



EFFET DE LA DUREE DE TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES STRUCTURALE ET OPTIQUE DES COUCHES MINCES DE WO₃

Elaid OUADAH*, Nasr-Eddine HAMDADOU
Laboratoire de Micro et de Nanophysique (LaMiN), ENP Oran Maurice AUDIN, BP
1523 El Mnaouer, 31000 Oran, Algérie

*Ouadahelaid@gmail.com

Reçu le : 21/12/2018

Accepté le : 11/03/2019

RÉSUMÉ

Dans ce travail, des couches minces de trioxyde de tungstène WO₃ ont été élaborées sur des substrats en verre chauffés à une température de 350°C, en utilisant la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide "spray pyrolysis", à partir d'une solution aqueuse à base de tungstate d'ammonium (NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆ de concentrations de 10⁻³ M. L'intérêt de ce travail est l'amélioration de la qualité cristalline des couches minces de WO₃, par l'étude de l'influence de la durée de traitement thermique sur leurs propriétés structurales et optiques. En effet, les couches ont été soumises à des traitements thermiques à 400°C pendant 2heures et 4heures. Les couches minces obtenues ont été analysées par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-Visible de longueur d'onde λ comprise



entre 190nm à 1100nm. L'analyse par la DRX a montré que les couches minces cristallisaient dans la structure monoclinique, avec un groupe d'espace $P2/n$. Les paramètres du réseau sont : $a= 7.36\text{\AA}$, $b= 7.55\text{\AA}$, $c=7.60\text{\AA}$, $\beta=90.06^\circ$. La taille moyenne des grains des couches minces obtenues est de l'ordre de 88nm et l'épaisseur varie entre 176 à 210 nm. Les spectres de transmission UV- Visible confirment qu'il est possible d'obtenir des couches minces transparentes de WO_3 avec une transmittance dans le visible de 78%. A partir des spectres de transmittance nous avons déterminé la valeur de la bande interdite de transition indirecte à 3.55 eV de couches minces de WO_3 traitées à 400°C pendant 4heures.

MOTS CLES :

Couche mince / WO_3 /Spray pyrolysis/ profilomètre/ DRX / spectrophotométrie

1.Introduction :

Le trioxyde de tungstène WO_3 est l'un des oxydes transparents conducteurs (OTC), il présente une importance dans la technologie à semi-conducteur. Ce matériau a manifesté sa grande puissance à transformer ses propriétés optiques de l'état transparent à l'état opaque par application d'une faible tension électrique. Cette caractéristique a rendu ce matériau électrochromique [1],



photochromique [2], thermochromique [3], gazochromique [4], thermoélectrochromique [5], dans le domaine de fabrication des appareils électronique, ainsi que les écrans optiques et les fenêtres intelligentes [6, 7, 8]. Dans le domaine environnemental, les chercheurs ont exploité ce matériau pour la fabrication des capteurs de gaz afin de détecter les gaz toxiques comme le : NO_2 , NO , NH_3 , H_2S [9, 10] ainsi que d'autres gaz non toxiques tel que le : O_3 [11], O_2 [12], H_2 [13] et l'éthanol [14].

Le WO_3 possède une large bande optique dont la valeur est comprise entre (2.6 et 3.6eV), cette caractéristique a permis la préparation de couches minces avec d'excellentes propriétés optiques , c'est pour cela, que plusieurs méthodes d'élaboration ont été exploités par les chercheurs, parmi lesquelles : l'évaporation chimiques [15, 16], spray pyrolyse [17], pulvérisation cathodique [18], ablation laser pulsée [19], revêtement sol-gel [20], dépôt chimique en phase vapeur [21], l'électrodéposition [22].



Dans ce travail de recherche, l'intérêt s'est porté vers l'élaboration des couches minces de WO_3 par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide (spray pyrolysis), et ceci pour plusieurs raisons, citons parmi lesquelles : travail sous pression atmosphérique, c'est-à-dire qu'on a pas besoin d'aménager le vide (méthode sans vide), économique, taux de croissance élevé et même l'introduction des dopants sans aucune difficulté.

Après le dépôt, les couches minces ont subi un traitement thermique à 400 °C pendant 2 heures et 4 heures pour voir l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et optiques de couches obtenues.

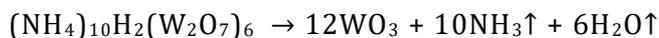
2.Travail expérimental :

2.1.Dépôt de couches minces :

Les couches minces de l'oxyde de tungstène WO_3 ont été élaborées sur des substrats en verre de dimensions (26x10x1) mm³ à une température de 350°C, par le moyen d'un dispositif spray pyrolysis de marque HOLMARC à



partir d'une solution aqueuse d'ammonium de tungstate. Les substrats en verre ont été nettoyés par rinçage à l'acétone et à l'éthanol pour éliminer les traces de graisse, ensuite par bain à ultrasons pour éliminer les traces de poussières. La solution utilisée a été préparée par la dissolution d'une quantité de tungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ dissoute dans l'eau d'ionisée à une concentration de 10^{-3} M. Les couches minces de WO_3 ont été élaborées par la pulvérisation de la solution sur des substrats en verre préalablement nettoyés et portés à une température de 350°C pendant 15 minutes avec un débit de $200 \mu\text{l}/\text{min}$, en utilisant de l'air à 1.5 bar de pression comme gaz porteur, le contact de la solution avec les substrats lui permet de réagir produisant des couches minces de WO_3 selon la réaction chimique suivante :



Les couches minces obtenues ont subi un traitement thermique à l'aide d'un four tubulaire programmable de marque MAGMA THERM à 400°C pendant 2 heures et

4heures. Le but de ce traitement thermique est de connaître l'effet de la durée de traitement thermique sur les propriétés structurale et optiques des couches minces obtenues.

2.2 Techniques de caractérisation :

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de marque INEL (Equinox 3000) avec la raie Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). L'épaisseur des couches minces obtenues a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de marque Dektak XT. La taille moyenne des grains de couches minces obtenue a été calculée en appliquant la formule de Scherrer [23] :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

La valeur de la largeur de la raie β est calculée à l'aide de la relation de Warren [24] :

$$\beta^2 = B^2 - b^2(2)$$

Avec : B : élargissement expérimental dont la valeur est donnée directement par le logiciel de traitement de données interfacé au diffractomètre.



b : élargissement instrumental égal à 0.08°.

La caractérisation optique a été effectuée par un spectrophotomètre de type SPECORD 210 Plus, avec une gamme de longueur d'onde comprise entre [190 et 1100 nm].

Le coefficient d'absorption optique est donné en fonction de l'épaisseur e de la couche mince et de la transmittance T par la loi de Beer [25] :

$$T = \exp^{-\alpha e} \quad (3)$$

La largeur de la bande interdite E_g des couches minces obtenu est déterminé par la loi de Tauc [26] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

3. Résultats et discussion :

3.1. Caractérisation structurale :

3.1.a. Mesure de l'épaisseur :

L'épaisseur a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak XT, le tableau 1 reporte les valeurs de l'épaisseur des couches minces obtenues.

Température(°C)	Avant de traitement thermique	Après de traitement thermique
-----------------	-------------------------------	-------------------------------



		400 °C	
Épaisseur (nm)	176	200	210

Tableau 1 : Epaisseurs des couches minces traitée avant et après de traitement thermique à 400°C pendant 2 heures et 4heures respectivement.

On remarque que l'épaisseur des couches minces obtenues augmente avec la durée de traitement thermique.

3.1.b. Analyse par DRX :

L'identification des couches minces de WO_3 a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de type INEL (Equinox 3000) avec $Cu-K\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction des couches minces de WO_3 obtenus avant et après le traitement thermique à 400°C pendant 2 heures et 4heures pour une concentration de la solution 10^{-3} M sont présentés dans la figure 1.

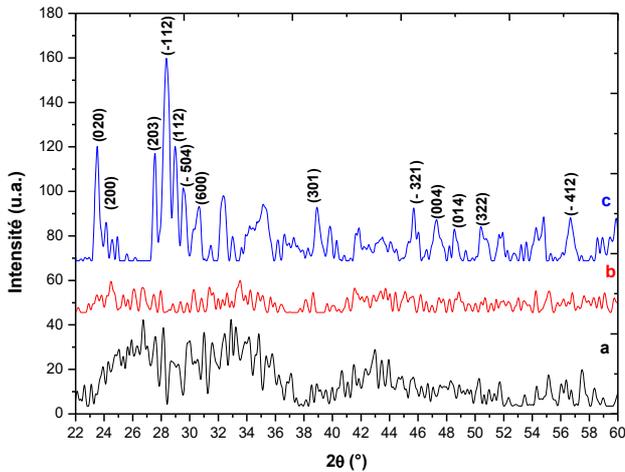


Figure 1 : Diagrammes de DRX des couches minces de WO_3 , sans traitement thermique (a), 400 °C, 2heures (b), 400°C, 4heures (c).

Les paramètres cristallins de nos couches minces tels que les distances inter-réticulaires et leur (hkl) correspondants, les paramètres de maille et la taille moyenne des grains après un traitement thermique à 400°C pendant 4heures respectivement sont récapitulés dans le tableau 2.

2θ (°)	(hkl)	I (%)	d_{hkl} (Å)	a,b,c (Å) β (°)	D (nm)
23.53	(020)	84	3.77792		
24.16	(200)	65	3.6808		



27.58	(203)	80	3.23158	a=7.361 6 b=7.555 8 c=7.607 8 β=90.06	88
28.36	($\bar{1}$ 12)	100	3.14439		
28.93	(112)	81	3.08371		
29.53	($\bar{5}$ 04)	64	3.02248		
32.32	(600)	60	2.76761		
38.92	(301)	39	2.31246		
45.73	($\bar{3}$ 21)	34	1.9824		
47.17	(004)	31	1.9102		
48.46	(014)	33	1.8769		
50.80	(322)	34	1.79582		
56.65	($\bar{4}$ 12)	34	1.62345		

Tableau 2 : Les valeurs de paramètres cristallins de la couche mince de WO_3 obtenue après un traitement thermique sous air à 400 °C pendant 4 heures par 10^{-3} mol.l⁻¹.

L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) montre que les échantillons obtenus avant le traitement thermique ont une structure amorphe. Le même résultat a été obtenu après le traitement thermique à une température de 400°C pendant 2 heures. L'augmentation de la durée de traitement thermique jusqu'à 4 heures à la même température de 400°C, permet ces échantillons de passer de l'état amorphe à l'état cristallin de structure monoclinique. Donc, pour le passage de l'état amorphe à l'état cristallin, il faut traiter thermiquement les échantillons à une température de 400°C pendant 4 heures. Tous les pics de diffraction correspondent au trioxyde de tungstène, identifié à l'aide de la fiche JCPDS



N°43-1035, de structure cristallin monoclinique avec des paramètres de réseau $a=7.3616 \text{ \AA}$, $b=7.5558 \text{ \AA}$, $c=7.6078 \text{ \AA}$ et $\beta =90.06^\circ$.

3.2. Caractérisation optique :

L'étude de la caractérisation optique qui regroupe l'absorbance et la transmittance a été effectuée par un spectrophotomètre de type SPECORD 210 Plus de spectre UV-Visible, de longueur d'onde λ comprise entre 190 et 1100 nm.

3.2.a. Absorbance :

La figure 2 présente la variation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

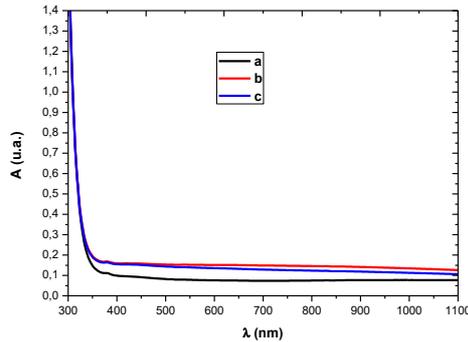


Figure 2 : Spectres de l'absorbance optique des couches minces de WO_3 , sans traitement thermique (a), 400°C, 2heures (b), 400°C, 4heures (c).

La figure 2 montre que l'absorbance a diminué quand la longueur d'onde a augmenté, elle diminue fortement dans le domaine ultra-violet où sa valeur est passée de 1.4 u.a à 0.2 u.a et une diminution moyenne dans le domaine visible où sa valeur est passée de 0.2 u.a à 0.1 u.a. Le traitement thermique influe aussi sur l'absorbance optique, les couches minces ayant subi un traitement thermique possèdent une meilleure absorbance dans le très proche ultra-violet, par contre la plus faible absorbance a été observée pour les couches minces sans traitement thermique, d'autre part l'absorbance de la couche mince traitée à 400 °C pendant

2heures est importante comparée à celle traitée à 400 °C pendant 4heures.

3.2.b. Transmittance :

La figure 3 présente la variation de la transmittance T en fonction de la longueur d'onde λ .

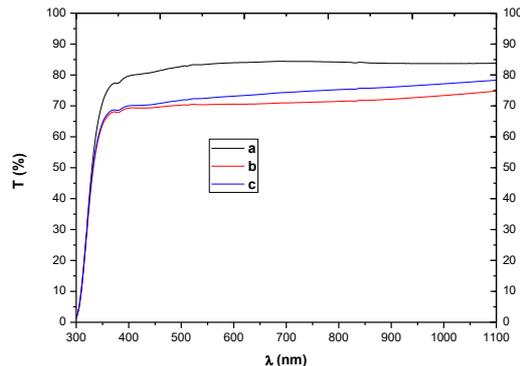


Figure 3: Spectres de la transmittance optique des couches minces de WO_3 , sans traitement thermique (a), 400°C, 2heures (b), 400°C, 4heures (c).

La figure 3 montre une augmentation de la transmittance optique avec l'augmentation de la longueur d'onde, d'où une meilleure transmittance dans la région du visible qui atteint 84%, pour les couches minces sans traitement thermique, par contre les couches minces traitées à 400°C pendant



2heures présentent la plus faible transmittance qui atteint 74%. On outre, la durée du traitement thermique a un effet sur la transmittance optique, d'où à la même température 400°C, la transmittance a été améliorée de 74% pendant 2 heures à 78% pendant 4 heures.

3.2.c. Détermination de la bande interdite :

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite, nous avons utilisé l'expression de transition optique suivante : $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie $h\nu$ représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g . Dans le cas de $n=2$ nous avons obtenus la figure4.

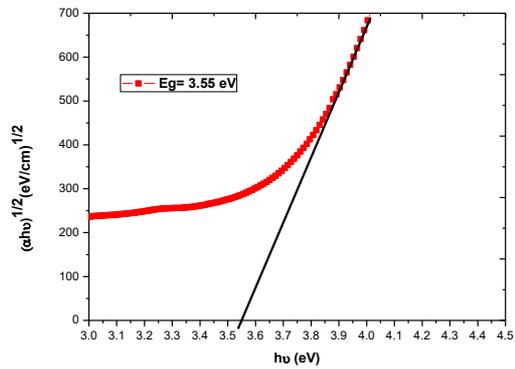


Figure 4 : Extrapolation de la largeur de la bande interdite indirecte des couches minces de WO_3 traités à $400^\circ C$ pendant 4heures.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe nous permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Le tableau 3 regroupe la valeur de bande interdite indirecte pour un échantillon traité thermiquement à $400^\circ C$ pendant 4 heures.

Nature de la transition	Valeur de n	Valeur de la largeur de la bande interdite
Indirecte	n=2	3.55

Tableau 3: Bande interdite, directe et indirecte pour l'échantillon traité thermiquement à $400^\circ C$ pendant 4 heures.



D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la couche mince traité thermiquement à 400°C pendant 4 heures possède une bande interdite indirecte de largeur l'ordre de 3.55 eV.

4. Conclusion :

Des couches minces de trioxyde de tungstène ont été préparées par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide (spray pyrolysis) sur des substrats en verre portés à une température de 350°C. Les couches minces obtenues on subit des traitements thermiques à 400°C pendant 2 heures et 4 heures. L'analyse par DRX a révélé qu'elles cristallisent dans la structure monoclinique. La taille moyenne des grains des couches minces obtenues est de l'ordre de 88nm et l'épaisseur varie entre 176 nm à 210 nm. L'analyse par le spectrophotomètre montre que l'absorbance des couches minces traité à 400 °C pendant 4 heures est important comparé à celle traité à 400°C pendant 2 heures. Le trioxyde de tungstène est l'un



des meilleurs oxydes transparent conducteur. Les meilleures transmittances dans le domaine du visible ont été obtenues pour les couches minces non traitée a atteint 85%. La durée de traitement thermique a un effet sur l'amélioration de la transmittance optique. La bande interdite de ces couches minces obtenue est de nature indirecte.

REFERENCES

- [1] H.M.A. Soliman, A.B. Kashyout, M.S.E. Nouby, A.M. Abosehly, J. Mater. Sci. Mater. Electron.21, 1313 (2010).
- [2] D. Ding, Y. Shen, Y. Ouyang, Z. Li, Thin Solid Films 520, 7164 (2012).
- [3] V.B. Kumar, D. Mohanta, Bull. Mater. Sci. 34, 435 (2011)
- [4] L. Zhuanga, X. Xub, H. Shen, Surf. Coat.Technol. 167, 217 (2003).
- [5] H. Wang, Y. Gan, X. Dong, S. Peng, L. Dong, Y. Wang, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 23, 2229 (2012).
- [6] P.K. Biswas, N.C. Pramanik, M.K. Mahapatra, D. Ganguli, J. Livage. Materials Letters 57, 4429-4432 (2003).
- [7] A. Agrawal, J.P. Cronin, R. Zhang, Solar Energy Materials and Solar Cells 31, 9-21 (1993).
- [8] M. Deepa, T.K. Saxena, D.P. Singh, K.N. Sood, S.A. Agnihotry, ElectrochimicaActa, 10, 1974-1989, (2006).



- [9] W. Zeng, Y. Li, H. Zhang, J. Mater. Sci. Mater. Electron.25, 1512 (2014).
- [10] O. Berger, W.J. Fischer, J. Mater. Sci. Mater. Electron.15, 463 (2004).
- [11] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B: Chemical, 64, 182-188,(2000).
- [12] K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Sensors and Actuators B: Chemical, 77, 478-483, (2001).
- [13] G.N. Chaudhari, A.M. Bende, A.B. Bodade, S.S. Patil, V.S. Sapkal, Sensors and Actuators B: Chemical, 115, 297-302, (2006).
- [14] Y.Wang, Z. Chen, Y. Li, Z. Zhou, X. Wu, Solid-State Electron, 45, 639644, (2001).
- [15] S. H. Lee et al. Journal of Applied Physics, 88, 3076-3078, (2000).
- [16] R. Azimirad, O. Akhavan and A. Z. Moshfegh, Journal of Electrochemical Society , 153, 49-55, (2006).
- [17] J. Hao, S. A. Studenikin and M. Cocivera, Journal of Applied Physics, 90, 5064 5072, (2001).
- [18] S. A. Aly, Defect and Diffusion Forum,11, 295-296 (2009).
- [19] E. Gyuorgy, G. Socol, I. N. Mihailescu, C. Ducu and S. Ciuca, Journal of Applied Physics, 97, 1112911135, (2005).
- [20] G. Garcia-Belmonte, P. R. Bueno, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, Journal of Applied Physics, 96, 853-861, (2004).
- [21] M. Seman and C. A. Wolden, Journal of Vacuum Science and Technology A, 21, 1927, (2003).



[22] C. Qi, Z. Tan, Z. Feng, L. Yu, J. Mater. Sci. Mater. Electron.25, 1553 (2014).

[23] D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass, (1956).

[24] B.E. Warren, J. Appl. Phys. 12, 375 (1981).

[25] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, pari sVI (1987).

[26] Tauc. J. Grigorovi ci R. and Vancu. Phys. Stat. Solid.(1996).9.627.