scherrer modifiée | Williamson-Hall (WH) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2θ(°) | β : FWHM(°) | G(nm) | G (nm) | G (nm) | ε |
| 200 | 5.565 | 32.14 | 0.14 | 66 | 65 | 65 | $-2.14\times10^{-5}$ |
| 250 | 5.544 | 32.27 | 0.18 | 51 | 50 | 47 | $-2.34\times10^{-4}$ |
| 300 | 5.564 | 32.15 | 0.20 | 46 | 46 | 46 | $-2.44\times10^{-5}$ |
| 350 | 5.574 | 32.09 | 0.12 | 77 | 81 | 95 | $3.21.10^{-4}$ |

Les trois méthodes ont donné des valeurs de taille de cristallites proches en raison de l'orientation préférentielle. La variation des valeurs de G en fonction de Ts est associée à une microdéformation en compression à basse température du substrat qui peut être due à la formation de la phase métallique Ag dans les couches minces d'AgCl. En conséquence, AgCl subit une contrainte de compression en raison de la différence des paramètres du réseau $a_{AgCl}$ = 5,549 Å (carte ICDD n◦ 31-1238) et $a_{Ag}$ = 4,086 Å (carte ICDD n◦ 04-0783). La microdéformation de traction (ou dilatation) observée lorsque Ts atteint 350 ° C indique une amélioration de la qualité cristalline des films minces et une formation possible de nouvelles particules d'AgCl par réaction d'atomes d'Ag avec des radicaux Cl.

### II.3. Composition chimique par microanalyse X (EDS)

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire LECM, en utilisant un microscope électronique à balayage MEB de type JOEL 5800. Cet appareil est équipé d'un filament en tungstène (W) qui délivre un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 0 et 30 KeV balayant la surface des films minces. Ce MEB est couplé à la microanalyse X pour la Spectrométrie par dispersion d'énergie EDS des échantillons. Chaque élément composant la couche mince produit des rayons X caractéristiques, ces rayons résultent de l'interaction du faisceau d'électrons incident avec les électrons de cœur des atomes de cet élément, le détecteur enregistre un spectre d'énergie des RX, comme le montre la figure (**IV.10**).

Les spectres EDS ont confirmé la présence des éléments Ag et Cl constituants le composé AgCl en plus des raies du Silicium, du Sodium et de l'Oxygène qui proviennent du substrat en verre (figure IV.12). Les quantités des éléments d'argent Ag et du chlore Cl (en pourcentage

atomique (% at)) en plus de ceux constituant le substrat de verre, sont illustrées dans le tableau (**IV.5**) .

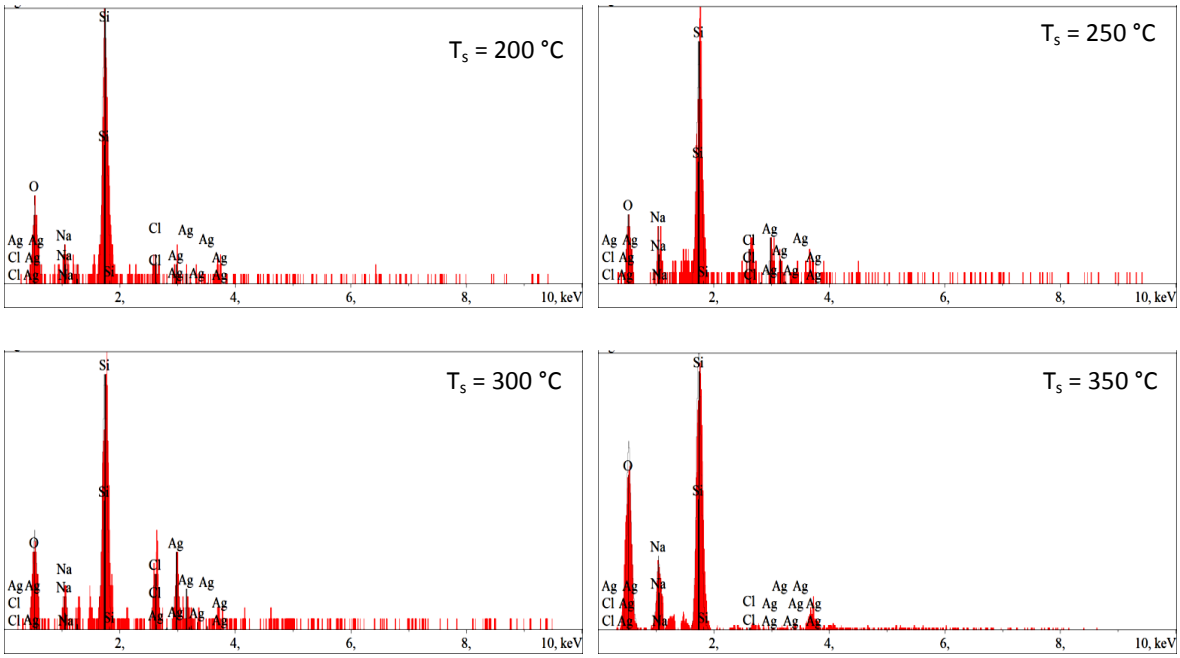



**Figure IV.10 :** Spectres EDS des couches minces AgCl déposées sur verre pour différentes températures de substrat

Le rapport atomique Ag/Cl est de 0.93 1.21, 1.15, et 0.9 pour les températures 200, 250, 300 et 350°C, respectivement. Notons qu'il est difficile d'avoir une analyse quantitative précise permettant de remonter vers la stœchiométrie exacte de la couche mince élaborée avec ce type de microanalyse X couplée au MEB. En effet, les analyses EDS qualitatives et quantitatives dépendent de plusieurs paramètres à savoir l'homogénéité de la zone analysée, son épaisseur, son état de surface, sa densité,…etc.

**Tableau IV.5 :** Présentation des résultats de l'analyse EDS.

| % at / T (°C) | Ag | Cl | Si | Na | O | Ag/Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **200** | **2.95** | **3.16** | 35.97 | 7.63 | 50.29 | **0.93** |
| **250** | **5.71** | **4.72** | 36.18 | 8.23 | 45.16 | **1.21** |
| **300** | **7.82** | **6.80** | 31.05 | 7.74 | 46.59 | **1.15** |
| **350** | **0.18** | **0.20** | 24.18 | 10.11 | 65.33 | **0.9** |

### II.4. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM)

La Microscopie électronique en transmission est considérée comme l'outil de caractérisation le plus approprié à l'étude des couches minces. Cette technique donne accès à une caractérisation structurale et chimique locale à l'échelle nanométrique, ce qui explique le recours à cette technique pour montrer l'existence des nanoparticules d'Argent dans le volume des structures AgCl.

Les analyses TEM ont été réalisées dans le mode STEM-HAADF (Microscopie Electronique en Transmission en mode balayage- à champ sombre annulaire à grand angle) en utilisant un microscope électronique à transmission TEM de marque FEI TITAN Themis 300 équipé d'un détecteur Super-X quad pour l'analyse élémentaire EDS (figure (**IV.11**)). Cet équipement constitue l'une des plates-formes de microscopie les plus avancées à ce jour, ces caractéristiques sont illustrées sur la figure suivante **[14]**:

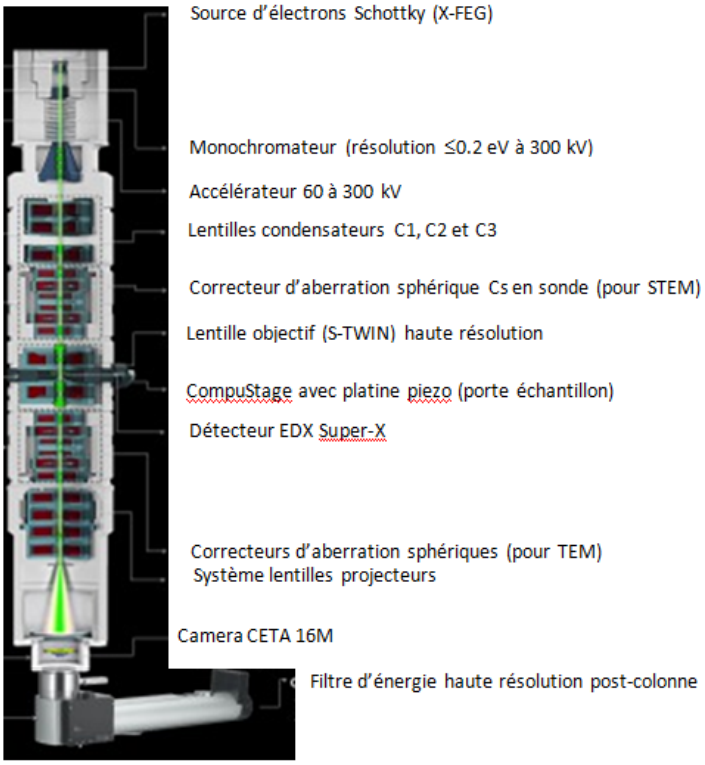



**Figure IV.11 :** éléments du TEM FEI TITAN Themis 300

### c. Préparation des échantillons

Dans une mesure TEM, l'échantillon doit être suffisamment mince afin d'éviter l'absorption des électrons suite aux collisions inélastiques avec les atomes **[15]**. Une couche mince malgré sa faible épaisseur, est toujours solidaire d'un substrat épais ce qui exige une préparation des échantillons avant la mesure TEM.

Les couches minces élaborées sont égratignées et dissoutes dans un solvant (alcool). Une goutte de la solution contenant des microcristallites en suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. Après évaporation du solvant (à l'air), la grille est introduite dans le Microscope. L'utilisation du film de carbone est due à sa grande solidité mécanique et à ses conductivités thermique et électrique relativement importantes limitant ainsi les phénomènes de charges et d'échauffement de l'échantillon.

### d. Résultats de la caractérisation TEM

Les images TEM et à champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) ainsi que la cartographie EDS ont été réalisées sur les échantillons déposés à différentes températures de substrat comme le montrent les figures (**IV.12**), respectivement.

D'une manière générale, dans les images HAADF-STEM, le contraste est proportionnel au carré du numéro atomique (Z) **[16]**, ce qui permet de considérer ces images comme une projection de la structure avec les atomes lourds plus brillants. En raison du procédé de préparation des échantillons pour l'observation STEM, il n'est pas techniquement possible de séparer le film du substrat, c'est ce qui explique la présence des éléments Si et Na dans les cartes EDS.

Pour le film préparé à 350 °C, la quantification EDS dans la figure (**IV.15**.c4) donne un rapport moyen Ag/Cl très élevé, avec près de 99% d'Ag. En revanche, un examen attentif des zones moins concentrées en Ag (figures (**IV.13**. a3, a4) et (**IV.15** .a3, a4)) montre la présence d'AgCl (ou $Ag_{53}Cl_{47}$) entre les particules d'Ag. Notons qu'à l'exception d'une partie très fine dans la figure (**IV.15**.c), les particules d'Ag ne peuvent pas être séparées du signal Cl qui vient en dessous. Les particules d'Ag sont quasi-sphériques et bien cristallisées comme le montre la figure (**IV.15**.b).

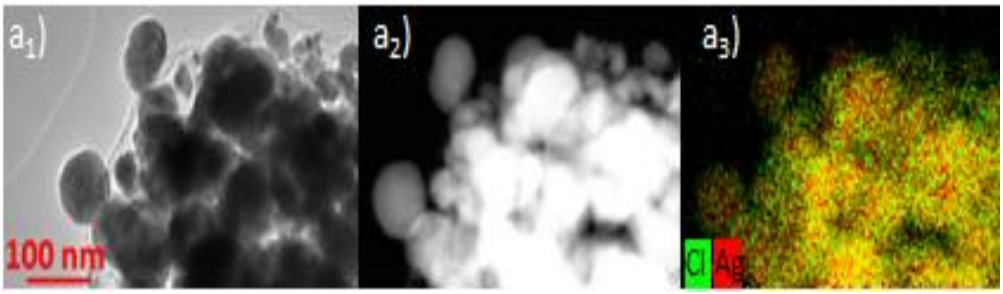



**Figure IV.12: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3)** carte EDS correspondante de l'échantillon préparé à Ts = 200 ° C

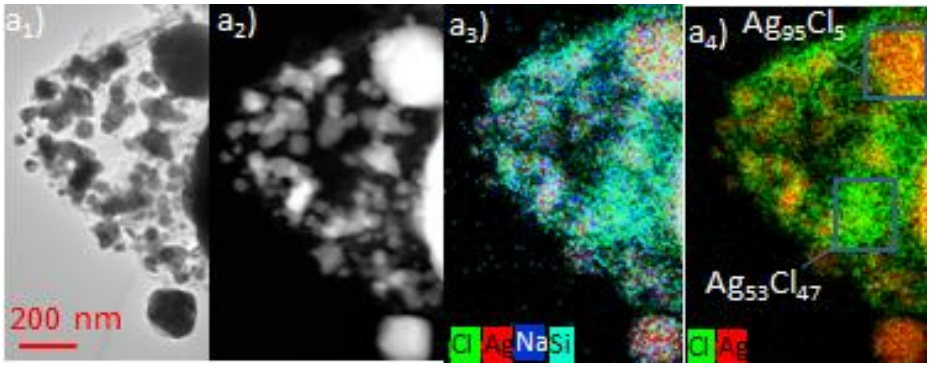



**Figure IV.13: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3), a4)** carte EDS correspondante à l'échantillon préparé à Ts = 250 ° C

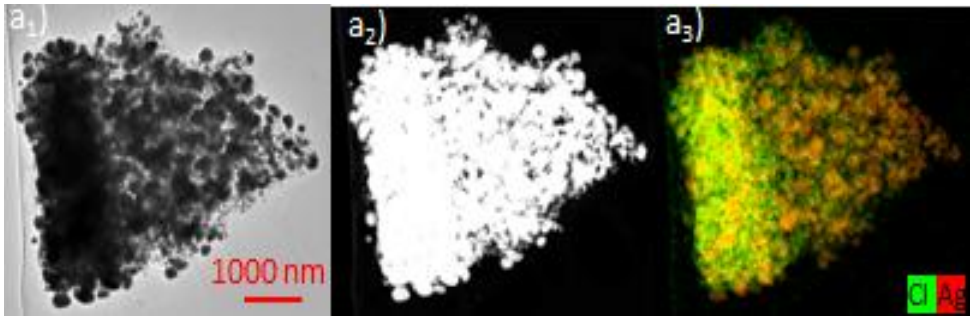



**Figure IV.14: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3)** carte EDS correspondante à l'échantillon préparé à Ts = 300 ° C

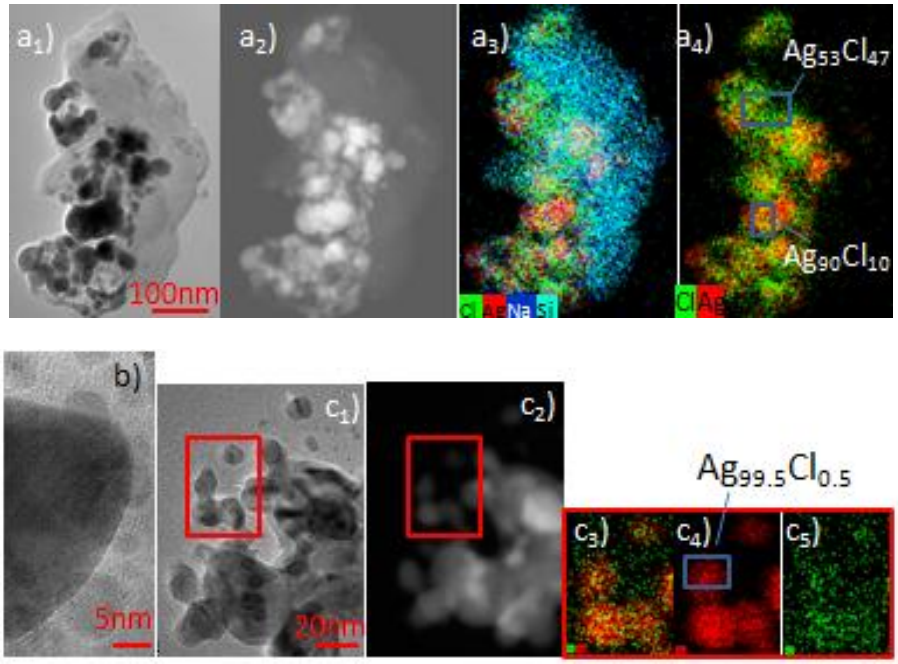



**Figure IV.15: a1)** TEM, **a2)** images HAADF et **a3), a4)** carte EDS de l'échantillon préparé à Ts = 350 ° C. **b)** image haute résolution montrant des franges confirmant la cristallinité des particules d'Ag. **c1)** TEM, **c2)** Images HAADF et **c3), c4), c5)** Carte EDS de la zone rouge.

Les histogrammes de distribution de la taille des nanoparticules (NPs) Ag pour différentes températures de substrat sont présentés dans la figure (**IV.16**). Les valeurs statistiques du diamètre moyen ont été obtenues en comptant respectivement 39, 93, 56 et 94 NPs, rappelons que les tailles des particules sont directement données par le logiciel de pilotage de l'équipement. Les histogrammes de la figure (**IV.16**: a-c) montrent une large distribution des valeurs du diamètre avec quelques particules ayant un diamètre supérieur à 100 nm, en particulier dans le cas des films minces préparés à 300 ° C (Figure (**IV.16.c**)**)**. Une distribution homogène et étroite des NPs Ag est clairement observée pour Ts = 350 °C (figure (**IV.16**.d)). Les images MET ont révélé une forme quasi sphérique des NPs d'Ag (figure (**IV.15**.b)) avec un diamètre moyen AD ≅ 30 nm comme cela est indiqué sur la figure (**IV.16**) lorsque Ts = 350°C, les diamètres moyens (AD) sont indiqués par le pic des courbes de distribution.

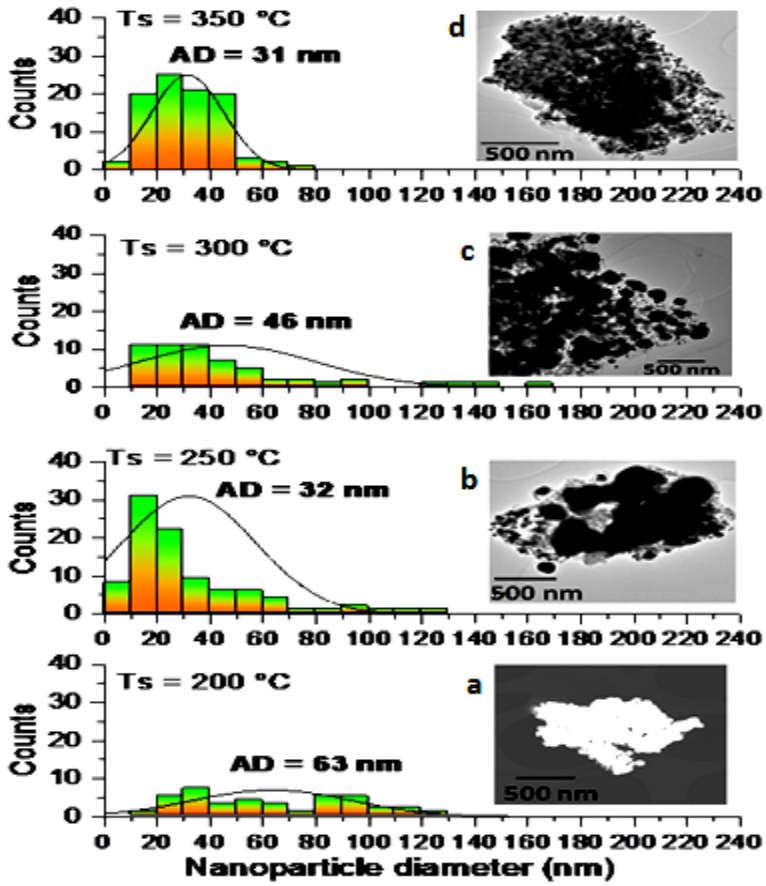



**Figure IV.16 (a-d):** histogrammes de distribution de la taille des NPs Ag à différentes températures de substrat.

### II.5. Microscopie Raman

La spectroscopie Raman peut nous renseigner sur les différents modes de vibration du réseau cristallin et constitue un moyen supplémentaire pour l'identification des matériaux élaborés. Pour étudier plus en détail la structure du AgCl sous l'effet de la température du substrat, la spectroscopie Raman a été utilisée.

AgCl est un cristal cubique à faces centrées (fcc) avec une structure de type rock-Salt (O5h, Fm3m) dans laquelle chaque ion $Ag^+$ est entouré par un octaèdre de six ligands chlorure **[17]**. La figure (**IV.17**) montre les spectres Raman des couches minces AgCl pour différentes températures de substrat. La bande observée autour de 242 $cm^{-1}$ dans tous les spectres est liée à la vibration d'étirement de la liaison Ag-Cl **[18,19]** et l'épaulement autour de 152 $cm^{-1}$ correspond aux modes vibrationnels du réseau Ag **[18,19]**.

La bande observée à 242 $cm^{-1}$ devient moins intense lorsque la température du substrat augmente de 200°C à 300°C, comme le montre la figure insérée (**IV.17.a**) et sa valeur est

décalée vers les hautes fréquences. Lorsque Ts atteint 350°C, l'intensité de la bande augmente considérablement et sa position se déplace vers les basses fréquences. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats précédent issus de la diffraction des rayons X. En effet, l'élargissement du mode Raman implique la réduction de la taille cristalline et le décalage vers les hautes ou vers les faibles fréquences implique respectivement une microdéformation (contrainte) en compression ou en dilatation. Des conclusions similaires ont été rapportées dans la littérature **[20]**.

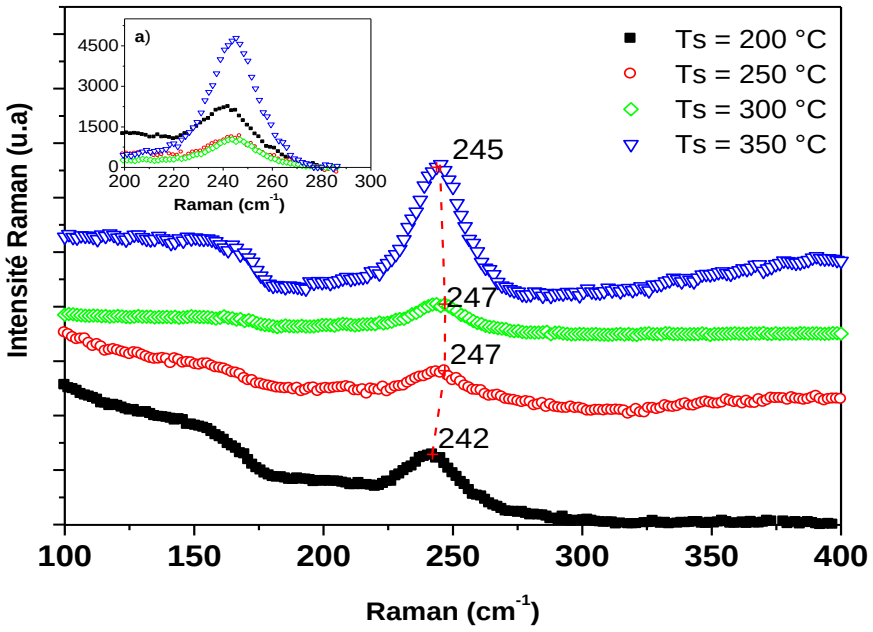



**Figure IV.17 :** Spectres Raman des couches minces AgCl pour différentes températures de substrat Ts

### II.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les caractérisations par XPS ont été réalisées sur une zone ovale de dimension 700 × 300 $\mu m^2$ pour chaque échantillon, à l'aide d'un spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD équipé d'une source de rayons X monochromatique Al Kα (hν = 1486,6 eV). La pression dans l'enceinte d'analyse était de 5 x $10^{-10}$ Torr (1 Torr = 133.322 Pa). Pour chaque échantillon, un spectre général ou de survol a été acquis sur une gamme allant de 100 à -5 eV, avec une énergie de passage de 160 eV, un pas de 1 eV et un temps d'acquisition par pas de 1s.

Les spectres des niveaux de cœur **Ag 3d**, **Cl 2p** et **O 1s** ont été obtenus en utilisant une énergie de passage de 20 eV, un pas de 50 meV et un temps d'acquisition par pas de 150 ms.

En ce qui concerne le traitement des données, tous les spectres ont été analysés avec logiciels Casa XPS. Pour chaque échantillon, tous les spectres ont été recalés en énergie sur la position du pic C-C/C-H de l'orbitale C 1S avec une énergie de liaison (BE) fixée à 284.8 eV.
La figure (**IV.18)** montre les spectres (XPS) de survol des couche minces AgCl fabriquées à différents températures de substrats et montre la détection des éléments Ag, Cl en plus des éléments O, Na et Si provenant du substrat et de l'élément impureté C (carbone) dû à la contamination de la surface.

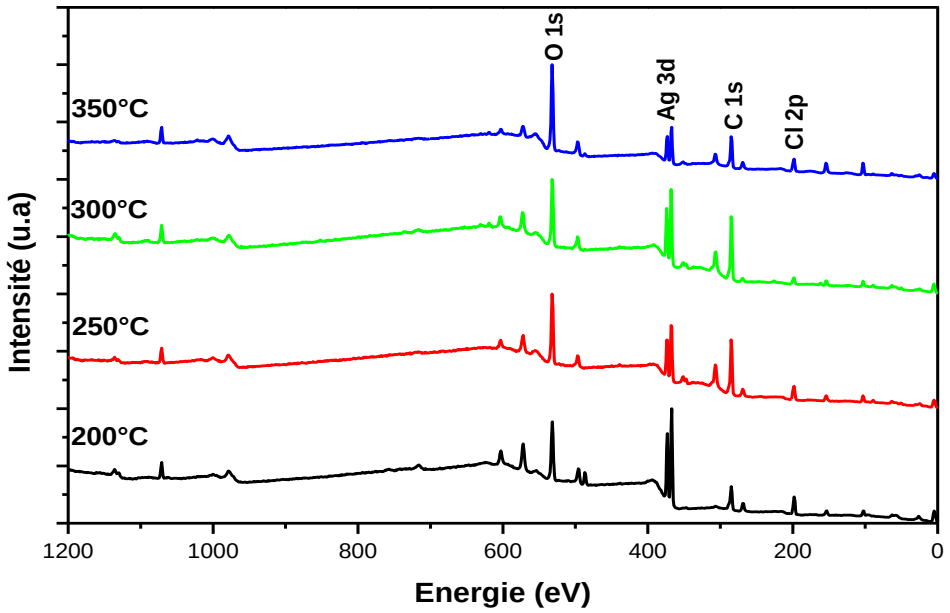



**Figure IV.18 :** Spectres de survol XPS des couches minces AgCl pour différents températures Ts: 200°C, 250°C, 300°C, 350°C.

La technique XPS donne des informations sur la composition élémentaire, l'état chimique et la teneur en $Ag^0$ en subsurface des couches minces. La figure **(IV.19 (a-d))** présente les spectres XPS haute résolution des niveaux de cœur **Ag 3d**, **Cl 2p** et **O 1s** ainsi que le spectre Auger **Ag MNN**.
La notation MNN décrit la transition Auger où suite à l'irradiation du niveau M du Ag, un électron est éjecté de ce niveau, le trou crée est comblé par un électron du niveau supérieur N. L'excès d'énergie entre les deux niveaux M et N peut extraire un deuxième électron, qu'on appelle électron Auger

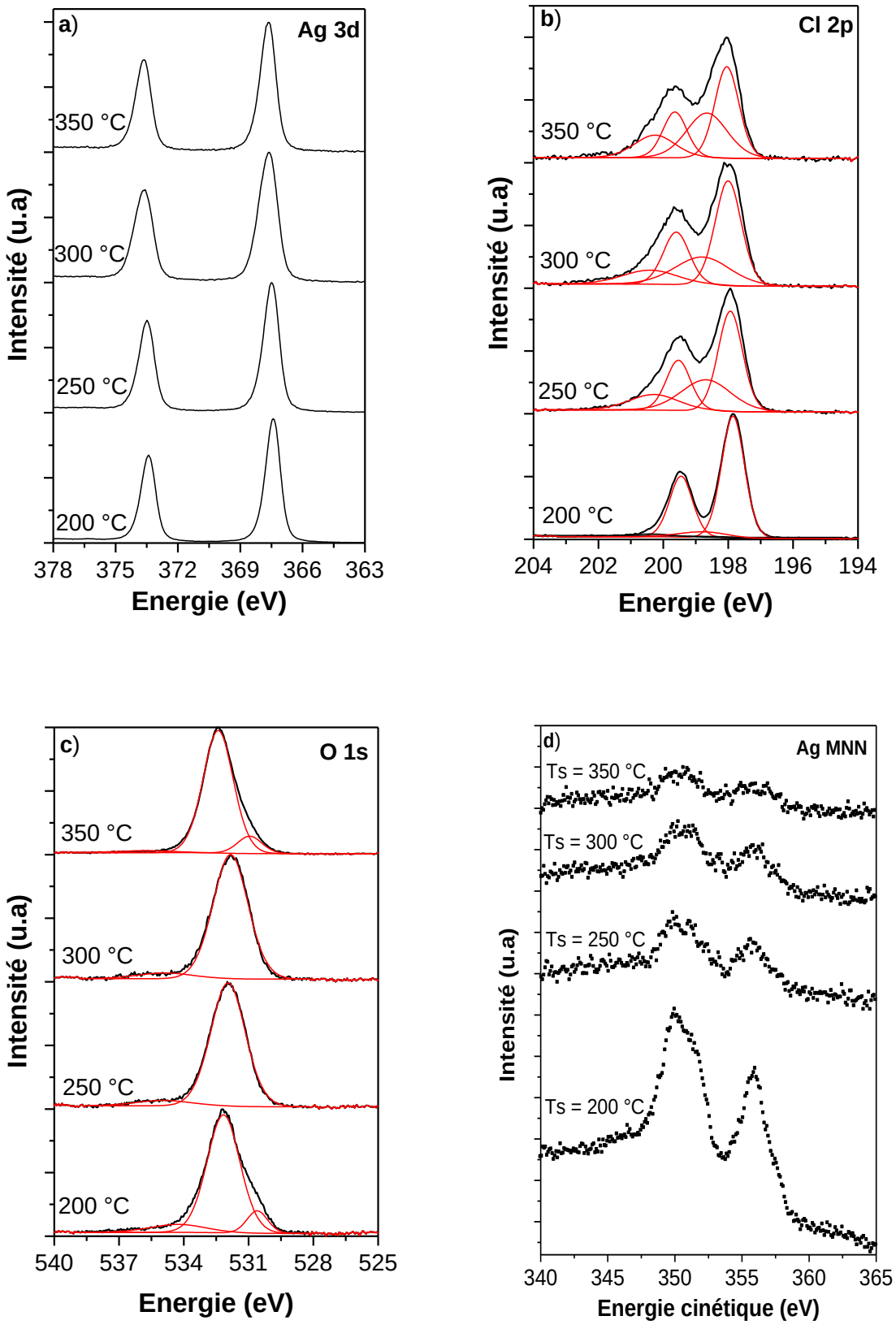



**Figure IV.19:** Spectres XPS de films minces AgCl pour différents Ts: a) Ag 3d, b) Cl 2p, c) O 1s et d) Ag MNN.

La figure (**IV.19.a**) montre les spectres de photoélectrons haute résolution **Ag 3d** pour Ts = 200 °C à Ts = 350 °C, Il s'agit de doublets avec une énergie de séparation de 6,0 eV. ces spectres peuvent être ajustés grâce à des profils Gaussiens-Lorentziens symétriques avec 30% de profil Lorentzien. Les spectres montrent une faible largeur à mi-hauteur (FWHM) inférieur à 1 eV. Les positions **Ag 3d5/2** et les valeurs FWHM sont présentées dans le tableau **IV.6**.

Pour distinguer la forme réduite Ag° des formes oxydées, le paramètre Auger (AP) est généralement considéré comme plus fiable en le comparant à l'énergie de liaison absolue (BE) **Ag 3d**. Les paramètres Auger (AP) attribués aux électrons Auger **Ag $M_5N_{45}N_{45}$** et **Ag $M_4N_{45}N_{45}$** ont été déterminés à partir de l'énergie de liaison expérimentale du maximum de la composante **3d5/2** et de l'énergie cinétique des deux pics les plus intenses existant dans la structure électronique Auger comme cela est montré à la figure **(IV.19.d)**. Les AP sont présentés dans le tableau IV.6. Pour tous les échantillons, les valeurs des paramètres Auger sont cohérentes avec la présence d'argent dans son état $Ag^+$ **[21]**. La présence d'argent métallique $Ag^0$ n'a pas été confirmée par XPS; les valeurs AP de l'argent métallique sont en effet d'environ 2,6 eV plus élevées **[22]**, ce qui signifie que seul l'AgCl existe à la surface des films.

Dans la figure (**IV.19.a**), et pour Ts = 200 °C, les deux pics caractéristiques d'**Ag 3d** observés à 367,4 eV et 373,4 eV avec une énergie de séparation (Δ) de 6,0 eV, correspondent à **Ag 3d5/2** et **Ag 3d3/2** d'**$Ag^+$** dans AgCl **[21,23-27]**. Le spectre **Cl 2p** de la figure (**IV.19.b**) peut être divisé en deux doublets de pics avec les positions BE de **Cl 2P3/2** à 197,8 et 198,8 eV. Le premier doublet correspond à $\mathbf{Cl^-}$ dans AgCl **[22,23, 26]** et le second, décalé de ~ 1eV vers une énergie de liaison plus élevée peut être attribué à $\mathbf{Cl_2^-}$ de l'espèce $\mathbf{AgCl_2^-}$ **[28]**. Les résultats XPS ne montrent pas la présence de **$Cl^0$**. Selon Sharma et al. **[29]**, le doublet **Cl 2p** attribué à $\mathbf{Cl^0}$ apparaît à une énergie BE plus élevé d'environ 2,6 eV.

Le spectre O 1s de la figure (**IV.19.c**) présente un large pic asymétrique (FWHM = 1,8 eV) et peut être décomposé en trois contributions, la plus intense située à 532,1 eV est attribuée aux espèces **Ag-CHO** et/ou $\mathbf{OH^-}$ **[21, 27, 30]**. La bande (épaulement) à 530,6 eV indique une petite quantité d'oxygène dissous en subsurface avec un caractère de liaison covalent **[31–33]** et l'épaulement large près de 534 eV correspond à **$H_2O$** adsorbé **[21]**.

Lorsque Ts augmente jusqu'à 300 °C, on observe un déplacement des pics **Ag 3d** vers des valeurs BE plus élevées. À Ts = 350 ° C, aucun changement dans les positions des pics **Ag 3d** n'est observé. Le décalage BE positif peut être lié à la contrainte de compression. En effet, B. Richter et al. **[34]** ont expliqué que la déformation du réseau modifie la liaison chimique entre les atomes métalliques et que ce changement induit des décalages de l'énergie de liaison.

La présence d'impuretés comme **AgO** et/ou **$Ag_2O$** à la surface n'est pas justifiée car les spectres **O 1s** ne présentent pas de pics pour les énergies de liaison inférieures. En effet, selon la littérature, les polymorphes d'oxyde d'argent sont caractérisés par une liaison **Ag-O** avec une énergie BE inférieur à 530,4eV **[30–33]**. Toutes les données XPS extraites des spectres de la figure **(IV.19.a-d)** sont présentées dans le tableau **IV.6**.

**Tableau IV.6 :** Présentation des données de la caractérisation XPS pour différentes températures Ts.

| Ts | Energie de liaison BE des niveaux de coeur (eV), FWHM (eV), énergie cinétique KE (eV), Paramètre Auger AP et assignement | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag^+$ | | | | | | $Cl^-$ |
| | Ag $3d_{5/2}$ | | | | | | Cl $2p_{3/2}$ |
| | BE | FWHM | KE($M_4N_{45}N_{45}$) | AP(M4) | KE($M_5N_{45}N_{45}$) | AP(M5) | BE |
| **200°C** | 367.4 | 0.8 | 356.2 | 723.6 | 350.7 | 718.2 | 197.9 |
| **250°C** | 367.5 | 0.9 | 356.2 | 723.7 | 350.6 | 718.1 | 197.9 |
| **300°C** | 367.7 | 1.0 | 356.3 | 723.9 | 350.8 | 718.5 | 198.0 |
| **350°C** | 367.7 | 0.9 | 356.2 | 723.9 | 350.4 | 718.0 | 198.0 |

### II.7. Propriétés optiques

Les mesures photométriques ont été faites à la température ambiante dans le domaine UV-Visible-PIR en utilisant un spectrophotomètre modèle JASCO V-570, dont le principe a été décrit dans le chapitre II.

La figure (**IV.20)** représente les spectres de transmittance T pour différentes valeurs de Ts. La transmittance des films AgCl présente un maximum qui atteint 85% pour les films préparés à

200 °C, 250 °C et 350 °C, cependant le film préparé à 300 °C présente une transmittance inférieure à 60%, cette variation en Transmission optique, dépend en plus de l'épaisseur, de la cristallinité et de la composition des couches minces élaborées

Les films AgCl présentent une faible réflectance de l'ordre de 5% pour les températures Ts égales à 200, 250 et 300°C, et une réflectance inférieure à 10% pour la température Ts = 350°C.

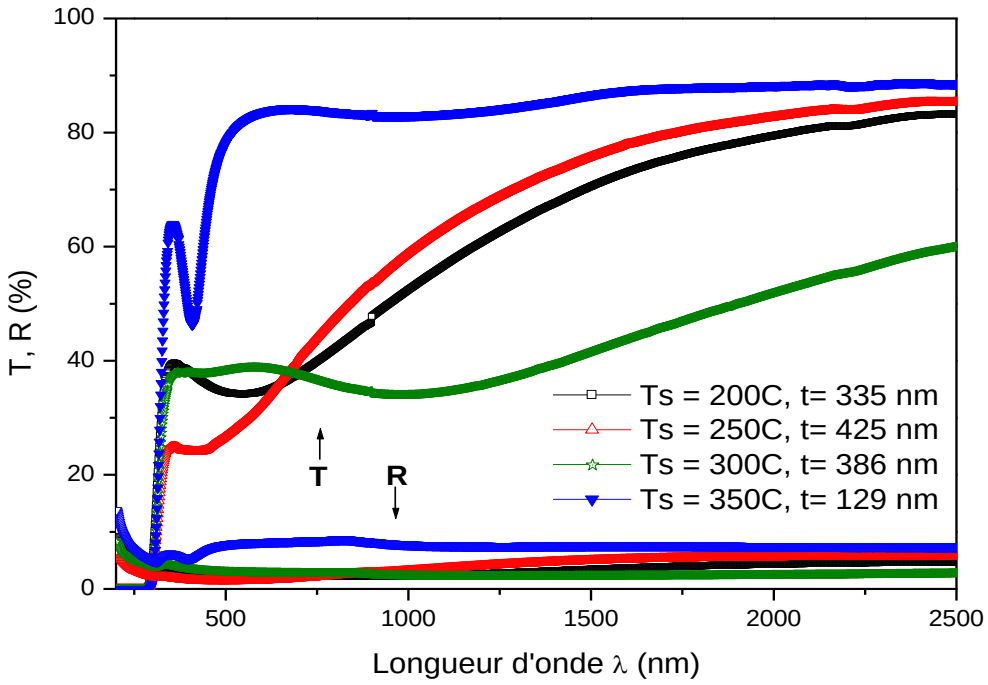



**Figure IV.20 :** Spectres de Transmittance T et Reflectance R des films AgCl préparés à différentes températures de substrat.

L'absorbance est la partie de la lumière absorbé par la matière. Elle est liée à la reflectance R et la transmittance T par la relation:

$$A = 1 - R - T \qquad \textbf{(IV.8)}$$

La figure **(IV.21)** représente l'absorbance (A) des films AgCl dans la gamme UV-Vis-PIR. Une large bande est observée à environ 550 nm pour Ts = 200 °C, cette bande est décalée vers les longueurs d'ondes λ inférieures à 550nm et sa largeur diminue lorsque Ts augmente.

Lorsque Ts atteindre 350 ° C, un pic d'absorption relativement étroit est observé, ce pic centré à 407 nm est attribué à la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR).

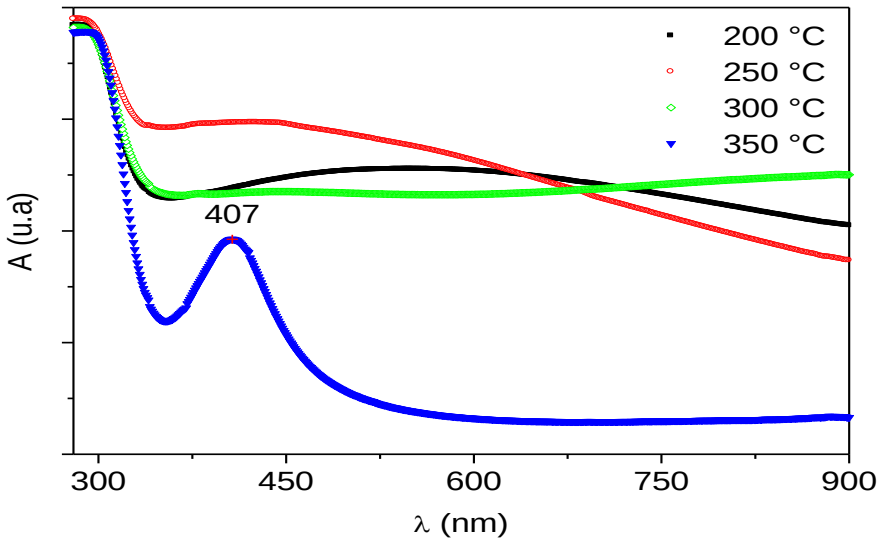



**Figure IV.21:** Spectres d'absorbance A des films AgCl préparés à différentes températures de substrat.

La résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) est une forme particulière de résonance plasmonique de surface (SPR). Dans le cas du SPR, la résonance de propagation se produit à la surface d'un film métallique mince ou à l'interface d'une structure métal-diélectrique alors que la LSPR est un phénomène lié à l'interaction de la lumière avec une nanoparticule métallique, il s'agit d'une oscillation collective non propagée d'électrons se produisant à l'interface nanoparticule-diélectrique. Les nanoparticules NPs métalliques doivent avoir une taille plus faible que la longueur d'onde **[35,36]** .

Les mesures XPS n'ont pas révélé la présence d'Ag métallique à la surface des films d'AgCl, Cependant des nanoparticules d'Ag sphériques sont formées dans le volume de la couche mince, c'est ce que les images TEM ont montré (figures **(IV.16))**.

Le diamètre moyen et la distribution de la taille des nanoparticules Ag (figure (IV.17)) sont en corrélation avec la position et la largeur du pic LSPR (figure **(IV.22)**. En effet, il a été montré dans le chapitre III et dans la littérature que la position et la largeur du pic LSPR dépendent de la taille, de la concentration, de la forme des particules et de la fonction diélectrique du milieu **[23,26, 37–40]**.

### a. Ajustement du spectre du coefficient d'absorption

Afin de déterminer les paramètres responsables du pic d'absorption observée à 350 °C et induit par la résonance plasmonique de surface localisée, nous avons ajusté la courbe de variation du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ autour du pic en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett (MG) modifié par M. A. Garcia et al. **[41]** Ce modèle est décrit en détail dans le chapitre précédent.

Le spectre d'absorption expérimental α peut être déterminé en fonction de la transmittance T et de la réflectance R par la relation:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \qquad \textbf{(IV.9)}$$

avec *t* = 129nm épaisseur de la couche mince AgCl préparée à 350°C,

Les indices de réfraction $n_{Ag}$, $n_{AgCl}$ et le coefficient d'extinction $k_{Ag}$ sont pris de la littérature **[42,43]**.

La figure **(IV.22)** montre le coefficient d'absorption simulé dans la région de 300 à 900 nm. Un bon ajustement entre les spectres théorique et expérimental est obtenu pour β = 0,336, f = 0,17 et K = - 48. Nous pouvons conclure que le pic d'absorption à 407 nm résulte d'une taille moyenne faible des particules Ag (R ~ 15 nm), d'une forme quasi-sphérique ($\beta \cong 1/3$) et d'une faible concentration de NPs exprimée par un taux *f* de 17%. Tous ces résultats sont en parfait accord avec l'analyse TEM.

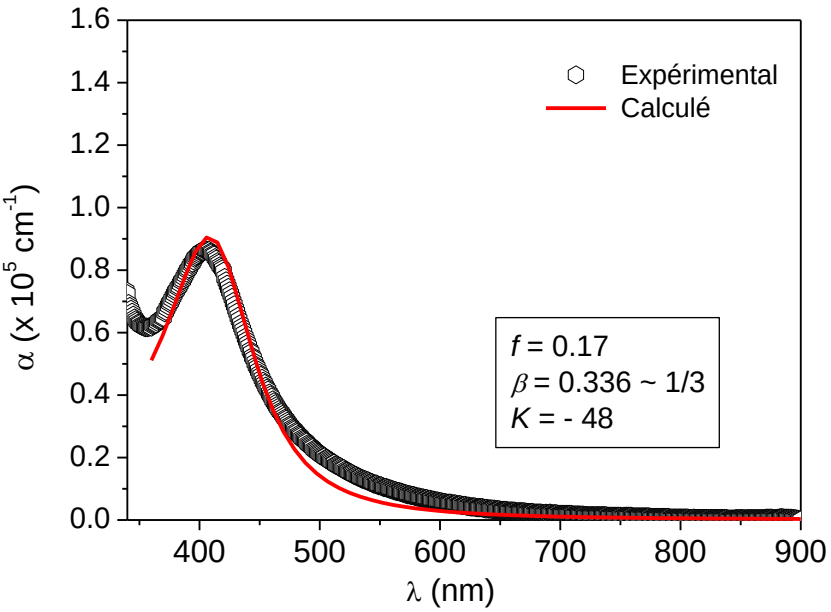



**Figure IV.22 :** Spectres expérimental et simulé du coefficient d'absorption du film préparé à 350 ° C

**b. L'énergie du gap**

La bande optique interdite indirecte (Eg) des films minces AgCl préparés à différentes températures de substrat peut être calculée en utilisant la formule de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A_n(h\nu - E_g) \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Avec :

$A_n$ : Paramètre représentant la probabilité de transition.

$\alpha$ : est le coefficient d'absorption

Les variations de $(\alpha t \times h\nu)^{1/2}$ en fonction de hv (eV) pour les différentes températures de substrats : 200, 250, 300 et 350°C sont présentées sur la figure **(IV.23)**. Les valeurs Eg obtenues sont 3.71, 3.63, 3.70 et 3.67eV, respectivement.

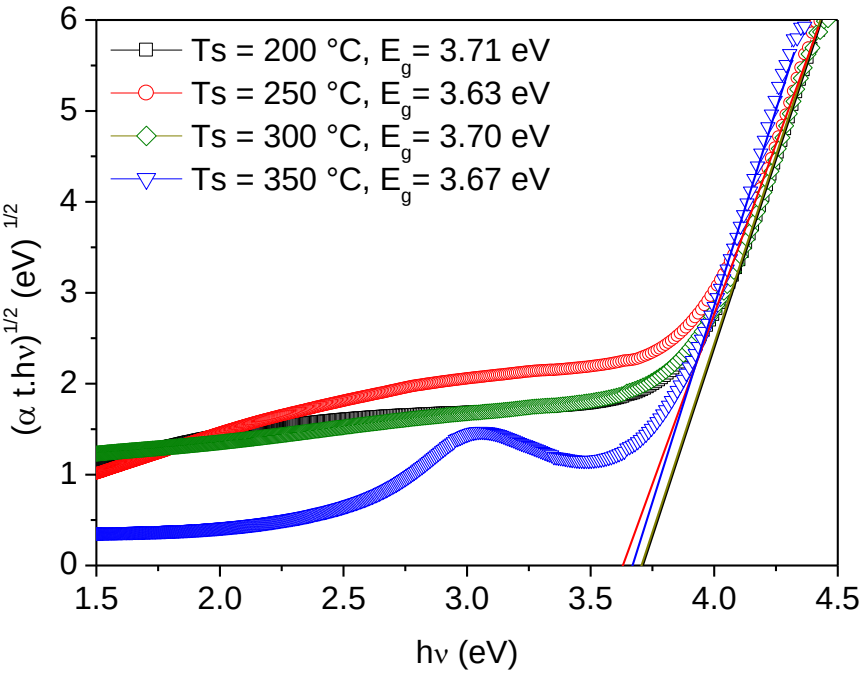



**Figure IV.23: détermination du gap** optique des couches minces AgCl

### c. Energie d'Urbach $E_u$

Cette énergie traduit la présence des états localisés dans la bande interdite, sa valeur est donnée par l'équation d'Urbach **[44]**.

$$\alpha = \alpha_0 . e^{h\nu/E_u} \Rightarrow \ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \qquad \textbf{(IV.11)}$$

$\alpha_0$ représente l'absorption résiduelle

L'énergie d'Urbach $E_u$ représente le degré de désordre, et est souvent interprétée comme la largeur de la queue des états localisés dans la bande interdite. Les valeurs de Eu sont déterminées à partir de l'inverse de la pente de la relation entre ln(α) et hv (figure **(IV.24)**).

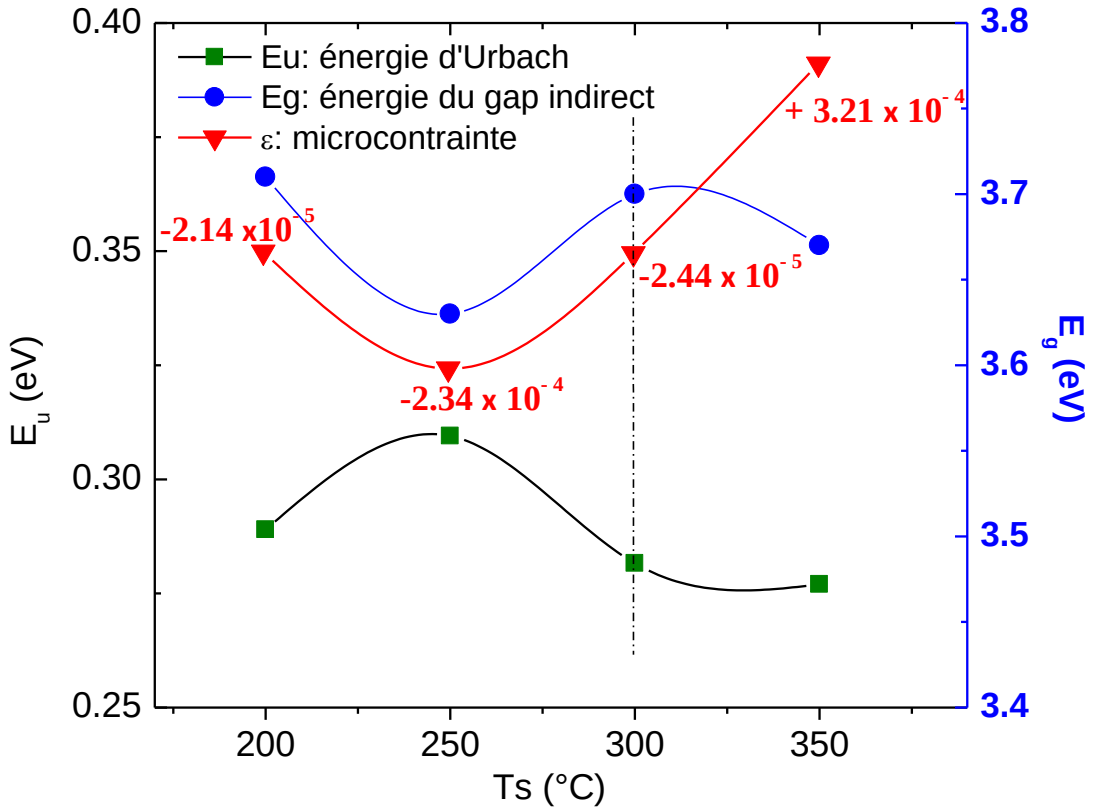



**Figure IV.24:** Variation de l'énergie d'Urbach $\mathbf{E_u}$, gap $\mathbf{E_g}$ et microcontrainte **ε** en fonction de Ts.

Nous avons rapporté sur la figure précédente la variation de l'énergie du gap (Eg) et l'énergie d'Urbach Eu en fonction de la température du substrat Ts. La variation de la bande interdite est inversement proportionnelle à l'énergie d'Urbach. Les valeurs Eg sont proches de celles de la littérature relatives aux couches minces AgCl **[45–47]** et le faible décalage de Eg vers les faibles ou les hautes énergies peut être attribué à la variation de la microcontrainte ε. En effet, Il a été montré par P. Xiao et al **[48]** qu'une augmentation de la microcontrainte de compression induit une réduction de Eg, alors qu'une augmentation de Eg serait observée sous l'effet d'une contrainte de dilatation croissante.

## III. Effet de la molarité sur les propriétés structurales et optiques des couches minces AgCl

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux propriétés des couches minces AgCl élaborées avec différentes molarités de la solution de départ à savoir 0.008M, 0.05M et 0.1M. La température Ts est fixée à 350 °C, ce choix est dicté par les bons résultats obtenus dans la première partie de ce travail pour cette valeur de température.

### III.1. Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de chlorure d'argent préparés à Ts = 350°C avec différentes molarités (**0.008**, **0.05**, et **0.1M)** sont illustrés sur la figures **(IV.25)**

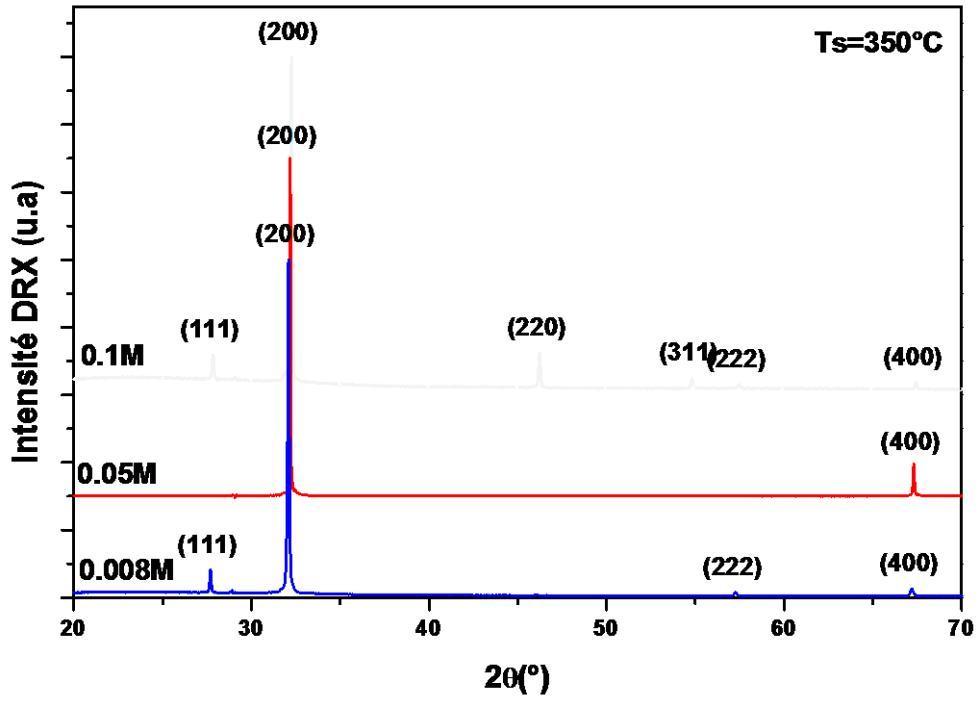



**Figure IV.25:** Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces AgCl élaborées à différentes molarités

La bonne qualité des diagrammes obtenus indique clairement une bonne cristallinité des films préparés. Les indices (hkl) relatifs aux trois cas sont attribués selon la carte ICDD (n◦: 31-1238) correspondante à la phase AgCl cubique. Le tableau suivant représente une comparaison entre les résultats expérimentaux et les données de la carte standard ICDD.

**Tableau IV.7:** positions des pics et comparaison avec la carte standard n° 31-1238 .

| **Carte ICCD (n◦: 31-1238)** | | | | **AgCl fabriqué a 350°C** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **0.1M** | | | **0.05M** | | | **0.008M** | | |
| **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **(hkl)** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** | **2θ(°)** | **$d_{hkl}$** | **$I_{hkl}$** |
| 27.829 | 3.203 | 50 | 111 | 27.84 | 3.201 | 11.89 | -- | -- | 100 | 27.7 | 3.217 | 8.15 |
| 32.242 | 2.774 | 100 | 200 | 32.26 | 2.772 | 100 | 32.18 | 2.779 | 67.62 | 32.09 | 2.786 | 100 |
| 46.231 | 1.962 | 50 | 220 | 46.23 | 1.962 | 12.44 | -- | -- | 18.63 | _ | _ | _ |
| 54.826 | 1.673 | 16 | 311 | 54.8 | 1.673 | 5.01 | _ | _ | _ | _ | _ | _ |
| 57.476 | 1.602 | 16 | 222 | 57.46 | 1.602 | 3.12 | -- | -- | 28.09 | 57.26 | 1.607 | 1.58 |
| 67.468 | 1.387 | 6 | 400 | 67.42 | 1.387 | 3.62 | 67.30 | 1.390 | 9.60 | 67.19 | 1.392 | 2.68 |

La figure précédente montre une orientation préférentielle dans la direction [200] particulièrement pour la molarité de **0.05M**, aussi nous observons un décalage des pics (200) et (400) vers les grandes valeurs de l'angle 2θ (figure **(IV.26)**. Ce résultat peut être expliqué par un changement du paramètre de réseau dû à une macro-déformation uniforme.

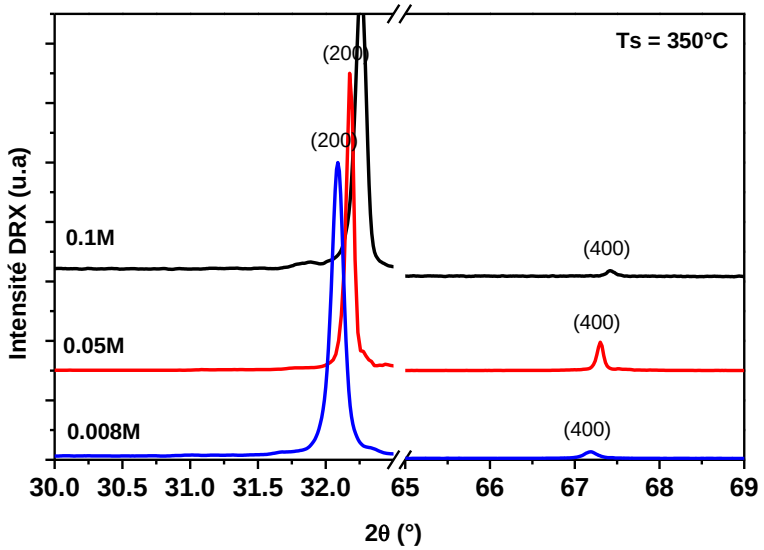



**Figure IV.26:** Décalage des pics (200) et (400)

La Figure **IV.27** représente les résultats de l'analyse de Williamson – Hall (WH) pour les différentes molarités **0.008**, **0.05** et **0.1M**.

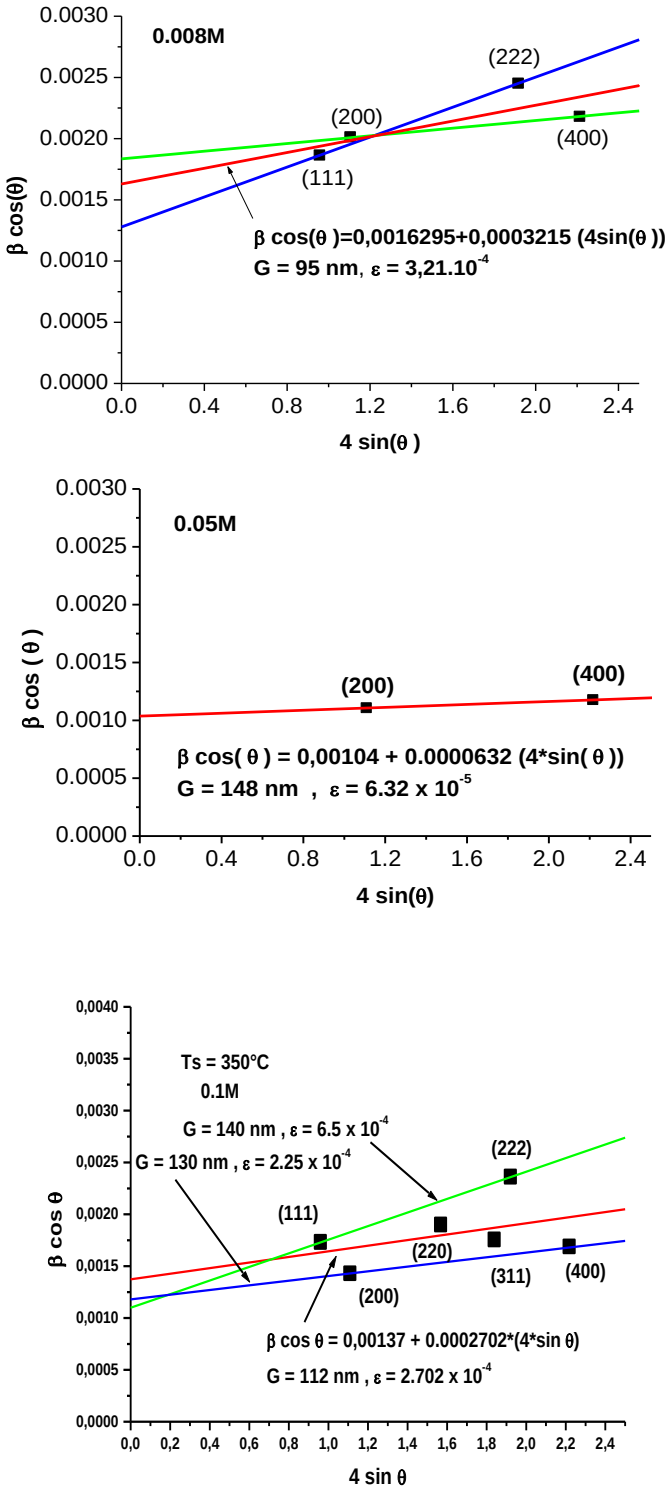



**Figure IV.27:** Analyse de Williamson-Hall **(WH)** des diagrammes DRX correspondants aux différentes molarités (**0.008**, **0.05** et **0.1M**).

La taille des grains « G » a augmenté pour la molarité 0.05, cette augmentation est accompagnée par une réduction de la microcontrainte et une orientation préférentielle dans

la direction [h00], en augmentant la molarité une anisotropie de taille et de microcontrainte est observée, en effet les grains qui croissent dans les directions [111] et [h00] ont des tailles et des valeurs de microcontrainte relativement plus élevées.

### III.2. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible-PIR

La figure **IV.28** représente les spectres de transmittance T et de réflectance R des couches minces AgCl préparées à Ts = 350 °C et avec différentes Molarités de la solution **0.008**, **0.05**, **0.1M**. La couche préparée avec une molarité de **0.008** présente un plateau de transmittance T supérieure à 80% dans la gamme de longueur d'onde λ supérieure à 500 nm. Avec l'augmentation de la molarité, une diminution de T est observée. Toutes les courbes de transmittance présentent un pic LSPR à environ 410 nm. Les couches minces AgCl présentent une faible réflectance inferieure à 10%, la réflectance est plus faible et atteint des valeurs de l'ordre de 5% dans le cas de la couche élaborée avec une molarité de 0.1.

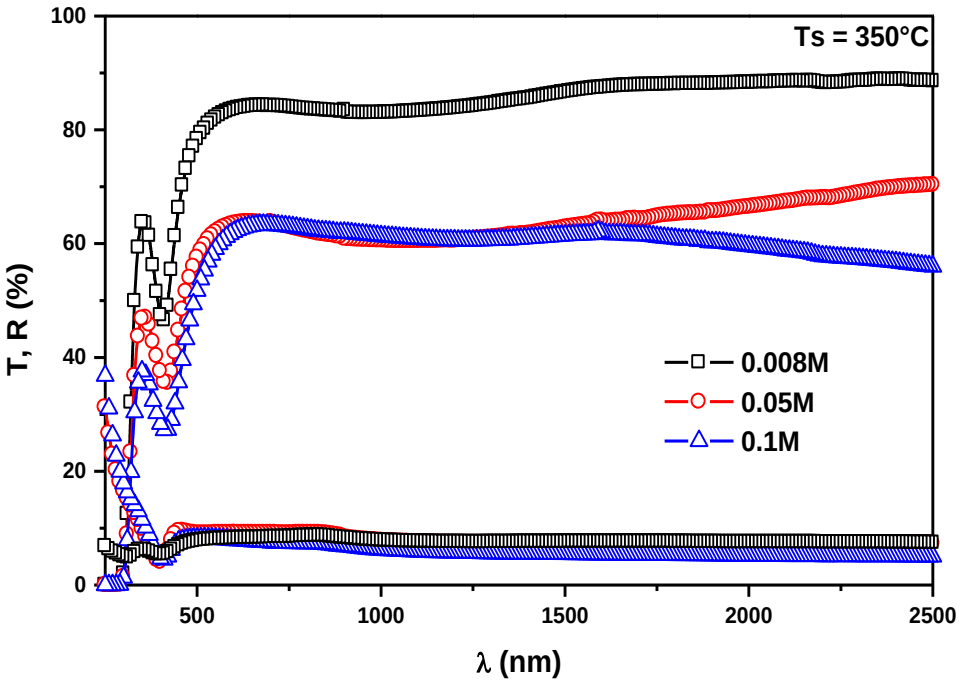



**Figure IV.28:** Spectres de Transmittance T et de réflectance R des couches minces AgCl préparées à différentes Molarités.

La figure **IV.29** représente l'absorbance **(A)** des films minces AgCl préparés à différentes molarités, dans la gamme UV-Visible. Les courbes présentent un pic d'absorption relativement étroit centré à 407 nm dans le cas relatif à 0.08M et s'élargit faiblement en augmentant la molarité. Un décalage négligeable de la position du pic est observé avec l'augmentation de la molarité. Ces pics sont attribués à la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). La faible variation de la position et de l'élargissement en fonction de la molarité peut être expliquée par une faible variation du paramètre d'intéraction dipolaire K induit par une faible variation de la concentration des NPs d'Ag dans les couches minces AgCl comme cela a été montré dans le chapitre (III), paragraphe (3.a).

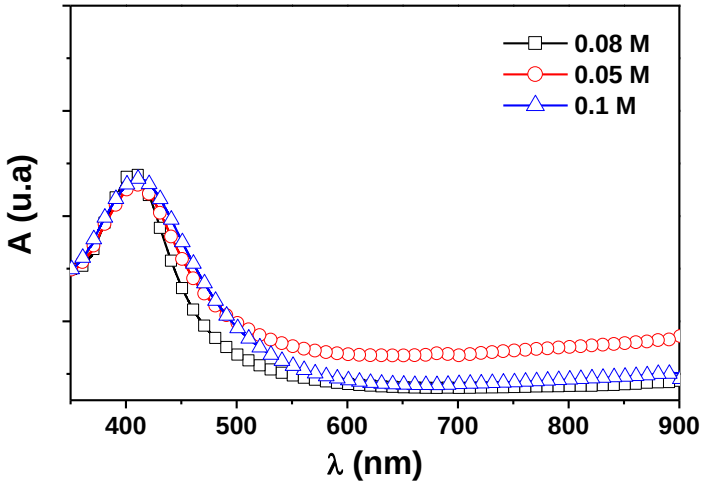



**Figure IV.29:** Spectres d'absorbance **(A)** des films AgCl préparés à différentes Molarités.

La figure **IV.30** montre la variation du gap indirect en fonction de la molarité, Pour plus de précision dans la détermination de Eg, nous avons présenté la variation de $(\alpha t \times h\nu)^{1/2}$ ( en fonction de l'énergie hv. Une très légère variation est observée lorsque la molarité varie les valeurs de Eg sont 3.67, 3.64 et 3.66 eV, pour les valeurs de molarité 0.008, 0.05 et 0.1 M respectivement.

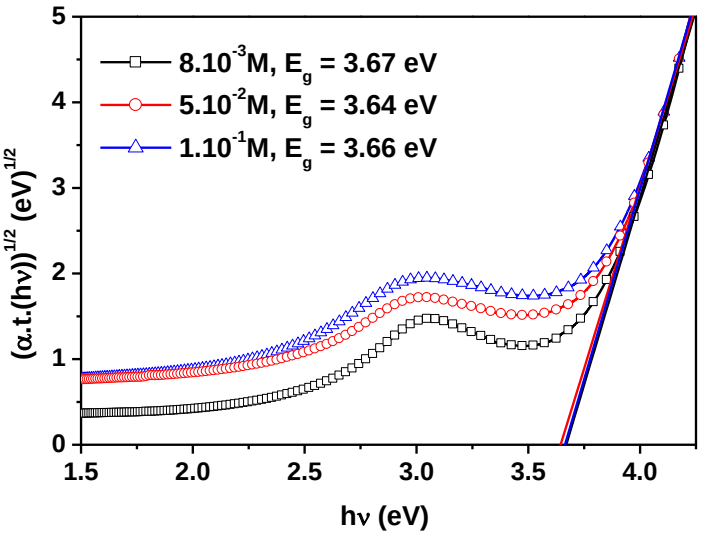



**Figure IV.30 :** Bande interdite indirecte des films AgCl préparés à différentes Molarités.

Les variations des énergies Eg, Eu (énergie d'Urbach) et de la microcontrainte ε en fonction de la molarité sont présentées dans la figure **(IV.31)**, toutes ces grandeurs ont été déjà définies dans la première partie de ce chapitre. Les valeurs Eg restent proches de celles de la littérature **[45–47]** On remarque clairement que la faible variation de Eg est inversement proportionnelle à celle de l'énergie d'Urbach et est proportionnelle à celle de la microcontrainte de dilatation ε. Cette dépendance de Eg à la microcontrainte ε a été déjà observée par d'autres auteurs **[48].**

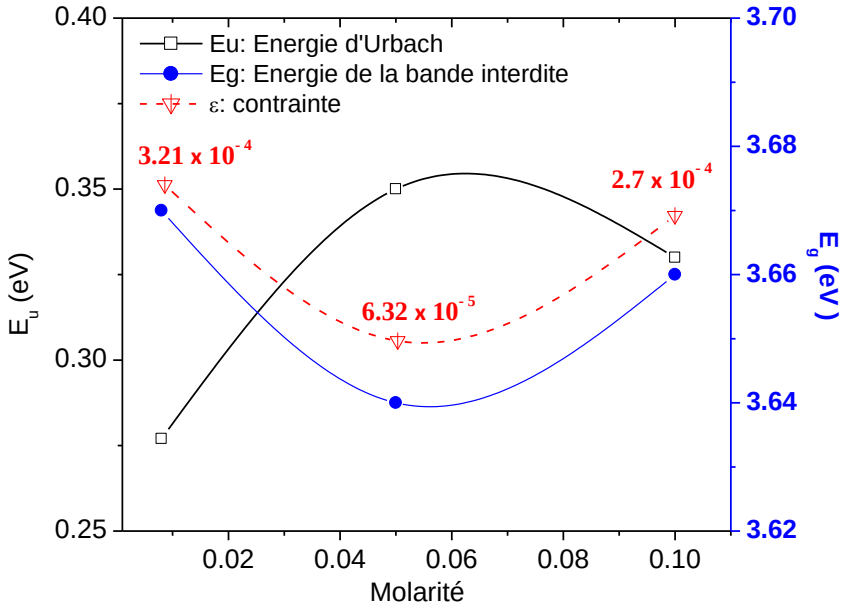



**Figure IV.31:** Variation de $E_u$, $E_{g\text{-indirect}}$ et ε en fonction la molarité.

**IV- Conclusion :**

Des couches minces nanocomposites Ag@AgCl ont été obtenues avec succès par la technique Spray pyrolyse en utilisant différentes conditions de molarité et de température de substrat. La caractérisation par diffraction des rayons X a montré qu'il s'agit de phases stables AgCl de symétrie cubique et d'une orientation préférentielle (h00) contenant des nanoparticules d'Argent. Les mesures par microscopie électronique à transmission ont confirmé la présence de ces NPs de forme quasi-sphérique. Les mesures de spectroscopie XPS et Raman ont confirmé les résultats DRX. L'effet des microdéformations de compression et de dilatation a été observé d'une manière cohérente dans les différents résultats obtenus à savoir DRX, Raman, gap optique,..etc. Les films possèdent un large gap indirect de l'ordre de 3.7 eV.

Les films obtenus à 350 ° C présentent une forte absorption à 407 nm, en raison de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) due aux nanoparticules d'Ag incorporées, L'ajustement de la réponse optique en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett (MG) modifié nous a permis de conclure que ce pic LSPR résulte d'une taille moyenne faible des NPs d'Ag (R ~ 15 nm), d'une forme quasi-sphérique ($\beta \cong 1/3$) et d'une faible concentration de NPs exprimée par un taux *f* de 17%. .

## Références

**[1]** Fiche de donné de sécurité, https://www.carlroth.com

**[2]** O.S. Heavens: "Optical Properties of Thin Solid Films", Dovers publications, INC, New York, 1991, p. 97.

**[3]** Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition, CRC Press, 2012.

**[4]** Milton Ohring: "The Materials Sciences of Thin Films", Academic Press, California, 1992.

**[5]** C.H. Bhosale, C.D. Lokhande, S.H. Pawar: "Studies on K-Sb-S films deposited at different substrate temperatures and their photoelectrochemicai behavior", Bull. Mater. Sci. 10 (4) (1988) 341–347.

**[6]** N.L. Tarwal, V.V. Shinde, A.S. Kamble, P.R. Jadhav, D.S. Patil, V.B. Patil, P.S. Patil: "Photoluminescence and photoelectrochemical properties of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique", Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10789–10794.

**[7]** B. Vutukuri, G.K. Mani, P. Shankar, J.B. Balaguru Rayappan: "Thickness dependent room temperature sensing properties of spray pyrolysis deposited nanostructured ZnO thin films", Nanosci. Nanotechnol. Lett. 7 (11) (2015) 885–891.

**[8]** C. Barret, T.B. Massalski: "Structure of Metals", Pergamon, Oxford, 1980.

**[9]** H.P. Klug, L.E. Alexander: "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", second edition, Wiley, New York, 1974.

**[10]** A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi: "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World J. Nano Sci. Eng. 2 (2012) 154–160.

**[11]** G.K. Williamson, W.H. Hall: "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta. Metal. 1 (1953) 22–31.

**[12]** Ren´e Guinebretiére: "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials", Wiley-ISTE Edition, 2013.

**[13]** R. Sivakami, S. Dhanuskodi, R. Karvembu: “Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO2 by Williamson–Hall and size–strain plot methods”, Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 152 (2016) 43–50.

**[14]** https://pmel.univ-lille.fr/plateforme/instruments/met-fei-titan-themis-300/

**[15]** T. Dewolf : « Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO2 », thèse de doctorat, université de Toulouse 3 Paul sabatier, (2018).

**[16]** Laurine MONNIER : « Analyses structurales par microscopie électronique d'hexaferrites magnétiques Ca2+xFe16-xO26-(x/2) », Université de Caen Normandie, (2018).

**[17]** J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei: “Photocatalysis: Fundamentals (Eds.)”, Materials and Applications, Springer, Singapore, 2018, p. 308. Chapter 13.

**[18]** I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, M. Schreiner: “Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database”, e-PS 9 (2012) 1–8.

**[19]** T.M. Huynh, T.S. Vinh Nguyen, T.C. Duc Doan, C.M. Dang: “Fabrication of thin film Ag/AgCl reference electrode by electron beam evaporation method for potential measurements”, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 10 (2019), 015006.

**[20]** G. Rajender, P.K. Giri: “Strain induced phase formation, microstructural evolution and bandgap narrowing in strained TiO2 nanocrystals grown by ball milling”, J. Alloys Compd. 676 (2016) 591–600.

**[21]** F. Pargar, H. Kolev, D.A. Koleva, K. van Breugel, Microstructure, surface chemistry and electrochemical response of Ag|AgCl sensors in alkaline media, J. Mater. Sci. 53 (2018) 7527–7550, https://doi.org/10.1007/s10853-018-2083-0.

**[22]** A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A.M.B. do Rego, X-Ray photoelectron spectroscopy: silver salts revisited, Vacuum 86 (2012) 1988–1991, https://doi.org/10.1016/ j.vacuum.2012.05.031.

**[23]** J. Ge, Y. Chen, J. Xu, Y. Liu, L. Zhang, F. Zha, Fabrication of Ag@AgCl with enhanced plasmonic photocatalysis performance via a deep eutectic solvent, Aust. J. Chem. (2018). A-F, 10.1071/CH18386.

**[24]** Y. Fan, Y. Bao, Z. Song, Z. Sun, D. Wang, D. Han, L. Niu, Controllable synthesis of coloured Ag◦/AgCl with spectral analysis for photocatalysis, RSC Adv. 8 (2018) 24812–24818, https://doi.org/10.1039/c8ra04180f.

**[25]** Z. Xu, L. Han, P. Hu, S. Dong, Facile synthesis of small Ag@AgCl nanoparticles via a vapor diffusion strategy and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic performance, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 3615–3619, https://doi.org/10.1039/c4cy00889h.

**[26]** C. An, J. Wang, W. Jiang, M. Zhang, X. Ming, S. Wang, Q. Zhang, Strongly visible-light responsive plasmonic shaped AgX:Ag (X = Cl, Br) nanoparticles for reduction of CO2 to methanol, Nanoscale 4 (2012) 5646–5650, https://doi.org/10.1039/c2nr31213a.

**[27]** W. Prissanaroon-Ouajai, P.J. Pigram, A. Sirivat, Simple solid-state Ag/AgCl reference electrode and its integration with conducting polypyrrole electrode for the production of all-solid-state pH sensor, KMUTNB Int. J. Appl. Sci. Technol 9 (3) (2016) 225–233, https://doi.org/10.14416/j.ijast.2016.05.001.

**[28]** C.A. Strydom, J.F. Van Staden, H.J. Strydom, An XPS investigation of silver chloride coated ion-selective electrodes, J. Electroanal Chem 277 (1990) 165–177, https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85099-Q.

**[29]** J. Sharma, P. Dibona, D.A. Wiegand, XPS Studies of the photodecomposition of AgCl, Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 420–424, https://doi.org/10.1016/0378- 5963(82)90090-3.

**[30]** J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of nanocrystalline silver thin films obtained by spray pyrolysis, J. Electrochem. Soc. 151 (1) (2004) A151–A157, https://doi.org/10.1149/1.1632476.

**[31]** G.B. Hoflund, Z. Hazos, Surface characterization study of Ag, AgO and Ag2O using X-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy, Phy. Rev. B 62 (16) (2000) 11126–11133, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11126.

**[32]** A.I. Boronin, S.V. Koscheev, G.M. Zhidomirov, XPS and UPS study of oxygen states on silver, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 96 (1998) 43–51, https:// doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00221-7.

**[33]** M.F. Al-Kuhaili, Characterization of thin films produced by the thermal evaporation of silver oxide, J. Phys. D Appl. Phys. 40 (2007) 2847–2853, https://doi. org/10.1088/0022-3727/40/9/027.

**[34]** B. Richter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, P.S. Bagus, Cluster core-level binding-energy shifts: the role of lattice strain, Phys. Rev. Lett. 2 (93) (2004), https://doi. org/10.1103/physrevlett.93.026805, 026805-1 : 026805-4.

**[35]** J. Jatschka, A. Dathe, A. Csaki, W. Fritzsche, O. Stranik, Propagating and localized surface plasmon resonance sensing- a critical comparison based on measurements and theory, Sens. Biosensing Res. 7 (2016) 62–70, https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2016.01.003.

**[36]** R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Marago, M.A. Iati, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, J. Phys. Condens. Matter 29 (2017), 203002, https:// doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3.

**[37]** M.P. Patil, L.L. Anne Piad, E. Bayaraa, P. Subedi, N.H. Tarte, G.-D. Kim, Doxycycline hyclate mediated silver–silver chloride nanoparticles and their antibacterial activity, J. Nanostructure Chem. 9 (2019) 53–60, https://doi.org/10.1007/s40097-019-0297-6.

**[38]** J. Song, J. Roh, I. Lee, J. Jang, Low temperature aqueous phase synthesis of silver/silver chloride plasmonic nanoparticles as visible light photocatalysts, Dalton Trans. 42 (2013), 13897, https://doi.org/10.1039/c3dt51343b.

**[39]** P.-W. Wu, B. Dunn, V. Doan, B.J. Schwartz, E. Yablonovitch, M. Yamane, Controlling the spontaneous precipitation of silver nanoparticles in sol-gel materials, J. Solgel Sci. Technol. 19 (2000) 249–252.

**[40]** Sh. Sohrabnezhad, M.A. Zanjanchi, M. Razavi, Plasmon-assisted degradation of methylene blue with Ag/AgCl/montmorillonite nanocomposite under visible light, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 130 (2014) 129–135, https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.188.

**[41]** M.A. Garcia, J. Llopis, S.E. Paje, A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol–gel films, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 313–320, https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01206-3.

**[42]** W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals, J. Phys. Chem. Ref. Data 38 (2009) 1013–1092, https://doi.org/10.1063/1.3243762.

**[43]** L.W. Tilton, E.K. Plyler, R.E. Stephens, Refractive index of silver chloride for visible and infra-red radiant energy, J. Opt. Soc. Am. 40 (1950) 540–541, https:// doi.org/10.1364/JOSA.40.000540.

**[44]** F. Urbach, Phys. Rev. 92 (5) (1953) 1324, https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324.

**[45]** P.K. de Boer, R.A. de Groot, Conduction band of the photographic compound AgCl, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 5113–5115, https://doi.org/10.1021/ jp984176n.

**[46]** Z. Li, Y. Sun, Silver chlorobromide nanoparticles with highly pure phases: synthesis and characterization, J. Mater. Chem. A (2013), https://doi.org/10.1039/ c3ta00020f.

**[47]** S.C. Abeyweera, K.D. Rasamani, Y. Sun, Ternary silver halide nanocrystals, Acc. Chem. Res. 50 (2017) 1754–1761, https://doi.org/10.1021/acs. accounts.7b00194.

**[48]** P. Xiao, X.-L. Fan, L.-M. Liu, W.-M. Lau, Band gap engineering of FeS2 under biaxial strain:a first principles study, Phys. Chem. Chem. Phys. (44) (2014) 24466–24472, https://doi.org/10.1039/c4cp03453h.

# Chapitre V : Application du Ag@AgCl comme couche antireflet (CAR)

## V.1. Introduction

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif électronique destiné à générer un courant électrique lorsqu'il est soumis au rayonnement lumineux grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce mécanisme de conversion **[1]**. Plusieurs paramètres influencent le rendement de conversion d'une cellule solaire, les plus importants sont liés au choix du matériau photovoltaïque et au procédé technologique de fabrication de la cellule. Le silicium (Si) cristallin reste le matériau le plus utilisé dans ce domaine, mais les pertes optiques par réflexion à sa surface limitent considérablement le rendement de conversion des cellules solaire fabriquées à base de ce matériau. A noter aussi que l'absorption de la lumière dans le silicium est fortement influencée par la reflexion, ce coefficient est très élevée pour les courtes longueurs d'ondes, ce qui veut dire que la grande partie des photons est absorbée dans les 10 premiers nanomètres (figure (V.1)).

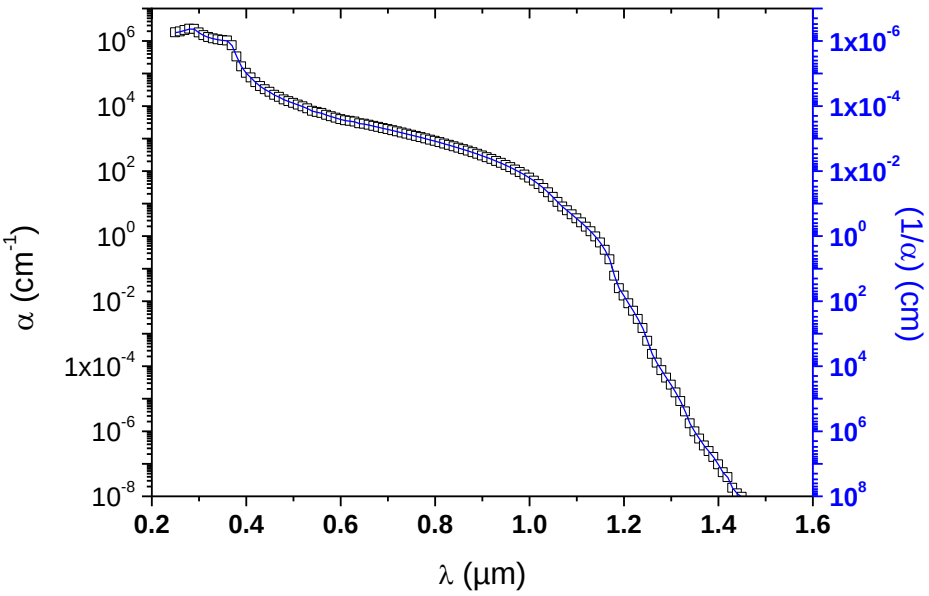
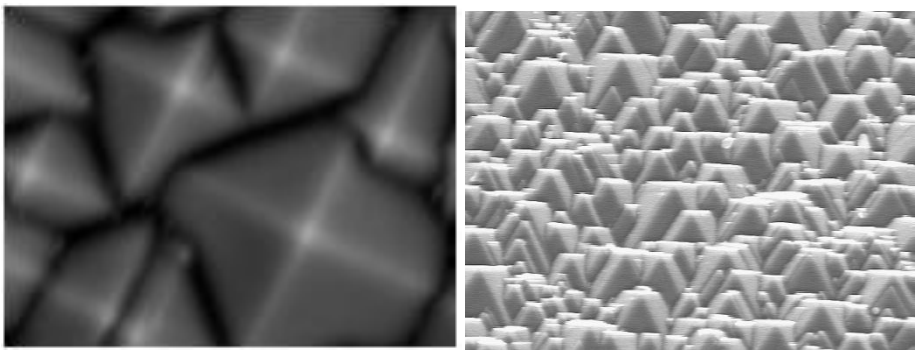



**Figure V.1 :** Spectre du coefficient d'absorption α et de la profondeur de pénétration du rayonnement dans le silicium cristallin d'après Schinke et al **[2]**

Parmi les solutions largement utilisées pour limiter les pertes par réflexion on peut citer le traitement de surface ou la texturisation réalisée par gravure, soit par voie liquide entrainant généralement la formation de microstructures de forme pyramidales (figure (V.2))**[3]** ou par voie physique où des pointes ou colonnes de taille micrométriques ou nanométriques sont

obtenus par gravure DRIE (Deep Reactive Ion Etching) (figure (V.3)) utilisant un plasma $SF_6$/O2 où la gravure anisotrope est faite grâce aux ions $SF_5^+$ avec création d'une couche de passivation $SiO_xF_y$ **[4]**), aussi des formes micrométriques coniques à pointes (figure (V.4)) ont été obtenus par procédé Laser **[5]**, le but de ces techniques est de confiner la lumière et d'augmenter ainsi la quantité de photons absorbés.



a) b)

**Figure V.2:** Image MEB Echantillons Si (100) texturisés par attaque chimique au KOH, température: 70°C pendant 15min (a : Grossissement X5000 et b : grossissement X1400) **[3]**

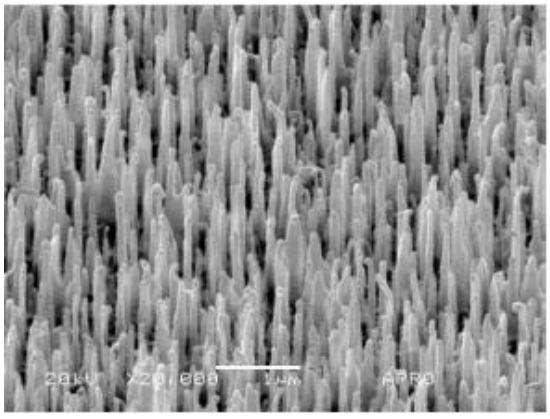


**Figure V.3 :** Image MEB de la surface du silicium montrant des pointes ou colonnes obtenus par gravure DRIE **[4]**.

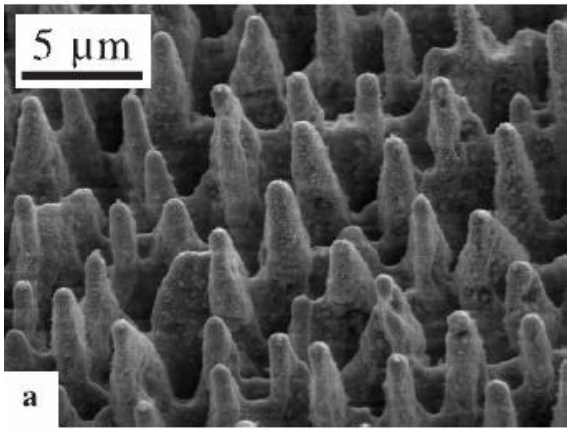



**Figure V.4 :** Images MEB indiquant les microstructures coniques de silicium formées par laser femtoseconde **[5]**.

Le problème qui surgit avec ce mode de traitement de surface concerne les limitations géométriques reliées à la taille micrométrique des reliefs de surfaces obtenus particulièrement dans le cas des cellules solaires à base de couches minces.

Les pertes par réflexion à la surface d'un matériau peuvent aussi être réduites d'une manière appréciable par l'application d'une couche antireflet (CAR), il s'agit d'une couche mince transparente d'un diélectrique possédant un indice de réfraction et une épaisseur adéquats. L'application des CAR aux cellules solaires a commencée avec l'utilisation de l'énergie photovoltaïque dans l'industrie spatiale vers les années 1960 **[6]**.

Pour cette dernière partie de notre travail, nous avons fabriqué par la technique spray pyrolyse des couches minces Ag@AgCl sur des substrats de silicium Si d'orientation (100). Les conditions expérimentales (température du substrat, molarité et temps de dépôt) ont été optimisées pour garantir la formation du matériau Ag@AgCl. Il s'agit principalement dans cette partie de montrer le pouvoir antireflet des couches minces élaborées sur silicium monocristallin.

### V.2. Couche antireflet (CAR) dans les cellules solaires

Dans le domaine photovoltaïque, les couches antireflets utilisées dépendent de la nature du matériau de la couche active et sont utilisées sous plusieurs formes : Simple Couche Antireflet SCAR (couche unique), Double Couche Antireflet DCAR, …ou Multiple MCAR.

Le tableau **V.1** ci-dessous donne quelques exemples de matériaux utilisés comme CAR et les domaines spectraux correspondants ainsi que la valeur moyenne de l'indice de réfraction dans chaque domaine spectral **[7-8]**

| Matériau | Domaine Spectrale de transparence | Indice Moyen UV | Indice Moyen VIS | Indice Moyen IR |
|---|---|---|---|---|
| **$SiO_2$** | 200nm à 7µm | 1.5 | 1.45 | 1.45 |
| **$Al_2O_3$** | 250nm à 8µm | 1.7 | 1.65 | 1.6 |
| **$Ta_2O_5$** | 300nm à 8µm | 2.2 | 2.1 | 2 |
| **$TiO_2$** | 400nm à 8µm | 2.3 | 2.2 | 2.15 |
| **$MgF_2$** | 120nm à 12µm | 1.4 | 1.38 | 1.35 |

### V.2.1. Lois de réflexion dans le cas d'une couche mince:

Considérons le cas où une couche antireflet d'indice de réfraction ($n_2$) est insérée entre le milieu air d'indice ($n_1$ =1 ) et le substrat d'indice ($n_3$ ) sous une incidence normale,

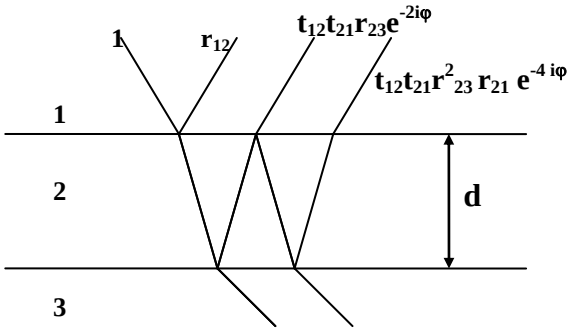



**Figure V.5:** Phénomène de réflexions successives dans une couche mince. **[9]**

Le coefficient de réflexion r s'écrit: **[9]**

$$r = r_{12} + \frac{t_{12} \cdot t_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-i\varphi}}{1 + r_{21} \cdot r_{23} \cdot e^{-i\varphi}} \qquad \textbf{(V.1)}$$

avec:

$t_{ij}$ et $r_{ij}$: coefficients de transmission et de reflexion à l'interface i-j.

En tenant compte des relations : $r_{21} = -r_{12}$ et $r_{12}^2 + t_{12}t_{21} = 1$ , le coefficient r est donné par: **[9]**

$$r = \frac{r_{12}+r_{23}.e^{-2i\varphi}}{1+r_{12}.r_{23}.e^{-2i\varphi}} \quad \textbf{(V.2)}$$

Avec

$$\mathrm{r}_{12} = \frac{\tilde{\mathrm{n}}_1-\tilde{\mathrm{n}}_2}{\tilde{\mathrm{n}}_1+\tilde{\mathrm{n}}_2} = \frac{1-\tilde{\mathrm{n}}_2}{1+\tilde{\mathrm{n}}_2} \quad \textbf{(V.3)}$$

et

$$\mathrm{r}_{23} = \frac{\tilde{\mathrm{n}}_2-\tilde{\mathrm{n}}_3}{\tilde{\mathrm{n}}_2+\tilde{\mathrm{n}}_3} \quad \textbf{(V.4)}$$

φ : représente le déphasage et l'atténuation consécutifs à une traversée de la couche :

$$\varphi = \omega\left(\frac{\tilde{n}_2}{c}\right)d = 2\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right)\tilde{n}_2 = 2\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right).(n_2 - ik_2) = \underbrace{2\pi(\tfrac{d}{\lambda}).n_2}_{\phi\,:\,déphasage}\ \underbrace{-i.2\pi(\tfrac{d}{\lambda}).k_2}_{atténuation} \quad \textbf{(V.5)}$$

Avec:

ω: La pulsation de l'onde.

La différence de marche δ après deux traversées de la couche jusqu'à la réflexion de l'onde incidente est exprimée par :

$$\delta = 2\phi = 4\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right).n_2 \quad \textbf{(V.6)}$$

d : étant l'épaisseur de la couche et λ la longueur d'onde exprimée dans la même unité que (d).

Pour une différence de marche **δ= π** permettant d'annuler la réflexion.

$$\delta = 4\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right).n_2 = \pi \quad \textbf{(V.7)}$$

On trouve ainsi que l'épaisseur " d" de cette couche antireflet doit vérifier la condition:

$$d = \frac{\lambda}{4n_2} \quad \textbf{(V.8)}$$

ou un multiple impair de cette valeur, cette valeur est appelée l'épaisseur quart d'onde.

La couche antireflet peut donc être vue comme une lame quart d'onde qui va permettre d'éliminer la réflexion pour une longueur d'onde donnée. Pour les applications

photovoltaïques, l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche antireflet sont choisis de manière à minimiser la réflexion à une longueur d'onde choisie.

La réflectivité mesurée s'identifie au carré du module du coefficient de réflexion, c'est-à-dire:

$$R = r.r^* = |r|^2 = \left|\frac{r_{12}+r_{23}.e^{-2i\varphi}}{1+r_{12}.r_{23}.e^{-2i\varphi}}\right|^2 \quad \textbf{(V.9)}$$

**a. Cas particulier d'une CAR transparente déposée sur un substrat transparent**

Dans le cas particulier de milieux transparents, les coefficients $r_{12}$ et $r_{23}$ sont des nombres réels et peuvent être exprimés par :

$$r_{12} = \frac{1-n_2}{1+n_2} \quad \textbf{(V.10)}$$

$$r_{23} = \frac{n_2-n_3}{n_2+n_3} \quad \textbf{(V.11)}$$

L'expression précédente de R due à l'application de cette couche antireflet est simplifiée sous la forme:

$$R = \left[\frac{{n_2}^2-n_1.n_3}{{n_2}^2+n_1.n_3}\right]^2 = \left[\frac{{n_2}^2-n_3}{{n_2}^2+n_3}\right]^2 \quad \textbf{(V.12)}$$

**b. Cas d'une CAR transparente déposée sur un substrat absorbant**

Dans ce cas, l'indice du substrat est complexe et l'approximation précédente n'est plus valable, l'expression de R donnée en équation (V.9) peut être écrite sous la forme **[10]** :

$$R = \frac{(1-n_3+k_3{n_2}^{-1}\tan\varphi)^2+\left((n_3{n_2}^{-1}-n_2)\tan\varphi+k_3\right)^2}{(1+n_3+k_3{n_2}^{-1}\tan\varphi)^2+\left((n_3{n_2}^{-1}+n_2)\tan\varphi-k_3\right)^2} \quad \textbf{(V.13)}$$

### V.2.2. Effet de l'épaisseur de la CAR sur la reflexion totale du système air/CAR/Silicium

L'objectif de cette partie est de simuler la réflexion totale d'un système air/AgCl/Silicium, la couche antireflet AgCl est supposée parfaitement transparente et son indice de réfraction $n_2$ est pris directement de la littérature (figure I.3, Chapitre I)) **[11]**.

L'indice complexe $\tilde{n}_3$ du $Si_{100}$ est déterminé en appliquant l'analyse Kramers-Kronig aux données de réflectivité d'une plaquette de $Si_{100}$ de type n, mesurées au niveau de sa face polie.

Le coefficient de réflexion ***r*** (λ) peut s'écrire:

$$r(\lambda) = |r(\lambda)|e^{j\theta(\lambda)} \quad \textbf{(V.14)}$$

$|\,r(\lambda)\,|$ peut être déduit de la mesure de la réflectance R(λ), puisque:

$$|r(\lambda)| = \sqrt{R(\lambda)} \quad \textbf{(V.15)}$$

$$ln\big(r(\lambda)\big) = ln\big(|r(\lambda)|e^{j\theta(\lambda)}\big)$$

$$ln\big(r(\lambda)\big) = ln\big(|r(\lambda)|e^{j\theta(\lambda)}\big) = ln|r(\lambda)| + j\theta(\lambda)$$

$$= \ln\sqrt{R(\lambda)} + j\theta(\lambda)$$

$$= \frac{1}{2}\ln\big(R(\lambda)\big) + j\theta(\lambda)$$

$$\begin{cases} \boldsymbol{Re}\{ln(r(\lambda)\,)\} = 1/2\; ln(R(\lambda)\,) \\ \quad \boldsymbol{\mathfrak{Im}}\{ln\big(r(\lambda)\big)\} = \theta(\lambda) \end{cases} \quad \textbf{(V.16)}$$

Pour caractériser entièrement *r(λ)*, il faut déterminer θ***(λ)*** dans un domaine spectral aussi large que possible en effectuant un traitement des données expérimentales au moyen du théorème de Cauchy appliqué à la fonction Ln(r(λ)) **[9-12]**

$$\theta(\lambda') = \frac{\lambda'}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\ln\big(R(\lambda)\big)}{\lambda'^2 - \lambda^2}\,d\lambda \quad \textbf{(V.17)}$$

Dans le cas du silicium massif, les parties réelle et imaginaire de son indice complexe sont alors données par :

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R}.\cos\theta + R} \quad \textbf{(V.18)}$$

$$k = \frac{2\sqrt{R}.\sin\theta}{1-2\sqrt{R}.\cos\theta + R} \quad \textbf{(V.19)}$$

La figure suivante donne le résultat de l'analyse Kramers-Kronig pour la détermination de n et k du $Si_{100}$.

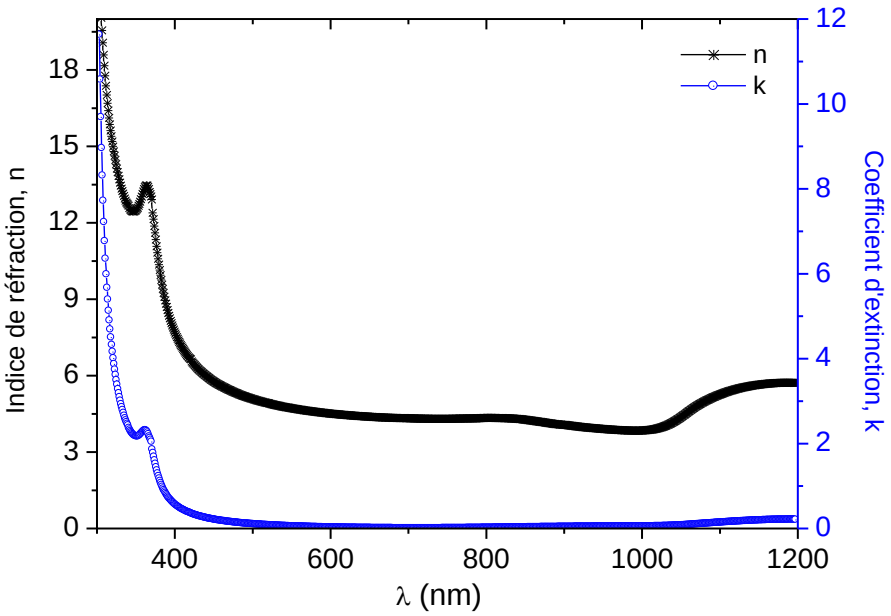



**Figure V.6 :** Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe du $Si_{100}$.

La figure V.7 suivante illustre la variation de la réflectivité du silicium cristallin $Si_{100}$ et celles du système air/AgCl/$Si_{100}$ après l'application d'une couche antireflet AgCl de différentes épaisseurs.

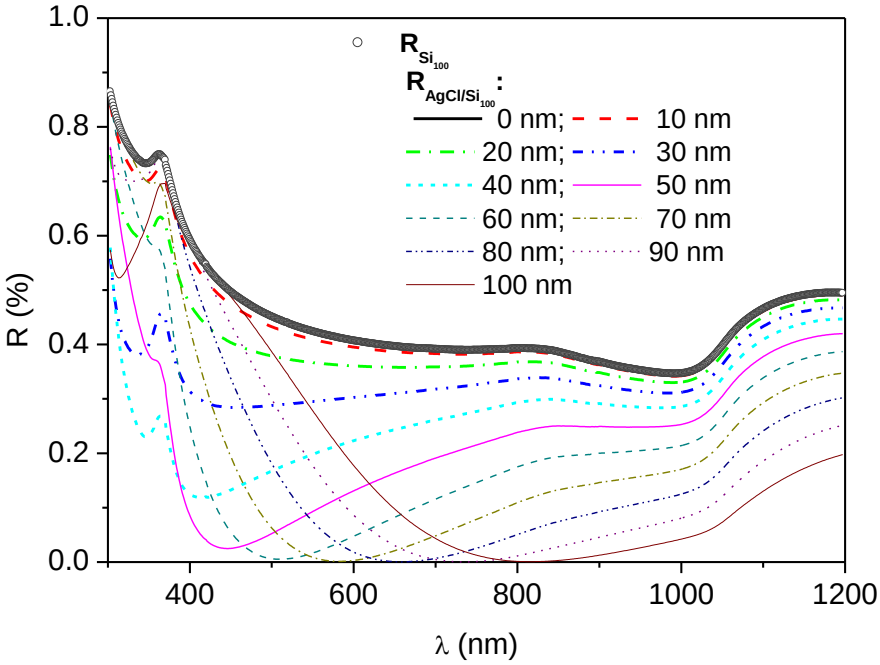



**Figure V.7 :** Variation de la reflectance totale due à l'application d'une CAR AgCl de différentes épaisseurs sur du $Si_{100}$.

On observe une réflexion nulle (R=0) à la longueur d'onde vérifiant la relation $\lambda_i = 4.n_2 d$ et une diminution pour les longueurs d'ondes autour de $\lambda_i$, d étant l'épaisseur de la Couche AR .

## V.3. Caractérisations structurale et optique d'une couche mince Ag@AgCl déposée sur un substrat $Si_{100}$

Afin de vérifier le pouvoir antireflet, nous avons déposé dans les mêmes conditions citées auparavant (chapitre IV) des couches minces Ag@AgCl sur la face polie d'un substrat de Silicium de type n et d'orientation cristalline (100).

### c. Propriétés structurales

La figure V.8 montre le diagramme de diffraction des RX de l'échantillon élaboré par la technique Spray pyrolyse. La bonne qualité du diagramme obtenu et la présence de multiples pics indiquent clairement une bonne cristallinité et la nature polycristalline de la couche mince préparée. Les indices (hkl) sont attribués selon la carte ICDD (n◦: 31-1238) correspondante à la phase cubique AgCl.

La diffraction des rayons X a également montré la présence du pic large autour de ~ 44,6° correspondant à $Ag_{(200)}$, les tailles des grains estimées par la formule de Scherrer et relatives à AgCl et Ag sont respectivement de l'ordre de 65 nm et 24 nm. Ces résultats confirment la présence du Ag@AgCl en couche mince sur le substrat de silicium $Si_{(100)}$.

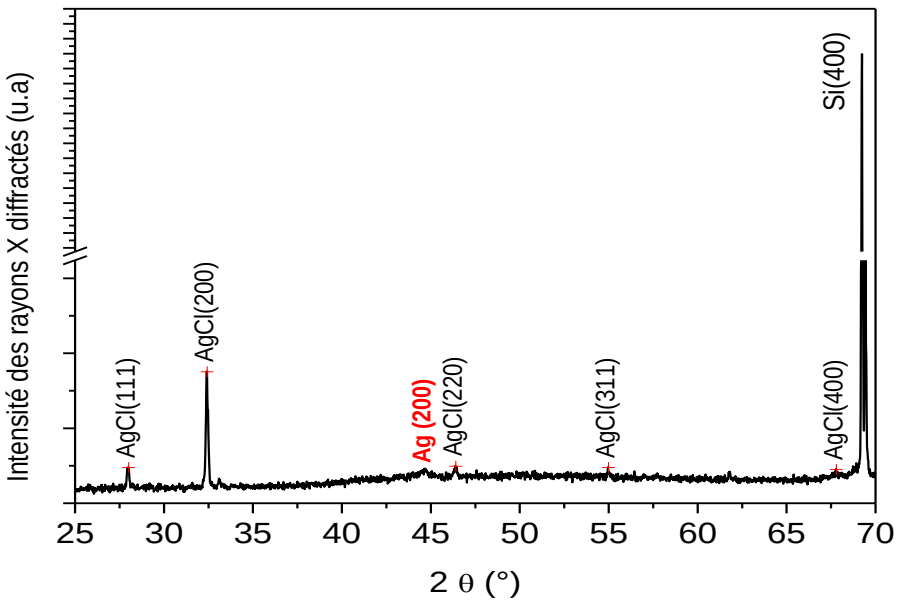



**Figure V.8 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince Ag@AgCl déposée sur un substrat $Si_{(100)}$.

### d. Propriétés optiques :

La figure V.9 montre la réflectance mesurée du substrat Si (100) sans et avec couche antireflet Ag@AgCl.

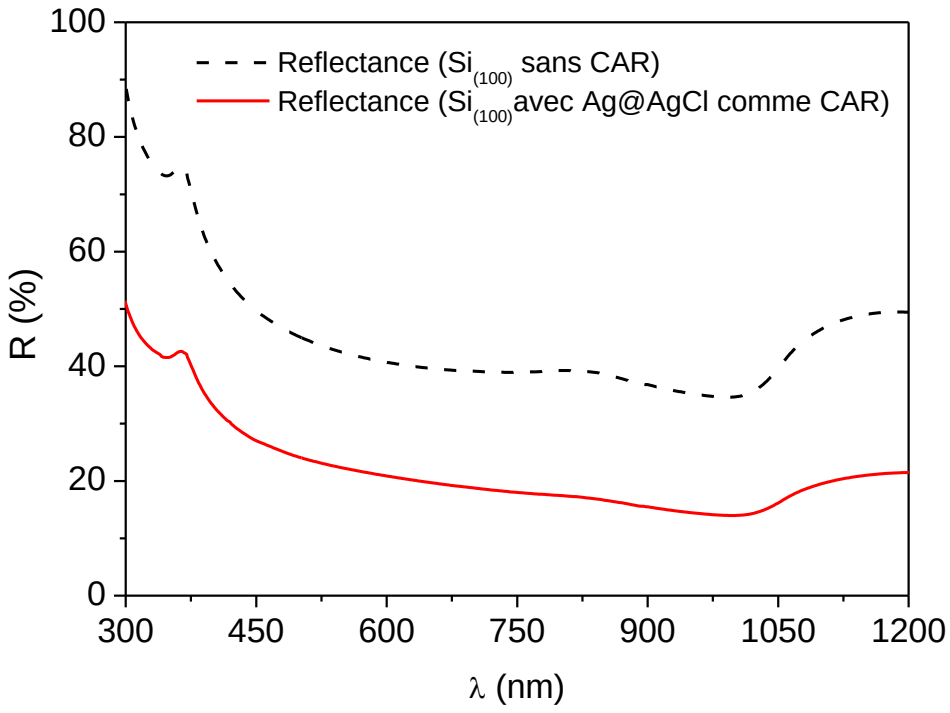



**Figure V.9 :** Spectres de Reflectance R du substrat Si sans et avec Ag@AgCl comme CAR

Une diminution significative de la réflectance mesurée est notée, ce résultat est très intéressant vu que l'effet AR est observé sur une large bande spectrale et non pas seulement autour d'une longueur d'onde précise comme prévu par la théorie (figure V.7), cela peut être dû à plusieurs raisons à savoir l'état de surface de la couche mince qui est généralement rugueuse, la présence d'une fine couche d'oxyde $SiO_2$ à la surface du Silicium et à un probable effet des NPs d'argent qui diffusent la lumière lorsque leurs tailles augmentent.

L'efficacité de la couche mince Ag@AgCl comme CAR a été évaluée en calculant la réflectivité solaire effective Reff à l'aide de l'expression **[13]**:

$$R_{eff} = 100 * \frac{\int_{300\,nm}^{1200\,nm} \mathrm{I_{AM1.5G}}(\lambda) * \mathrm{R}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}{\int_{300\,\mathrm{nm}}^{1200\,\mathrm{nm}} \mathrm{I_{AM1.5G}}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda} \qquad \textbf{(V.20)}$$

où R (λ) est la réflectivité mesurée et $I_{AM1.5G}$ est la densité du flux de photons relatif au spectre solaire AM1.5G.

Reff est d'environ 43% pour le substrat Si et 21% après application de la couche mince Ag@AgCl comme CAR sur le même substrat Si. Comme on peut le voir, une diminution notable de 22% de la réflectivité solaire effective est obtenue, ce qui montre l'intérêt de ce matériau dans les applications photovoltaïques grâce à son pouvoir antireflet.

**V.4 Conclusion :**

En vue d'une application dans le domaine photovoltaïque, des couches minces de Ag@AgCl ont été déposées sur substrat de silicium $Si_{(100)}$, les mesures photométriques de réflectivité ont montré une diminution remarquable de 22% de la réflectivité solaire effective, ce qui montre le pouvoir antireflet AR des couches minces élaborées.

## Références

**[1]** B Mamri. Modélisation d'une cellule solaire à puits quantique en GaAs/AlGaAs, mémoire de magister en électronique, 2014.

**[2]** C. Schinke, P. C. Peest, J. Schmidt, R. Brendel, K. Bothe, M. R. Vogt, I. Kröger, S. Winter, A. Schirmacher, S. Lim, H. T. Nguyen, D. MacDonald. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. AIP Advances **5**, (2015) 67168

**[3]** N. Benramdane, Z. Kebbab, M. Latreche, H. Tabet, M. Medles, M. Mamoun, A. Bouzidi, Etude cristallographique et optique de Si-mono texturé en surface.,'SIM'1 Séminaire International sur la Microscopie, UDL, Sidi Bel Abbès 14-16 octobre 2002

**[4]** J. Yoo et al. "Black surface structure for crystalline silicon solar cell" Materials Science and Engineering B. **159-160** (C), pp. 333-337, 2009.

**[5]** C.H. Crouch et al. "Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation", Appl. Phys. A **79** (7), pp. 1635–1641, 2004

**[6]** Reynold, DL.and Andrew, A.appl.opt (1966).

**[7]** Franck Delmotte. Thin film and multilayer optics for XUV spectral domain (1 nm to 60 nm). Habilitation à diriger des recherches, Université Paris-Sud, February 2010.

**[8]** BENYAHIA KADDOUR. Elaboration et réalisation des couches antireflets par voie Physique. Thèse de Doctorat. Université Hadj Lakhdar Batna. 2015.

**[9]** A. Vapaille et R. Castagné, " Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs physique et technologie", édition Dunod Paris 1990.

**[10]** F. Abelès, Optics of thin films, Chapter 5, Advanced optical techniques, Van Heel, John Wiley & Sons, New york, 1967

**[11]** L. W. Tilton, E. K. Plyler, and R. E. Stephens: Refractive index of silver chloride for visible and infra-red radiant energy, J. Opt. Soc. Am. 40, 540-541 (1950)

**[12]** A. Bouzidi, « Effet de l'épaisseur sur les constantes optiques des couches minces dans la gamme infrarouge lointain ; Application à l'$In_4Se_3$ » Magister en électronique, Université Djillali LIABES, 1997.

**[13]** Zhan Feng, He Ji-Fang, Shang Xiang-Jun, Li Mi-Feng, Ni Hai-Qiao, Xu Ying-Qiang, Niu Zhi-Chuan, An effective reflectance method for designing broadband antireflection films coupled with solar cells, Chin. Phys. B 21 (3) (2012), 037802, https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/3/037802.

# Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux en couches minces dédiés à des applications photovoltaïques. Des couches minces de chlorure d'argent ont été déposées pour la première fois par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre et de silicium monocristallin. Un travail systématique a été entrepris afin de déterminer les conditions optimales permettant d'avoir des couches minces de bonne qualité. L'étude a été focalisée initialement sur l'effet de la température du substrat pour une faible molarité de la solution de départ et dans une deuxième partie sur l'effet de la molarité de la solution.

A l'issus des différents résultats trouvés, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

La caractérisation par diffraction des rayons X pour les différentes conditions de température et de la molarité, a montré la formation de couches minces nanocomposites Ag@AgCl, il s'agit de phases stables AgCl de symétrie cubique et d'une orientation préférentielle (h00) contenant à des degrés différents des nanoparticules d'Argent, ces nanoparticules ont une forme quasi-sphérique c'est ce que les mesures par microscopie électronique à transmission ont révélé pour les couches obtenues avec une solution 0.008M.

Les mesures de spectroscopie XPS et Raman ont confirmé les résultats DRX. Les films tels que déposés sont soumis à des contraintes de compression et de traction, l'effet de ces microdéformations a été observé d'une manière cohérente dans les différents résultats obtenus à savoir DRX, Raman, gap optique,..etc.

La caractérisation optique UV – Visible-PIR a montré que les films possèdent un gap indirect large variant de 3,63–3,71 eV sous l'effet de la variation de la température Ts et de la molarité M.

Les films obtenus à 350 ° C présentent une forte absorption à 407 nm, en raison de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) due aux nanoparticules d'Ag incorporées, L'ajustement de la réponse optique en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett (MG) modifié nous a permis de conclure que ce pic LSPR résulte d'une taille moyenne faible des NPs d'Ag (R ~ 15 nm), d'une forme quasi-sphérique ($\beta \cong 1/3$) et d'une faible concentration de NPs exprimée par un taux *f* de 17%. Tous ces résultats sont en parfait accord avec l'analyse TEM.

Les couches minces de Ag@AgCl ont été aussi déposés sur un substrat de silicium $Si_{(100)}$ de type n, les mesures photométriques de réflectivité ont montré une diminution notable de 22% de la réflectivité solaire effective, ce qui montre l'efficacité du matériau comme couche antireflet AR dans les applications photovoltaïques.

**Perspectives**

La reproductibilité, la stabilité et les bonnes propriétés optiques du matériau AgCl, ouvrent la voie à de nouvelles perspectives notamment dans le domaine du photovoltaïque. En effet ce matériau a présenté en plus de sa grande transparence optique et son pouvoir antireflet, une qualité LSPR qui peut être utile dans les structures PV.

## Résumé

Des couches minces de chlorure d'argent ont été facilement préparées pour la première fois par pulvérisation pyrolytique ou Spray pyrolyse d'une solution de chlorure d'argent (AgCl) de différentes molarités (0.008, 0.05 et 0.1M) sur des substrats de verre et de silicium monocristallin $Si_{(100)}$ portés à différentes températures. Les données de diffraction des rayons X (DRX) ont montré que les films ont une symétrie cubique. La microscopie électronique à transmission (MET) a révélée la présence de nanoparticules (NPs) d'Ag de différentes tailles incorporées dans les couches minces AgCl. Ces NPs d'Ag étaient presque sphériques et bien cristallisées dans le cas des couches minces préparées à 350 ° C. Les spectroscopies Raman et photoélectronique à rayons X (XPS) ont confirmé les résultats DRX. Les mesures photométriques par spectroscopie UV-Vis-PIR ont indiqué une transmission optique élevée supérieure à 80% dans le cas des échantillons élaborés à 350°C pour une solution de faible molarité. Les couches minces Ag@AgCl obtenues ont une large bande interdite indirecte 3.6 à 3.7 eV et présentent un pic de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) à 407 nm dans le cas des échantillons préparés à 350°C. En plus de leurs haute transmittance optique, les couches minces obtenues, présentent des propriétés antireflets avec une diminution significative de 22% de la réflectivité solaire effective, ce qui les rend attractives dans les applications photovoltaïques

## Abstract

Silver chloride thin films were easily prepared for the first time by Spray pyrolysis of AgCl solution with different molarities (0.008, 0.05 and 0.1M) on glass and silicon $Si_{(100)}$ substrates heated at different temperatures Ts. X-ray diffraction (XRD) data showed that the films have cubic symmetry. Transmission electron microscopy (TEM) revealed the presence of Ag nanoparticles (NPs) of different sizes embedded in AgCl thin films, these NPs were roughly spherical and well crystallized in the case of the thin film prepared at 350 ° C. Raman and X-Ray photoelectron (XPS) spectroscopy confirmed the XRD results. Photometric measurements by UV-Vis-PIR spectroscopy indicated high optical transmission superior to 80% in the case of the samples prepared at 350 °C and low molarity. The Ag@AgCl thin films have a wide indirect band gap (3.6 to 3.7 eV) and exhibit localized surface plasmon resonance (LSPR) peak at 407 nm in the case of samples prepared at 350 °C due to the presence of Ag NPs. In addition to their high optical transmittance, the thin films obtained exhibit antireflecting properties and significant decrease of 22% in effective solar reflectivity, hence their importance in photovoltaic applications.

## ملخـص

تم تحضير أغشية رقيقة من كلوريد الفضة بسهولة و لأول مرة عن طريق الرش المباشر لمحلول من كلوريد الفضة AgCl ذا تركيز أو مولاريات مختلفة (0.008، 0.05 و 0.1M) على ركائز زجاجية و من السليكون $Si_{(100)}$ سُخنت في درجات حرارية مختلفة. أظهرت بيانات حيود الأشعة السينية XRD أن الأغشية لها تناظر مكعب كما كشف الفحص المجهري الإلكتروني TEM عن وجود جسيمات نانومترية من الفضة المعدنية Ag بأحجام مختلفة مدمجة في الأغشية الرقيقة AgCl، هذه الجسيمات النانومترية كُروية الشكل تقريبًا وتبلورت جيدا في الأغشية المصنعة عند 350 درجة مئوية.

أكدت قياسات Raman والإلكترونيات الضوئية بالأشعة السينية XPS على النتائج المتحصل عليها سابقا في الحيود بالأشعة السينية.

أظهر التحليل الطيفي في المجال 200- 2500 نانومتر نفاذية ضوئية T أكبر من 80% بالنسبة للأغشية المصنعة عند 350 درجة مئوية بمولارية منخفضة إضافة إلى أن الاغشية Ag@AgCl لها فجوة غير مباشرة واسعة (3.6 إلى 3.7 eV) و تُظهر ذروة رنين البلازمون السطحية المحددة LSPR عند 407 نانومترفي حالة الأغشية المصنعة عند 350 درجة مئوية بمولارية منخفضة و ذلك ناتج عن وجود جسيمات الفضة المعدنية النانومترية.

بالإضافة إلى النفاذية الضوئية الكبيرة، الأغشية المتحصل عليها تُظهر خصائص مضادة للانعكاس الضوئي وإنخفاض ملموس بحدود 22 % في قيمة الانعكاس الشمسي الفعال مما يجعلها ذات أهمية في المجال الكهروضوئي.