



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : **Master**

**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie des Matériaux**

**THEME : Elaboration et caractérisation des couches  
d'oxyde de molybdène**

**Préparé par : Nabila BOUAOUINA**

Soutenu le : 06/07/2019

**Devant le jury :**

<b>Président:</b>	<b>Abdelghani Khaldi</b>	<b>MCB</b>	<b>UMEBEI-Bordj Bou Arreridj</b>
<b>Rapporteur 1:</b>	<b>Yazid Messaoudi</b>	<b>MCB</b>	<b>UMEBEI-Bordj Bou Arreridj</b>
<b>Rapporteur 2:</b>	<b>Mohamed Redha Khelladi</b>	<b>MCA</b>	<b>UMEBEI-Bordj Bou Arreridj</b>
<b>Examineur :</b>	<b>Amel Hamma</b>	<b>MCB</b>	<b>UMEBEI-Bordj Bou Arreridj</b>

## *Dédicace*

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

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers **parents** qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là,  
et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon coeur.*

*À mon très cher mari [**Noui**] que dieu le garde et le protège.*

*A mes très chers sœurs et à mes très chers frères,*

*A mes très chers enfants : Souleimen , Yasmine et Alia .*

*À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin.*

*Nabila,*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie analytique Université de Bordj Bou Arréridj .*

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.*

*Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour !*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Dr. Messaoudi Yazid et mon co-encadreur Mr Khelladi M<sup>ed</sup> Redha pour la confiance et l'intérêt qu'ils m'ont témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.*

*Je remercie vivement les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail.*

*MERCI de tout mon coeur !*

*Nabila BOUAOUINA*

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b> : Largeurs des bandes interdites et type de la conductivité de quelques OTC.	6
<b>Tableau I.2</b> : Principales propriétés de trioxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .	13
<b>Tableau II .1</b> : Les propriétés de substrat ITO.	24
<b>Tableau II.2</b> : Composition de bain d'électrodéposition et conditions expérimentales.	24
<b>Tableau III .1</b> : Conditions d'élaboration de couche mince d'oxyde de molybdène.	39
<b>Tableau III .2:</b> Valeurs expérimentales mesure l'épaisseur des dépôts de l'oxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> par un profilmètre .	41
<b>Tableau III .3</b> Valeurs expérimentales de l XRF de l'oxyde de molybdène de l'échantillon E3	41
<b>Tableau III .4:</b> Valeurs expérimentales de la transmission de l'UV-VIS d'oxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .	43
<b>Tableau III .5</b> : Valeurs expérimentales de l'énergie de gap E <sub>g</sub> de l'oxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .	44
<b>Tableau III .6:</b> Valeurs expérimentales de la rugosité RMS mesuré par l'AFM de l'oxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .	48

### Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b> : Spectres de transmission, réflexion et d'absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> :F de 1 µm d'épaisseur.	05
<b>Figure I.3</b> : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub>	08
<b>Figure I.4</b> : Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches.	09
<b>Figure I.5</b> : Schéma de la cellule solaire photovoltaïque organique.	09
<b>Figure I.6</b> : Maille cristalline du trioxyde de molybdène.	11
<b>Figure I.7</b> : Structure chimique du trioxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .	12
<b>Figure I.8</b> : Spectre de transmission optique de MoO <sub>3</sub> .	12
<b>Figure I.9</b> : différents applications des oxydes de molybdene .	14
<b>Figure I.10</b> : a) Diagramme schématique représentant la structure d'une cellule solaire MoOx/a-Si:H/c-Si. b) Diagramme schématique des couches actives d'un écran OLED.	16
<b>Figure I.11</b> : Techniques de dépôt des couches minces.	17
<b>Figure I.12</b> : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.	18
<b>Figure II.1</b> : Montage et appareillage électrochimique utilisé pour l'élaboration des dépôts de MoO <sub>3</sub> .	23
<b>Figure II.2</b> : Allure générale d'un voltamogramme cyclique.	25
<b>Figure II.3</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	26
<b>Figure II.4</b> : Microscopie électronique à balayage MEB- Jeol – NEO SCOPE –JSM 5000.	27
<b>Figure II.5</b> : Microscope Électronique à Balayage.	28
<b>Figure II.6</b> : Interaction Electron –Matière	28
<b>Figure II.7</b> : Microscope à Force à Atomique AFM - Asylum Research MFP.3D Cla	29
<b>Figure II.8</b> : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique AFM.	30
<b>Figure II.9</b> : Dispositif pour Fluorescence rayon X type Super mini 200- ZSX Primus VI	30
<b>Figure II.10</b> : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie	31
<b>Figure II.11</b> : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde.	31
<b>Figure II.12</b> : Dispositif expérimental utilise pour déterminer l'épaisseur (Profilomètre)	32
<b>Figure II.13</b> : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre	33
<b>Figure II.14</b> : Spectrophotomètre UV-VIS.	33
<b>Figure II.15</b> : principe de l'UV-Visible.	34
<b>Figure II.16</b> : diagramme schématique pour Infrarouge à transformée de Fourier FTIR	36
<b>Figure III.1</b> : Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongé :	38

## Liste des figures

---

<p>a) Dans une Solution aqueuse 0.1 M <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4</math> avec l'électrolyte support (1M <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>+ 0.5 M <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math>), <math>\text{pH} = 4</math>, <math>v_b = 20 \text{ mV/s}</math></p> <p>b) Dans une solution non aqueuse de la glycérine contenant 0.1 M <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4</math></p>	
<b>Figure III.2:</b> photographie d'oxyde de molybdène à différents potentiels avant et après le recuit	40
<b>Figure III.3:</b> Profilogramme mesure l'épaisseur de dépôt de l'échantillon E3 de $\text{MoO}_3$ .	40
<b>Figure III.4:</b> Spectres d'absorption FTIR de $\text{MoO}_3$ électrodéposés sur substrat ITO.	42
<b>Figure III.5 :</b> Spectres de la transmission optique de nanostructures d'oxyde de $\text{MoO}_3$ électrodéposés à différents potentiels.	43
<b>Figure III.6 :</b> Variation de $(ahv)^2$ en fonction de $(ah)$ obtenu pour les dépôts de $\text{MoO}_3$ électrodéposés sur substrat ITO.	44
<b>Figure III.7:</b> Images MEB d'une couche mince de l'oxyde de molybdène $\text{MoO}_3$ déposé sur ITO des échantillons E3, E6 .	45
<b>Figure III.8:</b> Images AFM 2D et 3D des nanostructures de $\text{MoO}_3$ déposées sur substrats ITO	47

## *Table de matières*

---

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</b>	
I.1 Généralités : qu'est-ce qu'un OTC .....	4
I.2 Propriétés des OTC.....	5
I.2.1 Propriétés optiques .....	5
I.2.2 Propriétés électriques .....	6
I.2.2.1 Largeur de la bande interdite.....	6
I.2.2.2 Résistance surfacique .....	6
I.2.2.3 Mobilité .....	6
I.3 Types des OTC.....	7
I.4 Applications des OTC.....	7
I.4.1 Capteurs à gaz.....	8
I.4.2 Revêtement couche protectrices ou intelligentes.....	8
I.4.3 Systèmes optoélectriques.....	9
I.4.4 Cellules solaires .....	9
I.5 Les oxydes de Molybdène.....	10
I.5.1 Trioxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .....	10
I.5.2 Propriétés de trioxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .....	11
I.5.2.1 Propriétés cristallographiques et physiques.....	11
I.5.3.2 Propriétés optiques.....	12
I.5.4.3 Propriétés électriques.....	13
I.5.4.4 Propriétés électroniques.....	13
I.6 Applications de trioxyde de molybdène MoO <sub>3</sub> .....	14
I.6.1 Application dans l'électrochromisme et photochromisme.....	14
I.6.2 Applications dans les Batteries Li-ion.....	15
I.6.3 Application dans de détection de gaz.....	15
I.6.4 Applications dans les cellules solaires et aux technologies OLED .....	16
I.6.5 Applications catalytique .....	16
I.7 Techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de molybdène.....	17
1.7.1 Techniques physiques.....	17
1.7.2 Techniques chimiques .....	17
I.8 Généralité sur l'électrodéposition .....	18
I.8.1 Principe de l'électrodéposition .....	19
<b>Références bibliographiques</b> .....	21

## *Table de matières*

---

### **Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux**

II.1 Méthodes d'élaborations .....	23
II.1.1 Montage et appareillage électrochimique.....	23
II.1.2 Voltampérométrie cyclique .....	25
II.1.3 Chronoampérometrie .....	25
II.2 Méthodes de caractérisations .....	26
II.2.1 Analyses morphologiques.....	26
II.2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	26
II.2.1.2 Microscopie a force atomique (AFM) .....	29
II.2.2 Analyses Elémentaire par fluorescence de rayons X (FRX) .....	30
II.2.3 Profilomètre (Mesure de l'épaisseur) .....	32
II.2.4 Analyses Spectrales.....	33
II.2.4.1 Spectroscopie UV-visible.....	33
II.2.4.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) .....	35
<b>Références bibliographiques</b> .....	36

### **Chapitre III : résultats et discussions**

III.1 Elaboration.....	37
III.1.1 Mesure électrochimique par Voltamétrie cyclique.....	37
III.1.2 Conditions d'élaboration.....	39
III.2 Caractérisation des dépôts.....	39
III.2.1 Détermination de l'épaisseur (Profil mètre) .....	40
III.2.2 Analyses Elémentaires par XRF (Fluorescence Rayon X) .....	41
III.2.3 Analyses Spectrales.....	41
III.2.3.a Analyse par Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) .....	41
III.2.3.b Analyse par Spectroscopie UV-visible.....	42
III.2.4 Analyses Morphologiques .....	42
III.2.4.a Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	45
III.2.4.b Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM) .....	45
<b>Références bibliographiques</b> .....	49
<b>Conclusion</b> .....	50

### **Introduction**

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques [1].

Parmi les OTC qui existent de nos jours, oxydes de Molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) par ses propriétés optiques intéressantes, large gap (3.1 eV), est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques comme l'électrochromisme, photochromisme, capteurs de gaz, batteries lithium-ion, et d'autres applications [2].

De nombreuses techniques de dépôt ont été développées pour déposer des couches minces, Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être regroupé en deux catégories basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD", l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et en phase liquide (solution), le dépôt à vapeur chimique "CVD", l'épitaxie à couche atomique "ALE", les méthodes de spray pyrolyse [3], sol-gel, revêtement par centrifugation, revêtement par immersion [4] et déposition électrochimique (électrodéposition).

Dans cette étude ont a choisi la technique de l'électrodéposition (déposition électrochimique) pour l'élaboration de couches minces de l'oxyde de molybdène MoO. L'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la préparation des films transparents de l'oxyde semi-conducteur. Ces principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible cout et de donner des couches plus homogènes [5], cette technique est couramment utilisée dans l'industrie.

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration des nanostructures de  $\text{MoO}_x$  par électrodéposition, ainsi que l'étude de l'influence du potentiel cathodique et l'effet du traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de  $\text{MoO}_x$  électrodéposées sur ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ).

Ce manuscrite est devisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (OTC) d'un point de vue général. Par la suite nous focalisons notre attention sur les

oxydes de molybdène  $\text{MoO}_x$  en particulier sur leurs propriétés, leurs techniques d'élaborations et leurs applications dans divers domaines technologiques.

Le second chapitre a pour but de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des nanostructures d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_x$  à savoir les méthodes électrochimiques, les analyses morphologiques, l'analyse élémentaire et spectrale.

Le dernier chapitre de ce mémoire rapporte les résultats expérimentaux obtenus aux cours de l'étude des nanostructures de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_x$  électrodéposées sur un substrat d'ITO, ainsi la discussion des résultats, l'influence des paramètres étudiés (potentiel et le traitement thermique) sur leurs propriétés.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion .

### **Références Bibliographiques**

- [1] J. Garnier, Thèse de Doctorat, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques" , l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [2] Viswanathan S. Saji , Chi-Woo Lee ,Article in ChemSusChem ,( 2012).
- [3] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H. J. Yanagita, Phys. Status Solidi a, *148 (1995) 485*.
- [4] C. J. Brinker, G. C. Frye, K. J. Ward, et C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, *121, 1-3 (1994) 294*.
- [5] S.Jana, S.Samai, B.C.Mitra, P.Berad, A.Monda, DaltonTrans, *43(2014)13096*.

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les oxydes transparents conducteurs (OTC) et une attention particulière est réservée aux oxydes de molybdène, leurs propriétés, domaines d'application et leur synthèse et élaboration.

### I.1 Généralités : qu'est-ce qu'un OTC

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur. Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [1].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e.: sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant une large bande interdite (au minimum supérieur à 3,1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [2]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grande bande interdite. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [3].

Un excellent **OTC** est défini par une conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal pour améliorer leur conductivité. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire [4].

## I.2 Propriétés des OTC

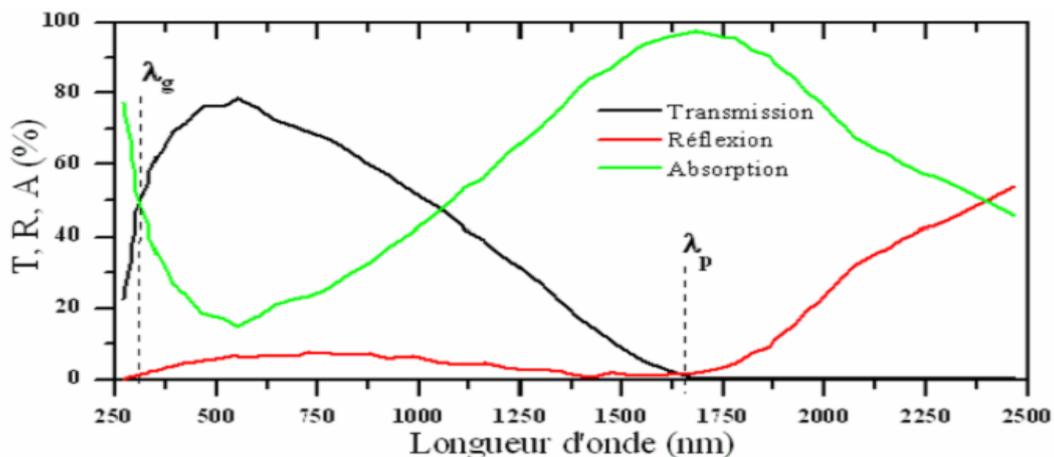
Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [5].

### I.2.1 Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. La transmittance optique (T) est définie comme le rapport entre et l'intensité de la lumière transmise (I) à travers le matériau considéré et l'intensité de la lumière incidente ( $I_0$ ).

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{I.1})$$

La figure I.1 présente un exemple des spectres de transmission d'un OTC, il s'agit de couche de SnO<sub>2</sub> dopé au F fluor.



**Figure I.1** : Spectres de transmission, réflexion et d'absorption d'un échantillon de SnO<sub>2</sub>:F de 1 µm d'épaisseur [6]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A grande longueur d'onde dans le domaine de proche infrarouge ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [7]. A cette longueur d'onde

caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité.

## I.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [8] et elles sont décrites par la largeur de la bande interdite, la résistance surfacique et la mobilité des électrons de ces OTC.

### I.2.2.1 Largeur de la bande interdite

Les OTC ont une large bande interdite (gap optique) qui varie entre 3,01 et 4,6 eV. La largeur de ces bandes varie selon la méthode et les conditions d'élaboration utilisées pour leur déposition, le tableau suivant présente quelques OTC et leurs gaps optiques :

*Tableau I.1 : Largeurs des bandes interdites et type de la conductivité de quelques OTC.*

Oxyde transparent conducteur	Bande interdite (e.V)	Type des semi-conducteur
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,5-3,7 [9]	type n
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3,6-4,07 [10]	type n
<b>ZnO</b>	3,37 [11]	type n
<b>NiO</b>	3,54 [12]	type p
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	1,9-2,2 [13]	type p

type n (porteurs de charge négative), type p (porteurs de charge positive)

### I.2.2.2 Résistance surfacique

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par la résistance surfacique  $R_s$ , connue sous le nom de la résistance carrée, elle s'exprime par le rapport entre la résistivité  $\rho$  et l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde [14] :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\Omega) \quad (I.2)$$

### I.2.2.3 Mobilité

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques de l'OTC. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau [14].

### I.3 Types des OTC

Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études portent sur l'utilisation de couches transparentes conductrices. De nombreux matériaux OTC sont apparus citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc.

Mais trois matériaux spécifiques sont à l'honneur : l'oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ou encore ITO (de l'anglais indium tin oxyde), l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  et l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . Ces oxydes ont en commun trois caractéristiques principales :

- (1) La largeur de la bande interdite est importante ( $> 3 \text{ eV}$ )
- (2) La composition stœchiométrique est un isolant
- (3) Le matériau dégénéré possède une densité de porteurs élevée mais pas au point de créer une absorption dans le visible. En fait, les fréquences d'absorption se situent dans l'infrarouge, à la limite du visible, le matériau est transparent au visible [15].

### I.4 Applications des OTC

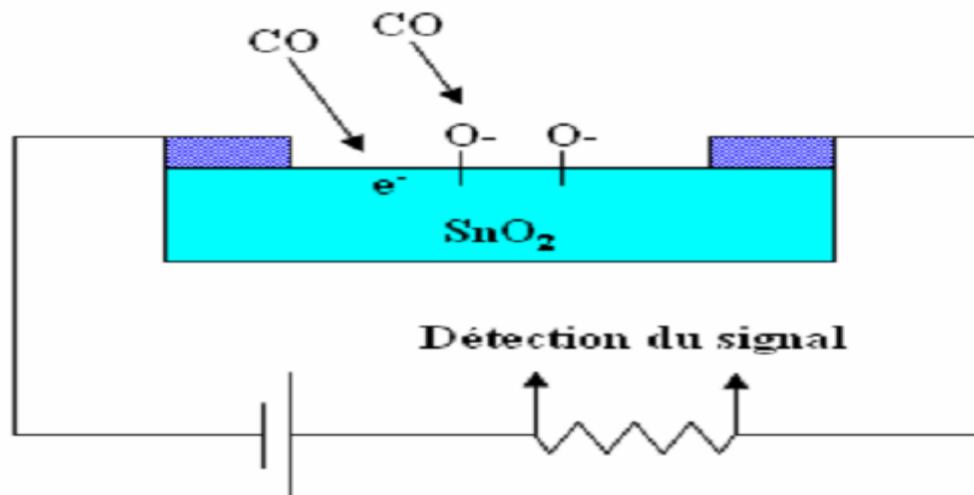
Les OTC de type n sont déjà utilisés dans une variété d'applications, telles que les cellules solaires, les capteurs à gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, les écrans tactiles, les vitrages « intelligents » ou toutes autres applications optoélectroniques.



Figure I.2 : Quelques Applications des OTC [16].

### I.4.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capter un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté par la Figure I.3 pour la détection du monoxyde de carbone CO.

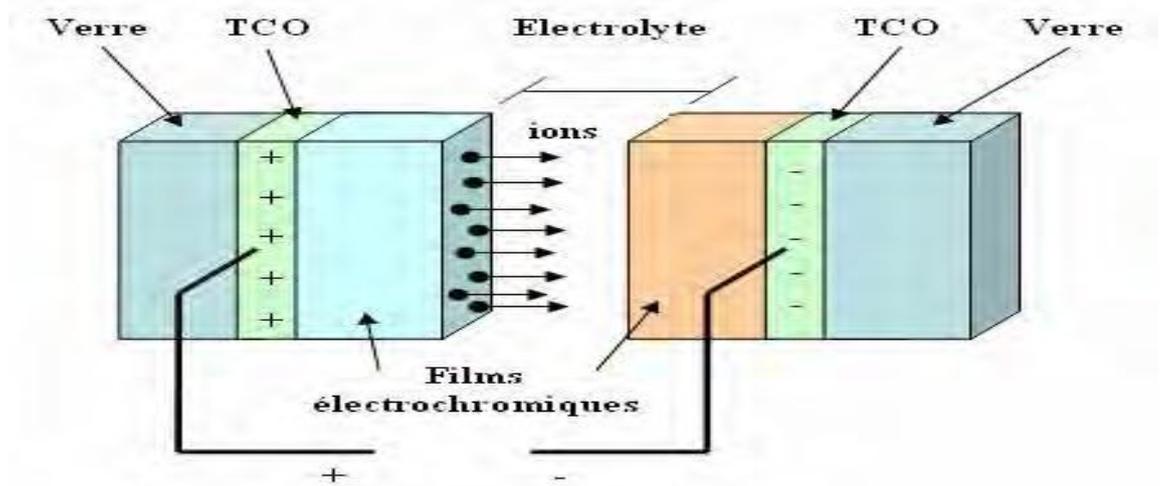


**Figure I.3 :** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [17]. Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active.

### I.4.2 Revêtements couches protectrices ou intelligentes

Les OTC sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les OTC réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants et des fenêtres électrothermiques [18].



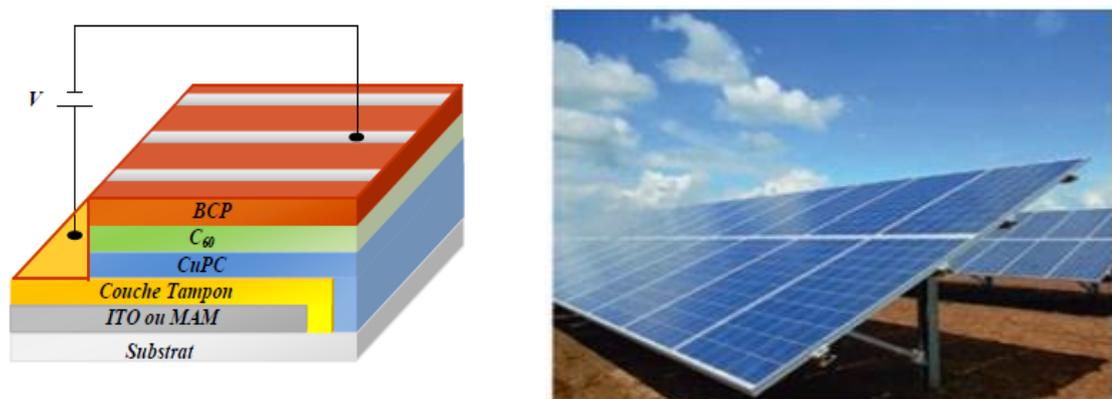
*Figure I.4 : Exemple d'une fenêtre électro chromique avec les différentes couches [18].*

### I.4.3 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de OTC. Par exemple, des LED (Diode Electro Luminescente) sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [19]. Grâce à l'émergence de OTC de type p, des systèmes basés sur des jonctions p/n réalisées tout en OTC ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions p/n ont été réalisées avec les OTC de type n communs tels que la jonction p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO pour construire une LED [20].

### I.4.4 Cellules solaires

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes (anode). Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées. Les OTC se trouvent dans les types des cellules solaires.



*Figure I.5 : Schéma de la cellule solaire photovoltaïque organique.*

## I.5 Oxydes de molybdène MoOx

Le molybdène est un métal qui présente une grande importance technologique. Il est souvent utilisé à l'état pur ou allié dans les structures travaillant à haute température. Il possède un ensemble de propriétés remarquables, en particulier, bonnes propriétés mécaniques à chaud. Mais c'est un métal très oxydable dès 500°C.

Les deux principaux oxydes de molybdène correspondent à l'état d'oxydation IV (dioxyde de molybdène) et à l'état d'oxydation VI (trioxyde de molybdène).

De nombreux auteurs ont étudié son oxydation ; les oxydes formés peuvent être variés, cependant l'oxyde le plus couramment observé est le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> qui fond à 795°C. Sa tension de vapeur très élevée, empêche la formation de toute couche protectrice au-delà de 500°C.

### I.5.1 Trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>

Le trioxyde de molybdène est un composé chimique de formule MoO<sub>3</sub>. Il existe naturellement sous la forme d'un minéral rare, la molybdite est produit en plus grande quantité que n'importe quel autre composé du molybdène. La structure cristalline du trioxyde de Molybdène, a été déterminée en 1931, indépendamment, par Brakken [21] et Wooster [22].

Il est utilisé principalement comme catalyseur dans des réactions d'oxydation et comme matière première pour la production du molybdène métallique.

Le trioxyde de molybdène est produit industriellement par grillage de disulfure de molybdène MoS<sub>2</sub>, principal minerai du molybdène :



Au laboratoire, on prépare MoO<sub>3</sub> par l'acidification de solutions aqueuses de molybdate de sodium Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> par l'acide perchlorique HClO<sub>4</sub> :



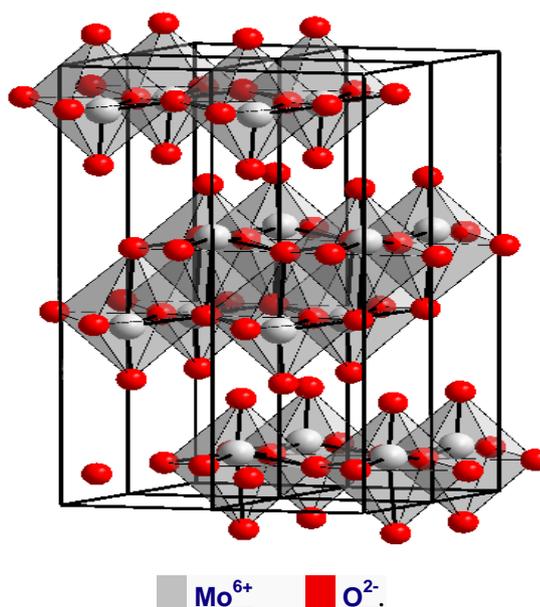
Le dihydrate MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O perd rapidement son eau pour donner le monohydrate MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ; ces deux composés sont jaune vif.

Le trioxyde de molybdène se dissout difficilement dans l'eau pour donner de « l'acide molybdique » H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [20].

## I.5.2 Propriétés de trioxyde de molybdène $\text{MoO}_3$

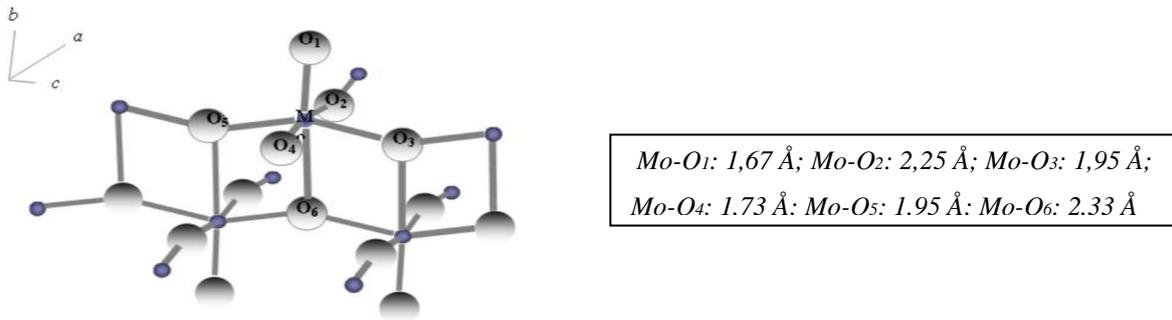
### I.5.2.1 Propriétés cristallographiques et physiques

$\text{MoO}_3$  a une structure en couche orthorhombique. Chaque couche est constituée d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  reliés entre eux par deux sommets opposés, et une couche adjacente est liée à la première par des forces de Van Der Waals selon la direction  $[010]$  [23-24].



*Figure I.6 : Maille cristalline du trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .*

La réduction du trioxyde de molybdène commence par adsorption d'hydrogène sur les oxygènes du plan  $(010)$  formant des groupes hydroxyles. Des lacunes en oxygène sont formées par le départ d'eau à partir de deux groupements OH appartenant à des octaèdres  $\text{MoO}_6$  voisins. Au départ, les lacunes sont disposées aléatoirement et si la réduction s'arrête à ce stade, la structure peut facilement se réarranger par génération de plans de cisaillement : donnant lieu à une structure type  $\text{MoO}_3$  contenant des défauts; mais une réduction plus longue conduit à une augmentation de la concentration des lacunes, ces dernières s'ordonnent alors selon des rangées et des plans de cisaillement sont générés le long de ces rangées : les octaèdres  $\text{MoO}_6$  qui étaient initialement reliés par les sommets se retrouvent reliés par les arêtes compensant ainsi les lacunes formées.

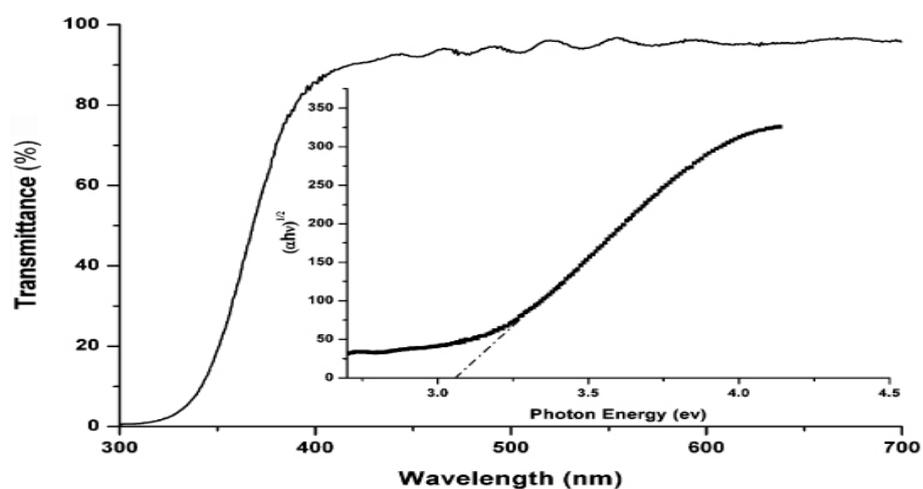


**Figure I.7 :** Structure chimique du trioxyde de molybdène  $MoO_3$ .

Cette structure constituée d'octaèdres  $MoO_6$  reliés par les sommets et d'octaèdres reliés par les arêtes correspond à des sous oxydes du molybdène de formule  $Mo_xO_{3x-2}$ . Les défauts cristallins que sont les plans de cisaillement constitueraient des sites de nucléation pour la formation et la croissance de  $MoO_2$  puisque le réseau cristallin de cet oxyde est constitué d'octaèdres  $MoO_6$  reliés par les arêtes (structure rutile déformée). Sous faible pression d'hydrogène, on observe la formation directe de  $MoO_2$  [25].

### I.5.2.2 Propriétés optiques

Le spectre de transmission optique des couches minces de  $MoO_3$  sont caractérisés par une transmission élevée dans le domaine du visible avec une valeur moyenne dépassant 90% et une absorption très importante dans le domaine de l'infrarouge (*Figure I.8*).



**Figure I.8 :** Spectre de transmission optique de  $MoO_3$  [26].

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe in situ de spectre de transmission optique à l'origine des  $(\alpha h\nu)^2=0$  permet d'estimer la largeur de gap optique  $E_g$ . La valeur de  $E_g$  obtenu égal à 3.1 eV. De la couche mince d'oxyde de molybdène  $MoO_3$ .

### I.5.2.3 Propriétés électriques

La résistivité de l'oxyde de transistors métallique  $MoO_3$  a été mesurée par la méthode de Van Der Pauw :  $\rho = 4,5.10^5 \Omega cm$ , c'est la valeur qui a été proposée par Matsushima et autres [27].

**Tableau I.2** : Principales propriétés de trioxyde de molybdène  $MoO_3$ .

<b>Masse molaire</b>	143,96 g/mol
<b>T de fusion</b>	795 °C
<b>T d'ébullition</b>	1155 °C
<b>Structure cristalline</b>	Orthorhombique
<b>Masse volumique</b>	4,7 g/cm <sup>3</sup>
<b>Résistivité</b>	4,5.10 <sup>5</sup> $\Omega.cm$
<b>Couleur</b>	jaune-vert

### I.5.2.4 Propriétés électroniques

Les nanoparticules de  $MoO_3$  présentent un ensemble de propriétés électroniques et optiques souhaitables lorsqu'elles sont déposées chimiquement dans des structures à couches minces multicouches ou appliquées sur des substrats dans un revêtement fonctionnel. Le matériau appartient au groupe des oxydes de métaux de transition, qui comprend une gamme de matériaux connus pour leurs caractéristiques électroniques très variables, qui dépendent de leur état de phase, de leur structure cristalline ou granulaire et de leurs propriétés physico-chimiques. Des propriétés telles que la bande interdite des nanoparticules de  $MoO_3$  sont ensuite modifiées, avec une plage de bande interdite signalée de 2,8 à 6,6 eV.

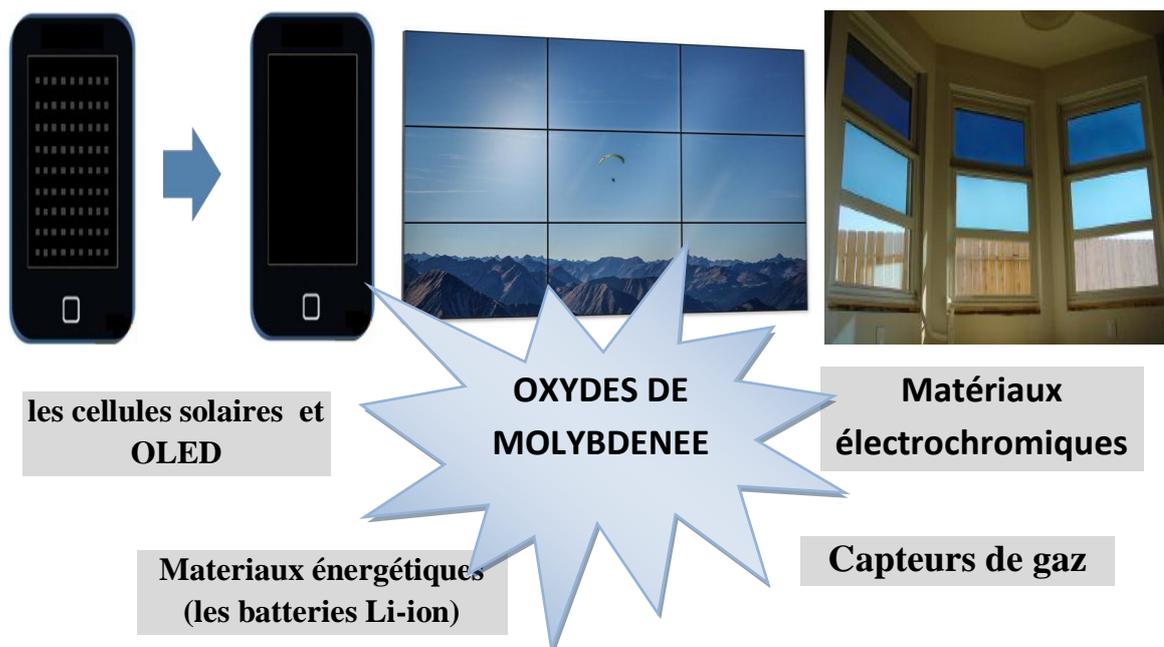
Un contrôle strict de la synthèse de  $MoO_3$  permet de fabriquer des jonctions semi-conductrices de haute pureté en phases positives et négatives. Cela présente un intérêt considérable pour le développement de composants optoélectroniques tels que les photovoltaïques organiques (OPV). Il est également de plus en plus étudié pour être utilisé comme matériau anodique approprié pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED), constituant la base des couches de transport de trous dans l'électronique imprimée.

Il est important d'évaluer l'épaisseur du film et la stabilité thermique pour déterminer le comportement électronique fonctionnel de structures comprenant des couches de  $\text{MoO}_3$  déposées ou des surfaces modifiées avec des revêtements de  $\text{MoO}_3$  [28].

### I.6 Applications de trioxyde de molybdène $\text{MoO}_3$

Les applications de trioxyde de molybdène sont largement utilisées qui principalement en raison de sa structure cristalline spéciale et d'excellentes caractéristiques :

(Figure I.9) électro catalyseurs, matériaux électro chromiques, batteries Li-ion, capteurs et cellules solaires...etc



*Figure I.9 : Différents applications des oxydes de molybdène .*

#### I.6.1 Application dans l'électrochromisme et photochromisme

Depuis la découverte des coefficients d'absorption élevés des oxydes de molybdènes dans les années 1960, le  $\text{MoO}_3$  a été l'un des oxydes des métaux de transition les plus étudiés pour le photochrome (PC) et applications électrochromiques (EC).

Electrochromique se réfère à la matière intervenue par la tension, en raison du champ électrique, de se produire réaction d'oxydoréduction, ce qui entraîne l'absorption de la lumière ou la lumière diffusant les propriétés de la matière à changer, ce qui provoque un changement de sa couleur. Ce changement de couleur peut changer de façon réversible en réponse à un champ électrique. Le principe du changement de couleur du trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) est le suivant: L'alternance

de la valence du Mo a provoqué l'absorption de la lumière et les électrons et les ions injectés simultanément dans le vide interstitiel pour provoquer la coloration. Selon l'équation suivante [29] :



### I.6.2 Application dans les batteries Li-ion

Les oxydes de molybdène ont été largement étudiés comme matériaux électrode dans des batteries Li-ion ; à la fois comme matériaux anode et cathode . Similaire à d'autres oxydes de vanadium issus de métaux de transition et le tungstène, la capacité des ions mobiles intercalés (Li +) à former des bronzes au molybdène lithium conducteurs . Il est de notoriété publique que les films adsorbés peuvent fournir des résultats appréciables, l'inhibition de la corrosion peut être formée sur les surfaces métalliques par simple immersion dans des solutions contenant du molybdate. De même espèces de molybdène peuvent former des monocouches sur des surfaces prétraités. Alternativement, l'immobilisation de composés de molybdène sur la surface de l'électrode peut être fait par électrodéposition qui est peut-être le moins cher et le meilleur procédé de fabrication de films minces de molybdène électriquement pendant le processus de charge / décharge. Ces matériaux offrent une haute énergie et les intervalles de composition larges pour l'intercalation du Li et ces matériaux sont économiques (jusqu'à 1,5 Li par atome molybdène) [29].

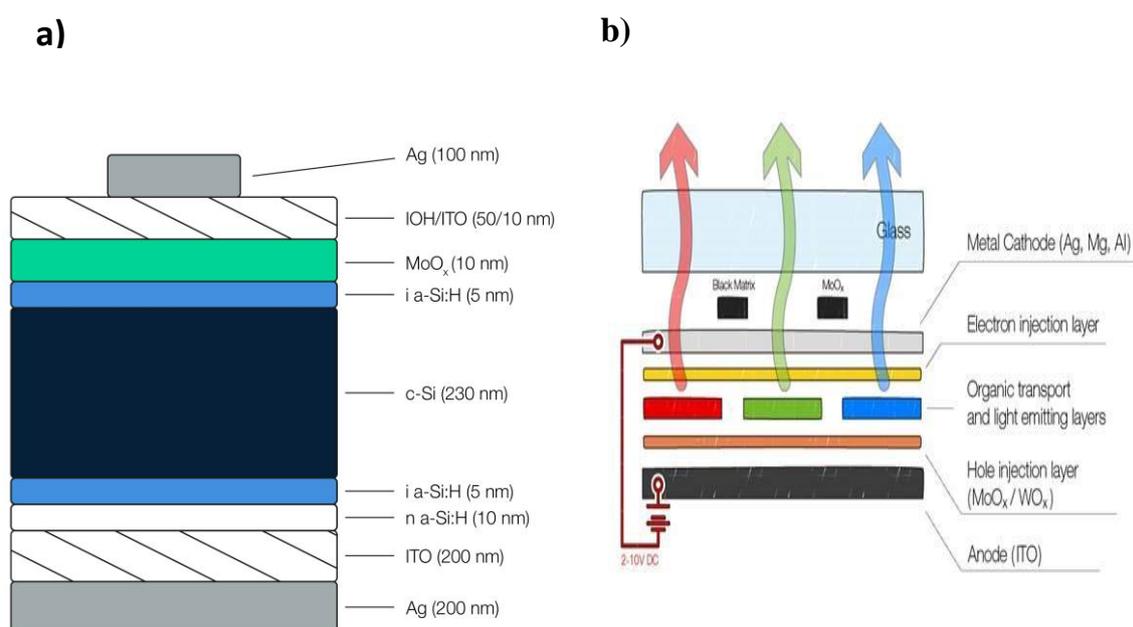
### I.6.3 Application de capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont utilisés pour détecter une variété de gaz, en particulier le gaz ambiant. Le détecteur de gaz d 'oxyde métallique comme "gaz - électricité" Dispositif de conversion d'information par rapport à d'autres méthodes est rapide, simple et d'autres bonnes performances, qui peut être largement utilisé pour la surveillance de la qualité de l'air, la nourriture, la saveur , l'évaluation des parfums et le contrôle des processus de production et ainsi de suite. MoO<sub>3</sub> est un matériau semiconducteur à large bande interdite et la surface a un site actif qui peut réagir avec le gaz de test , de sorte qu'il a de bonnes propriétés de détection de gaz. Le film MoO<sub>3</sub> a une sensibilité élevée sur le CO, le NO<sub>2</sub> et d'autres gaz. En outre, il a une réponse rapide et la vitesse de récupération, mais en tant que matériau sensible peut long temps de tenir la température de fonctionnement, de sorte que la performance devrait être améliorée processus de production de forme , intercalation porteuse et particules fonctionnelles et d'autres aspects [30].

### I.6.4 Application dans les cellules solaires et aux technologies OLED

#### OLED (Diode Electro Luminescente Organique)

Les films  $\text{MoO}_3$  transparents constituent un autre champ d'application. Le fait d'ajouter de l'oxygène durant le processus de revêtement permet d'adapter le taux d'oxygène des films à une quantité stœchiométrique pour le  $\text{MoO}_3$ . Ces films possèdent des propriétés électroniques spéciales et, avant tout, de fortes émissions électroniques. Cela signifie que les films  $\text{MoO}_3$  transparent peuvent être utilisés comme couches d'injection de trous dans la technologie OLED. Les cellules solaires organiques bénéficient également de couches  $\text{MoO}_3$  supplémentaires [31].



**Figure I.10** a) Diagramme schématique représentant la structure d'une cellule solaire MoO<sub>x</sub>/a-Si:H/c-Si  
b) Diagramme schématique des couches actives d'un écran OLED.

### I.6.5 Application catalytique

Le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  a une bonne performance catalytique dans certaines des synthèses organiques de base. Le mécanisme est l'exposition dans une longueur d'onde spécifique optique, sa surface stimulée pour produire des paires électron-trou dans un milieu approprié pour produire une réaction d'oxydoréduction, pour décomposer ainsi les polluants organiques [29]. Le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  généralement comme catalyseur utilisé dans l'alcool à faible teneur en carbone et l'oxydation partielle.

## I.7 Techniques d'élaboration des couches minces de trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>

Les couches minces de l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> peuvent être déposées par plusieurs techniques. Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.11).

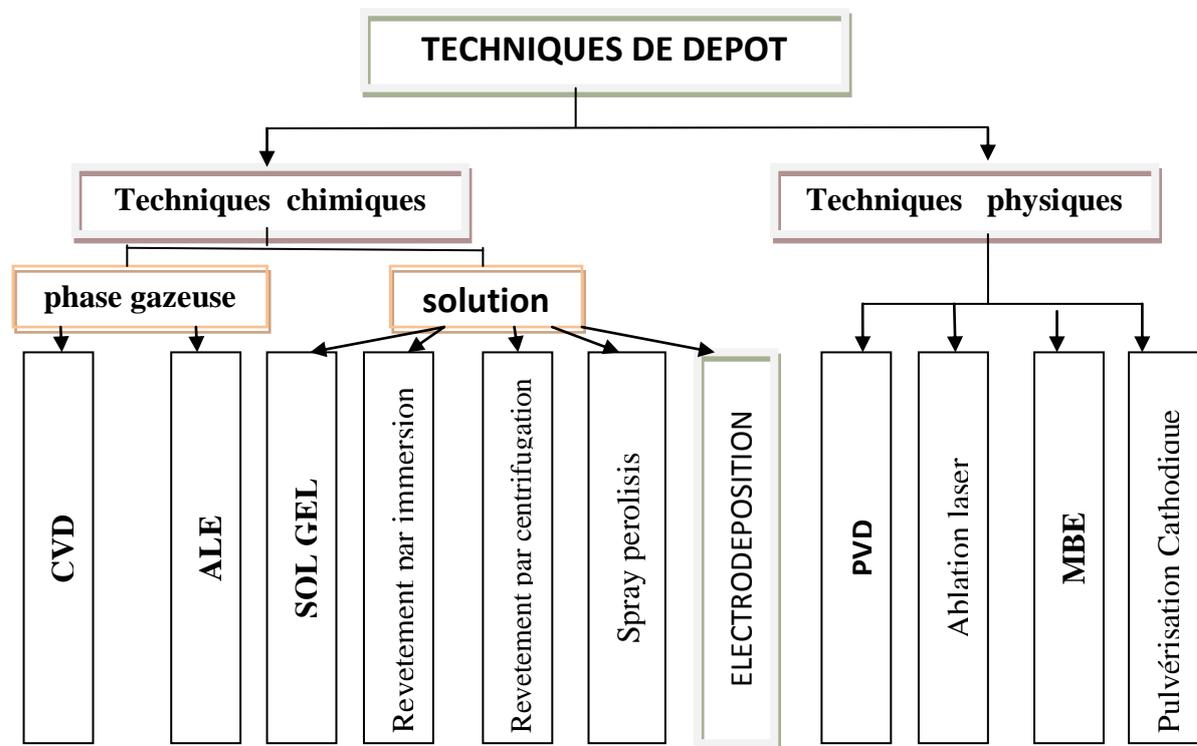


Figure I.11 : Techniques de déposition des couches minces.

### I.7.1 Techniques physiques

Les techniques physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD", l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering".

#### ➤ Les procédés par PVD (Dépôt à Vapeur Physique)

regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

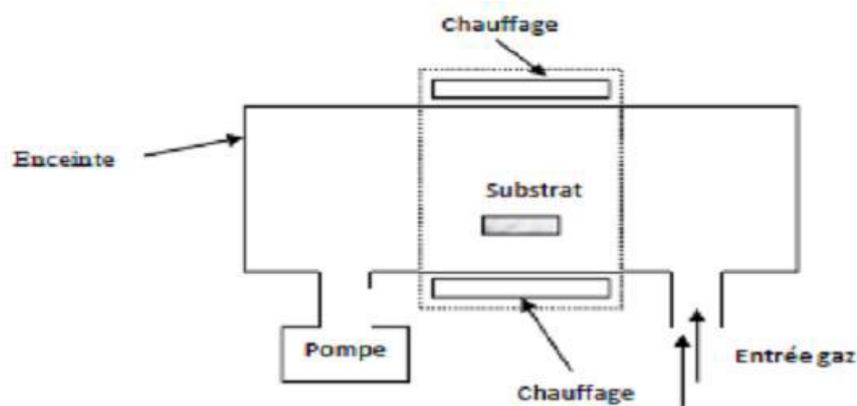
### I.7.2 Techniques chimiques

Les techniques chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution pulvérisation réactive magnétron à courant continu, évaporation plasma, sol-gel, évaporation thermique .

Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (CVD) et l'épitanie à couche atomique (ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse [32], sol-gel, revêtement par centrifugation et revêtement par immersion [33] utilisent des solutions comme précurseurs, et la méthode électrochimique « électrodéposition ».

#### ➤ Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD

Consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [34]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 à 1 000°C (Figure I.12).



*Figure I.12 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.*

Dans ce travail, nous avons utilisé la déposition électrochimique (électrodéposition) pour élaboration des couches minces de MoO<sub>3</sub>. Ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible cout et de donner des couches plus homogènes.

### I.8 Généralité sur l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation, de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [35]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [36]. La déposition d'un métal sur une surface solide (conducteur ou semi-conducteur) par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolyte conduisant à la réduction des espèces dissoutes,  $M^{n+}$ , en atome métallique,  $M$ , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante [37] :



L'électrodéposition en milieu aqueux fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [38-39].

- 1-Transport de l'ion  $M^{n+}$  du centre de la solution vers la cathode.
- 2- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- 3- Formation de germe à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- 4- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

### I.8.1 Principe de l'électrodéposition

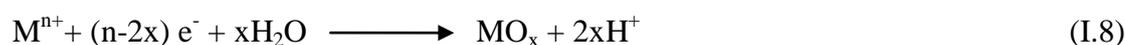
Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [38]:



Avec  $P(M)$  est le précurseur du métal et  $P(O)$  est le précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- ✓ **Premier cas** : le précurseur du couple oxydo-réducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L: Légant) :

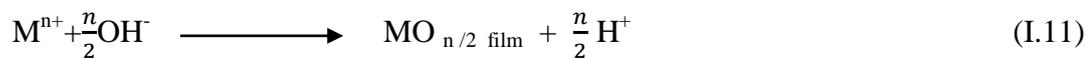


Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce.

- ✓ **Deuxième cas** : le précurseur redox et le précurseur de l'oxygène (note AO) . plusieurs précurseurs ont été utilisés que, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



En présence de l'espèce métallique dissoute dans la solution et par augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment aussi un film qui couvre l'électrode.



Rappelons que dans notre cas , nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution , ni mis en mouvement les électrodes , et donc que le transfert de charge est essentiellement du par diffusion [40] .

**Références bibliographiques**

- [1] B.S. Jeong, *J Solid-Solid Electronics*, 47(2003)2275.
- [2] J. Garnier, Thèse de Doctorat, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [3] O. Boussoum, Mémoire de Magister, Université Tizi-Ouzou (2011).
- [4] D. Vaufrey, Thèse de Doctorat, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Ecole Centrale De Lyon (2003).
- [5] K. BADEKER, *Ann .phys* ,22(1907) 749.
- [6] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249(2005)183.
- [7] P. Drude, *Ann. Phys.* 3, p. 369, (1900).
- [8] K. Afzal, Thèse de Doctorat, "Synthesis of Strontium Cuprate (SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by MOCVD as a P-type Transparent Conducting Oxide Thin Film", Université de Grenoble (2011).
- [9] D. Lin, W. W. Lei, B. Zou, S. D. Yu, J. Hao, K. Wang, B. B. Lin, Q. L. Cui, G. T. Zou, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008)083506.
- [10] F. J. Arlinghaus, *J. phys. Chem. Solids*, 35(1974) 931.
- [11] A. Arif, O. Belahssen, S. Gareh, S. Benramache, *J. Semiconducteurs*, 36 (2015).
- [12] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, H. S. Lee, *Materials Letters*, 101 (2013) 65.
- [13] H. Qi, J. Wolfe, D. F. Chou, Z. Chen, *Scientific Reports*, 6(2016)30882.
- [14] T. E. Taourirt, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [15] A. M. Krarroubi, Mémoire de Magister, Université Oran (2012).
- [16] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ceramics and thin films", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [17] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [18] C. Jie, G. Xin-shi, *J. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55(1998) 323.
- [19] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. Seung Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, et H. S. Lee, *Thin Solid Films*, 517(17) (2009) 5157-5160.
- [20] H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, et H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4) (2000) 475-477.
- [21] Brakken, H. Z. : *Krist.* 78 (1931) 484.

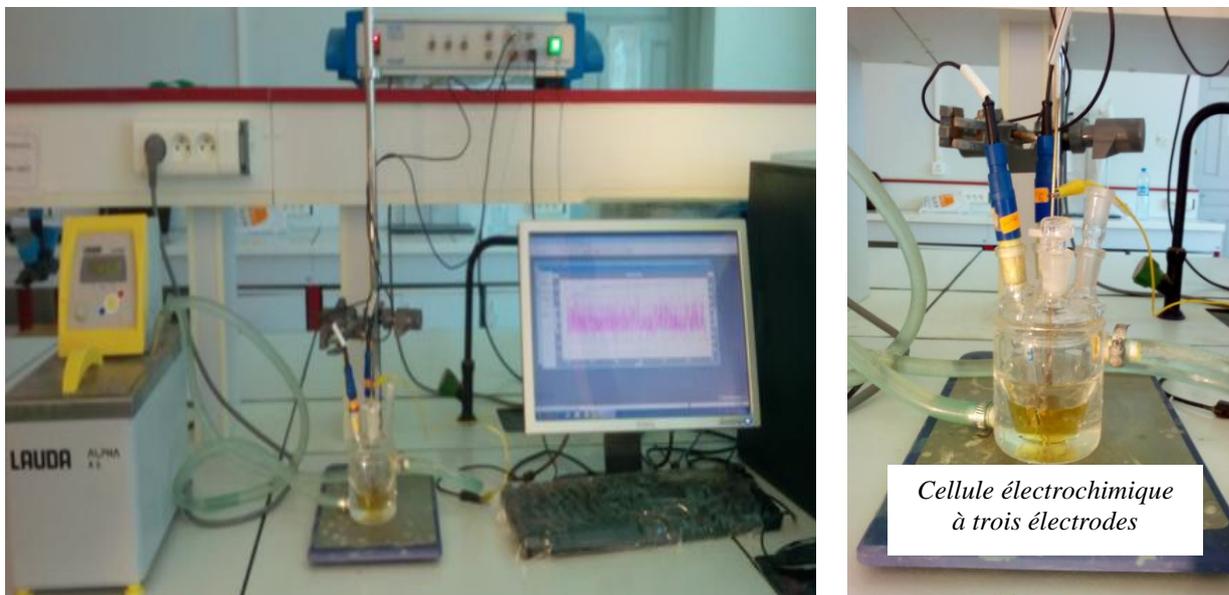
- [22] Wooster, Nora Z. Krist, 80 (1931) 504.
- [23] C. Hägg, A. Magnéli, *Arkiv. Kemi, mineral. Geol.*, A19(1994)n°2
- [24] L. Kihlberg, *Arkiv Kemi*, 21 (1963)357.
- [25] L. C. Dufour, O. Bertrand, N. Floquet, *Surf. Sci*, 147 (1984)396.
- [26] K. Hari Krishna, O. M. Hussain, et C. Guillen, *Research Letters in Nanotechnology* Volume 2008 (2008), Article ID 217510, 5 pages.
- [27] B. Brousse, B. Ratier et A. Moliton, *Synth. Met.* 147 (2004) 293.
- [28] <https://avantama.com/moo3-applications-molybdenum-trioxide-nanoparticles>
- [29] Viswanathan S. Saji, Chi-Woo Lee, Molybdenum, Molybdenum Oxides, and their Electrochemistry, *ChemSusChem* 2012, 5, 1146 – 1161.
- [30] <http://www.molybdenum.com.cn/french/molybdenum-trioxide-applications.html>
- [31] <https://www.plansee.com/fr/produits/materiaux-couches-minces/cibles-de-pulverisation-et-cathodes-a-arc/oxyde-de-molybdene.html>
- [32] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama et H. J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148 (1995) 485.
- [33] C. J. Brinker, G. C. Frye, K. J. Ward, et C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3 (1994) 294.
- [34] H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapour Deposition" Norwich, NY Noyes Publications, (1999).
- [35] G. Yogeewaran, C.R.Chenthamarakshan, A.Seshadri, N.R.deTacconi, K.Rajeshwar, *ThinSolid Films*, 515 (2006) 2464.
- [36] F.Hamadach, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger(2005) .
- [37] K.L.Rabah, Thèse de Doctorat, " Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer", Université De Reims (2007).
- [38] J.Amblard, "Electrocristallisation Aspects Fondamentaux", *Techniques de l'ingénieur* D 906 (1976).
- [39] N.Kanani, "Electroplating, Basic Principales", *Processes and Practice*, Elsevier (2004) 353.
- [40] T.Pauporté, et al, *J. Phy. Chem. Sol*, 64(2003).

Ce deuxième chapitre présente une description des méthodes et dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la réalisation de ce modeste travail, à savoir les techniques d'élaborations des couches minces de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_x$  qui se reposent essentiellement sur la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. Ainsi que les méthodes de caractérisations tel que le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) pour l'analyse morphologique, fluorescence à rayon X (FRX) pour la détermination de composition, le profilomètre et les spectroscopies UV-Visible et l'infrarouge (FTIR).

## II.1 Méthode d'élaboration

### II.1.1 Montage et appareillage électrochimique

Le montage expérimental utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un potentiostat /galvanostat (Voltalab PGZ 301) pilote par un microordinateur qui enregistre les données en fonction de la technique choisie à l'aide du logiciel volta-master 4. Le bain thermostat a été utilisé pour maintenir la température pendant les expériences.



*Figure II.1 : Montage et appareillage électrochimique utilisé pour l'élaboration des dépôts de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .*

Les électrodes utilisées sont les suivantes :

- **Electrode de référence (ER)** : cette électrode possède un potentiel spécifique et constant l'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl).
- **Electrode auxiliaire (CE)** : (contre électrode) c'est une électrode de platine placée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition du courant.
- **Electrode de travail (ET)** : nous avons choisi le verre conducteur ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) oxyde transparent semi-conducteur déposé industriellement par pulvérisation cathodique sur une lame de verre. Les propriétés optiques et électriques de notre substrat sont illustrées dans le tableau suivant :

*Tableau II .1: Les propriétés de substrat ITO [1].*

propriétés	Transmittance (%)	Conductivité ( $\Omega.\text{cm}^{-1}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Densité du porteur de charge ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>ITO</b>	93.5	$2.5 \times 10^3$	16.2	$1.3 \times 10^{21}$

➤ **Nettoyage du substrat ITO (électrode de travail)**

Notre électrode de travail a subi un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Avant chaque expérience, le substrat d'ITO est dégraissé dans l'acétone par ultrason durant une période d'environ 15 minutes, enfin il est bien rincé par de l'eau distillée. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

➤ **Bain d'électrodéposition**

L'électrodéposition de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 50 ml a trois électrodes contenant une solution contenant 0.1 M de molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dissoute dans 20 ml de glycérine avec agitation et chauffage (environ de  $80^\circ\text{C}$ ) jusqu'à la dissolution du sel. Le bain d'électrodéposition et les conditions expérimentales utilisées pour la déposition des couches minces de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  sont présentés dans le tableau ci-dessous.

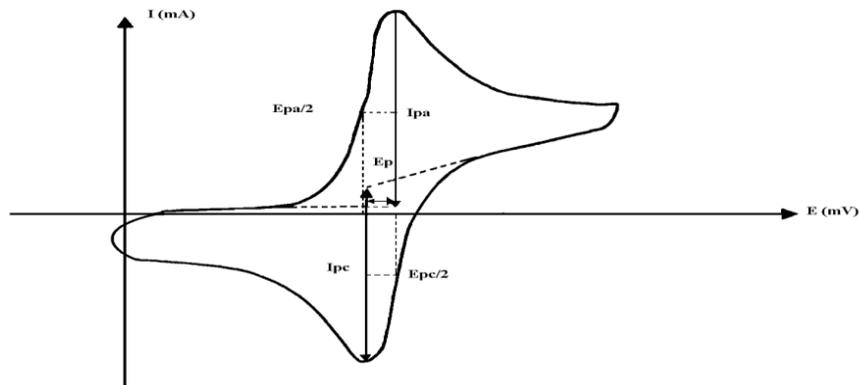
*Tableau II.2 : Composition de bain d'électrodéposition et conditions expérimentales.*

Composition du bain	➤ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ +glycérine	0.1 M
Conditions expérimentales	➤ Température	$45^\circ\text{C}$
	➤ Substrats	ITO

### II.1.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage de potentiel en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réaction électrochimique.

La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme (figure II.2) [2].



*Figure II.2: Allure générale d'un voltamogramme cyclique.*

Les grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont [3] :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### II.1.3 Chronoampérométrie

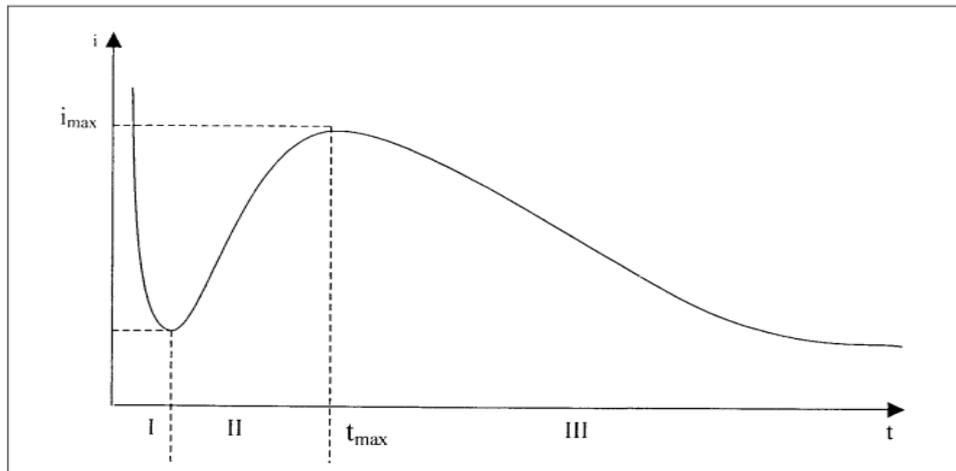
La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation de la phase nouvelle sur l'électrode, Elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [4]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit [5]:

$$i = nFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

Avec:

- **i** : densité du courant ( $A/cm^2$ ).
- **n** : nombre d'électrons échangés.
- **F** : constante de Faraday ( $96500C/mol$ ).
- **D** : coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ ).
- **C** : concentration ( $mol/cm^3$ ).
- **t** : temps (s).

Le schéma théorique (figure II.3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :



**Figure II .3:** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

**Zone I :** Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

**Zone II:** Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

**Zone III :** Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé [2, 5, 6].

## II.2 Méthodes de caractérisations

### II.2.1 Analyses morphologiques

#### II.2.1.1 Microscopie électronique a balayage (MEB)

La caractérisation morphologique par MEB de dépôt de l'oxyde de molybdène a été réalisée dans UDCM à Setif, à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Jeol – NEO SCOPE –JSM 5000 (Figure II.4).



*Figure II.4 : Microscopie électronique à balayage MEB- Jeol – NEO SCOPE –JSM 5000.*

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des échantillons, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

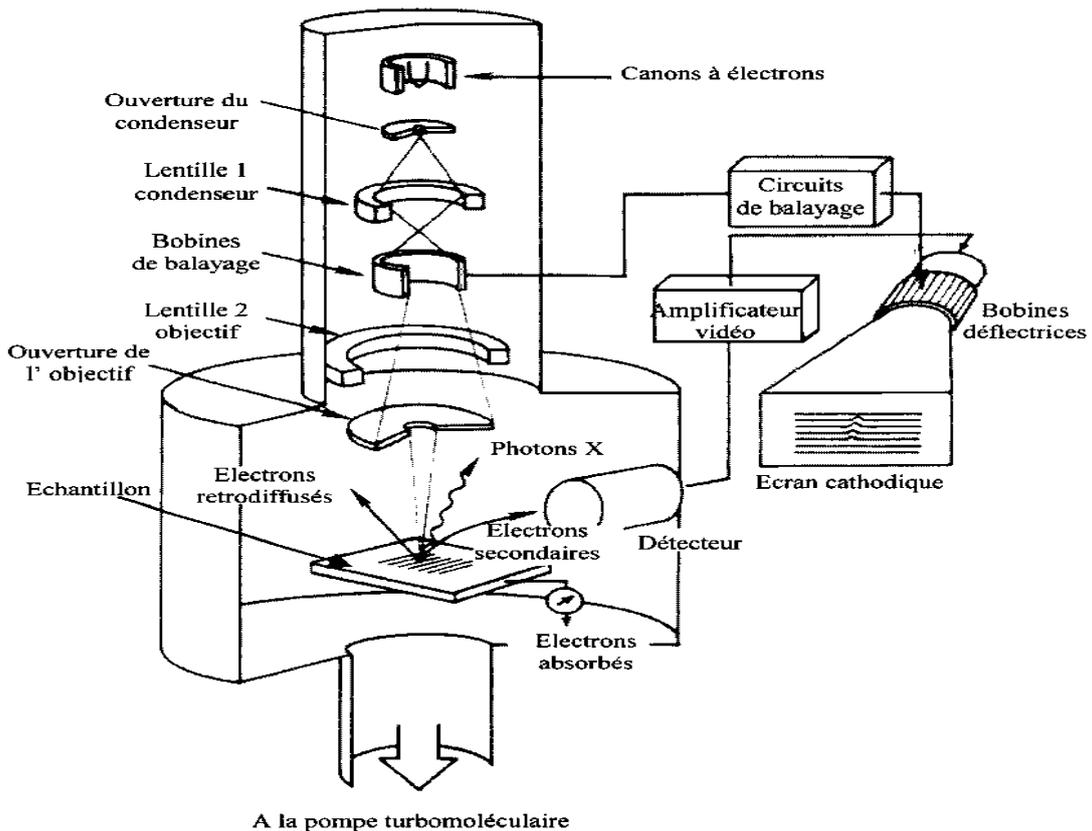


Figure II.5 : Microscope Électronique à Balayage.

➤ **Interaction Electron –Matière**

En microscope optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscope électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaire qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés.

Ces différents rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constituée l'échantillon [7].

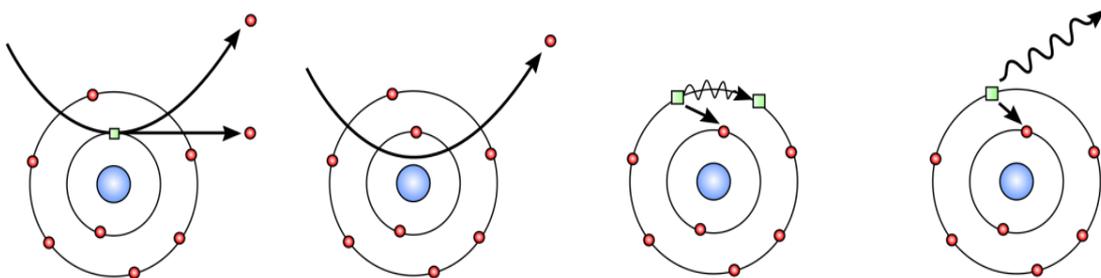


Figure II.6 : Interaction Electron –Matière

### ➤ Utilisation du microscope électronique à balayage

Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux... La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du microscope électronique en transmission (0,1 nanomètre) [8].

#### II.2.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation morphologique par AFM des dépôts d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> ont été réalisés dans Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure LCIMN Université Ferhat Abass Setif 1, à l'aide d'un microscope à force atomique de type Asylum Research MFP.3D Classic (Figure II.7).

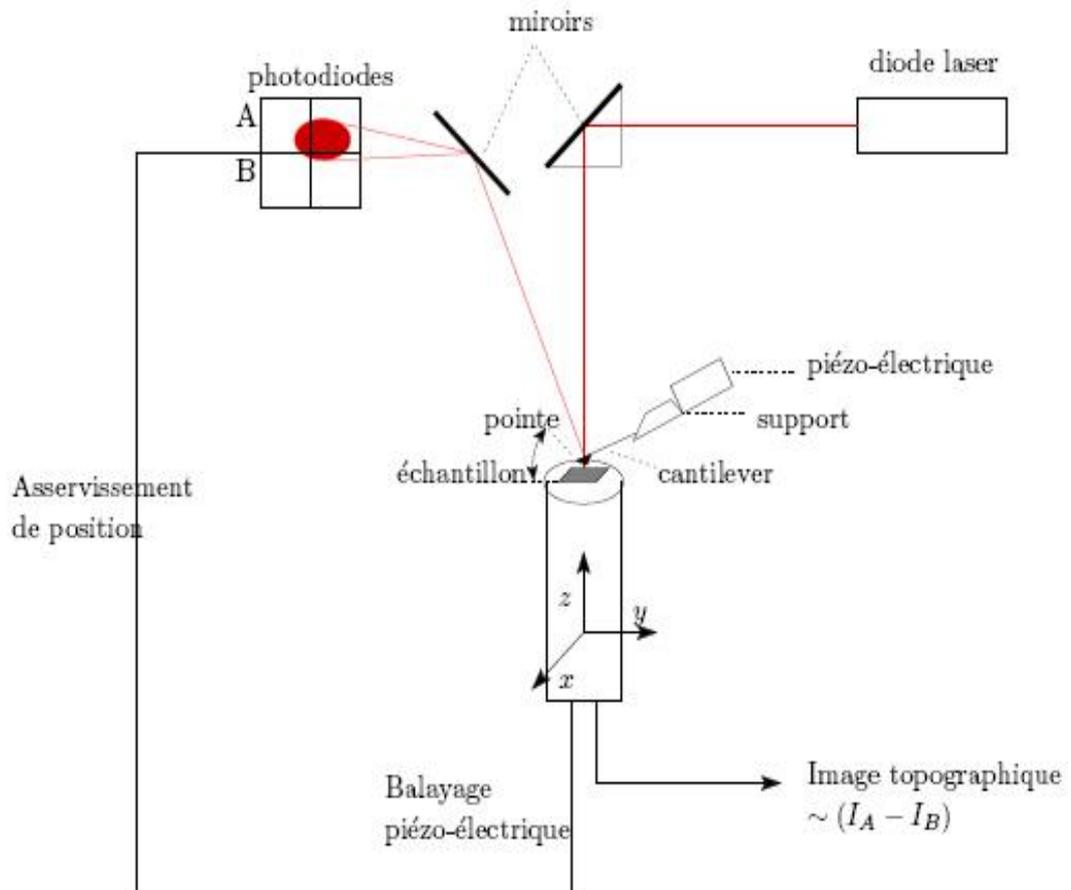


*Figure II.7 : Microscope à Force à Atomique AFM - Asylum Research MFP.3D Classic.*

La caractérisation par AFM constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires au MEB comme la morphologie de la surface par une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée.

Le mode de fonctionnement du microscope à force atomique repose essentiellement sur le balayage ou le frottement de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z.

Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique, etc. le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [9].



**Figure II.8 :** Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique AFM.

### II.2.2 Analyses Élémentaire par fluorescence de rayons X (XRF)

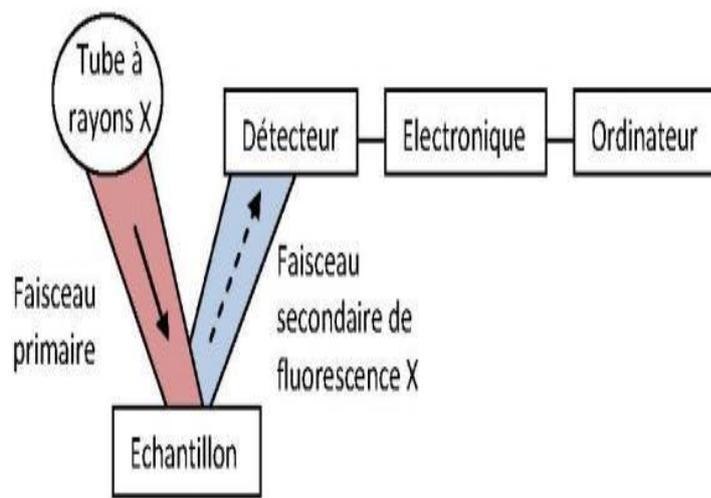
L'analyse élémentaire par fluorescence de rayon X des dépôts d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  ont été réalisés dans Université Ferhat Abass Setif 1, à l'aide d'un spectrophotomètre de type Super mini 200- ZSX Primus VI (Figure II.9).



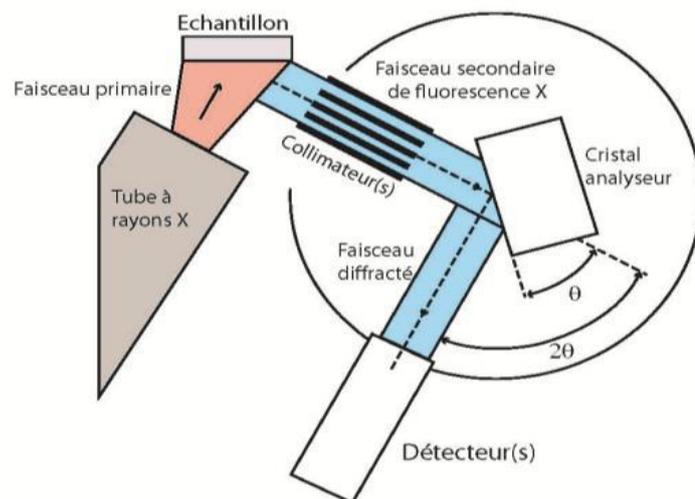
**Figure II.9 :** Dispositif pour Fluorescence rayon X type Super mini 200- ZSX Primus VI.

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles [10].

Il existe deux systèmes XRF, un système à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) et un système à dispersion d'énergie (EDXRF).



**Figure II.10:** Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie (EDXRF).



**Figure II.11:** Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde (WDXRF).

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [10].

### II.2.3 Profilomètre (Mesure de l'épaisseur)

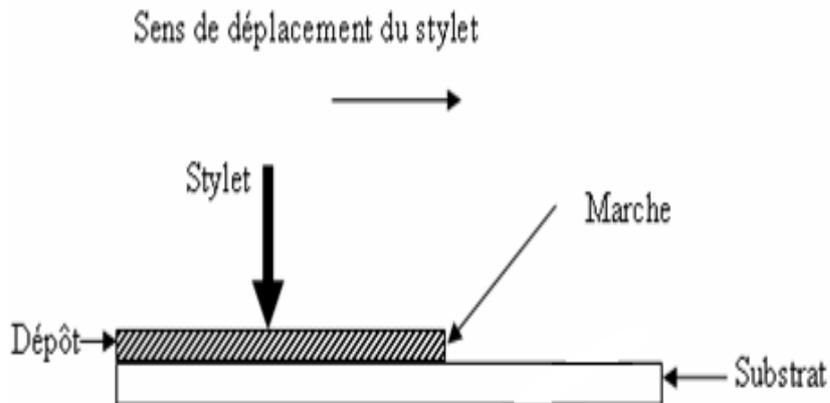
La détermination de l'épaisseur des dépôts d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  ont été réalisés dans Université Ferhat Abass Setif 1, à l'aide d'un profilomètre de type D-600, KLAOTencor (Figure II.12).



*Figure II.12 : Dispositif expérimental utilisé pour déterminer l'épaisseur (Profilomètre).*

L'appareil est constitué d'une aiguille stylet avec une pointe diamant qui se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon ce qui permet l'enregistrement du profil. La mesure de l'épaisseur par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon, entre une zone recouverte pendant le dépôt et une autre non recouverte. Cette marche est obtenue grâce à un cache placé sur une extrémité du substrat. Le repérage sur la surface est assuré par une camera fixée sur le dispositif de pointage. Un ordinateur relié à l'appareil est équipé d'un logiciel permettant ainsi la mesure des variations de l'hauteur et d'afficher ces dernières sous forme d'un profilogramme.

Ce dispositif permet aussi d'analyser la rugosité de surface (variation de l'épaisseur de la couche déposée) [11,13].

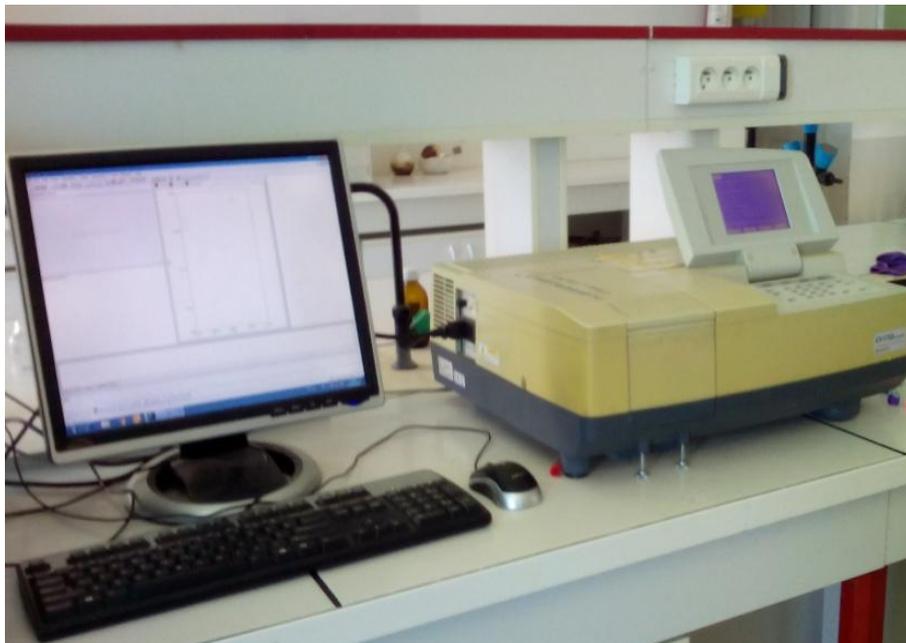


*Figure II.13 : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre.*

## II.2. 4 Analyses Spectrales

### II.2.4.1 Spectroscopie UV-visible

La caractérisation optique des dépôts de l'oxyde de molybdène à différents potentiels ont été réalisés dans laboratoire de chimie analytique à l'Université de Bordj Bou Arreridj, à l'aide d'un spectrophotomètre de type UV-1700 Pharma Spec – SHIMADZU, UV-VIS SPECTROPHOTOMETER (Figure II.14)



*Figure II.14 : Spectrophotomètre UV-VIS, UV-1700 Pharma Spec – SHIMADZU.*

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamentale vers état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'UV-Visible. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans l'UV-Visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra violet entre 200 et 350 nm. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu [13].

Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : la source de rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure II.15. A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure II.15 le faisceau monochromatique, a la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur un miroir, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure ou l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés au détecteur.

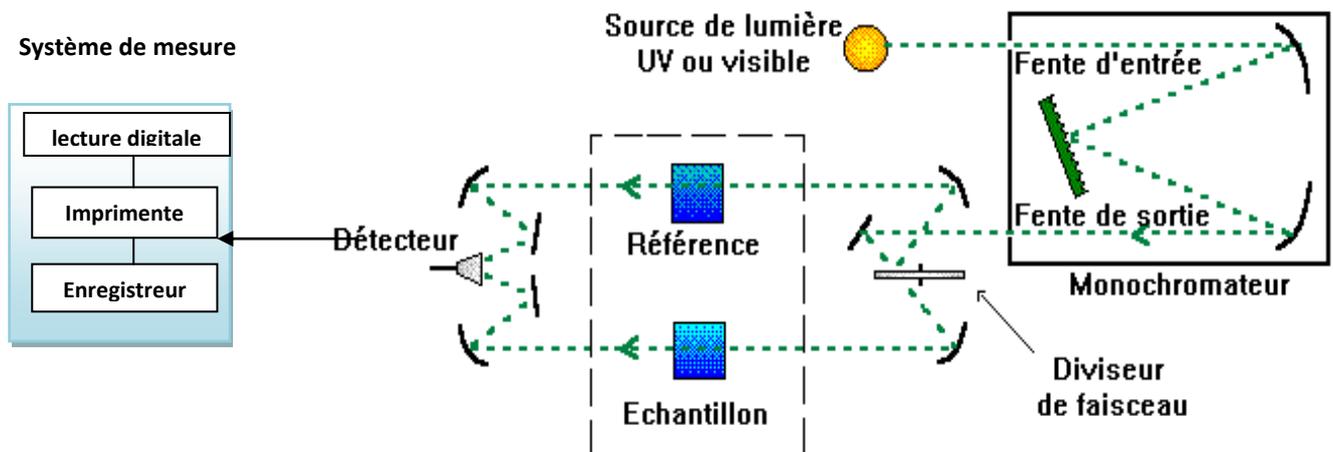


Figure II.15 : principe de l'UV-Visible [14].

En exploitant les courbes de l'UV-Vis, il est possible de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, la largeur de la bande interdite (gap optique), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction et on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  et d'extinction du matériau.

Pour calculer la valeur du gap optique, nous avons utilisé la relation de Tauc suivante [15]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Ou :  $h\nu$  (e.V) l'énergie du photon.

$E_g$  (e.V) correspond au gap optique.

$A$  : paramètre dépendant de la nature du matériau.

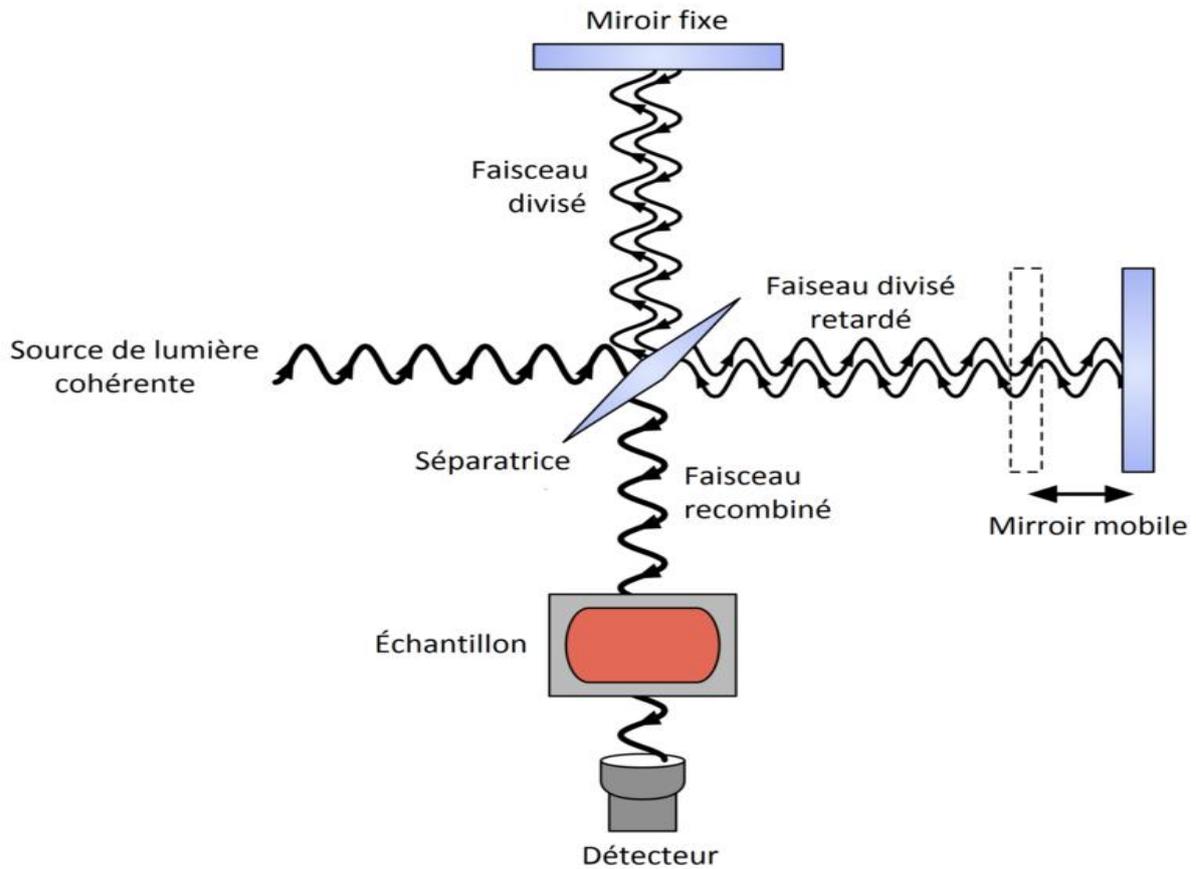
Le trace de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$ , puis par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue, jusqu'à l'axe des abscisse ( $\alpha h\nu = 0$ ), nous permet de déduire  $E_g$ .

#### II.3.4.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures pérovskites puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [16].



**Figure II.16** : diagramme schématique pour Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On obtient alors des bandes d'absorption, résultant de modes vibrationnels intramoléculaires qui absorbent le rayonnement infrarouge dans des régions particulières, permettant l'identification de matériaux de nature organiques ou minérales.

**Références bibliographiques**

- [1] M.Mekhnache,Thèse de Doctorat , Université Badji Mokhtar,Annaba(2011).
- [2] A.J.Bard,I. R. Faulkner, Electrochimie :Principes, Méthodes et Applications ,Masson ,Paris (1983).
- [3]B. Bouzidi, Mémoire de Magister, Université, Setif-1(2011).
- [4] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry : Principales, Methods and Applications, Oxford University Press Inc, New York(1994).
- [5] Y.Castrillejo , M.R. Bermijo ,I.Barrado,R .Pardo,E.Barrado,A.M.Martinez ,Electrochim .Acta,50 (2005) 2047.
- [6]B.Tremillon ,"Electrochimie analytique et réaction en solution" ,Edit .Masson,Tome2(1993).
- [7]J. Goldstein, Dale E, N. P. Echlin , Charles E , Lyman , David C . Joy, E. Lifshin, L.C.Sawyer, J.R.Michael,"Scanning Electron Microscopy and X-ray Micro analysis", Springer Verlag ,(1992).
- [8] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-microscope-electronique-balayage-7783/>
- [9] H. Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et Dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [10] V. Thirion-Merle, "Spectrométrie de fluorescence X", Collection Sciences Archéologiques , *Université de Lyon, France* (2016).
- [11] [<http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/physique.htm>]
- [12] D. Boudemagh, "Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ", Thèse de Doctorat, Grenoble (2010).
- [13] M. Chavanne, A. Jullien, G. I.Odermato, Chimie organique expérimentale(1991).
- [14] H. Lahmar, Mémoire de Master, Université de Sétif (2013).
- [15] S.Laghrib, H. Amardjia, D. Abdi, J. M.Pelletier, Revue des Energies Renouvelables 10 (2007).
- [16] A. Benaïcha, Thèse de Doctorat," Synthèse et Propriétés des Oxydes  $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ " , Université Mohamed Khider-Biskra (2018).

La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  par la chronoampérométrie après avoir utilisé la voltamétrie cyclique qui a servi à déterminer les potentiels de déposition et rendre compte aux réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition des sites de nucléation . Dans ce chapitre, nous allons en premier lieu, optimiser les conditions d'élaborations des couches minces d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , pour passer ensuite à la caractérisation et l'étude de l'influence des paramètres tel que le potentiel appliqué et le traitement thermique sur la morphologie et les propriétés optiques des dépôts élaborés.

### III.1 Elaboration

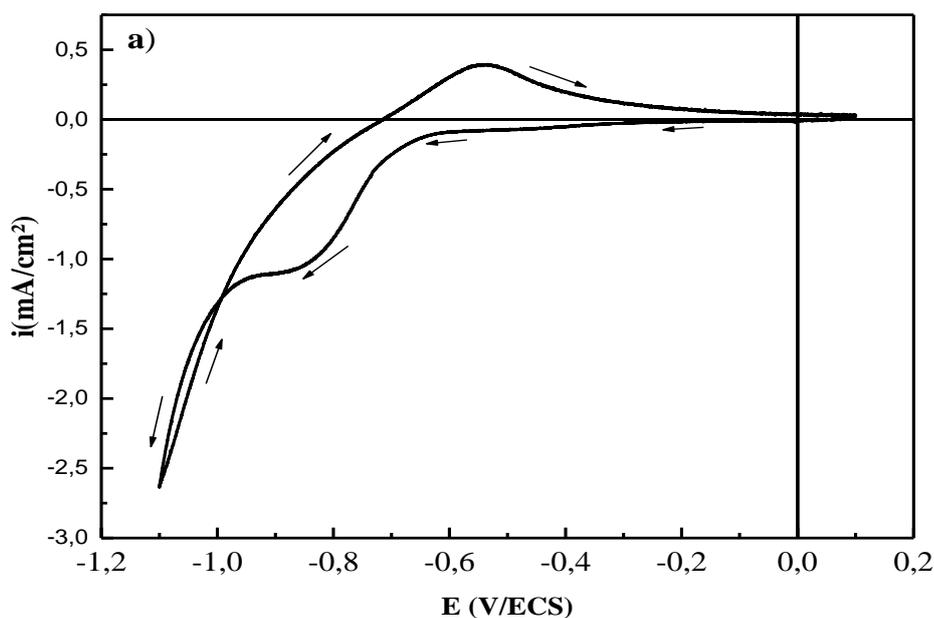
#### III.1.1 Mesure électrochimique par Voltamétrie cyclique

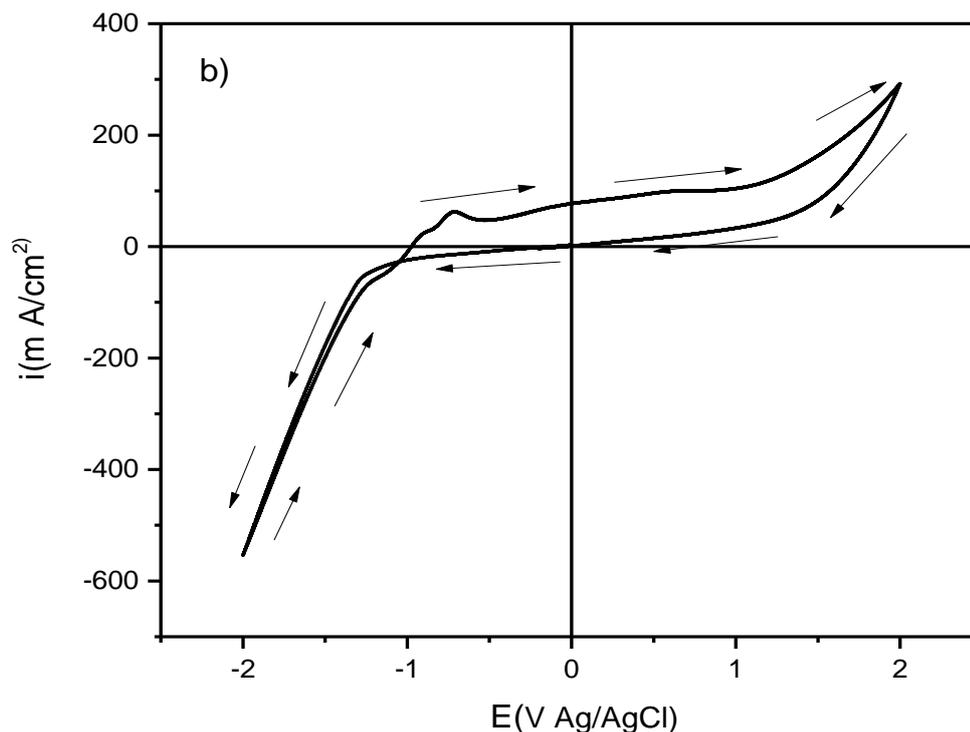
La voltamétrie cyclique consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltamogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences présentent une étude comparative par la voltamétrie cyclique du comportement électrochimique du substrat d'ITO plongé dans deux solutions électrolytiques différentes aqueuse et non aqueuse.

La figure III.1 présente les voltamogrammes de substrat d'ITO plongé dans :

- Solution aqueuse contenant  $0.1 \text{ M Na}_2 \text{ MoO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1 \text{ M Na}_2 \text{ SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3 \text{ BO}_3$ ),  $\text{pH} = 4$ .
- Solution non aqueuse préparé par dissolution de  $0.1 \text{ M (Na}_2 \text{ MoO}_4)$  dans  $20 \text{ ml}$  de la glycérine.





**Figure III.1:** Voltammogrammes cyclique d'une électrode d'ITO plongé :

- a)** Dans une Solution aqueuse 0.1 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  avec l'électrolyte support (1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pH = 4,  $V_s = 20 \text{ mV/s}$  [1].
- b)** Dans une solution non aqueuse de la glycérine contenant 0.1 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$   $V_s = 20 \text{ mV/s}$ .

Pour la solution aqueuse, la branche cathodique du voltammogramme est constituée d'un pic situé à  $-0.8 \text{ V (Ag/AgCl)}$  qui correspond à la réduction des ions molybdate suivi d'une augmentation de densité de courant comme conséquence de réduction d'hydrogène, lorsque le sens de balayage est inversé, un seul pic anodique apparaît à  $-0.54 \text{ V (Ag/AgCl)}$ .

Tandis que pour la solution non aqueuse, un seul pic apparaît lors du balayage allé indiquant ainsi la réduction des ions molybdate qui se dissout lors du balayage retour à partir de  $-0.95 \text{ V (Ag/AgCl)}$ .

On remarque aussi que la courbe voltamétrique de la solution non aqueuse présente un croisement des branches anodiques et cathodiques comme signe de la présence de phénomène de nucléation et de croissance, par contre pour la solution aqueuse un tel croisement n'est pas enregistré ce qui indique l'absence de phénomène de croissance cela peut être expliqué par la formation des oxydes de  $\text{MoO}_2$  qui bloque les sites de nucléation et croissance.

### III.1.2 Conditions d'élaboration

Après l'étude par voltamètre cyclique nous avons choisis de travailler avec la solution non aqueuse pour préparer une série d'échantillons dans le but d'étudier l'effet du potentiel et du traitement thermique comme le montre de tableau suivant :

*Tableau III.1 : conditions d'élaboration de couche mince d'oxyde de molybdène.*

Echantillon	Composition du bain	Technique d'électrodéposition	Potentiel appliqué Temps de dépôt 15 min	Substrat	Température de recuit /2h
<b>E<sub>1</sub></b>	- 20 ml glycérine - 0.1 M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Chronoampérométrie T de dépôt 45°C	-1400 m V	<b>ITO</b>	Sans recuit
<b>E<sub>2</sub></b>			-1600 m V		
<b>E<sub>3</sub></b>			-1800 m V		
<b>E<sub>4</sub></b>			-1400 m V		400°C
<b>E<sub>5</sub></b>			-1600 m V		
<b>E<sub>6</sub></b>			-1800 m V		

### III.2 Caractérisation des dépôts (Aspect visuel)

L'élaboration des couches minces d'oxyde de molybdène dans des conditions cités plus haut nous a permis d'obtenir les échantillons présentés dans la figure III.2, cette dernière montre bien que les dépôts élaborés ont une couleur jaune marron qui disparaît après le recuit

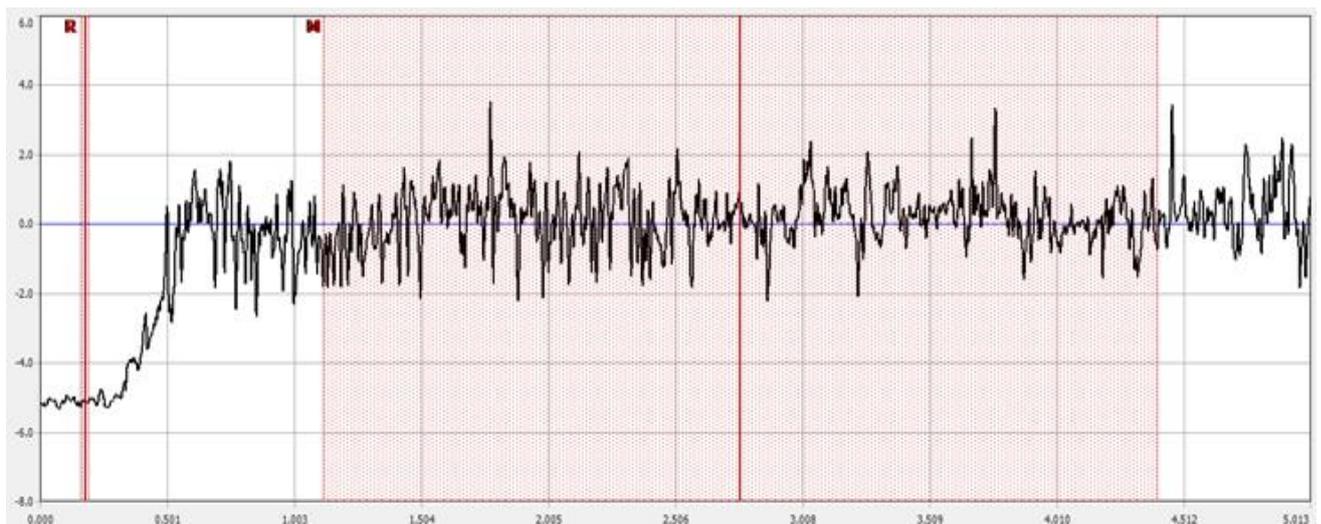
Young Jung Lee et al. ont expliqué ce changement de couleur par le changement des propriétés cristallines provoqué par le traitement thermique [2, 3,4].



*Figure III.2: photographie des films d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .*

### III.2.1 Détermination de l'épaisseur (Profil mètre)

Dans cette partie, nous avons entamé la caractérisation par la détermination des épaisseurs des échantillons préparés car l'épaisseur joue un rôle important dans la détermination des propriétés de l'échantillon. La figure III.3 présente un profilogramme de l'échantillon E3. L'épaisseur est déterminée en mesurant la différence de hauteur entre la partie non recouverte (substrat nu) début de profilogramme et la partie recouverte par le dépôt (saut de marche).



*Figure III.3: Profilogramme mesure l'épaisseur de dépôt de l'échantillon E3 de  $\text{MoO}_3$ .*

Le tableau suivant rassemble les valeurs des épaisseurs mesurées pour les différents échantillons élaborés.

**Tableau III.2 :** Valeurs expérimentales mesurant l'épaisseur des dépôts de l'oxyde de molybdène  $MoO_3$  par un profilmètre.

Echantillon	E1	E2	E3	E5
Epaisseur (nm)	90	214	221	383

D'après les résultats enregistrés dans le tableau III.2 l'augmentation du potentiel appliqué dans le sens cathodique permet d'augmenter l'épaisseur des dépôts, c'est-à-dire augmenter la quantité du dépôt. Tandis que le recuit cause une augmentation de l'épaisseur comme conséquence de l'augmentation des tailles des grains après le recuit.

### III.2.2 Analyse Élémentaire par XRF (Fluorescence Rayon X)

Afin de confirmer la formation de l'oxyde de molybdène  $MoO_3$ , nous avons procédé à une analyse élémentaire à l'aide d'un appareil de fluorescence rayon X. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3:** Valeurs expérimentales de l'XRF de l'oxyde de molybdène de l'échantillon E3

L'élément	Atomique (%)	Massique (%)
Mo	26.59	68.48
O	73.41	31.52

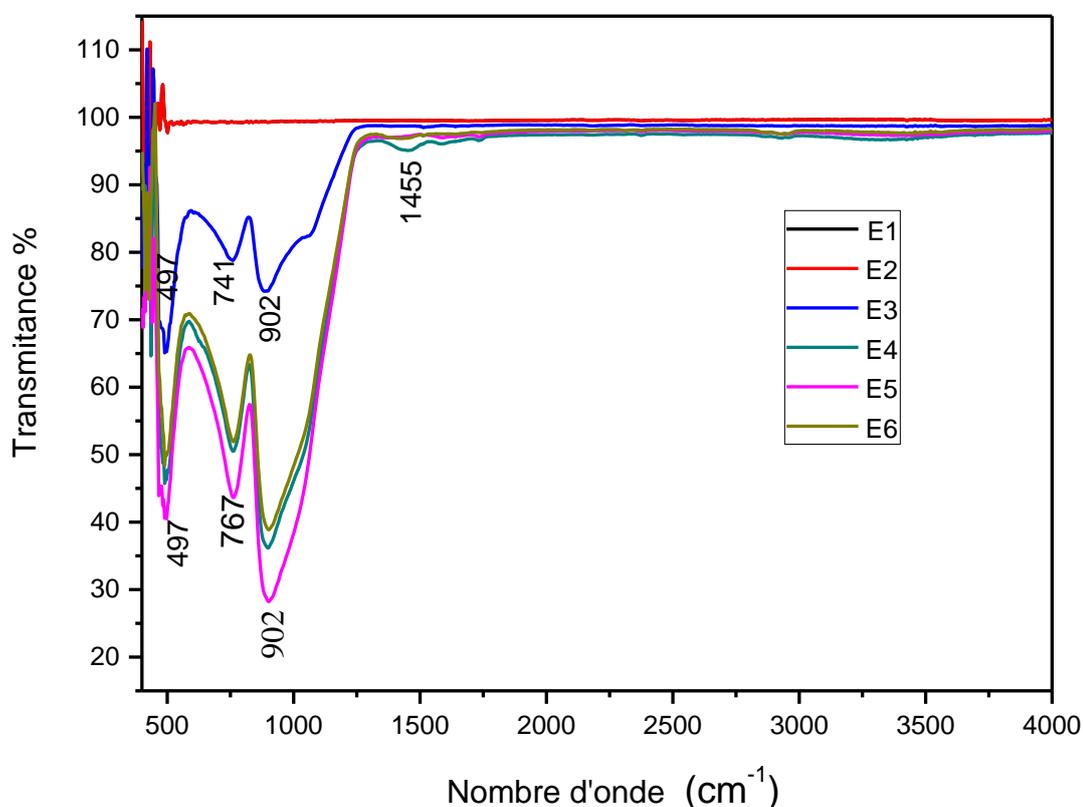
Les valeurs du tableau III.3 montrent bien que le dépôt est constitué de molybdène et l'oxygène avec un pourcentage atomique de 26.59 % et 73.41% respectivement, cela signifie que le rapport atomique Mo/O est de 1/3.

### III.2.3 Analyses Spectrales

#### III.2.3.a Analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Pour bien confirmer la formation de trioxyde de molybdène  $MoO_3$  indiqué lors de l'analyse élémentaire, nous avons utilisé une spectroscopie IR pour déterminer les différentes liaisons

existantes dans le dépôt. La figure III.4 présente les spectres d'absorption de l'Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR.



**Figure III.4:** Spectres d'absorption FTIR de  $\text{MoO}_3$  électrodéposés sur substrat ITO.

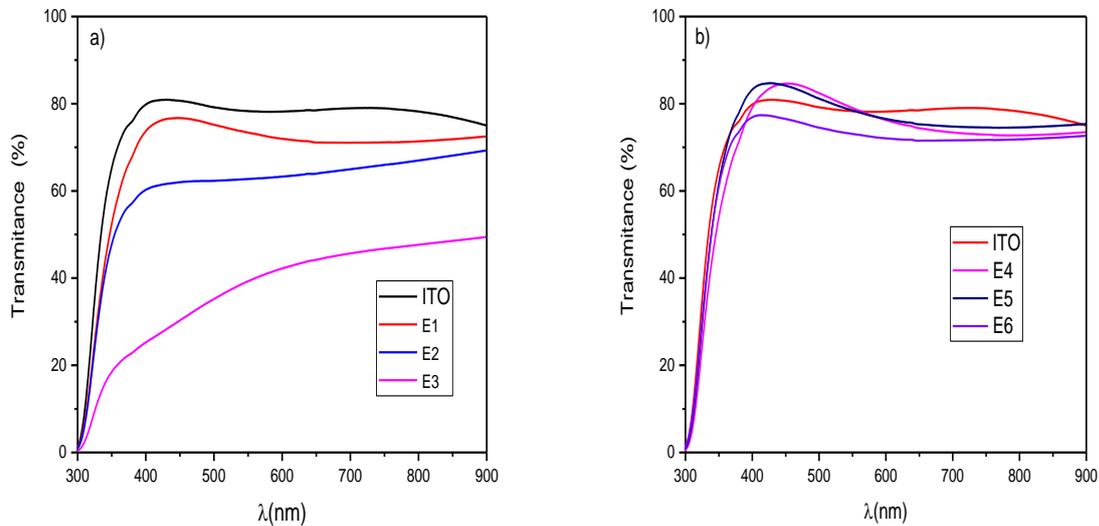
La Figure III.4 montre les spectre de FTIR de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  sur la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , Tous les spectres IR (à l'exception E1, E2) présentes des bandes d'absorption  $902\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{Mo}=\text{O}$  et deux autres bandes à  $767$  et  $497\text{cm}^{-1}$  attribuer à la vibration de la liaison  $\text{Mo}-\text{O}$  [2].

Les bandes confirment bien l'existence de dépôt de trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .

### III.2.3.b Analyse par Spectroscopie UV-visible

Les caractérisations optiques ont été basées sur le spectre de transmission dans l'UV-vis. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, les mesures optiques peuvent être utilisées pour déterminer de nombreux paramètres caractérisant un matériau tel que le gap optique, le degré de transparence d'une couche mince, le désordre et l'indice de réfraction ...etc. La figure III.5 présente la variation de la transmittance des films l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}$  électrodéposés sur

un substrat en verre ITO à différents potentiels cathodiques : -1400, -1600 et -1800 m.V (Ag /AgCl) avant et après le recuit a 400°C pendant 2h.



**Avant le recuit**

**Après le recuit**

**Figure III.5 :** Spectres de la transmission optique de nanostructures d'oxyde de  $MoO_3$  électrodéposés à différents potentiels.

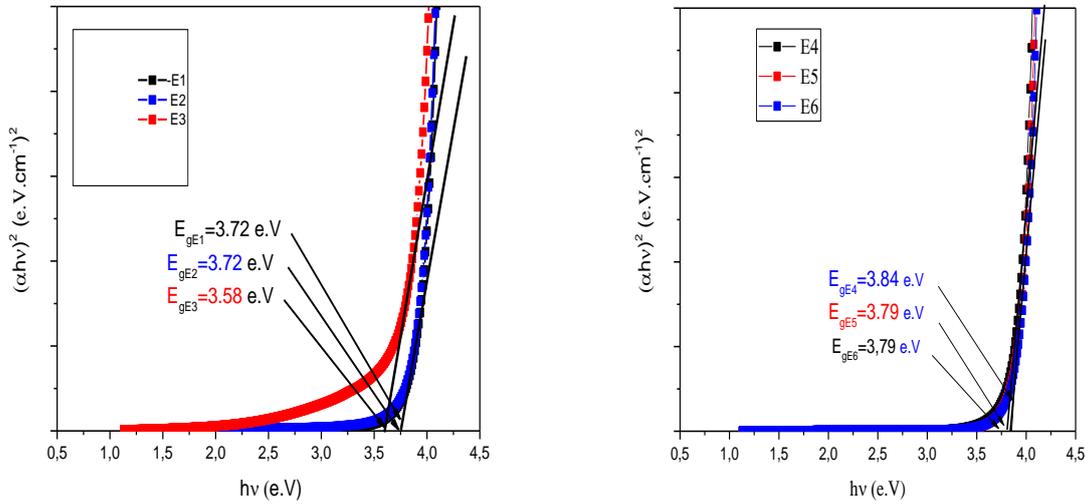
En première vu, on peut remarquer que les spectres possèdent une allure identique dans le domaine 300 à 900 nm. Les valeurs de transmission obtenue à différents potentiels, avant et après le recuit ont été rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.4:** Valeurs expérimentales de la transmittance de l'UV-VIS d'oxyde de molybdène  $MoO_3$ .

<i>Échantillon</i>	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<b>Transmittance (%)</b>	<b>76</b>	<b>61</b>	<b>45</b>	<b>85</b>	<b>84</b>	<b>77</b>

D'après le tableau III.4, il est clair que l'augmentation du potentiel appliqué fait diminuer les valeurs de la transmittance, ce qui peut être justifié par l'augmentation de l'épaisseur, d'autres parts le traitement thermique à 400°C a fait augmenter les valeurs de la transmittance comme conséquence de changement produit à l'échelle structurales [2].

Afin de déterminer les valeurs du gap optique  $E_g$  en fonction du potentiel cathodique, la relation du Tauc :  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$  a été appliqué sur les spectres de la transmittance et les courbes obtenues sont illustrées dans la figure III.6.



**Avant le recuit**

**Après le recuit**

**Figure III.6 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  obtenu pour les dépôts de  $\text{MoO}_3$  électrodéposés sur substrat ITO .

L’extrapolation de la partie linéaire de ces courbes (figure III.6) à l’origine des  $(\alpha h\nu)^2=0$  nous a permis d’estimer la largeur de gap optique  $E_g$ . Les valeurs de  $E_g$  obtenus à différents potentiels, avant et après le recuit ont été rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.5 :** Valeurs expérimentales de l’énergie de gap  $E_g$  de l’oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .

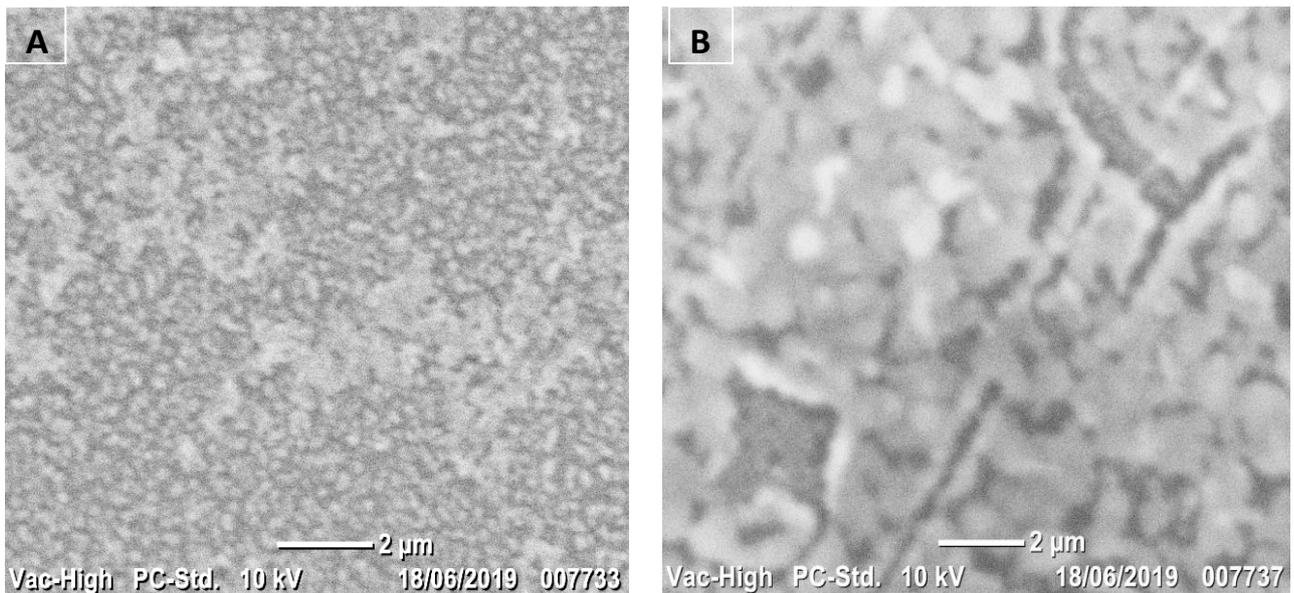
Échantillon	E1	E2	E3	E4	E5	E6
$E_g$ (e V)	<b>3.72</b>	<b>3.72</b>	<b>3.58</b>	<b>3.79</b>	<b>3.79</b>	<b>3.84</b>

D’après le Tableau III.5, on observe que les valeurs de  $E_g$  diminuent lorsque les potentiels de l’électrodépôtions de couche mince de  $\text{MoO}_3$  augmentent. Tandis qu’après le traitement thermique l’énergie de gap  $E_g$  augmente lorsque le potentiel de l’électrodépôtions augmente [2,3].

### III.2.4 Analyses Morphologiques

#### III.2.4.a Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure III.7 présente des images MEB des couches minces d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  électrodéposées sur un substrat ITO correspond au potentiel cathodique  $-1800 \text{ m.V}$  ( $\text{Ag/AgCl}$ ) avant et après le recuit à  $400^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ .



*A) avant le recuit*

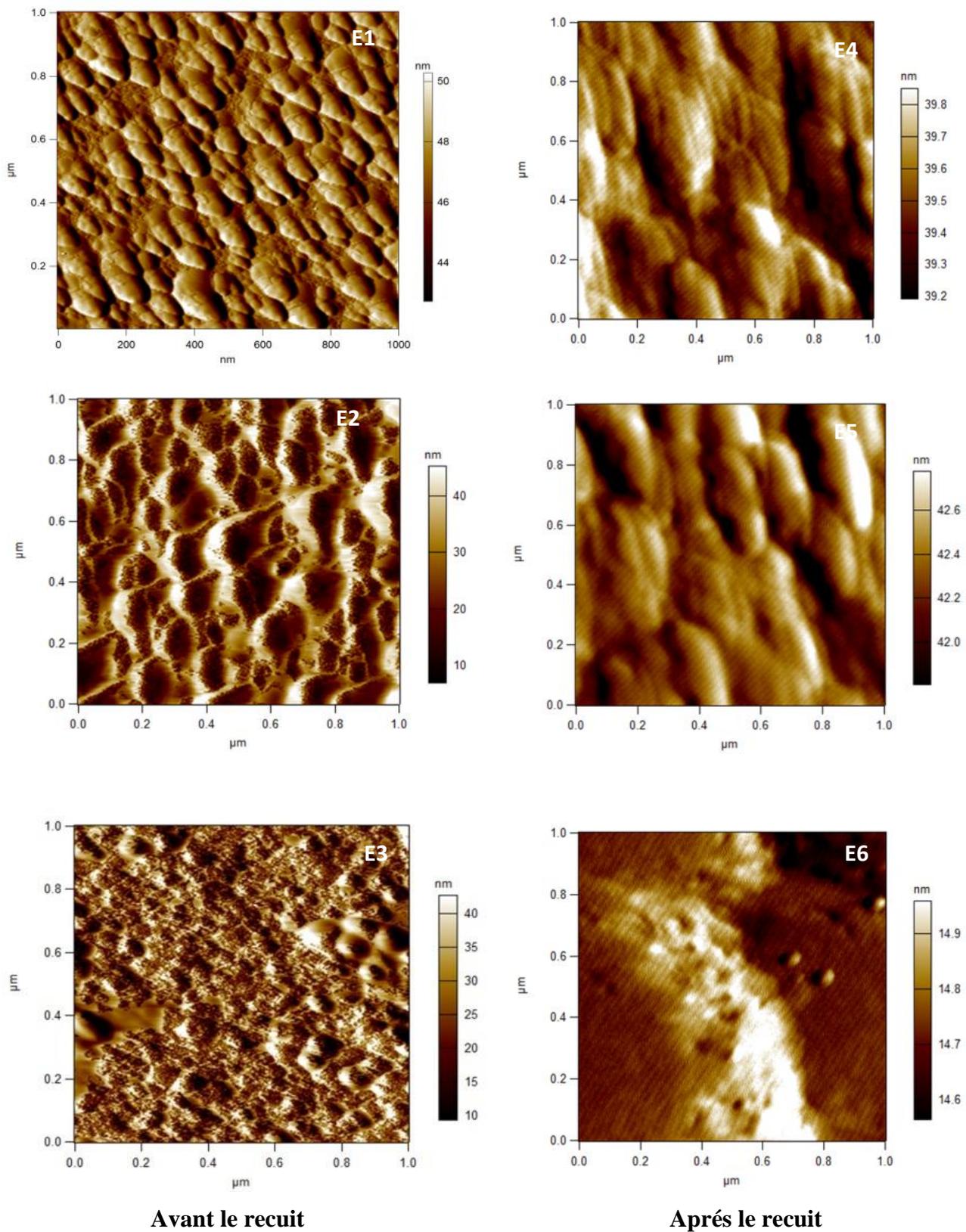
*B) après le recuit*

**Figure III.7:** Images MEB d'une couche mince de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  déposé sur ITO

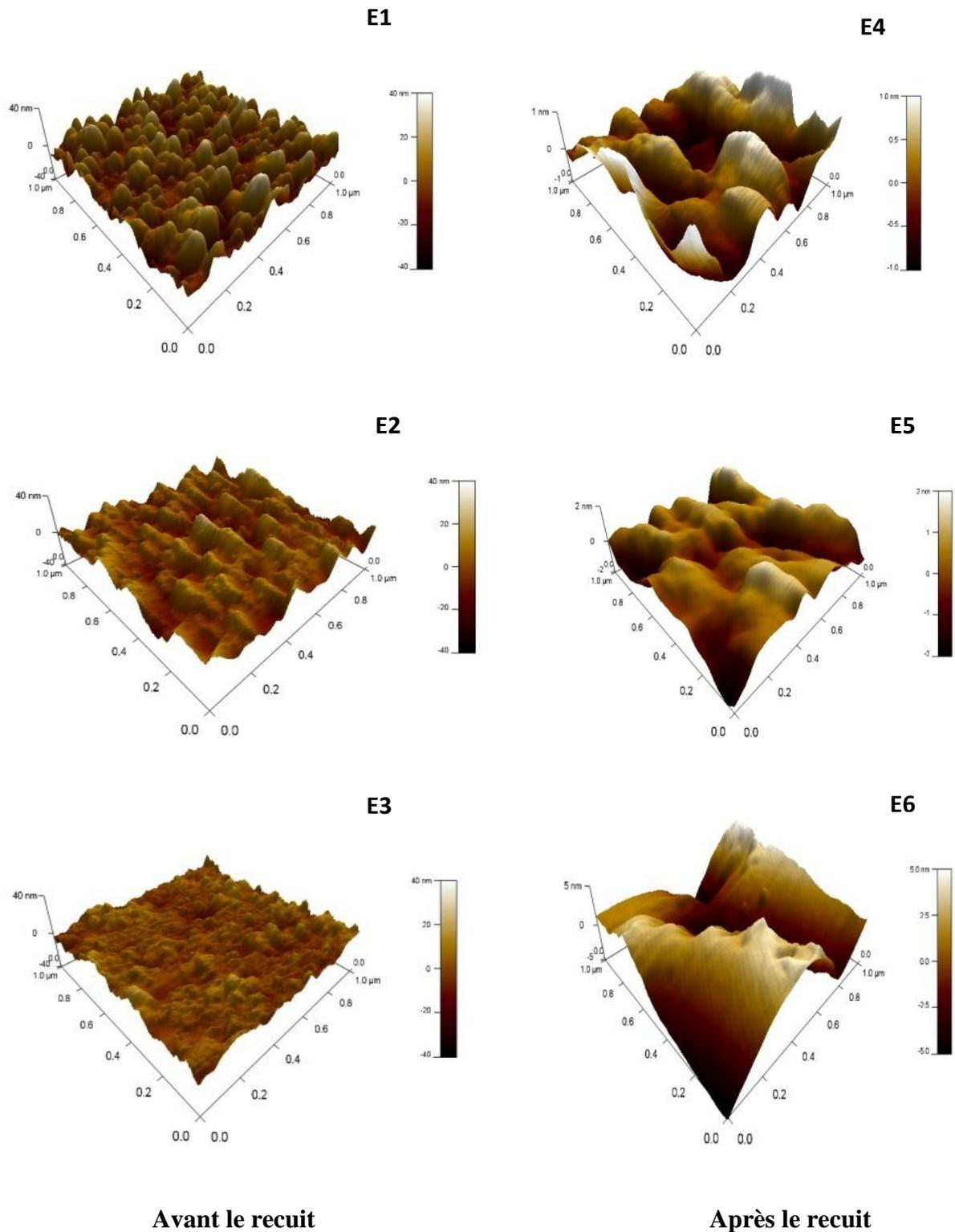
Les images obtenues par microscope électronique à balayage la figure III.7 que les couches minces déposées présentent une surface complètement recouverte et homogène après un traitement thermique on remarque une augmentation de la taille des grains.

#### III.2.4.b Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

La Figure III.8 présente des images ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) AFM 2D et 3D des couches minces d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  électrodéposées sur un substrat ITO à différents potentiels cathodiques :  $-1400$ ,  $-1600$  et  $-1800 \text{ m.V}$  ( $\text{Ag/AgCl}$ ) avant et après le recuit à  $400^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ .



a) Images AFM 2D des nanostructures de  $\text{MoO}_3$  déposées sur substrats ITO.



*b) Images AFM 3D des nanostructures de  $\text{MoO}_3$  déposées sur substrats ITO.*

*Figure III.8: a,b) Images AFM 2D et 3D des nanostructures de  $\text{MoO}_3$  déposées sur substrats ITO.*

Les images obtenues par microscope à force atomique AFM les dépôts des films élaborés sont homogènes avec une structure granulaire, les grains sont bien répartis sur toute la surface des échantillons,

L'augmentation de la taille des grains après le traitement thermique est due au grossissement des grains (formation des agrégats).

- La rugosité de surface RMS est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des images AFM. Également, cette surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces, particulièrement dans le domaine optique.

Les valeurs de RMS obtenus ont été rassemblées dans le tableau suivant :

*Tableau III.6 : Valeurs expérimentales de la rugosité RMS mesuré par l'AFM de l'oxyde de molybdène  $MoO_3$ .*

Échantillon	E1	E2	E3	E4	E5	E6
RMS (nm)	8.662	6.142	4.441	0.492	0.695	2.299

Comme indique le tableau III.6 les variations de la rugosité des couches minces de l'oxyde de molybdène  $MoO_3$ .

Les mesures de la rugosité des échantillons ont montré une augmentation lors de la diminution du potentiel. Les valeurs de la rugosité moyenne passent de 8.662 à 4.441 nm, tandis que les mesures de la rugosité des échantillons après le recuit (400°C) augmentent lorsque le potentiel augmente. Les valeurs de la rugosité moyenne passent de 0.492 à 2.299 nm.

---

**Références Bibliographiques**

- [1] Y.Messaoudi, Thèse de Doctorat, "Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, Université Ferhat Abbas-Setif(2014).
- [2] Y.J. Lee · Y.I. Seo · S.-H. Kim · D.-G. Kim · Y.D. Kim, Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong 17, Seongdong-ku, Seoul 133-791, Korea , (2009) 97: 237–241.
- [3] K. Gesheva, A. Szekeres, T. Ivanova, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **76**, 563 (2003).
- [4] T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova, Mater. Sci. Eng. B **119**, 232 (2005).

### Conclusion

L'électrodéposition des matériaux semi-conducteurs représente donc de nouveau défi, non seulement du point de vue académique, mais aussi de point de vue économique. Donc le but principale de ce travail est consacré à l'élaboration des couches minces de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  en utilisant la voie électrochimique (électrodéposition) pour voir l'effet du potentiel cathodique et le traitement thermique sur les propriétés électrochimiques, élémentaires, morphologiques et optiques.

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  par électrodéposition sur des substrats de verre conducteur ITO à différents potentiels : -1400, -1600 -1800 m V/Ag/AgCl, en utilisant une solution de la glycérine contenant 0.1 M de molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , la température de bain thermostat est fixé à 45°C le temps de déposition est 15 min.

Les résultats obtenus durant ce travail montrent que :

- ✓ L'étude par voltamétrie cyclique (VC) a montré l'existence les deux pics cathodique et anodique, caractéristique de la déposition et de la dissolution de l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), respectivement. La courbe voltamétrique de la solution non aqueuse présente un croisement des branches anodiques et cathodiques comme signe de la présence de phénomène de nucléation et de croissance, par contre pour la solution aqueuse un tel croisement n'est pas enregistré ce qui indique l'absence de phénomène de croissance.
- ✓ Les dépôts élaborés ont une couleur jaune marron qui disparaît après le recuit.
- ✓ L'augmentation du potentiel appliqué a permis l'augmentation de l'épaisseur des couches minces élaborés avant et après le recuit.
- ✓ L'analyse élémentaires par fluorescence à rayon X (XRF) élaboré à -1800 m V/ (Ag/AgCl) est constitué de molybdène Mo et l'oxygène O avec un pourcentage atomique de 26.59 % et 73.41%, respectivement.
- ✓ L'étude des propriétés optiques des dépôts par spectroscopie UV-visible indique que la transmission optique des dépôts augmente avec le potentiel appliquée avec une énergie de gap 3.70 e V.
- ✓ Les analyses spectroscopiques par infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) nous a permis de confirmer les liaisons existent dans le dépôt lors de la formation de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .

- ✓ L'analyse morphologique par les deux méthodes soit microscope électronique à balayage (MEB) ou bien par le microscope à force atomique (AFM) ont montré une surface complètement couverte avec une morphologie granulaire. Les mesures de la rugosité des échantillons tirés à partir de l'analyse AFM ont montré une diminution de RMS lors du traitement thermique.
- ✓ Le dépôt  $\text{MoO}_3$  par électrodéposition est possible dans des conditions électrochimiques bien déterminées.

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié l'effet du potentiel appliqué et le traitement thermique à 400°C/2h sur les propriétés d'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_x$ ), cet oxyde a électrodéposé cathodiquement sur un substrat d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) à partir d'une solution de glycérine contenant 0.1 M de sel du molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , La température du bain maintenu à 45°C. Le processus et le domaine d'électrodéposition de l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_x$  ont envisagé par la voltamétrie cyclique, La chronoampérométrie a utilisé pour l'élaboration de  $\text{MoO}_x$  à différents potentiel. Les dépôts élaborés ont une couleur jaune marron qui disparaît après le traitement thermique. La mesure de l'épaisseur a montré que l'augmentation de potentiel fait augmenter l'épaisseur et le recuit cause une augmentation de la taille des grains, l'analyse par la fluorescence à rayon x XRF montre que le rapport atomique Mo/O de notre dépôt est 1/3, ce rapport confirme que notre dépôt est le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ . L'analyse par FTIR a montré que la bandes d'absorption  $902\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{Mo}=\text{O}$  et les deux autres bandes à  $767$  et  $497\text{ cm}^{-1}$  attribuer à la vibration de la liaison  $\text{Mo}-\text{O}$ , les bandes confirment bien l'existence de dépôt de trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ . La caractérisation optique par UV-VIS présente une diminution de la transmittance avant et après le recuit de 76% à 45% et de 85% à 77%, respectivement, lors de l'augmentation de potentiel, une augmentation des valeurs de la transmittance après un traitement thermique comme conséquence de changement produit à l'échelle structurelles. L'énergie de gap des dépôts obtenus à différents potentiels avant et après le recuit de 3.72 eV à 3.58 eV et de 3.79 eV à 3.84 eV, respectivement. La caractérisation morphologiques par MEB et AFM montrent que la topographie des dépôts est granulaire avec augmentation de la taille de grains après traitement thermique, les mesures de la rugosité RMS ont montré une augmentation lors de la diminution du potentiel, les valeurs passent de 8.662 à 4.441 nm avant le recuit et de 0.942 à 2.299 nm après le recuit.

**Mots clés :** électrodéposé, ITO, glycérine,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , XRF, FTIR, UV-VIS, MEB, AFM.

## Abstract

In this work we studied the effect of the applied potential and the heat treatment at 400 ° C / 2h on the properties of molybdenum oxide ( $\text{MoO}_x$ ), this oxide was electrodeposited cathodic on an ITO (Indium oxide doped with tin) substrate from a glycerine solution containing 0.1 M salt sodium molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , the bath temperature maintained at 45 °C. The process and the domain of electrodeposited of  $\text{MoO}_x$  molybdenum oxide were considered by cyclic voltammetry. Chronoamperometry was used to develop  $\text{MoO}_x$  at different potential. Deposits developed have a brown yellow color that disappears after heat treatment. Measurement of the thickness showed that the increase in potential causes the increase of thickness and the annealing causes an increase in the size of the grains, the XRF x-ray fluorescence analysis shows that the atomic ratio Mo / O of our deposit is 1/3, this report confirms that our deposit is  $\text{MoO}_3$  molybdenum trioxide. FTIR analysis showed that the absorption band  $902\text{ cm}^{-1}$  attributed to the extension vibration of the  $\text{Mo} = \text{O}$  bond and the two other bands at  $767$  and  $497\text{ cm}^{-1}$  attributed to the vibration of the  $\text{Mo}-\text{O}$  bond, the bands confirm the existence of deposit of molybdenum trioxide  $\text{MoO}_3$ . Optical characterization by UV-VIS shows a decrease in transmittance before and after annealing of 76% to 45% and 85% to 77%, respectively, during the potential increase, an increase in transmittance values after heat treatment as a consequence of change produced at the structural level. The gap energy of the deposits obtained at different potentials before and after the annealing of 3.72 e V at 3.58 e V and 3.79 e V at 3.84 e V, respectively. The morphological characterization by SEM and AFM show that the topography of the deposits is granular with increase of the size of grains after heat treatment, the measurements of the roughness RMS showed an increase during the decrease of the potential, the values pass from 8.662 to 4.441 nm before annealing and from 0.942 to 2.299 nm after annealing.

**Key words:** electrodeposited, ITO, glycerin,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , XRF, FTIR, UV-VIS, SEM, AFM.