

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

**THESE PRESENTE POUR OBTENIR  
LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**En Physique**

*Etude des propriétés physiques de couches minces  
TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques*

**Présentée par:**

***HANINI Faouzi***

**Devant le jury :**

**Président: M. Mahtali**

**Prof. Université Constantine 1**

**Rapporteur: A. Bouabellou**

**Prof. Université Constantine 1**

**Examineurs: F. Chemam**

**Prof. Université Tébessa**

**M. Boudissa**

**Prof. Université Sétif 1**

**A. Djelloul**

**Prof. Université Khenchela**

**Soutenu le: 27/ 11/2014**

---

# Remerciements

---

*Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce travail de thèse au sein du **Laboratoire Couches Minces et Interfaces** de l'**Université Constantine 1**. Cette thèse m'a permis de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.*

*Je remercie tout d'abord le grand puissant **Dieu** qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, le Professeur **A. BOUABELLOU**, directeur du **Laboratoire Couches Minces et Interfaces** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, proposé ce sujet et mis tous les moyens à ma disposition afin de mener à bien ce travail. Ainsi, il m'a donné toutes les chances nécessaires pour m'imprégner d'un domaine scientifique très en vue. Sa disponibilité, sa pédagogie et son expérience m'ont été très précieuses tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés durant toutes ces longues années.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **M. MAHTALI**, Professeur à l'**Université Constantine 1**, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Le fait que Messieurs **F. CHEMAM**, Professeur à l'**Université de Tébessa**, **A. DJELLOUL**, Professeur à l'**Université de Khenchela** et **M. BOUDISSA**, Professeur à l'**Université de Sétif 1**, font partie du jury de soutenance, est un honneur pour moi et je les remercie vivement.*

*Merci à Monsieur **T. KERDJA**, que Dieu ait son âme en son vaste paradis, et toute l'équipe du **CDTA** (**Centre de Développement des Techniques Avancées**) d'Alger pour la préparation des échantillons par PLD.*

*Je ne saurais oublier de remercier Monsieur le professeur **K. BOUKHEDDADEN** de l'**université de Versailles (France)** pour les mesures d'ellipsométrie.*

---

Mes Sincères remerciements vont également à Messieurs **M. BOUAFIA** et **S. AMARA** du Département d'Optique et de Mécanique de Précision, Université de Sétif 1, pour les analyses AFM.

Je remercie en particulier **Y. BOUACHIBA**, **F. KERMICHE**, **A. TAABOUCHE**, **M. HEMISSI** et **D. LAKHDARI** pour leur générosité et gentillesse et pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.

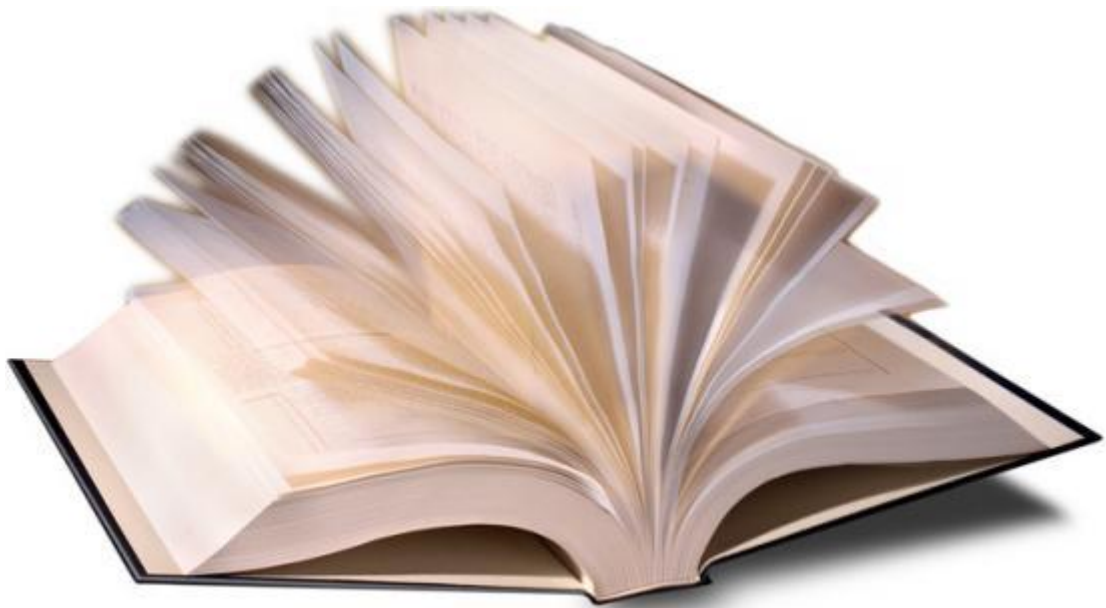
Mes remerciements s'adressent également à toutes les équipes du Laboratoire Couches Minces et Interfaces, *enseignants, chercheurs, étudiants et techniciens* avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et dont la bonne humeur permanente m'a permis de travailler dans une ambiance agréable tout au long de la période de cette thèse.

Je remercie mon père **LARBI** pour tout ce qu'il a fait pour moi. Il s'est beaucoup sacrifié pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Ma reconnaissance envers lui est inexprimable. Une précieuse pensée pour ma si chère maman **K. MERZOUGUI** que Dieu l'accueille dans son vaste paradis. Merci à vous *mes chers frères et sœurs*; vous qui m'avez toujours poussé vers l'avant et cru en moi.

Avant de finir, Je remercie également mes amis et collègues: **A. HAFDALLAH**, **M. KHECHBA**, **C. SADRATI**, **B. BOUDAIRA**, **I. GUITICHE**, **F. ZAMEL**, et **F. DJEFAFLIA** pour leur soutien et leurs conseils.

---

# *Table des matières*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I : Etude bibliographique sur le dioxyde de titane</i></b>	
<b>I. 1. Le dioxyde de titane</b>	<b>3</b>
<b>I. 2. Propriétés structurales</b>	<b>3</b>
I. 2. 1. Phase anatase	6
I. 2. 2. Phase rutile	6
<b>I. 3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines de TiO<sub>2</sub></b>	<b>7</b>
<b>I. 4. Propriétés optoélectroniques</b>	<b>8</b>
<b>I. 5. Propriétés électriques</b>	<b>10</b>
<b>I. 6. Intérêt des couches d'oxyde de titane</b>	<b>11</b>
I.6.1. La photochimie	11
I.6.3. Application dans les systèmes électrochromes	12
I.6.3. Guide d'onde	12
<b>I-7. Le dopage du dioxyde de titane</b>	<b>14</b>
I.7.1. Dopage cationique avec métaux de transition	14
I.7.2. Dopage anionique avec les non métaux	14
<b><i>Chapitre II : Synthèse du TiO<sub>2</sub> en couche mince</i></b>	
<b>II.1. Synthèse du TiO<sub>2</sub> en couche mince</b>	<b>16</b>
II. 1.1. Dépôt de films minces par voie sol-gel	18
II. 1.1.1. Les précurseurs	19
II. 1.1.2. Mécanismes réactionnels	19
II. 1.1.3. La transition sol-gel	21
II. 1.1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions	22
II. 1.1.5. Différents procédés de dépôt	23
II. 1.2. Dépôt des couches minces par ablation laser	25
II.1.2.1. Principe	25
II.1.2.2. Types de lasers	26
II.1.2.3. Avantages et inconvénients de la technique PLD	31

**Chapitre III : Procédures expérimentales**

<b>III.1. Procédés de dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub></b>	<b>33</b>
III. 1. 1. Préparation des substrats	33
III. 1. 2. Dépôt par "Sol-Gel"	34
III. 1. 2. 1. Préparation de la solution TiO <sub>2</sub>	34
III. 1. 2. 2. Procédé trempage-tirage ou dip-coating	35
III. 1. 3. Technique d'ablation laser (PLD)	36
III. 1. 3. 1. Dispositif expérimental de dépôt par PLD.	36
<b>III.2. Techniques de caractérisation</b>	<b>37</b>
III. 2. 1. La diffraction des rayons X (DRX)	37
III. 2. 1. 1. Détermination des paramètres de maille	39
III. 2. 1. 2. Déterminations des contraintes	39
III. 2. 1. 3. Taille des gains	40
III. 2. 2. La microscopie à force atomique (AFM)	40
III. 2. 3. La spectroscopie UV-Visible.	41
III. 2. 3. 1. Mesure de l'épaisseur	42
III. 2. 3. 2. Détermination du Coefficient d'absorption $\alpha$	44
III. 2. 3. 3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	45
III. 2. 4. L'ellipsométrie spectroscopique UVISEL	46
III. 2. 5. Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme	50
III. 2. 6. Mesures électriques	52
III. 2. 7. La spectroscopie Raman	54
III. 2. 8. La spectroscopie FTIR	55

**Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations**

<b>IV.1. Couches déposées par Sol-Gel</b>	<b>57</b>
IV.1.1. Echantillons d'oxyde de titane non-dopés à 4 couches	57
IV.1.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	57
IV.1.1.2. Transmittance	61
IV.1.1.3. Mesures électriques	65
IV.1.1.4. Analyse Raman	67

---

<b>IV.1.1.5. Analyse FTIR</b>	<b>68</b>
<b>IV.1.2. Couches mince d'oxyde de titane dopé au cuivre</b>	<b>69</b>
<b>IV.1.2.1. Propriétés structurales</b>	<b>69</b>
<b>IV.1.2.2. Propriétés optiques</b>	<b>73</b>
<b>IV.1.2.3. Propriétés diélectriques</b>	<b>76</b>
<b>IV.1.2.4. Susceptibilité optique</b>	<b>78</b>
<b>IV.1.2.5. Propriétés de guidage optique</b>	<b>79</b>
<b>IV.1.2.6. Propriétés électriques</b>	<b>82</b>
<b>IV.2. Couches déposées par PLD</b>	<b>84</b>
<b>IV.2.1. Echantillons d'oxyde de titane non-dopés</b>	<b>84</b>
<b>IV.2.1.1. Effet des substrats</b>	<b>84</b>
<b>IV.2.2. Effet de dopage</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.2.1. Echantillons d'oxyde de titane dopés en aluminium</b>	<b>92</b>
<b>IV.3. Synthèse des résultats obtenus</b>	<b>102</b>
<b><i>Références</i></b>	<b>105</b>
<b><i>Annexe: fiche JCPDS de TiO<sub>2</sub></i></b>	<b>111</b>

---

# *Introduction générale*





---

## Introduction générale

La thématique de la thèse de Doctorat en Sciences s'inscrit dans un domaine de recherche d'actualité en Sciences des Matériaux. Cela implique l'élaboration et l'étude des matériaux nanostructurés avec des propriétés pré-requis qui présentent un intérêt scientifique et technologique certain. Dans ce contexte, la thèse porte essentiellement sur d'une part l'élaboration, à l'aide de deux techniques chimique et physique, du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  en couches minces et, d'autre part, l'étude de ses différentes propriétés physiques.

En effet, les films minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparence optique dans le visible). Ces caractéristiques permettent l'utilisation des films  $\text{TiO}_2$  dans les composants optiques et optoélectroniques, détecteurs, photocatalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés, et dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) [1,2].  $\text{TiO}_2$  s'avère être également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [3]. Le dioxyde de titane cristallin ( $\text{TiO}_2$ ) existe sous trois formes différentes: anatase, rutile et brookite. Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase la plus active du point de vue photocatalytique [4,5]. Toutefois, cette activité se restreint à l'utilisation des rayonnements ultraviolets qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [6].

C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour. Cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage qui déplace la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$  vers les grandes longueurs d'ondes «Redshift», en introduisant des niveaux d'impuretés et de défauts dans la structure électronique de la bande interdite, dont la nature, disons-le, est primordiale. Cependant, les performances des couches minces d'une manière générale, et celles de  $\text{TiO}_2$  en particulier, dans ces domaines d'application sont le plus souvent dictées par la nécessité d'un indice de réfraction de plus en plus élevé, un coefficient d'absorption le plus bas possible et une surface plus polie.

Or, tout cela n'a été rendu possible qu'avec les avancées technologiques enregistrées dans le domaine du dépôt de couches minces par l'utilisation de plusieurs techniques physiques de dépôt telles que la pulvérisation réactive [7], l'évaporation par faisceau d'électrons [8] et le dépôt par arc [9,10]. Aussi, est-il devenu impératif de maîtriser les

processus d'élaboration de tels matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés.

La thèse a pour objectif principal l'optimisation des paramètres inhérents aux deux méthodes de synthèse sol-gel et ablation laser pulsé (PLD) utilisées pour l'élaboration des couches minces  $\text{TiO}_2$  en étudiant l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés microstructurales, optiques et électriques des couches déposées. Les techniques expérimentales d'analyse mises en oeuvre sont la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique pour les caractérisations structurale et morphologique, l'ellipsométrie spectroscopique, les spectroscopies **Raman**, de transmission UV-Vis et des lignes noires pour l'étude des propriétés optiques.

En plus de l'introduction, de la conclusion et des références, le manuscrit est présenté sous forme de quatre chapitres:

- i) Le premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de titane, de l'état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques, ou encore électriques. Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation des différents domaines d'applications de l'oxyde de titane en couches minces.
- ii) Dans le deuxième chapitre, nous accordons une attention particulière au procédé sol-gel et à l'ablation laser pulsé (PLD) utilisées pour l'élaboration des couches minces  $\text{TiO}_2$ .
- iii) Le troisième chapitre « *Procédures expérimentales* » présente les procédures utilisées pour faire croître les films minces d'oxyde de titane et les principaux dispositifs mis en oeuvre pour déterminer les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces obtenues.
- iv) Dans le quatrième et dernier chapitre, nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux échantillons élaborés par les deux méthodes de dépôts.

## *Chapitre I*

# *Etude bibliographique sur le dioxyde de titane*



## I. 1. Le dioxyde de titane

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par **William Gregor** qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite  $\text{FeTiO}_3$ . Quatre ans plus tard, le chimiste allemand **Martin Heinrich Klaproth** redécouvrit cet élément dans le minerai rutilé, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (Figure I. 1). Cet oxyde, relativement abondant dans l'écorce terrestre, bon marché et faiblement toxique, est connu depuis plusieurs décennies comme pigment blanc dans les peintures, les papiers et les plastiques ou comme excipient dans les médicaments. Au cours de la dernière décennie, ce composé a connu un regain d'intérêt en raison de la découverte de ces propriétés pour des applications diverses, et notamment pour la photocatalyse (photocatalyse hétérogène [11,12], photohydrophobicité [13]), les revêtements antireflets [14], les guides d'ondes optiques [15], les cristaux photoniques [16], les dispositifs à base de structures métal/ferroélectrique/isolant/semi-conducteur [17] et les photovoltaïques [18, 19].



Figure I. 1: Espèces minérales formées d'oxyde de titane: (a) anatase; (b) rutile; (c) brookite. (Source:Wikipédia)

## I. 2. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane est principalement connu sous trois formes (Tableau I.1): anatase [20], rutile [21] et brookite [22] sont les formes les plus couramment rencontrées pour des conditions de synthèse « classiques » (Figure I.4). Sous certaines conditions de pression et de température, d'autres formes ont également été observées :  $\text{TiO}_2$  (B) type **Bronze** de **Wadsely**,  $\text{TiO}_2$  (H) type **Hollandite**,  $\text{TiO}_2$  (R) type **Ramsdelite** et  $\text{TiO}_2$  (II) type  $\alpha\text{-PbO}_2$  (Figure I.2) [23-24].

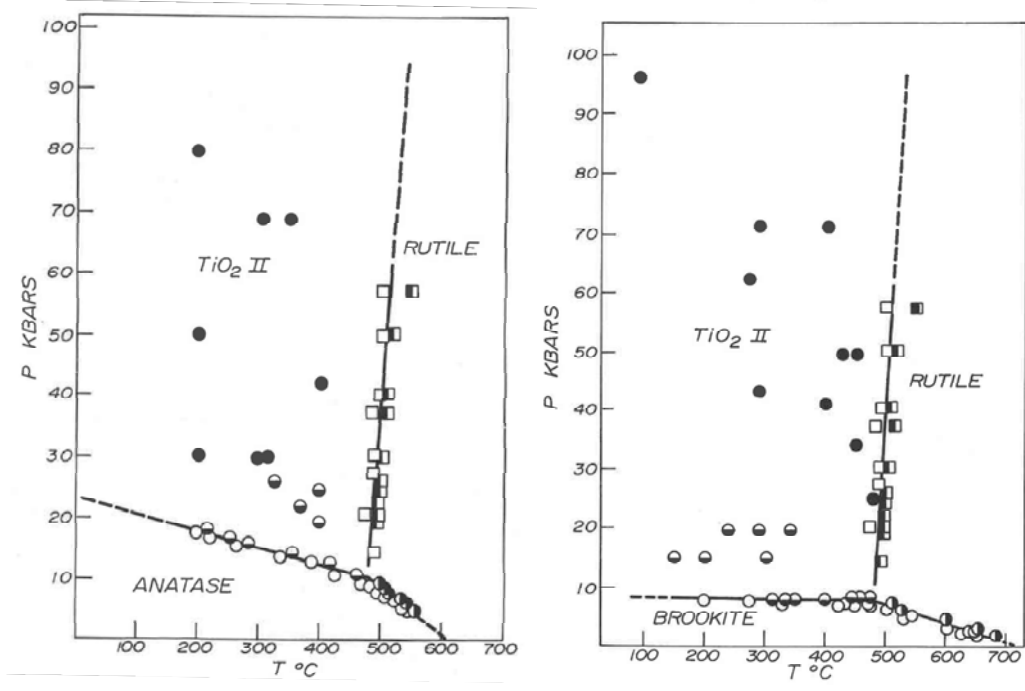


Figure I. 2: Diagramme pression-température illustrant les conditions de transformations de (a) l'anatase et (b) de la brookite en rutile ou en  $TiO_2$  de type II (type  $\alpha-PbO_2$ ) [22].

De plus, dans le système Ti-O, à l'équilibre thermodynamique, la stoechiométrie en oxygène des phases  $TiO_x$  peut varier entre  $0 < x < 2$ . Il est possible de rencontrer les phases suivante,  $Ti$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_nO_{2n-1}$  (Figure I. 3).

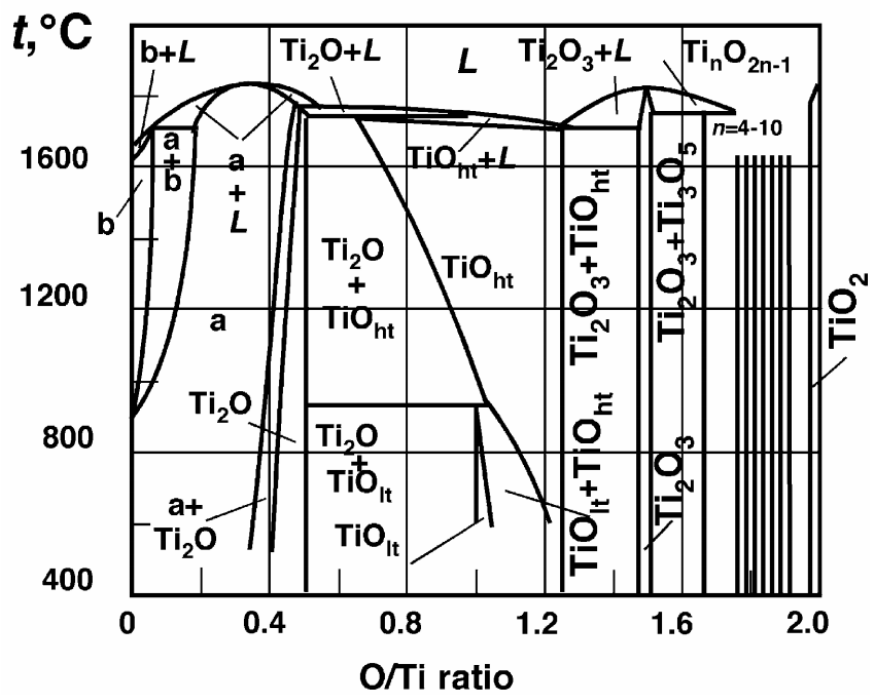
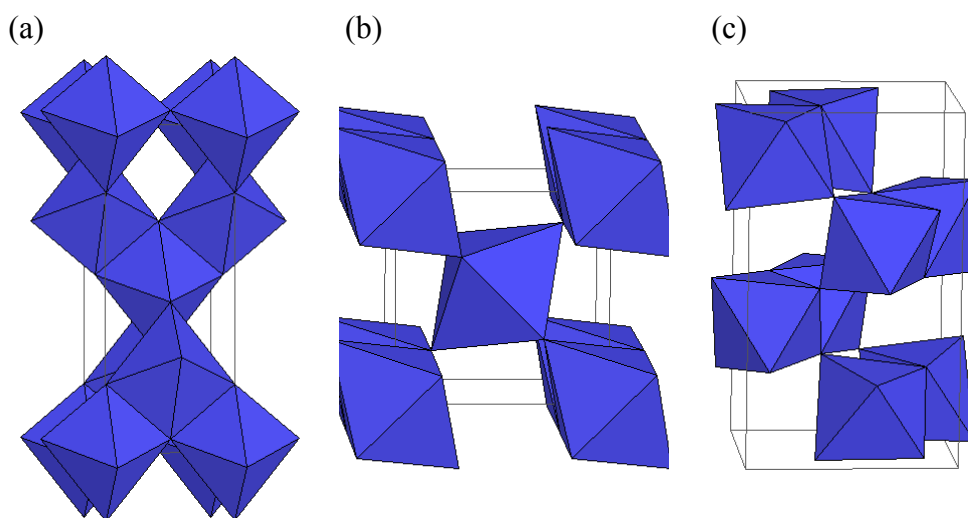


Figure I. 3: Diagramme de phase Ti-O [25,26]

Pour toutes ces variétés de  $\text{TiO}_2$ , le titane est en coordinence octaédrique  $\text{TiO}_6$  (Figure I. 4). Ce sont les distorsions plus ou moins marquées des octaèdres et les modalités d'enchaînements de ces derniers qui sont à l'origine de la différenciation entre les phases. Les octaèdres sont peu distordus dans le cas du rutile et le maximum de déformation est atteint dans le cas de l'anatase. Les octaèdres de l'anatase présentent néanmoins une symétrie plus élevée que ceux de la brookite.

**Tableau I. 1:** Propriétés structurales des polymorphes  $\text{TiO}_2$

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	$\text{TiO}_2$		
Polymorphe $\text{TiO}_2$	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Quadratique $I4_1/amd$	Quadratique $P4_2/mnm$	Orthorhombique $Pdca$
Paramètre de maille ( $\text{Å}^\circ$ )	$a = 3,7852$	$a = 4,5930$	$a = 5,4558$
	$c = 9,513$	$c = 2,9590$	$b = 9,1819$
$Z$	4	2	8
Densité	3,89	4,27	4,12
Volume d'espace par unité $\text{TiO}_2$ ( $\text{Å}^3$ )	34,1	31,0	32,2



**Figure I. 4:** Schéma de l'enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_2$  de chacune des trois variétés cristallines courantes de  $\text{TiO}_2$ : (a) Anatase; (b) Rutile; (c) Brookite. Source: (<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>)

Comme la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont quadratiques.

Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane (Figure I. 4).

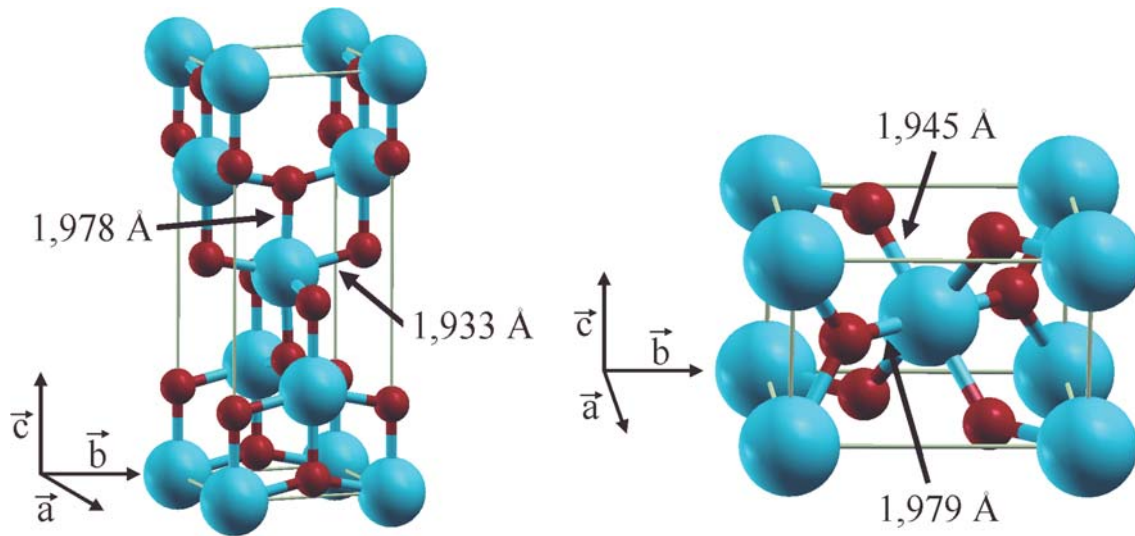


Figure I. 5: Mailles élémentaires de  $\text{TiO}_2$ : (a) anatase; (b) rutile. En clair  $\text{Ti}^{4+}$  et en foncé  $\text{O}^{2-}$ .

### I. 2. 1 Phase anatase

Le groupe d'espace de la phase anatase est  $I4_1/amd$ , avec le titane sur le site  $4a$  et l'oxygène sur le site  $8e$ . Ce qui nous donne 2 atomes de Ti en  $[0,0,0]$  et  $[0,1/2,1/4]$  et 4 atomes d'oxygène en  $[0,0,u]$ ,  $[0,0,-u]$ ,  $[0,1/2,u+1/4]$  et  $[1/2,0,-u+3/4]$  en coordonnées cristallines (Figure-I. 5a). La maille conventionnelle est quadratique simple. Toutefois, la maille conventionnelle n'est pas primitive, donc tous les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire  $[1/2,1/2,1/2]$ . La maille primitive est quadratique à base centrée ; les coordonnées des vecteurs de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont  $a=[1/2,-1/2,1/2]$ ,  $b=[1/2,1/2,1/2]$ ,  $c=[-1/2,-1/2,1/2]$  en coordonnées cristallines. Alors, dans les coordonnées cristallines de la maille primitive, les atomes se situent : pour Ti en  $[0,0,0]$  et  $[0,3/4,1/4]$ , pour O en  $[0,u,u]$ ,  $[0,-u,-u]$ ,  $[1/2,u+3/4,u+1/4]$  et  $[1/2,-u+3/4,-u+1/4]$ . La phase anatase se décrit au moyen des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et d'un paramètre interne  $u$ .

### I. 2. 2 Phase rutile

Le groupe d'espace de la phase rutile est  $P4_2/mnm$  qui est quadratique, avec le titane sur le site  $2a$  et l'oxygène sur le site  $4f$  (notation des tables cristallographiques [27]). Ce qui donne 2 atomes de Ti en  $[0,0,0]$  et  $[1/2,1/2,1/2]$  et 4 atomes d'oxygène en  $[u,u,0]$ ,  $[-u,u,0]$ ,  $[u+1/2,1/2-u,1/2]$  et  $[1/2-u,u+1/2,1/2]$  en coordonnées cristallines. La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et un paramètre interne  $u$  (Figure-I. 5b).

### I. 3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines de TiO<sub>2</sub>

La phase rutile peut exister à n'importe quelle température en dessous de 1800°C, tandis que l'anatase qui est une phase métastable, se change en structure rutile aux alentours de 700°C. La transformation est irréversible. Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux.

Le comportement particulier des nanomatériaux peut s'expliquer par un effet de surface. A l'échelle nanométrique, une quantité importante d'atomes se trouve en surface des grains. En conséquence, les propriétés des matériaux présentent des modifications importantes par rapport aux mêmes matériaux à gros grains. Ainsi, l'énergie de surface, appelée  $\gamma$ , pour qu'une phase soit thermodynamiquement stable en dehors des domaines de stabilité classiques, s'exprime comme suit:

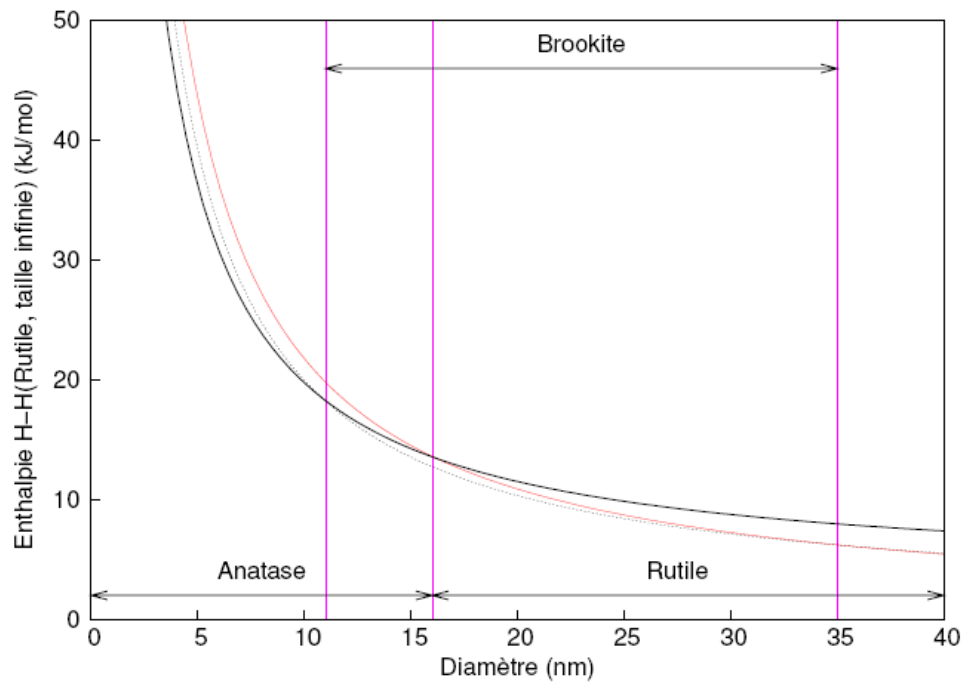
$$\gamma = \alpha V + \beta S, \dots \dots \dots (I. 1)$$

Avec  $\alpha$  et  $\beta$  les énergies libres respectivement par volume  $V$  et par surface  $S$ .

Alors que l'énergie libre en volume est inférieure dans le cas du rutile, la tendance est inversée dans le cas de l'énergie libre de surface. En présence de cristallites de petite taille, le rôle de l'énergie de surface est exalté: l'énergie libre est alors minimisée dans le cas de l'anatase, ce qui stabilise cette dernière.

**Banfield et al.** [28] ont montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé.





**Figure I. 6:** Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [28].

Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après *Griibb et al.*, [29] l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de  $\text{TiO}_2$  lorsque les cristaux sont de taille nanométrique.

#### I. 4. Propriétés optoélectroniques

L'oxyde de titane est un semi-conducteur à large gap au même titre que  $\text{ZnO}$  (3.3eV) et  $\text{CdS}$  (2.7). A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, les semi-conducteurs comme  $\text{TiO}_2$  se caractérisent par une bande de valence,  $B_v$  remplie et une bande de conduction  $B_c$  vide séparées par une bande interdite  $E_g$ . La bande de valence est composée majoritairement des orbitales 2p des atomes d'oxygène et la bande de conduction des orbitales 3d des atomes de titane.

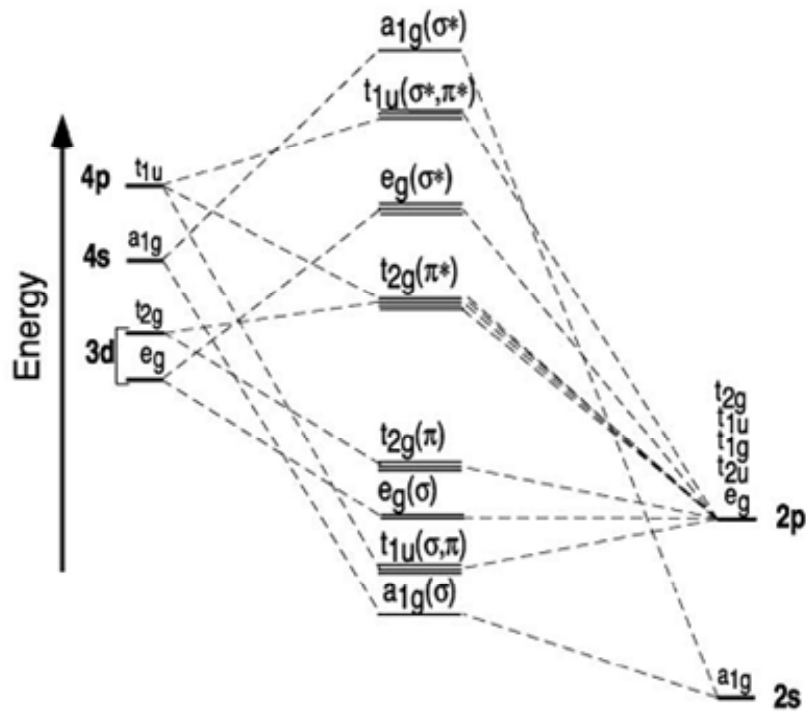


Figure I. 7: Représentation schématique de la structure électronique de  $\text{TiO}_2$  [25].

Le rutile présente une bande interdite de largeur 3,0 eV alors que celle de l'anatase est de 3,2 eV [30]. La Bande interdite de la phase anatase et rutile a été déterminé expérimentalement par la méthode de Tauc (*voir chapitre III*). Le coefficient d'absorption suit une dépendance en énergie  $(h\nu - E_g)^2$  caractéristique des transitions interdites autorisées, comme illustre la représentation  $\alpha^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons (Figure I.6)

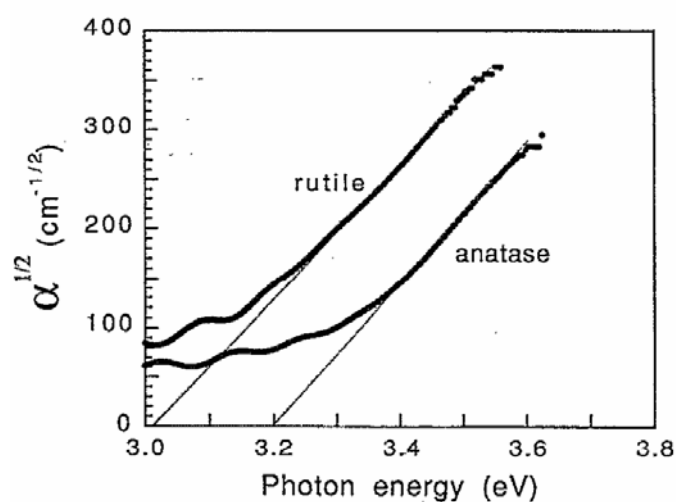


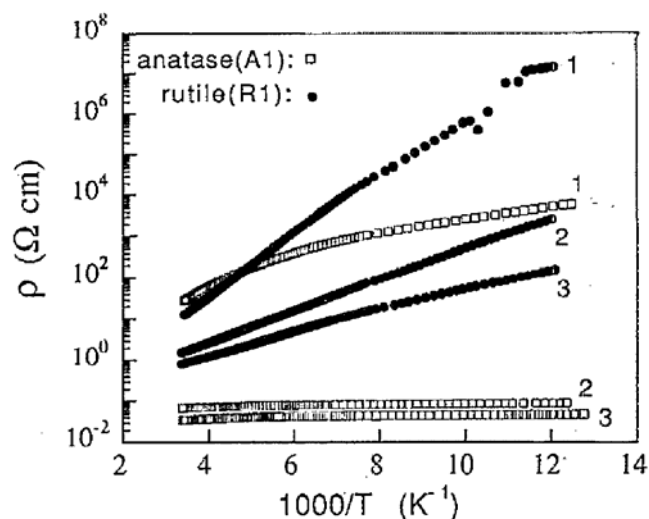
Figure I. 8: Représentation du coefficient d'absorption  $\alpha^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons [30]

Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique pouvant être assuré sous forme thermique ( $kT$ ) ou électromagnétique ( $h\nu$ ), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains des électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction. Les photons qui peuvent être absorbés par le rutile et l'anatase ont donc des longueurs d'onde respectivement 400 et 380 nm, correspondant à des radiations du domaine de l'ultra-violet. Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent circuler dans la bande de conduction  $Bc$  vers la zone des potentiels croissants. Le mouvement de l'électron dans la bande de valence  $Bv$  laisse une place vacante qui sera occupée par un autre électron. Le déplacement des électrons, suivi de l'occupation des places libres, équivaut à un déplacement de trous dans le sens opposé, on parle de recombinaison directe électron/trou.

## I. 5. Propriétés électriques

La conductivité des films A-TiO<sub>2</sub> et R-TiO<sub>2</sub> est modifiée pour les films minces qui présentent des propriétés électriques sous-stœchiométriques déficitaires en oxygène TiO<sub>x</sub> ( $1.75 < x < 2$ ). La conductivité augmente nettement avec la sous-stœchiométrie, passant de  $10^{-7}$  et  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, à une conductivité de 1 et  $10^2$  S.cm<sup>-1</sup> pour la phase A-TiO<sub>2</sub> et R-TiO<sub>2</sub> [30,31]. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels  $Ti^{3+}$  (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [31] qui sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type  $n$ . La nature de la conduction dans un matériau peut être caractérisée par l'évolution de la conductivité (ou résistivité) en fonction de la température. En effet, la conductivité d'un métal diminue lorsque la température augmente tandis que le phénomène inverse se produit généralement dans les semi-conducteurs classiques.

La figure I.7 présente la résistivité en fonction de  $1000/T$ , enregistrée pour des films d'anatase et de rutile après un traitement thermique réducteur à 400 et 500°C sous vide ( $10^{-7}$  Torr). Après dépôt et avant traitement thermique, les deux films déposés ont une résistivité élevée et la conduction est thermiquement activée. Après réduction, la résistivité des films anatase est constante. Ce comportement est similaire à celui observé dans le silicium et le germanium fortement dopé et dégénéré [32]. Tandis que le comportement de la résistivité en fonction de la température pour R-TiO<sub>2</sub> n'est pas modifié par l'insertion de défauts, et l'énergie d'activations est de l'ordre de 76 meV (400-450°C), valeurs proches de l'énergie d'ionisation déterminée dans le monocristal rutile réduit [33].



**Figure I. 9:** Résistivité en fonction de  $1000/T$ , enregistrés pour les films anatase (A1) et Rutile (R1) à différents états de réduction: (1) après dépôt; (2) réduit pends 2h à  $400^{\circ}\text{C}$ ; (3) réduit pendant 2h à  $450^{\circ}\text{C}$  [30].

Le phénomène illustré sur la **figure I. 7** donne une indication sur le type de conduction dans les films anatase. La conduction tend vers celle de type métallique quand la quantité de porteurs excède un certain niveau. Par contre, le rutile garde une conduction de type semi-conducteur même lorsque la concentration en porteur est élevée. La structure et la composition du film influencent les propriétés de conduction des films. Les différences de conductivité entre les deux matrices peuvent être expliquées par une mobilité des porteurs plus élevée pour A-TiO<sub>2</sub> ( $\mu \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) par rapport à R-TiO<sub>2</sub> ( $\mu \sim 0,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ).

## I. 6. Intérêt des couches d'oxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transition, le dioxyde de titane possède un grand nombre de propriétés intéressantes. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

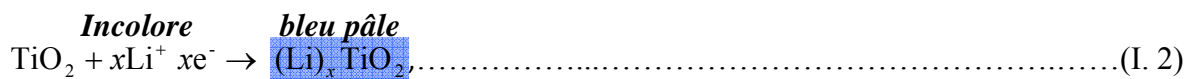
### I.6.1. La photochimie

Le TiO<sub>2</sub> sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [34,35] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. De plus, c'est un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO<sub>2</sub> sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [36] et la synthèse de l'ammoniac [37]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [38], la photo-réduction de l'azote [39]

et la purification d'effluents liquides et gazeux [40-42]. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de  $\text{TiO}_2$ , générant ainsi un système oxydo-réducteur.

### I.6.3. Application dans les systèmes électrochromes

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux [43]. Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations  $H^+$  ou  $Li^+$  [44], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte selon la réaction :



Les matériaux électrochromes possèdent donc une conduction mixte (ionique et électronique). Leurs propriétés dépendent plus particulièrement de la nature de la phase, du taux de cristallinité, de la teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des couches minces. Vu les avantages de la méthode sol-gel et la souplesse de ses procédés, elle est appropriée à synthétiser ce type de matériaux.

### I.6.2. Guide d'onde planaire

Un guide d'onde planaire est constitué d'un film diélectrique transparent délimité par un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans ce type de structure implique que son indice de réfraction  $n_f$  soit plus élevé que celui du substrat  $n_s$  ainsi que celui du superstrat  $n_c$ . Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ( $n_c = 1$ ).

La propagation d'une onde dans un guide plan à saut d'indice est schématisée par la figure I.10 [45]. La lumière se propage dans la direction de l'axe  $y$  par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante d'épaisseur  $e$ . Le principe de la propagation de la lumière dans des guides peut être traité dans une première approche par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique, et par l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

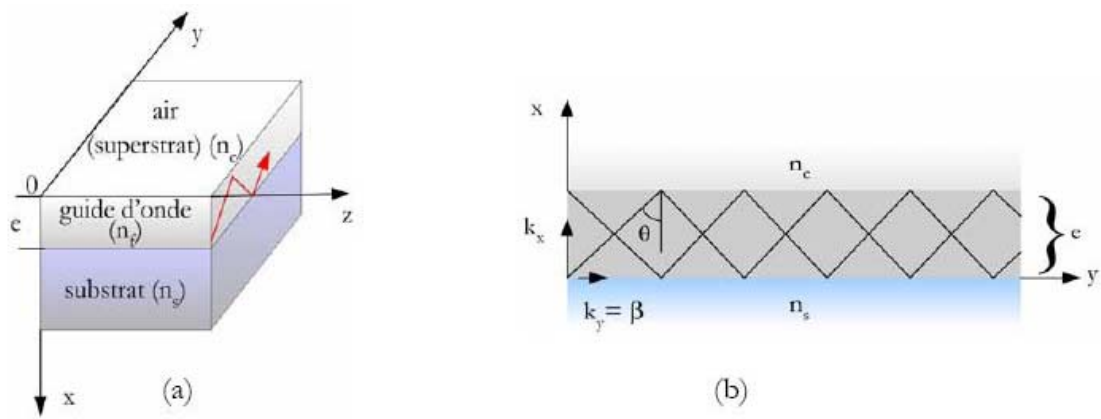


Figure I. 10: Représentation d'un mode guidé suivant la direction y d'un guide d'onde plan à saut d'indice (a) et schéma de propagation dans un guide à deux dimensions (b) [45].

La réflexion partielle ou totale du rayon lumineux à l'intérieur du guide est gouvernée par la loi de Descartes. Le rayon est guidé lorsque son angle d'incidence par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques  $\theta_c$  et  $\theta_s$  définis par :

$$\text{Arcsin} (n_c/n_f) \quad \text{et} \quad \theta_s = \text{Arcsin} (n_s/n_c)$$

Dans notre cas  $n_s > n_c$ , d'où  $\theta_s > \theta_c$ . La lumière est alors confinée dans la couche guidante par des réflexions internes aux interfaces supérieures et inférieures, et se propage suivant des trajectoires en zigzag périodiques le long du guide (Figure I.10).

Le vecteur d'onde,  $k$  caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi/\lambda_0 = k_0 n_f = \omega/v_f$

Où  $k$  et  $k_0$  ; vecteur d'onde dans le vide et dans le guide.

$\lambda$  et  $\lambda_0$  : longueur d'onde dans le vide et dans le guide.

$v_f$ : vitesse de propagation dans le guide.

$\omega$ : fréquence de propagation du signal lumineux.

Les modes guidés sont généralement caractérisés par leur constante de propagation  $\beta$  :

$$\beta = \omega/v_f = k_0 n_f \text{Sin}\theta, \dots \dots \dots (I. 3)$$

Les angles d'inclinaison  $\theta$  ne prennent que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation des modes.  $v_p$  est la vitesse de phase du mode guidé. Pour chaque angle  $\theta$ , la constante de propagation normalisée ou de l'indice effectif du mode  $m$ - est définie par :

$$N_m = \beta/k_0 = n_f \text{Sin}\theta, \dots \dots \dots (I. 4)$$

La constante de propagation et l'indice effectif doivent satisfaire les conditions suivantes pour avoir des modes guidés à l'intérieur de la couche:  $K_{0ns} < \beta < K_{0nf}$ ,  $n_s < N_m < n_f$ .

## I. 7. Le dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de  $TiO_2$ , de la technique et des conditions de préparation.

Le dioxyde de titane  $TiO_2$  peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Le dopage des couches minces de  $TiO_2$  est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases.

### I. 7.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde de  $TiO_2$  avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches [46] et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent [47-52]. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du  $TiO_2$  en réduisant la largeur de sa bande interdite [53]. Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [54].

### I.7.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par *Sato et al.* [55] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'*Asahi et al.* en 2001 [56], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de  $TiO_2$ , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type

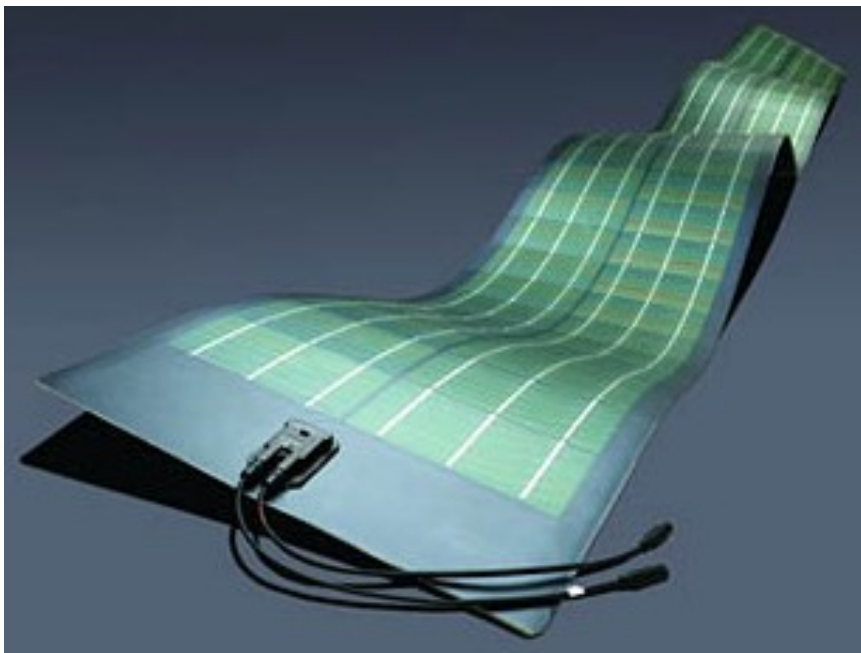
de dopage. Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO<sub>2</sub> par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [57-61].



*Chapitre II*

*Synthèse du  $\text{TiO}_2$  en*

*couche mince*



## II. 1. Synthèse du $\text{TiO}_2$ en couche mince

Comme présenté dans le *chapitre I*, l'oxyde de titane présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire et est toujours d'actualité dans le but de bien maîtriser les modes de sa préparation et comprendre ses propriétés.

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) est fortement réduite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). Cette épaisseur (en nanomètres) entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi, les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies.

En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins refermant beaucoup de défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (**Figure.II.1**). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (**Tableau II.1**). En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elle sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente.

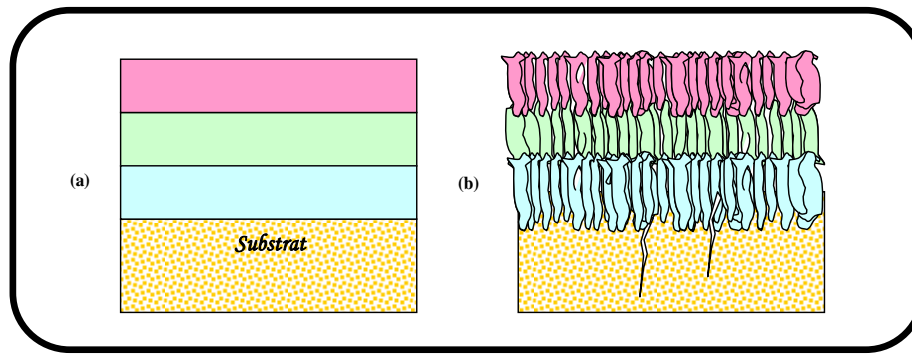


Figure II. 1: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [62].

Table II.1: Évolution d'une couche mince lors du dépôt [62].

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
<b>Nucléation</b>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoms.		<5 nm
<b>Aggregation</b>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu ( <i>percolation</i> ). <b>Mécanisme :</b> un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<b>Croissance</b>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface.

Les méthodes de dépôt de films minces peuvent se diviser en deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique ou les dépôts par voie physique (Figure II. 2).

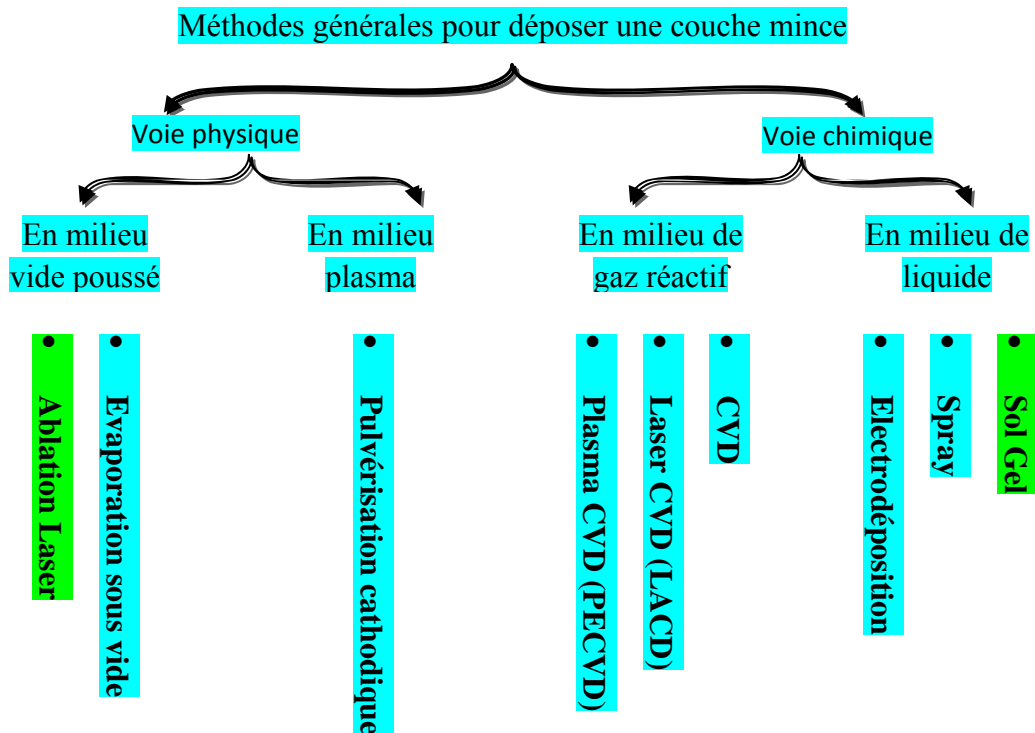


Figure II. 2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les méthodes de dépôt choisies pour la croissance des films d'oxyde de titane sont le procédé *sol-gel* et l'*ablation laser pulsé (PLD)*.

### II. 1.1. Dépôt de films minces par voie sol-gel

La méthode *sol-gel* [63] (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») peut être utilisée dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux. Mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'elle trouve sa principale application.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le composé central de la solution.

### II. 1.1.1. Les précurseurs

Les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes :

- ❖ Les précurseurs inorganiques, souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction *sol-gel*.
- ❖ Les précurseurs organo-métalliques, en général des alkoxydes métalliques. Les groupements alkoxy réagissent avec une large variété de solvants. Ce sont ces précurseurs alkoxydes.

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé *sol-gel* sont les alkoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence  $n$  et  $R$  une chaîne alkyle de type  $(C_nH_{2n+1})$ . Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes impliqués dans les réactions *sol-gel* basées sur ces précurseurs

### II. 1.1.2. Mécanismes réactionnels

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation *sol-gel* (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions: *l'hydrolyse* et la *condensation* des alkoxydes.

#### ❖ **l'hydrolyse:**

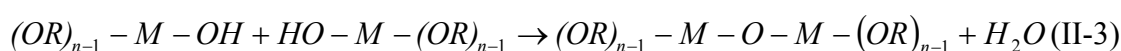
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements-OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles-OH:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand-OH à un ligand-OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

#### ❖ **la condensation:**

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :

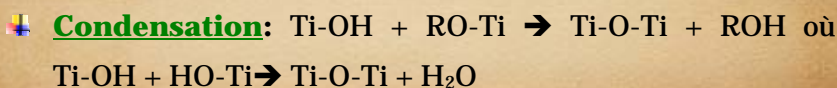
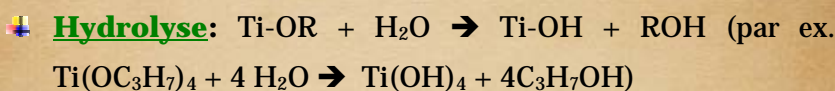


Les réactions II-1 à II-4 reposent sur des mécanismes d'attaque nucléophile. Ces mécanismes peuvent donc être activés par l'utilisation de catalyseurs acido-basiques, lesquels permettent une séparation des réactions d'hydrolyse-condensation et une activation sélective des mécanismes réactionnels (voir chapitre IV) [64]. Classiquement, les catalyseurs acides (par ex.  $HCl$  ou  $HNO_3$ ) augmentent les taux d'hydrolyse, alors que les catalyseurs basiques favorisent la condensation.

### Cas des alcoxydes de titane (IV)

Les alcoxydes de titane réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de titane requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont l'isopropoxyde de titane et le tétraisopropoxyde de titane (en abrégé TIP et TTIP respectivement). Les alcoxydes de titane étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Comme on le verra au chapitre III, ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

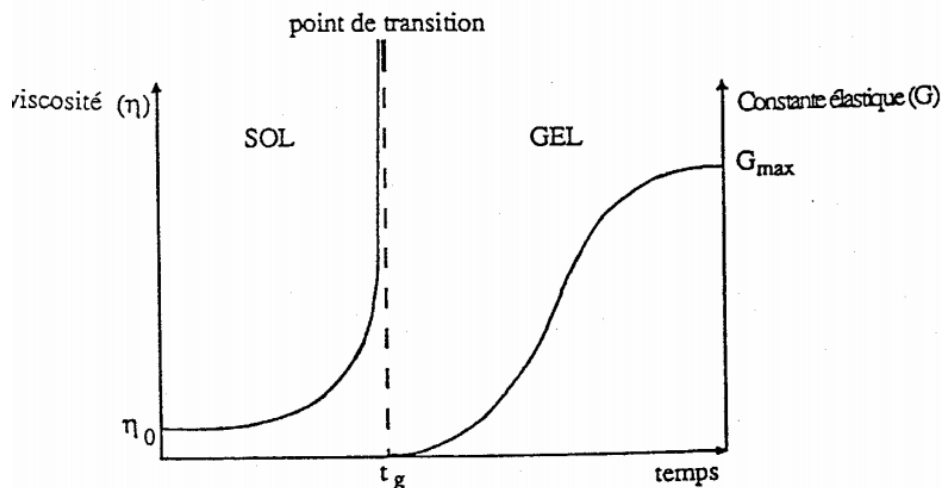
Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un oxyde de titane, on utilise un alcoxyde de titane  $Ti-(OR)_4$ .



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition *sol-gel*.

### II. 1.1.3. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition *Sol-Gel*. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, on voit une transition mécanique du sol c'est-à-dire de l'état liquide à l'état gel par augmentation de la viscosité, donc une croissance des modules élastiques [63]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité de la phase gel, sont ainsi présentées schématiquement sur la **figure II.3**, en fonction du temps.



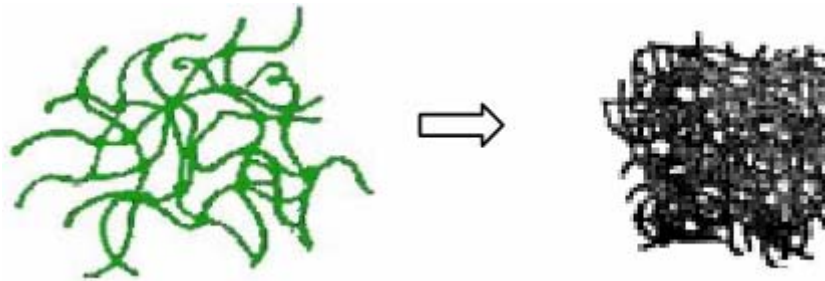
**Figure II. 3:** Evolution de la viscosité du sol et de la constante élastique du gel,  $t_g$  correspond à la transition *Sol-Gel* [63]

A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale pour devenir après un solide. L'amas solide (gel opaque) obtenu est formé à partir de la solution de base et l'imbrication des chaînes polymériques qui donnent une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées, leurs éliminations se fait par évaporation [65].

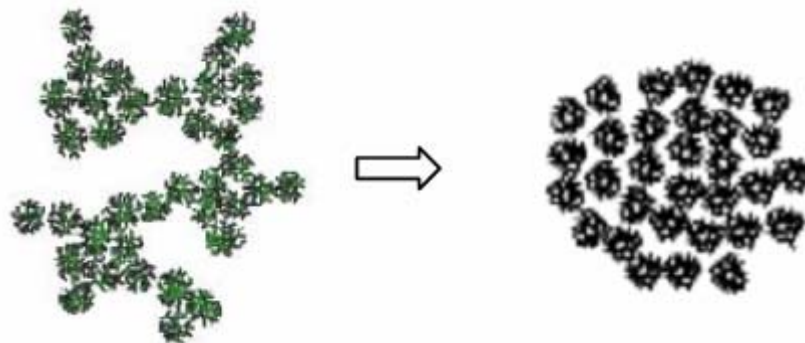
Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$ .

### II. 1.1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

- **La température:** c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides
- **Influence du pH:** Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).



- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration:** ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.



- **Le solvant:** les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [66].

### II. 1.1.5. Différents procédés de dépôt

Les films *sol-gel* sont déposés par des méthodes de dépôt en phase liquide bien connues telles que le spin-coating, le dip-coating ou le spray-coating. Dans ce travail, la méthode de dip-coating a été utilisée pour le dépôt de nos films minces.

- **Dépôt par *dip-coating***

Le trempage-retrait (*dip-coating*) consiste à immerger un substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante de manière à obtenir un dépôt d'épaisseur homogène (Figure II.4).

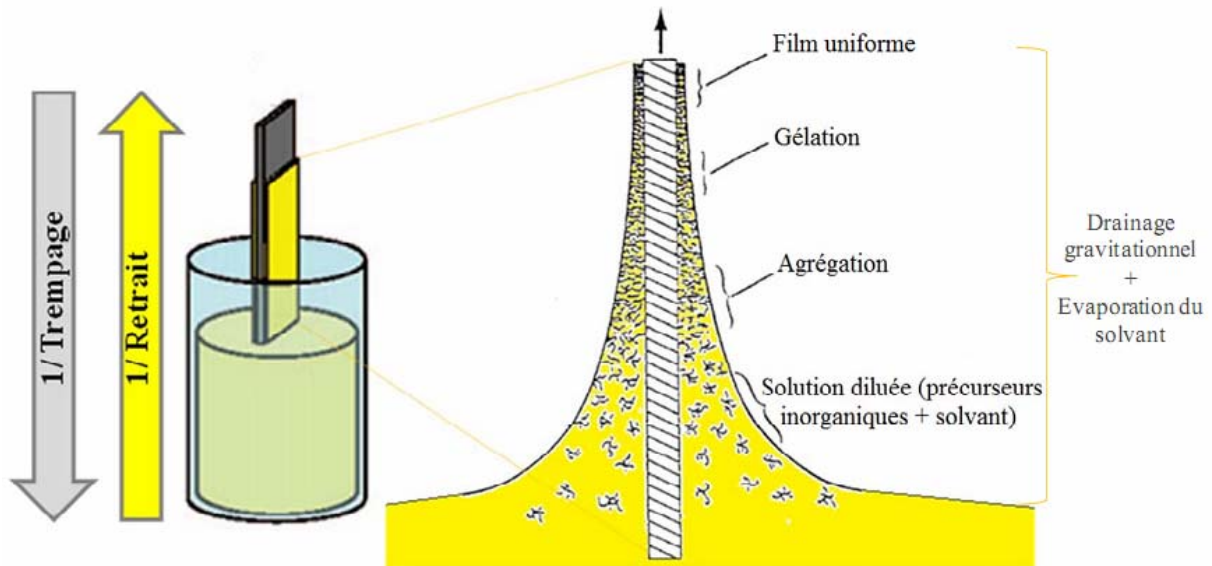


Figure II. 4: Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage-tirage. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.

L'épaisseur de la couche mince obtenue résulte de la compétition de six forces en présence: la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface [67]. Si la viscosité du liquide et la vitesse

de tirage du substrat sont assez importants, pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur de la couche déposée est approchée [68] par la relation empirique suivante:

$$d = C \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}} \dots\dots\dots (II. 1)$$

Avec :

$d$  l'épaisseur de la couche mince,  $C$  une constante égale à 0.8 pour les liquides newtoniens [68],  $\eta$  la viscosité de la solution de dépôt,  $v_t$  est la vitesse de tirage,  $\rho$  la masse volumique de la solution,  $g$  la constante de gravitation universelle. Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, ce qui est souvent le cas du procédé dip-coating, la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma$ . L'épaisseur de la couche mince obtenue est alors approchée par une autre relation empirique [69]:

$$e = 0,94 \frac{(\eta v_t)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \dots\dots\dots (II. 2)$$

De la relation précédente, nous constatons qu'il suffit de moduler la vitesse de tirage du substrat et/ou la viscosité, c'est-à-dire la concentration de la solution, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Ces ajustements de la vitesse de tirage et de la concentration de la solution sont couramment utilisés pour maîtriser l'épaisseur de la couche mince désirée.

### III. 1.2. Dépôt des couches minces par ablation laser

La croissance par ablation laser est une technique de dépôt consistant à déposer des couches en ablatant une cible du matériau désiré à l'aide d'un laser pulsé. Ce procédé a connu son essor à la fin des années 1980 avec la première réalisation de couches minces du nouveau matériau supraconducteur  $YBa_2Cu_3O_{4-\delta}$  avec une bonne qualité cristalline, un parfait contrôle de la stoechiométrie et une haute température critique qui n'avaient pas été atteints jusque là par aucune autre méthode de croissance [70]. Aujourd'hui, cette méthode est largement utilisée pour élaborer des films de matériaux simples ou complexes (et/ou "exotiques") de hautes qualités (propriétés cristallographiques et physiques), difficiles, voire impossible, à obtenir par d'autres techniques.

#### II.1.2.1. Principe.

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné par un faisceau laser pulsé focalisé. Au-dessus du seuil d'ablation, des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par

unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir des centaines de mégawatts. Le plasma, qu'on appelle en général le panache (plume en anglais), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. La température de cristallisation d'une couche mince peut être considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif. Le principe de fonctionnement de la technique *PLD* est représenté sur la [figure II.5](#).

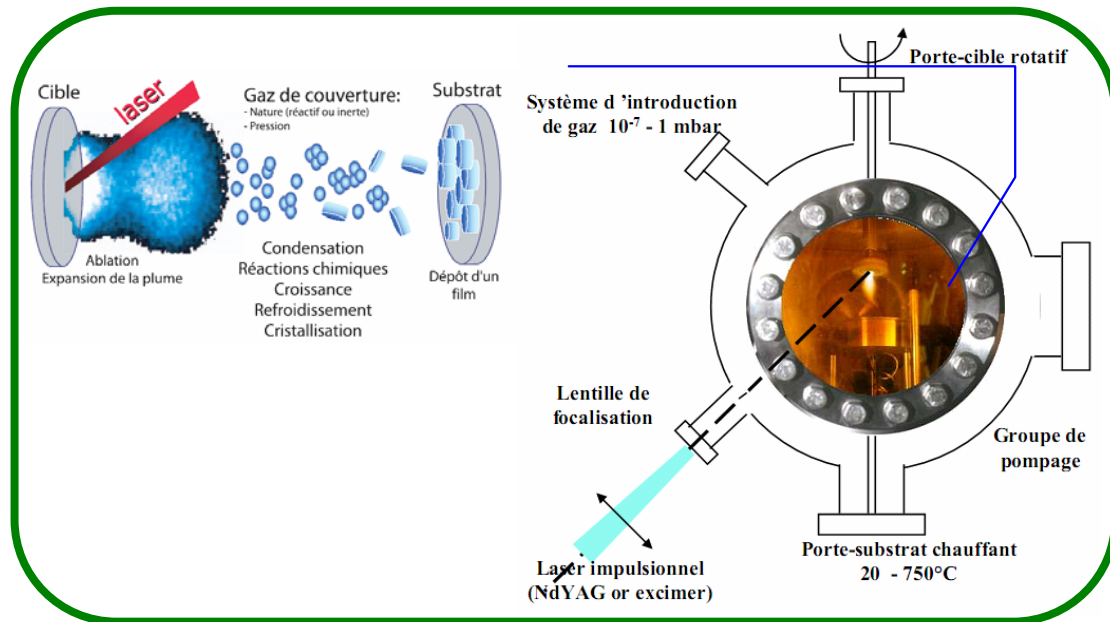


Figure II. 5: Schéma de principe de la technique *PLD*

### II.1.2.2. Types de lasers

On classe les lasers selon la nature du milieu actif. Ces matériaux sont souvent constitués d'une substance de base dans laquelle sont incorporés des dopants qui eux sont actifs.

#### 1. Les lasers à matériau actif solide utilisent :

- le rubis constitué de corindon (alumine cristallisée) contenant des ions de chrome trivalent;
- le saphir dopé avec des ions de titane;
- les verres dopés au néodyme;
- le grenat d'yttrium et d'aluminium, dopé au néodyme (laser dit «*YAG : Nd* »);
- des semi-conducteurs tels que l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium.

#### 2. Les lasers à gaz emploient :

- un mélange d'hélium et de néon ;
- de l'argon ou du krypton à l'état ionisé ;

- du dioxyde de carbone ;
- de l'azote.

3. Les lasers à liquide utilisent des liquides actifs ou «dyes » qui sont des composés colorants :

- les coumarines ;
- les rhodamines;
- .....

**Table II.2:** Caractéristiques générales essentielles des lasers industriels et de laboratoires [71].

Matériau actif	Longueur d'onde (nm)	Régime : continu ou pulsé	Cadence des impulsions	Energie ou puissance	Utilisation
<b>Gaz</b>					
Azote	337	100 ns	1 à 10 Hz	1 mJ à 100 mJ	photochimie, recherche, impression graphique.
Excimères (*) (KrF, ArF, XeCl)	190 à 350	10 à 60 ns	1 Hz à 10 kHz	1 mJ à 300 mJ (P <sub>moy</sub> < 1,2 kW)	impression marquée.
Hélium - néon	632	continu		0,1 à 100 mW	téléométrie, topographie, métrologie, holographie, impression.
Gaz ionisé (Kr, Ar)	350 à 800	continu		0,1 W à 40 W	téléométrie, spectroscopie, recherche, spectacles.
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	10600	10 à 100 ns continu	10 kHz	1 W à 50 kW	découpage, marquage, perçage, soudage, traitement thermique.
Vapeurs métalliques	500 à 15000	20 ns	quelques Hz	quelques mJ	recherche, séparation isotopique.
<b>Solide</b>					
Rubis	694	30 ns 500 µs	0,03 à 10 Hz faibles cadences: 0,03 Hz à 5 Hz	0,1 à 10 J 0,05 à 5 J	holographie dynamique, téléométrie, micro-usinage, perçage, soudage.
Yag : Nd	1064 532 (doublé en fr.) 355 (triplé en fr.) 266 (quadruplé fr.)	30 ps à 30 ns et continu	1 à 80 kHz	0,1 mJ à 50 J jusqu'à quelques kW	vaporisation métal, recuits, perçage, soudage, nettoyage, gravure
Verre dopé au néodyme	1060	de 0,5 à 5 ms	10 à 20 Hz	1 à 400 J	soudage par points, gravure, perçage, spectrographie.
Titane saphir	accordable de 370 à 3000	< 80 <sup>-15</sup> s	1 à 50 kHz	0 à 0,2 J	spectroscopie, recherche.
Diodes lasers	accordable de 447 à 30000 selon matériaux utilisés	continu (superposition de signaux impulsionnels)		1 à 65 mW	téléométrie, lecture de codes-barres, bureautique, audio-vidéo-hifi.
<b>Liquide</b>					
Colorants	variable 350 à 1000	continu		quelques mW à quelques W	spectroscopie, étude des matériaux

Les phénomènes mis en jeu dans le processus de *PLD* sont extrêmement complexes et ils sont, le plus souvent, interdépendants. Jusqu'à présent, il n'existe pas de modèles complets le décrivant correctement dans son ensemble. On peut cependant regrouper les phénomènes mises en jeu quatre grandes étapes :

- l'interaction faisceau laser – cible,
- la formation du panache plasma,
- l'expansion du panache,
- l'interaction panache plasma-substrat.

Une très abondante littérature a été publiée dans ce domaine, mais on se limitera à rappeler rapidement succinctement quelques points essentiels et utiles à la compréhension pour la suite.

#### **a. L'interaction faisceau laser-cible.**

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau est complexe car elle dépend de différents paramètres comme:

- la nature, les caractéristiques physico-chimiques et l'état de surface de la cible;
- la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fluence du rayonnement laser. La fluence est définie par le rapport  $F = E/S$  où  $E$  (en Joules) est l'énergie reçue par la cible au point d'impact de surface  $S$  (en  $cm^2$ );
- la nature et la pression de l'atmosphère dans laquelle s'effectue l'ablation.

En *PLD* on utilise généralement des lasers à impulsions nanosecondes fonctionnant dans l'UV (*excimères* ou *Nd:YAG* à 3W ou 4W), des lasers femtosecondes (titane saphir) ou plus rarement des lasers picosecondes. Ici, le gap optique de l'oxyde de titane est de l'ordre 3 à 3,2 eV et absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 392 nm. Le laser à *Nd:YAG*, dont la longueur d'onde de 355 nm devrait donc être parfaitement absorbée par la cible et les morphologies de surfaces devraient être peu perturbées. La description de l'interaction est souvent délicate car deux types de phénomènes peuvent intervenir et souvent de façon simultanée: les phénomènes dits "thermiques" qui conduisent à une élévation de la température de la cible jusqu'à sa vaporisation, et ceux dits "non thermiques" qui entraînent une éjection de la matière par des processus photochimiques et/ou mécaniques.

#### **b. L'expansion du panache**

Juste après l'impact du faisceau laser sur la cible, une "bulle" lumineuse de matière, fréquemment nommée panache plasma, est éjectée perpendiculairement à la surface de cible.

Cette bulle va se transporter jusqu'au substrat, éventuellement en interagissant avec le gaz ambiant. L'hydrodynamique de ce transport, ainsi que les processus réactionnels qui s'y produisent, déterminent les flux d'espèces et donc la croissance du film. On décrit généralement l'expansion suivant trois étapes :

- les premiers instants de l'éjection de matière (la couche de Knudsen),
- l'expansion 1D de la matière et l'interaction des molécules avec la fin de l'impulsion,
- la détente adiabatique du nuage plasma en 3D.

Ces différentes étapes ont été largement décrites dans la littérature et de nombreux travaux de laboratoire ont été menés sur ces sujets aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Il est donc utile de rappeler quelques éléments de façon phénoménologique.

### b. 1. Expansion initiale.

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface, ayant toutes une composante de vitesse positive dans la direction perpendiculaire à la surface, ne sont pas en équilibre translationnel, la fonction de distribution des vitesses des particules n'étant pas maxwellienne mais seulement semi-maxwellienne. La couche de Knudsen est l'épaisseur (libres parcours moyens) à travers laquelle les molécules vont, après collisions, établir cet état d'équilibre translationnel conduisant à une distribution isotropique des vitesses dans le centre de masse de la bulle de vapeur éjectée. Sous faible pression, on considère que la vitesse moyenne des particules à la sortie de la couche atteint la vitesse du son.

### b. 2. L'expansion 1D.

L'expansion s'effectue évidemment dans la direction des gradients de pression les plus élevés. Dans les premiers instants de l'expansion, les dimensions du spot laser sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur initiale de la bulle de matière éjectée, ce qui favorise initialement une expansion anisotrope dans la direction orthogonale à la surface de la cible (Figure II.6).

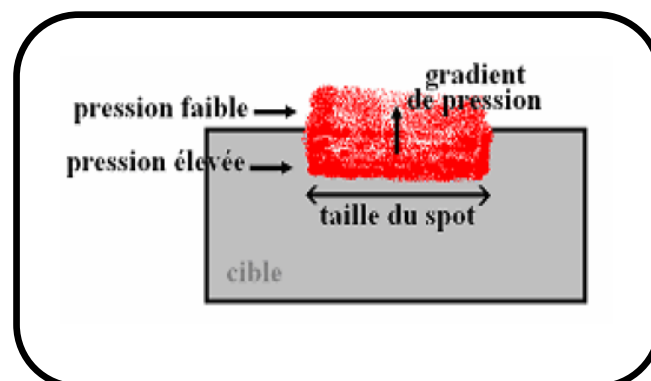


Figure II. 6: Expansion 1D du panache plasma.

### b. 3. L'expansion 3D.

Avec l'expansion du panache, les gradients de pression vont s'équilibrer dans toutes les directions. Au bout d'une expansion 1D suffisante ( $\sim 300$  ns), il va s'ensuivre une expansion 3D du panache (Figure II.7). Dans la mesure où il n'y a plus d'apport d'énergie, l'expansion peut être considérée comme adiabatique. En outre, la température est supposée uniforme dans le plasma à chaque instant.

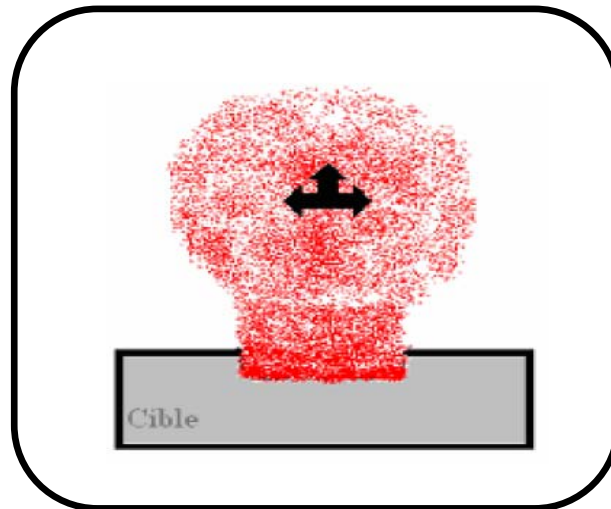


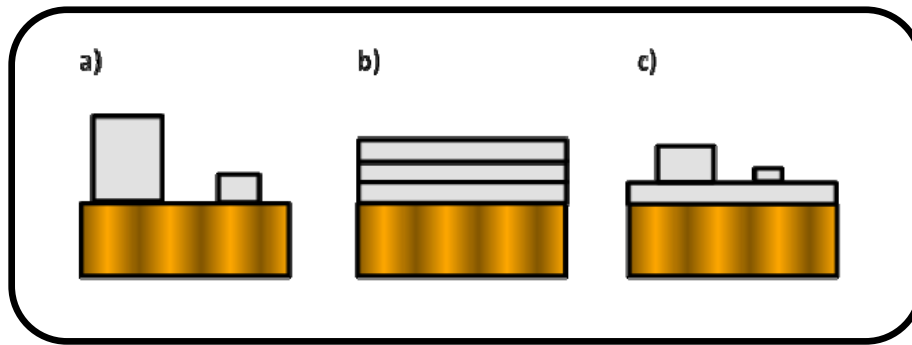
Figure II. 7: Expansion 3D du panache plasma.

### c. L'interaction matière éjectée-substrat.

Dans la plupart des procédés conventionnels de dépôt de couches minces tels que l'évaporation, la CVD ou la pulvérisation, l'énergie cinétique des particules incidentes sur le substrat (inférieure à 1 eV) ainsi que le flux instantané de particules sont faibles. Dans ces conditions, trois modes de croissance des films sont considérés en se basant sur des considérations purement thermodynamiques :

- le modèle de *Volmer Weber* considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (Figure II.8.a). Ce type de croissance ne permet pas d'obtenir, en général, de bonnes hétéroépitaxies des films,
- le modèle de *Frank Van Der Merwe* prédit que les monomères vont se condenser pour former une superposition de monocouches uniformes (Figure II.8.b). C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films, et il est rencontré par exemple en homoépitaxie,
- le modèle de *Stranski Krastanov* combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques monocouches croissent des îlots (Figure II.8.c).





**Figure II. 8:** Modes de croissance de film sur un substrat : modèle de Volmer Weber (a), modèle de Frank Van Der Merwe (b) et modèle de Stranski Krastanov (c).

Le cas du dépôt par l'ablation laser est assez particulier. En effet, lors de l'interaction du faisceau laser avec la cible, les particules sont éjectées sous forme de panaches saturés (ou sursaturés) et arrivent sur le substrat en un temps extrêmement bref (environ une microseconde). Ce panache peut atteindre des taux d'ionisation supérieurs à 50 % et une énergie cinétique moyenne supérieure à 1000 eV. Dans le cas général, ce procédé fournit des particules incidentes d'énergie cinétique et aussi un flux instantané de particules très élevés. Ceci peut modifier et rendre l'interaction entre les atomes incidents et le film en croissance d'une part nettement plus complexe que dans les cas cités précédemment et, d'autre part, difficile à décrire par des approches d'équilibre thermodynamique.

Toutes ces particularités, en plus de la possibilité qui lui est spécifique de transférer une composition chimique complexe de la cible au substrat, contribuent au fait que la **PLD** est reconnue comme une méthode permettant de déposer des films présentant des propriétés particulières de matériaux difficiles, voire impossibles, à obtenir autrement.

### II.1.2.3. Avantages et inconvénients de la technique **PLD**.

#### a. Avantages.

Le principal avantage de cette technique est donc le mécanisme d'ablation du matériau. Contrairement à l'évaporation thermique, qui produit une vapeur dépendante de la pression de vapeur des éléments de la cible, l'expulsion de matière produite sous l'impact du laser crée une plume de stoechiométrie similaire à celle de la cible. C'est ainsi que l'on comprend l'avantage de cette technique de dépôt lié à la relative facilité d'obtenir un film contenant plusieurs éléments dans les mêmes proportions stoechiométriques que dans la cible. De plus, cette technique permet un très bon contrôle de croissance couche par couche, permettant d'obtenir une épaisseur choisie. Par changement de cible, des multicouches

peuvent aussi être synthétisées. Par exemple, les premiers super-réseaux de film supraconducteurs ont été réalisés par *Norton et al.* [72] avec les composés  $\text{BaCuO}_2/\text{SrCuO}_2$ . Des propriétés originales peuvent être étudiées comme le couplage d'échange magnétique entre différentes épaisseurs de couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les composés  $\text{SrMnO}_3/\text{SrRuO}_3$  préparés à l'aide de la méthode *PLD* par *Padhan et al.* [73].

#### **b. Inconvénients.**

- Fractionnement: enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles,
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre,

De nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que des phénomènes de transport des espèces dans le panache [74] et, d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [75].

## *Chapitre III*

# *Procédures expérimentales*



## III. 1. Procédés de dépôt des couches minces de $\text{TiO}_2$

### III. 1.1. Préparation des substrats

Quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (parfois, à la suite de son élaboration, le film mince est séparé du support). Le support (ou substrat) influence fortement les propriétés structurales de la couche mince déposée. La nature du substrat a une influence sur les propriétés physiques de la couche mince déposée d'un même matériau. Les propriétés physiques d'une couche mince sont sensiblement différentes selon que la couche mince est déposée sur un substrat isolant amorphe (structure atomique désordonnée, comme le verre) ou un substrat monocristallin (structure atomique ordonnée, comme un monocristal de silicium). Une couche mince est anisotrope par construction (ses propriétés varient suivant la direction considérée).

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface environ  $1\text{cm}^2$  et d'épaisseur 1mm, des plaquettes de silicium monocristallin Si(100) et Si(111) et de silicium polycristallin (Si-poly) d'épaisseur environ 0.5 mm. Les échantillons préparés sur du verre sont transparents, ce qui permet d'étudier la transmission optique dans le domaine *UV-vis*.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Le nettoyage de ce dernier est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min;
- Rinçage à l'eau distillée;
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason;
- Séchage avec un papier optique.

Les substrats réactifs à l'air "*cas de silicium*" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique dilué (1 pour 10) afin d'éliminer la couche d'oxyde native. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

### III. 1. 2. Déposition par "Sol-Gel"

Le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$  par la voie *Sol-gel* est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu [76-80] et réalisé au niveau du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (*LCMI*) à l'Université Constantine 1. Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la **figure III. 1**.



**Figure III. 1:** Dispositif expérimental de tirage des couches fabriqué au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Constantine 1.

#### III. 1. 2. 1. Préparation de la solution $\text{TiO}_2$

L'ensemble des réactifs utilisés lors de la synthèse des films  $\text{TiO}_2$  sont mentionnés dans le **tableau III.1** suivant:

**Tableau III. 1:** Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces  $\text{TiO}_2$  par *sol-gel*

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
<i>Isopropoxyde de titane IV</i>	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Aldrich	97+
<i>Chlorure de cuivre (II) dihydraté</i>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98
<i>Isopropanol</i>	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Prolabo	99,8
<i>Acide acétique</i>	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Prolabo	99,5
<i>Méthanol</i>	$\text{CH}_3\text{OH}$	Prolabo	99

La solution apte à subir une transformation *sol-gel* à  $\text{TiO}_2$  a été préparée selon le protocole décrit en [81] selon la figure III. 2, à température ambiante et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

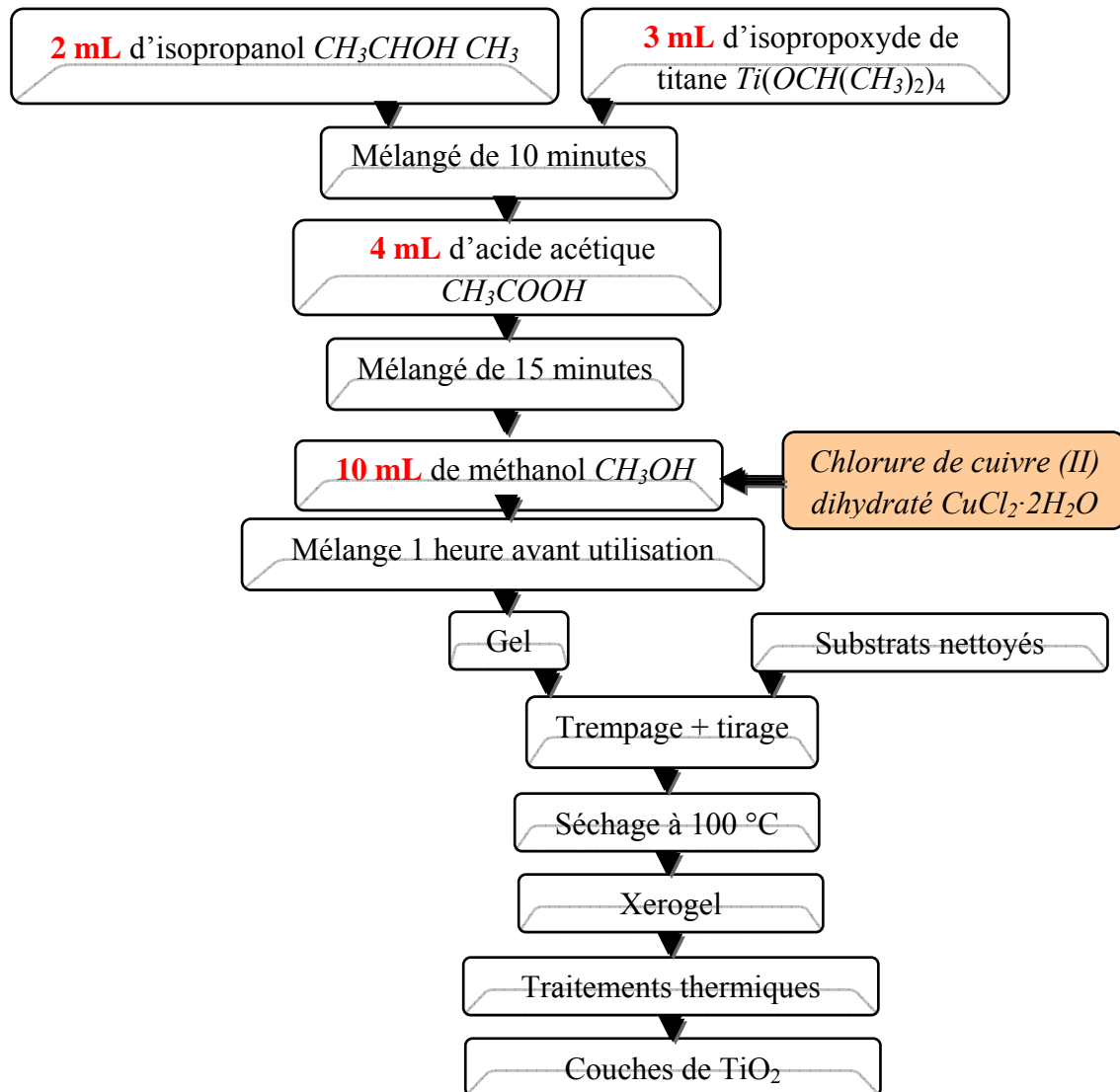


Figure III. 2: Diagramme d'élaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé et non dopé.

### III. 1. 2. 2. Procédé trempage-tirage ou dip-coating

Le substrat est préalablement nettoyé selon le procédé standard suivi. Après nettoyage, il est soigneusement disposé au-dessus de la solution qui est contenue dans un récipient (bêcher). On trempe alors dans la solution l'échantillon, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la

surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures.

Une procédure monocouche (un trempage-tirage) et multicouche (plusieurs trempages-tirages) est adoptée afin d'obtenir un dépôt final (1 couche, 4 couches). Après le dépôt de chaque (mono)couche, l'échantillon est séché à 100°C pendant 30 min. Le dépôt final préparé est traité thermiquement pendant différents de maintien (20 minutes – 2 heures) à des températures comprises entre 100 et 550°C .

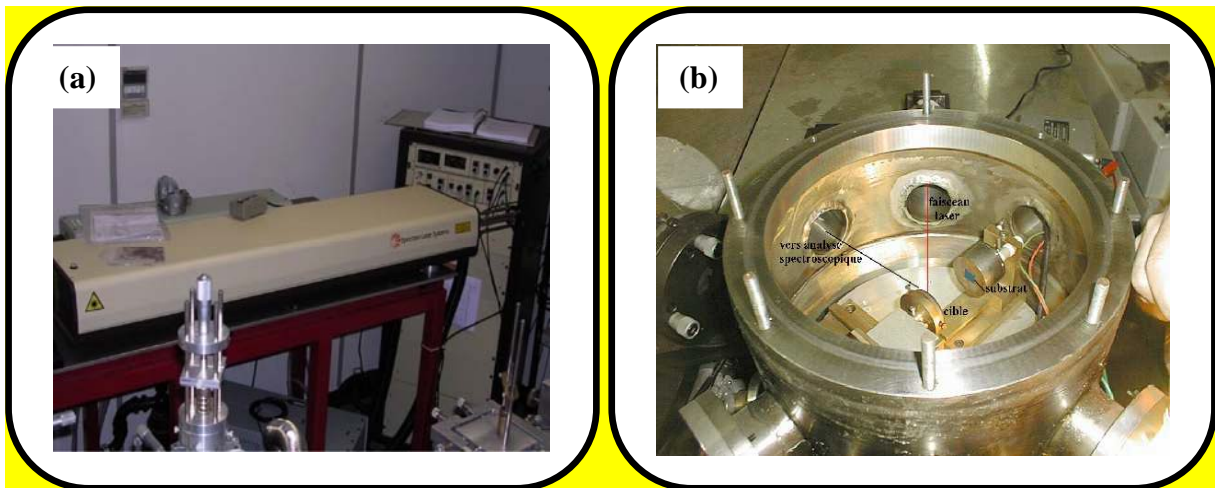
### III. 1. 3. Technique d'ablation laser (*PLD*)

#### III. 1. 3. 1. Dispositif expérimental de dépôt par *PLD*.

La chambre de croissance est équipée d'une fenêtre optique permettant le passage du faisceau laser. Dans notre cas, la source est un laser *Nd-YAG*, avec une longueur d'onde de 355 nm. Le générateur d'impulsion fournit des pulses laser d'une durée de 8 ns. La fréquence de répétition du laser peut être réglée à 5Hz. Le faisceau laser est focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille. Le faisceau fait un angle de 45° avec la surface de la cible. La fluence laser est fixée à 2 J/cm<sup>2</sup> et la pression d'oxygène est environ 3×10<sup>-3</sup> mbar.

Dans notre étude, les cibles d'oxyde de titane non dopé TiO<sub>2</sub> et dopé aluminium TiO<sub>2</sub>:Al ont été fabriquées par les techniques classiques de la céramique. Les produits utilisés sont deux poudres d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> et d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99% de pureté). Dans un premier temps, on effectue la pesée des quantités nécessaires qui sont préalablement calculées pour obtenir des pastilles circulaires de diamètre 15 mm et d'une épaisseur d'environ 2 mm. Le mélange des deux oxydes va subir une première étape de chamottage, puis il est pressé dans un moule sous 2 tonnes. La pastille obtenue est frittée à 900°C.

Le montage expérimental de la technique *PLD* utilisé se trouve au Centre de Développement des Techniques Avancées (*CDTA*) d'Alger. La source laser appliquée et la chambre de dépôt sont présentées dans la [figure III.3](#).



**Figure III. 3:** La source laser utilisé (a) et la chambre de dépôt (b)

Le vide dans la chambre de dépôt (l'enceinte) est réalisé à l'aide d'une pompe secondaire turbo-moléculaire couplée à une pompe primaire. Ce groupe de pompage permet d'atteindre dans l'enceinte un vide secondaire proche de  $5.10^{-5}$  mbar avec une pression relais de  $10^{-2}$  mbar avant les manipulations. La distance entre la cible et le substrat est fixée à 50 mm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesse de croissance importante et donc des épaisseurs importantes. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ).

Pour cette étude, on a fabriqué trois cibles de composition différentes. La première cible représente du  $\text{TiO}_2$  pur. Les deux autres cibles sont de l' $\text{Al}:\text{TiO}_2$  avec 3% et 6% en atomique Al.

Il est important de noter que la cible doit :

- avoir une très bonne tenue dans les conditions thermiques développées par le faisceau laser incident;
- avoir une très bonne adhérence au porte-cible pour assurer un bon contact thermique;
- être inerte vis-à-vis des constituants du plasma.

## **III. 2. Techniques de caractérisation**

### **III. 2. 1. La diffraction des rayons X (DRX).**

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits sous atmosphère inerte ou oxydante

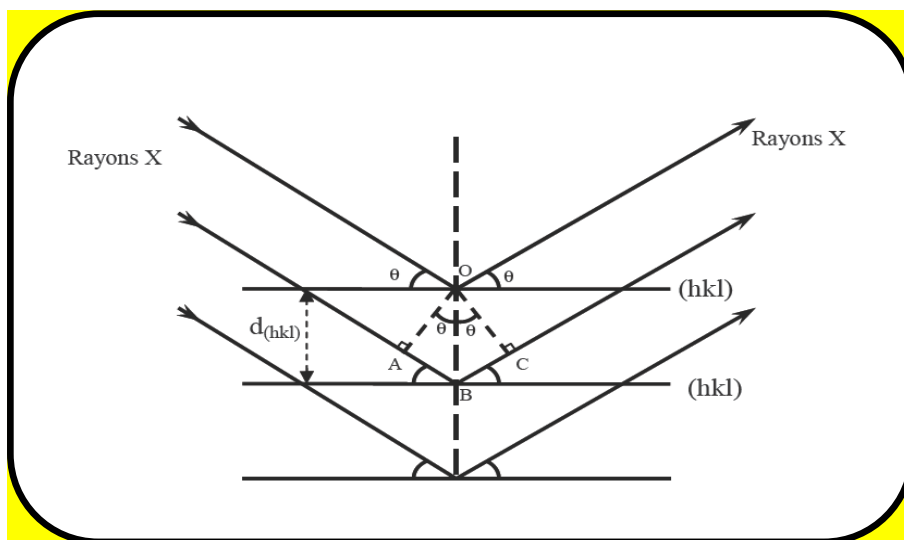


Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre **BRUKER-AXS type D8**, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est fourni par la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$ ), en appliquant sur la cathode du tube à rayons X une tension de 40 KeV et un courant de 40 mA. Les échantillons ont été analysés soit sous incidence rasante soit en mode  $\theta$ - $\theta$ .

- i. Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe et frappe l'échantillon maintenu horizontal sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est  $2^\circ$ . Le domaine de balayage du détecteur est de  $10$  à  $45^\circ$  (angle Bragg).
- ii. En configuration  $\theta$ - $\theta$ , l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure III.4).



**Figure III. 4:** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h, k$  et  $l$ .

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \text{ ,.....( III. 1)}$$

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

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

$n$  : ordre de la diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau diffracte.

### III. 2. 1. 1. Détermination des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de **Bragg** :

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches **JCPDS No. 21-1272**, permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de  $TiO_2$  (maille tétragonal pour l'anatase et le rutile), la relation reliant les distances interréticulaires des plans ( $hkl$ ) aux paramètres cristallographiques est la suivante:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{ac}{\sqrt{a^2 l^2 + c^2 (h^2 + k^2)}} \text{ ,.....( III. 2)}$$

### III. 2. 1. 2. Déterminations des contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être des sources d'imperfections.

La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$  [Pa]), les déformations ( $\varepsilon_{kl}$  [Pa]) et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la formule suivante (loi de Hooke):

$$\sigma_{ij} = \varepsilon_{kl} \times C_{ijkl} \text{ ,.....(III. 3)}$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (par exemple  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $In_2O_3$ ) ne sont pas disponibles dans la littérature. La densité de dislocation " $\rho_D$ " [82], les microcontraintes " $\varepsilon''$ " [83], peuvent être calculés à l'aide des formules suivantes:

$$\varepsilon = \left( \frac{1}{\sin \theta} \right) \left[ \left( \frac{\lambda}{D} \right) - (\beta \cos \theta) \right], \dots \dots \dots (\text{III. 4})$$

$$\rho_D = \frac{1}{D^2}, \dots \dots \dots (\text{III. 5})$$

### III. 2. 1. 3. Taille des gains

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains en utilisant la formule de **Scherrer** [84]:

$$D_{(nm)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \dots \dots \dots (\text{III. 6})$$

$D$  désigne la taille des cristallites en Å,

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et

$\theta$  : la position angulaire du pic de diffraction considéré.

### III. 2. 2. La microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (**AFM**) repose sur la mesure des forces interatomiques s'exerçant entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de  $10^{-12}$  N à  $10^{-6}$  N selon les cas, sont de différentes natures: Forces de répulsion à courte portée lié au principe de Pauli, Force de Van der Waals – London de type attractive, Force électrostatique entre charge coulombiennes, force de type attractives ou répulsives, Force magnétiques due aux interactions magnétiques de type dipôle magnétique. La pointe est associée à un levier, de constante de raideur fixée, dont l'amplitude de déplacement vertical est enregistrée au cours du balayage de la surface. Cela permet ainsi d'obtenir une image de la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms (pour Root mean square), avec une résolution en Z de l'ordre de l'Angstrom. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côte  $Z_0$  :

$$\text{Rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \text{ (nm)}, \dots \dots \dots (\text{III. 7})$$

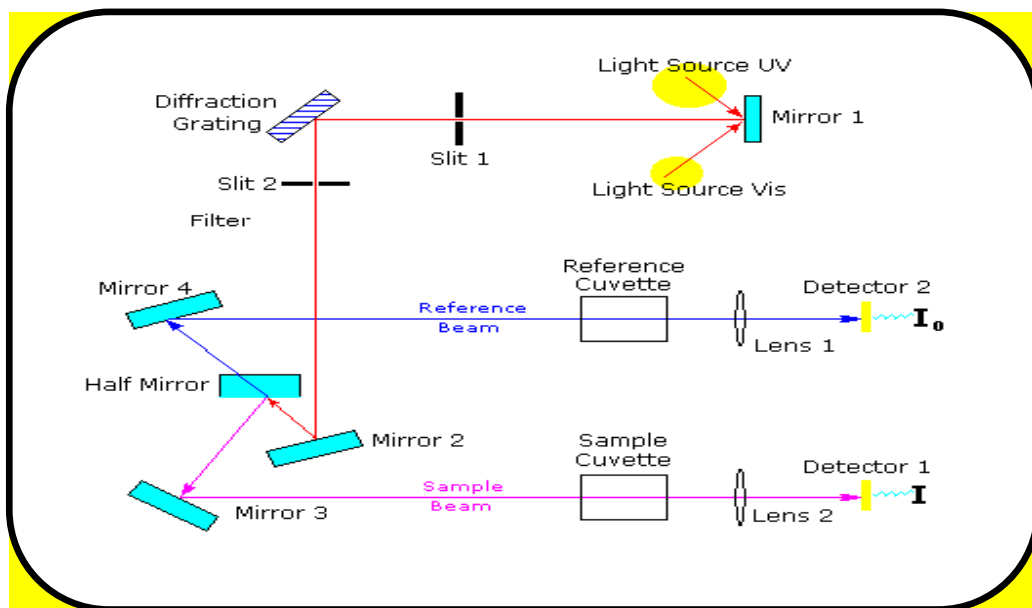
où  $N$  est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude d'échantillons conducteurs ou isolants et peut être effectuée dans tous les milieux, liquide ou d'atmosphère contrôlée.

Les observations *AFM* ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Appliquée de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, à l'aide d'un microscope commercialisé de type *AFM-Pacific Nanotechnology*, sous un flux d'hélium exempt de carbonates et d'eau. Des pointes de nitrure de silicium ont été utilisées en mode de contact intermittent (tapping mode). Une surface de  $2.34 \times 2.34 \mu\text{m}^2$  est balayée avec une vitesse (fréquence) allant de 1 à 2 Hz.

### III. 2. 3. La spectroscopie UV-Visible.

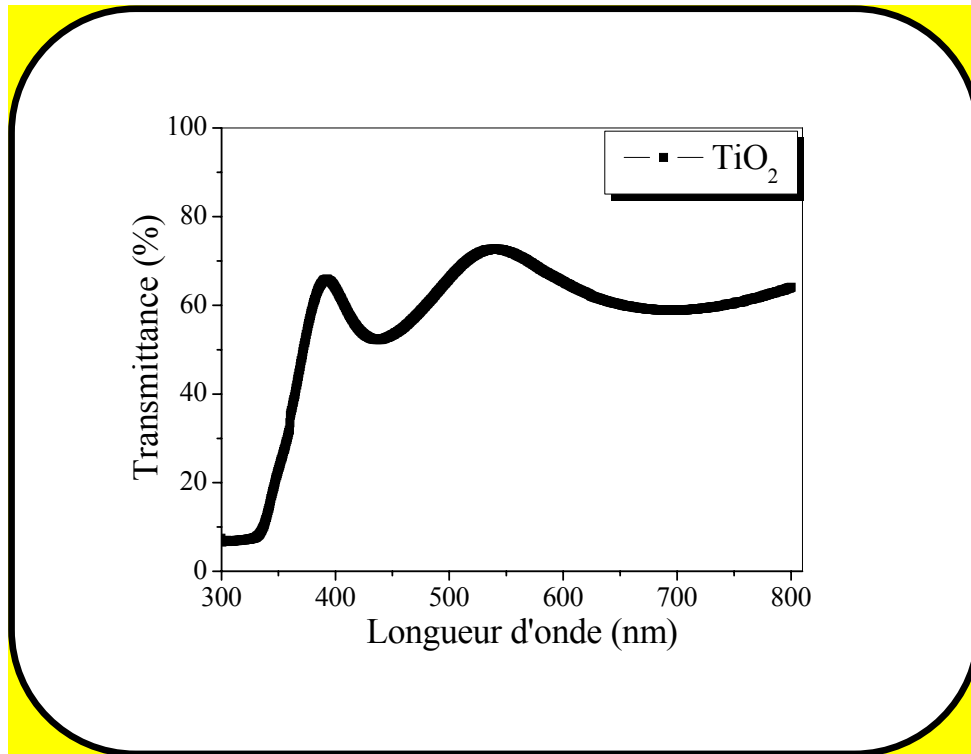
La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [85].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de *type UV-3101 PC-SHIMADZU*, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la *figure III.5*. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 900 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.



**Figure III. 5:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [85]. Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon  $\text{TiO}_2$ /verre est rapportée sur la **figure III.6**.



**Figure III. 6:** Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée sur du verre par *Sol-Gel*.

A partir des spectres UV-Visible il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche et les indices optiques et de déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) ainsi que l'énergie d'*Urbach*.

### III. 2. 3. 1. Mesure de l'épaisseur

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode utilisant les franges d'interférences. Cette technique repose sur la croissance des interfranges dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la **figure III. 7**.

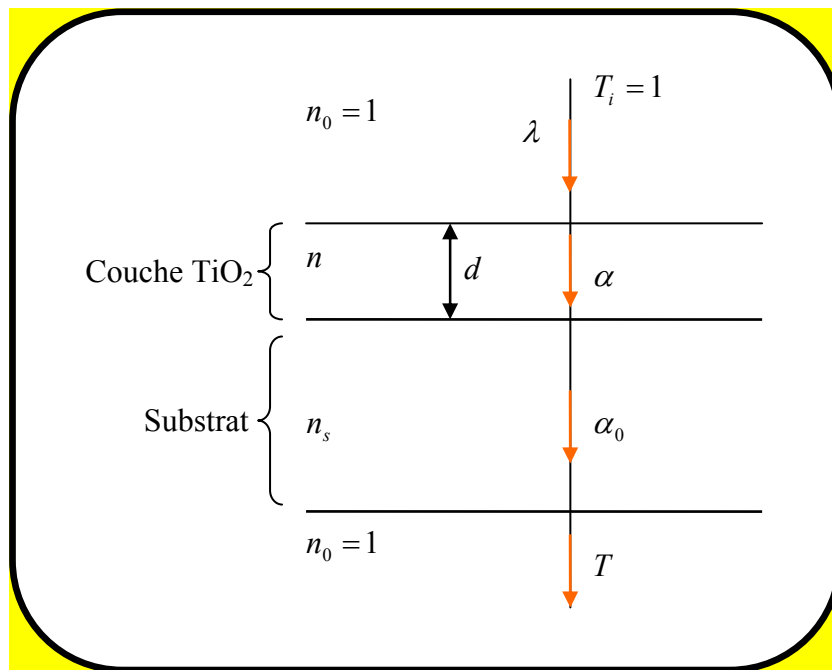


Figure III. 7: Système d’une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

Les figures d’interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique  $T$  permettent de mesurer les épaisseurs des films (figures III. 8).  $T$  est le coefficient de transmission,  $\alpha$  est le coefficient d’absorption du film,  $\lambda$  est la longueur de la lumière incidente,  $n$  et  $n_s$  sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement,  $d$  représente l’épaisseur du film.

Dans le cas d’une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d’interférences avec des minima et des maxima pour des longueurs d’onde données. Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d’ondes de deux maxima consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure III.8). L’épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [86] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots\dots\dots (III. 8)$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d’onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \dots\dots\dots (III.9)$$

$n_s$  : indice de réfraction du substrat.

$N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}, \dots\dots\dots(III. 10)$$

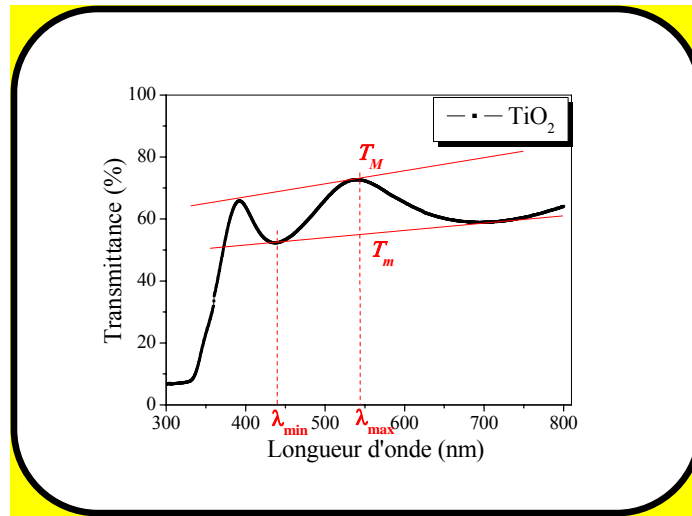


Figure III. 8: Franges d'interférence optiques.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d’ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l’énergie d’absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

**III. 2. 3. 2. Détermination du coefficient d’absorption  $\alpha$ :**

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d’absorption  $\alpha$  du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de **Beer** [86 ,87] :

$$T = e^{-\alpha d}, \dots\dots\dots(III. 11)$$

Une fois l’épaisseur  $d$  connue, le coefficient d’absorption  $\alpha$  peut être calculé par la formule [86]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)}, \dots\dots\dots(III. 12)$$

où  $d$  est l’épaisseur du film et  $T$  étant la transmittance.

Ce coefficient est aussi donné par la formule :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \dots\dots\dots(III. 13)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(100-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

La variation du coefficient d'absorption peut être scindée en trois régions:

- Une région de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers  $\lambda = 375 \text{ nm}$  ;
- une région dans laquelle la variation de l'absorption est due aux états dans la queue de bande, pour  $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ;
- une région de faible absorption ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

### III. 2. 3. 3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.

Dans la région de forte absorption, les variations de  $\alpha$  sont reliées au gap du matériau par la relation [88,89]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m, \dots\dots\dots (III. 14)$$

Dans cette formule, B est une constante, et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont 2 pour une transition directe autorisée, 1/2 pour une transition indirecte autorisée, 2/3 pour une transition directe-indirecte et 1/3 pour une transition indirecte-indirecte. D'après les calculs de structure électronique, les structures rutile et anatase possèdent un gap indirect autorisé de 3.0 eV et 3.2 eV respectivement [30], ce qui correspond à m=1/2. En traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et l'extrapolation de cette section de droite pour  $\alpha = 0$  donne la valeur du gap optique du matériau (figure. III.9a)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach [90], l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:



$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right), \dots\dots\dots (III. 15)$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure. III.9b), on peut accéder à la valeur de  $E_u$ :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}, \dots\dots\dots (III. 16)$$

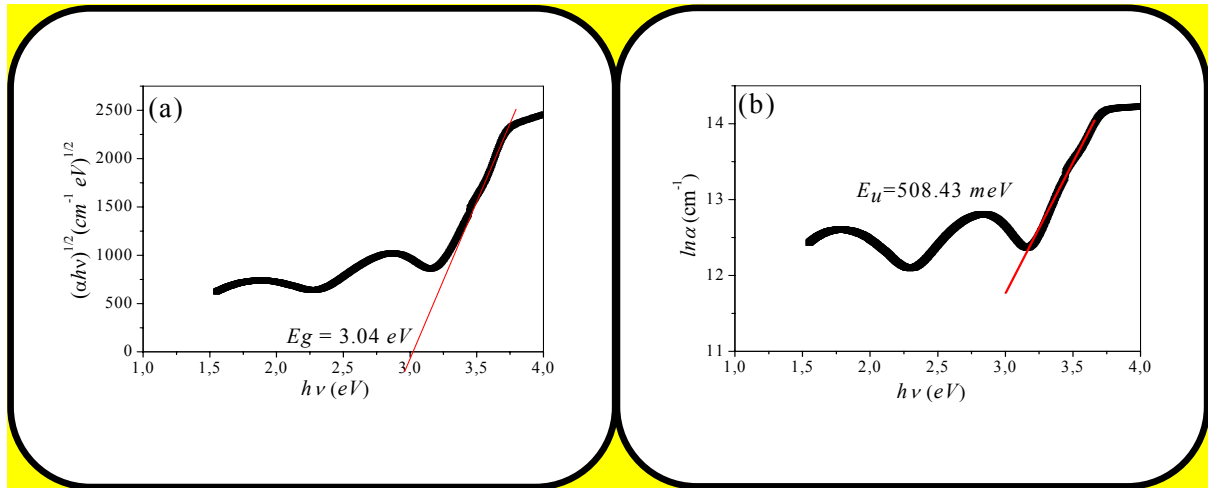


Figure III. 9: Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

**III. 2. 4. L'ellipsométrie spectroscopique UVISEL :**

Cette méthode de caractérisation optique est fondée sur l'analyse du changement de polarisation d'une lumière incidente monochromatique polarisée lors de la réflexion sur la surface de l'échantillon (figures III. 10 et 11).

En changeant la polarisation du faisceau incident et en déterminant la position de l'analyseur (placé devant le détecteur du faisceau réfléchi) qui annule le signal, on peut déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche mince (l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $k$  du substrat étant connus).

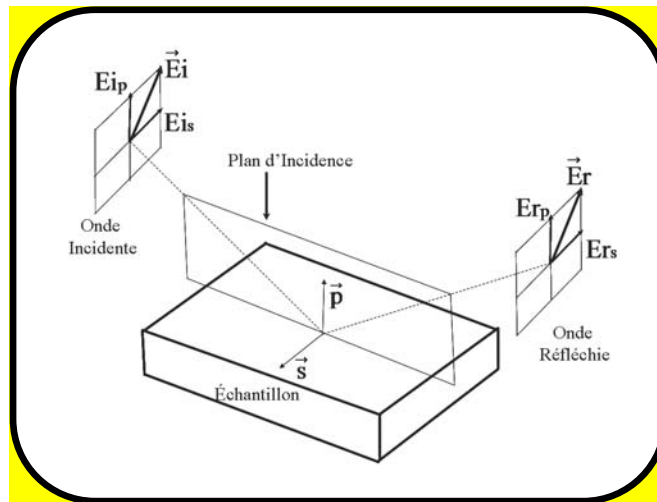


Figure III. 10: Réflexion à la surface de l'échantillon d'une onde lumineuse polarisée rectilignement.

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchié par cette surface. Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (figures III. 10 et 11).

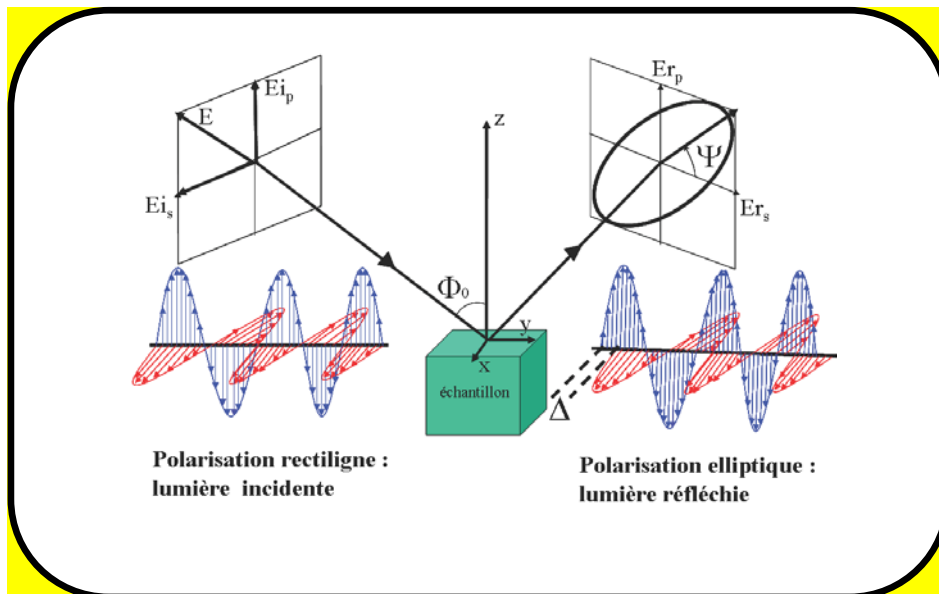


Figure III. 11: Lumière réfléchié de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$ .

- ↪ l'un,  $\vec{E}_{pi}$  parallèle au plan d'incidence.
- ↪ l'autre,  $\vec{E}_{si}$  perpendiculaire au plan d'incidence.

La modification du champ électrique  $\vec{E}_i$  après réflexion sur l'échantillon (devenu champ  $\vec{E}_r$ ) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta_p}, \dots\dots\dots (III. 17)$$

où  $\delta_p$  est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction parallèle ( $p$ ) au plan d'incidence.

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta_s}, \dots\dots\dots (III. 18)$$

où  $\delta_s$  est le déphasage introduit par la réflexion de la lumière sur la composante du champ électrique suivant la direction perpendiculaire au plan d'incidence ( $s$ ).

L'ellipsométrie détermine le rapport  $\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s}$ , qui dépend de la longueur d'onde du

faisceau. Connaître ce rapport permet de remonter, en utilisant soit des spectres de références, soit en utilisant des modèles de dispersion, à différentes grandeurs physiques telles que l'indice optique, le coefficient d'absorption, la fonction diélectrique complexe, et autres. Ce rapport permet également de déterminer l'épaisseur d'une couche dans un film mince mono ou multicouche. Le rapport permet également de déterminer certaines propriétés structurales telles que la porosité, le caractère amorphe ou le degré de cristallisation de la couche.

Le rapport ellipsométrique, qui est complexe, est par convention mis sous la forme suivante :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s} = \tan \Psi \times e^{i\Delta}, \dots\dots\dots (III. 19)$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés angles ellipsométriques.

L'angle  $\Psi$  décrit l'inclinaison de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon par rapport au plan d'incidence. Il est lié aux rapports des coefficients de réflexion suivant  $p$  et  $s$

par la relation:  $\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$  qui représente le rapport d'atténuation de l'onde suivant p et s après réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle  $\Delta$  est le déphasage entre les composantes  $E_{rp}$  et  $E_{rs}$  après réflexion sur l'échantillon, tel que  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ .

L'angle d'incidence  $\Phi_0$  est défini par l'axe du faisceau incident venant de la source et la normale à la surface de l'échantillon (figure III.11).

Pour nos investigations, nous avons utilisé un ellipsomètre *de type UVISEL de la compagnie HORIBA-Jobin Yvon du laboratoire GEMAC* de l'Université de Versailles (France). C'est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase qui utilise la configuration suivante :

**Source – Polariseur – Echantillon – Modulateur photoélastique – Analyseur – Détecteur –  
Monochromateur.**

L'UVISEL utilisé couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge. Les figures III. 12 et 13 montrent les différents éléments constitutifs et le schéma de principe de l'UVISEL.

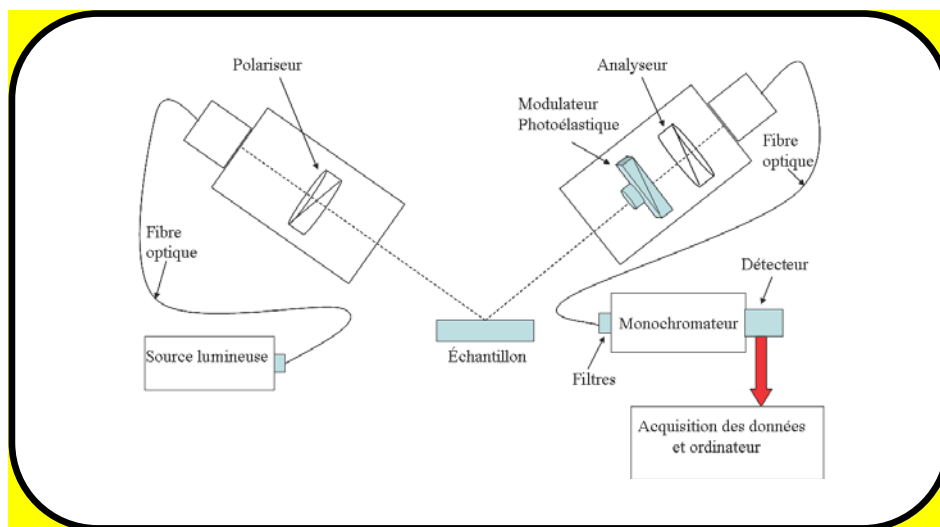


Figure III. 12: Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

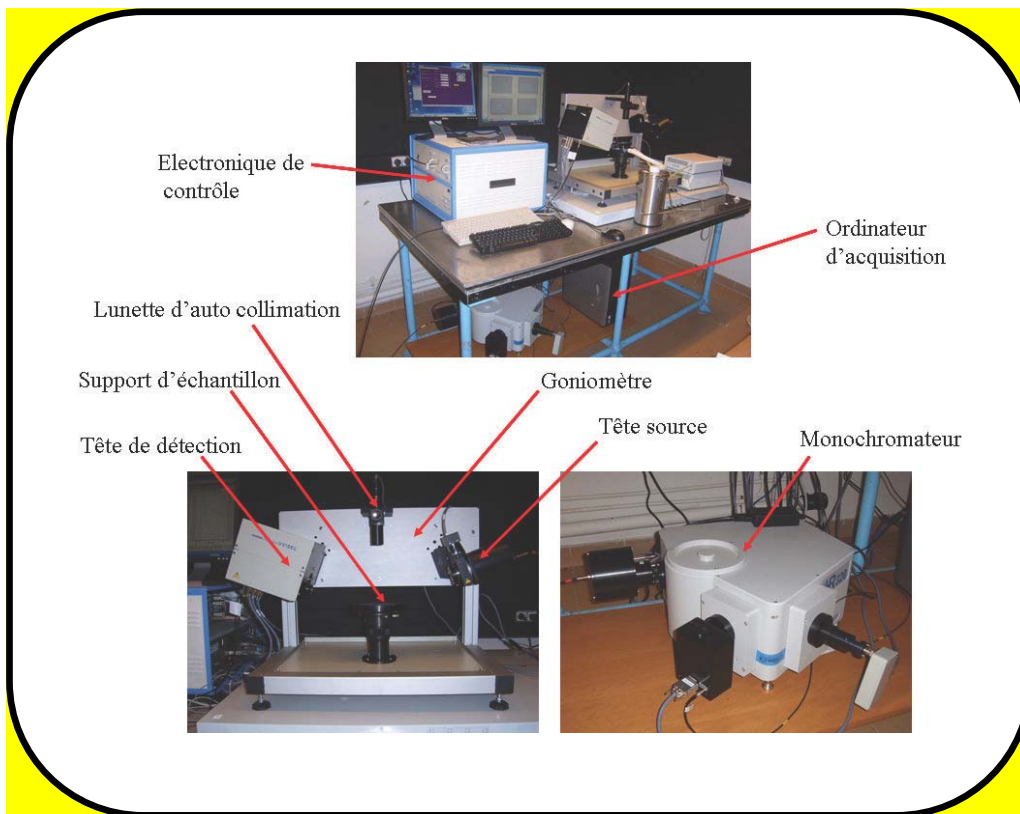


Figure III. 13: Ellipsomètre spectroscopique UVISEL à modulation de phase (Université de Versailles).

### III. 2. 5. Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice  $n_p$  du prisme est supérieur à l'indice du guide  $n$ . Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle  $\theta_m$  (directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe  $i_m$ ). Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (figure III.14).

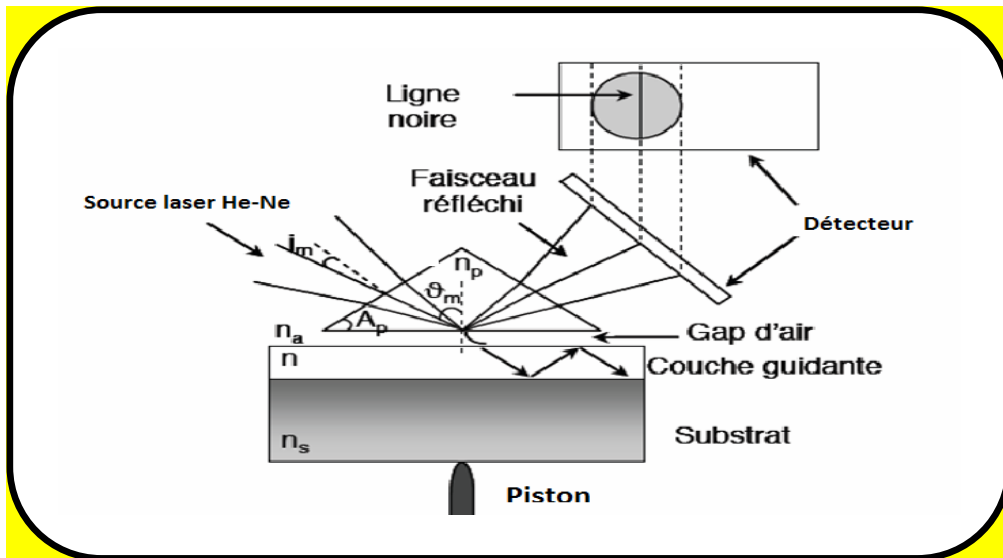


Figure III. 14: Couplage optique par prisme.

Ce transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre  $m$  est satisfait et cela pour certains angles  $\theta_m$  dits « angles synchrones ». On enregistre alors une intensité nulle du faisceau réfléchi à l'aide d'une photodiode placée devant la face de sortie du prisme. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif  $N_{eff}$  à l'angle d'incidence  $i_m$ :

$$N_{eff} = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[ A_p + \arcsin \left( \frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right], \dots \dots \dots (III. 20)$$

$n_p$  : indice du prisme

$A_p$  : angle du prisme exprimé en degré

$\theta_m$  : angle synchrone du mode guidé d'ordre  $m$

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence  $i_m$  qui sont facilement mesurables.

Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations. III.21 et III.22) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi, \dots \dots \dots (III.21)$$

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_a^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_s^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi, \text{(III.22)}$$

$m$  : ordre du mode

$d$  : épaisseur du guide

$n_s$  : indice du substrat

$n_a$  : indice d'air

Le dispositif expérimentale de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) utilisé dans ce travail est un coupleur à prisme de marque *Meticon-Modèle 2010/M*. Il comprend essentiellement une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm, un polariseur du faisceau laser (lame  $\lambda/2$ ) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ( $n_p=2.8639$ (TE) et 2.5822(TM) à 632.8 nm, et  $A_p=44.60^\circ$ ). Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.

### III. 2. 6. Mesures électriques

La caractérisation électrique d'une couche mince nécessite la mesure intrinsèque de sa résistivité et de sa conductivité. Dans ce cas simple, on utilise la technique des deux pointes (figure III. 15a). Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une couche ou plus, la structure résultante est appelée *sandwich*. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques (plots) en or séparées par une distance environ 2 mm.

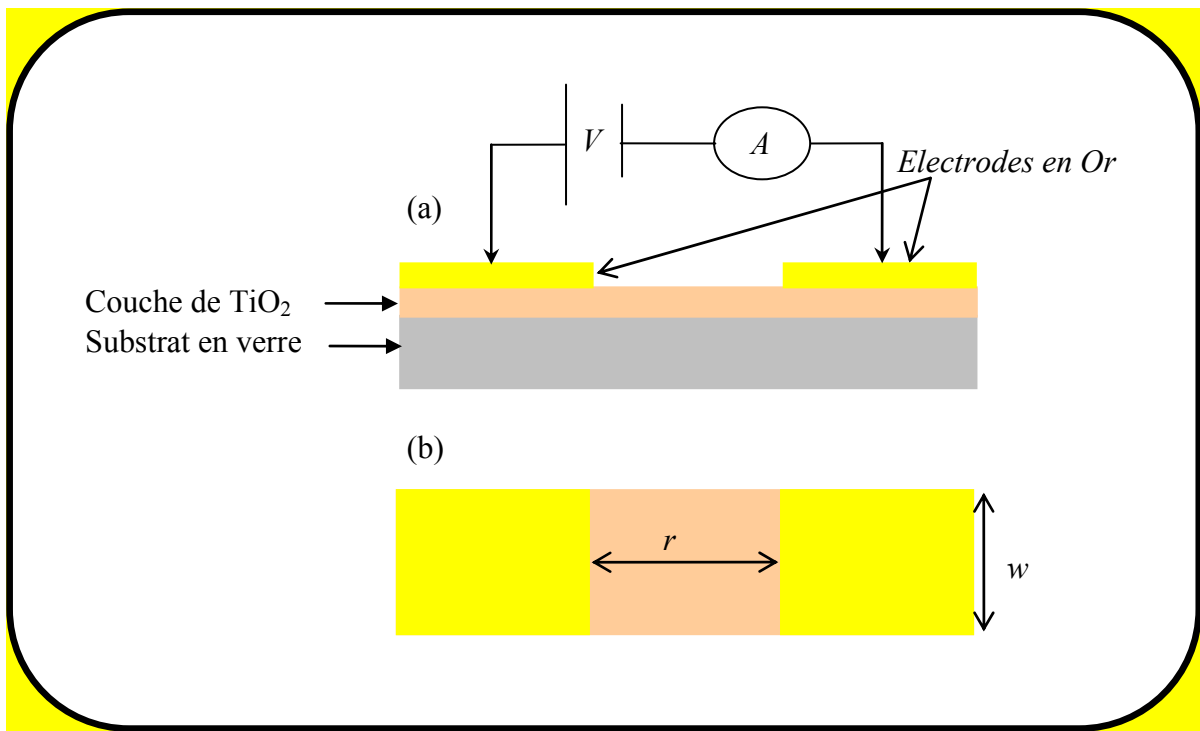


Figure III. 15: Schéma de principe de la technique des deux points (a) et dimensions de la couche (b).

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est :

$$V = R \times I \text{ ,..... (III. 23)}$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

↪  $I$  : c'est le courant qui passe entre les points.

↪  $R$  : la résistance de la couche

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension  $I(V)$ . En variant la tension de polarisation [0-15V], le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un dispositif électronique « *Keithely* » qui permet de mesurer des faibles courants. La résistance de la couche intrinsèque est calculée à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  (figure III.16).



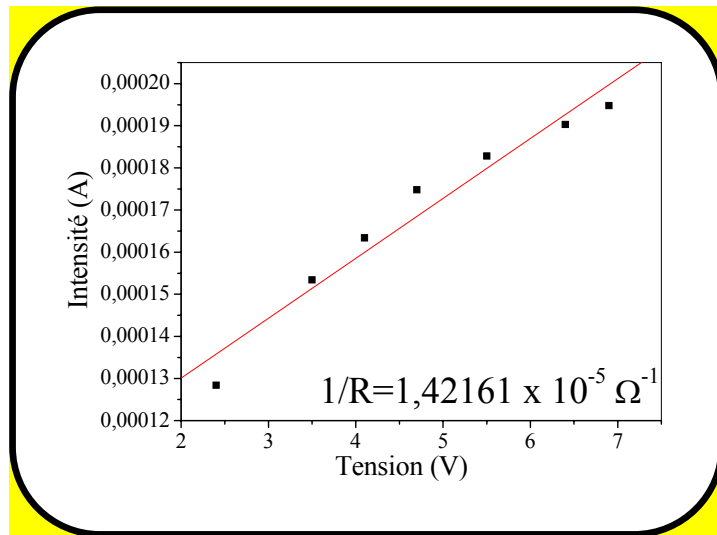


Figure III. 16: Courbe typique courant-tension I(V) d'une couche mince de TiO<sub>2</sub>.

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique,  $R$ , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes  $r$ , l'épaisseur  $d$ , la hauteur de l'électrode  $w$ , et la section de la couche mince  $S$ . La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\sigma = \left(\frac{w}{r \times d}\right) \times \left(\frac{1}{R}\right) = \left(\frac{w}{S}\right) \times \left(\frac{1}{R}\right) \dots\dots\dots \text{(III. 24)}$$

Or, d'après la loi d'Ohm  $V = R \times I$ , on peut écrire :  $\left(\frac{1}{R}\right) = \left(\frac{I}{V}\right)$ . Donc, les caractéristiques  $I(V)$  enregistrées permettent de déduire la valeur  $\left(\frac{1}{R}\right)$  représentant la pente de la courbe I(V).

**III. 2. 7. La spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est diffusée  $\nu_{diff}$ . Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si  $\nu_{diff} < \nu_0$  on a la diffusion Raman Stokes. Si  $\nu_{diff} > \nu_0$  on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels de molécules (ou groupe d'atomes) et fournit des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Renishaw inVia.

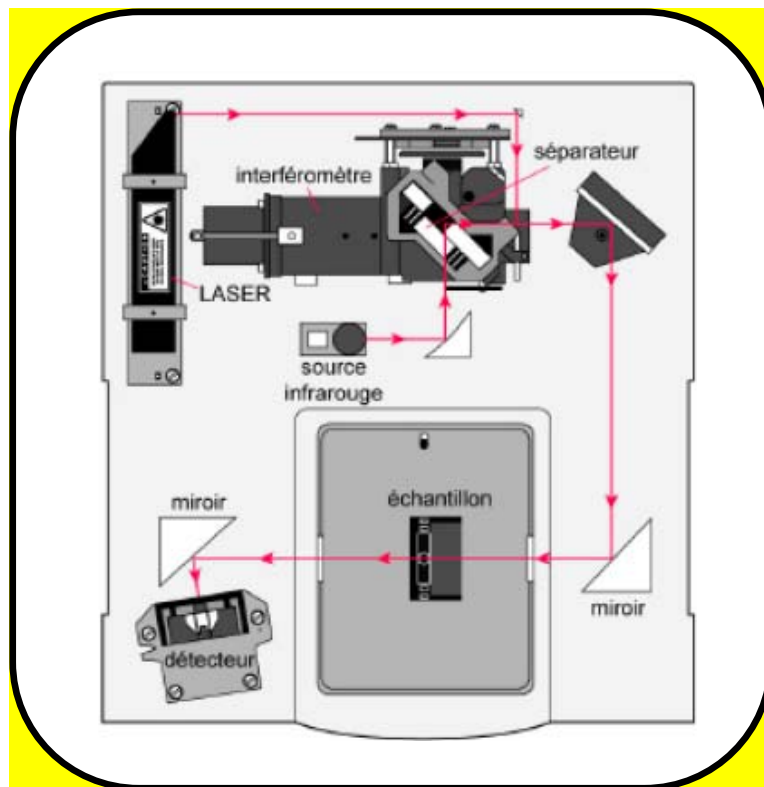
### III. 2. 8. La spectroscopie FTIR

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (*IR*) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement *IR* traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesurer les intensités du rayonnement transmis. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance *T*. Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance *A* puis l'absorption.

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence *v* autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre *Nicolet Avatar 360* du Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation de l'Université

Constantine 1. Cet appareil est doté d'une source laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm, fonctionnant dans la gamme de nombre d'ondes allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , et il est caractérisé par une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La **figure III. 17** montre le schéma général d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR).



**Figure III. 17:** Schéma d'un spectromètre FTIR

## *Chapitre IV*

# *Résultats expérimentaux et interprétations*



Dans la première partie de ce chapitre, nous essayons de présenter et commenter les résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques, obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe général et la description ont été rapportés d'une manière détaillée dans le chapitre précédent.

La première partie de l'étude concerne les couches minces de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé cuivre, élaborées par la voie chimique *sol-gel* (trempage-tirage). Dans la deuxième partie, nous présentons les principaux résultats de l'étude réalisée sur des couches minces  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé aluminium, préparées sur différents substrats (verre, silicium, MgO) par la voie physique de l'ablation laser (*PLD*).

## **IV.1. Couches déposées par Sol-Gel**

### **IV.1.1. Echantillons d'oxyde de titane non-dopés à 4 couches**

#### **IV.1.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

La **figure IV.1** montre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons (formés de 4 couches) préparés sur des lames de verre, non recuits et recuits à 400, 450, 500 et 550°C pendant 20 minutes. D'après la **figure IV. 1a**, il est évident que la structure obtenue avant le recuit est amorphe. Après traitement thermique (**Figure IV.1b, c, d et e**), et à partir de la température 400°C on constate l'apparition d'une raie caractéristique de l'oxyde de titane à  $2\theta = 25,30^\circ$ . C'est le pic qui correspond au plan (101). Il est attribué à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane [91]. Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit jusqu'à 550°C, alors que sa largeur à mi-hauteur diminue avec la température. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'anatase augmente avec la température au détriment de la masse de  $\text{TiO}_2$  amorphe, alors que le rétrécissement de ce pic témoigne du fait que le grain d'anatase grossit.

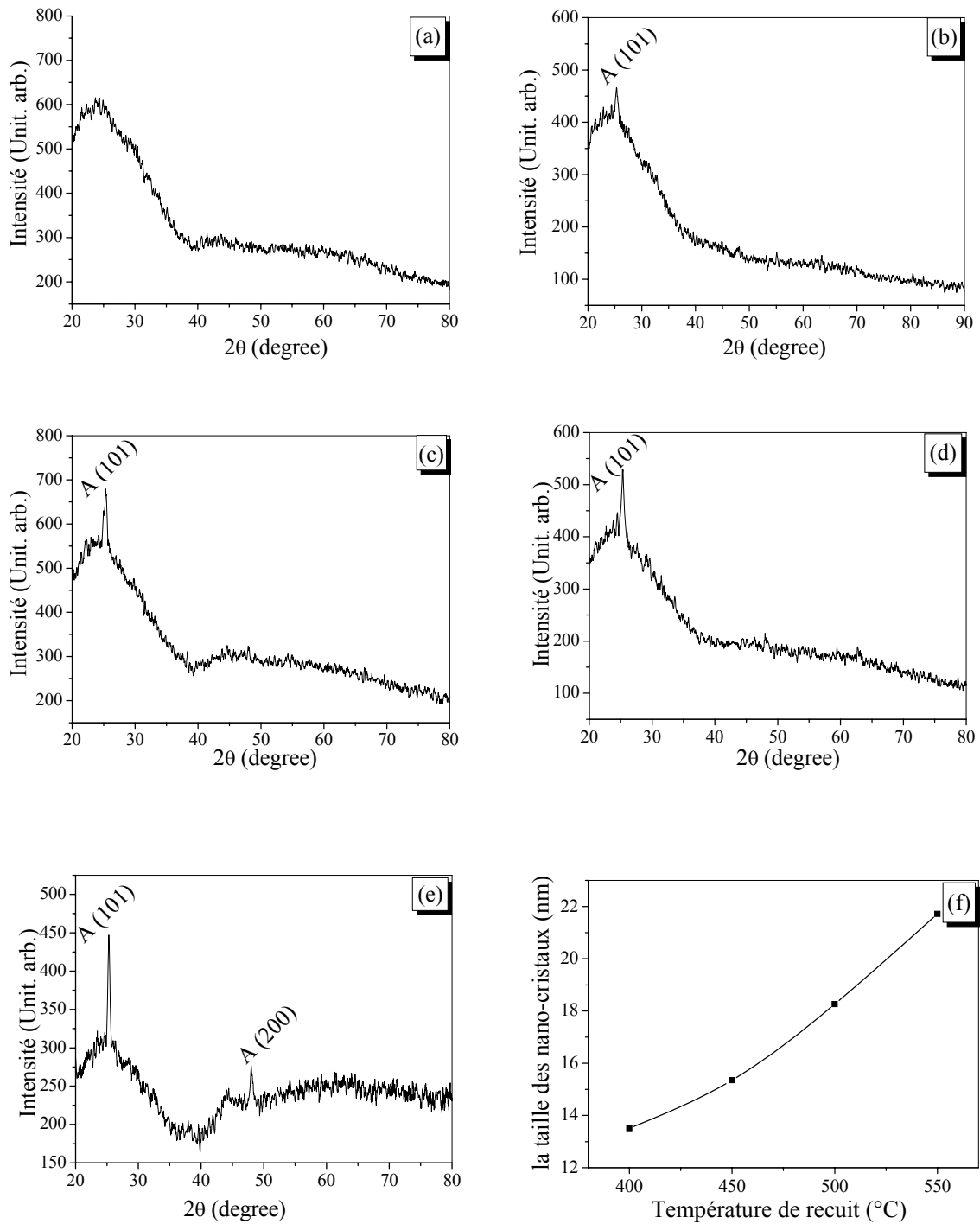


Figure IV. 1: Spectres *DRX* d'échantillons 4-TiO<sub>2</sub>/verre non recuits (a) et recuits à: 400 (b), 450 (c), 500 (d) et 550°C (e). f: Variation de la taille des nano-cristaux de l'anatase avec la température de recuit.

La taille moyenne des cristallites a été estimée d'après les acquisitions en  $\theta$ - $\theta$  en employant la formule de Scherrer (Equations III. 4 et III. 5) à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie (101) de TiO<sub>2</sub> anatase. La taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> est estimée entre 13.5 et 21.7 nm (Tableau IV.1), ce qui est en accord avec une étude antérieure [91,92]. Sur la figure IV.1f, nous avons rapporté la variation de la taille des grains avec la température du

recuit. Comme on peut le voir, l'augmentation de la température du recuit thermique est accompagnée par l'élargissement de la taille des nano-cristaux. Ceci est logique car l'augmentation de la température du substrat ou de traitement sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée. En étudiant l'évolution de la taille des grains dans des films TiO<sub>2</sub>, **Hou et al.** [92] ont observé également une augmentation dans la taille des grains dans la gamme de température située entre 300 et 1100 °C.

**Tableau IV. 1:** Propriétés structurales des couches minces TiO<sub>2</sub>

Paramètre	Résultat standard	Résultats de l'étude				
		Température de recuit (°C)				
	TiO <sub>2</sub> -anatase (21-1272)	non recuit	400	450	500	550
2θ (°)	25.45	Amorphe	25.30	25.31	25.45	25.34
d (nm)	3.521		3.517	3.516	3.497	3.511
D <sub>nm</sub> (nm)	--		13.5	15.3	18.3	21.7
ε × 10 <sup>-3</sup>	--		6.346	5.850	4.678	4.388
ρ <sub>D</sub> × 10 <sup>14</sup> (traits/m <sup>2</sup> )	--		54.70	42.42	29.98	21.19

Les données ont été estimées par rapport au pic le plus intense de l'anatase (1 0 1) [93] à 2θ = 25,453°, d-la distance interréticulaire, D-la taille moyenne des cristallites, ε- micro-contrainte, ρ<sub>D</sub>- densité de dislocations.

La **figure IV.2** représente l'évolution de la taille moyenne des cristallites D<sub>nm</sub> en fonction de la température de recuit et pour un temps de maintien de 20 minutes.

Cette évolution peut être interprétée par la loi d'**Arrhénius**:

$$D = D_0 \exp(- E_a / k_b T), \dots \dots \dots (IV.1)$$

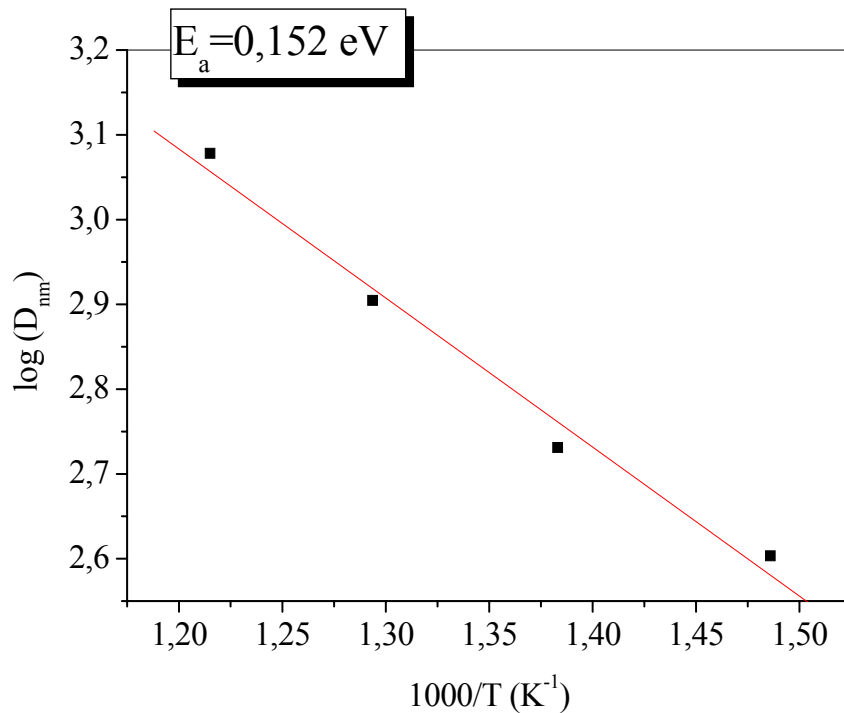
Où: E<sub>a</sub> est l'énergie d'activation de cristallisation; k<sub>b</sub> la constante de Boltzmann ; D<sub>0</sub> le facteur préexponentiel.

La taille D<sub>nm</sub> tend vers l'infini pour des températures élevées. Cette loi d'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'inverse de la température de recuit a été adoptée par plusieurs auteurs [94,95]. La courbe donnant cette évolution (**figure IV.2**) permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation de la phase anatase qui est de l'ordre de E<sub>a</sub> = 0,152 eV.

En réalité, la micro-contrainte 'ε' calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales bien connues causées par la distorsion du réseau. Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage 'Δd' de l'inter-

plan par rapport à sa valeur  $d_0$  dans le monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position (décalage) du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité ' $C_{ij}$ ' de chaque plan. Généralement, ces constantes ne sont pas disponibles. Dans la littérature, les approches de l'estimation de la valeur de la micro-contrainte dans le film avancent le rapport  $\varepsilon = \Delta d/d_0$

Les paramètres structuraux calculés sont regroupés dans le [tableau IV.1](#).



**Figure IV. 2:** Tracé de  $\log(D_{nm})$  en fonction de l'inverse de la température  $1000/T$ .

Les micro-contraintes et la densité de dislocations dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (101). Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent ([Equation III.10](#)). Il est intéressant de noter que la taille des grains augmente et les défauts (densité de dislocations) et la micro-contrainte diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de nos films augmente. Nous remarquons que la variation des micro-contraintes est en parfaite corrélation avec celle de la densité de dislocations ' $\rho$ '. Lorsque ces dernières augmentent, nous constatons la diminution de la taille des grains. L'élévation de la température de recuits provoque la cristallisation des nanoparticules. En effet, les étapes de coalescence et de croissance deviennent stables, ce qui cause la réduction de la micro-contrainte dans le réseau du film formé. Cette réduction est due à la relaxation du réseau à température relativement élevée. La même conclusion a été rapportée par d'autres auteurs [\[96\]](#).



### IV.1.1.2. Transmittance

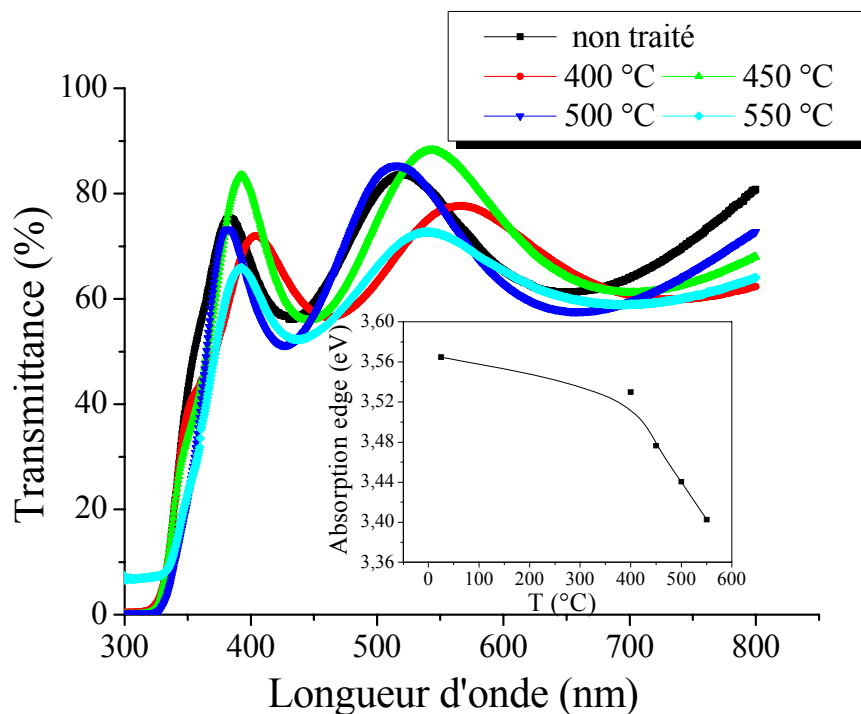
Nous savons que l'oxyde de titane présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de transmission élevé sans zone d'absorption, et que 96% de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que  $\text{TiO}_2$  est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite qui ne lui permet d'absorber que dans le domaine spectral de l'ultraviolet.

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance  $T$  des couches minces  $\text{TiO}_2$  en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  est définie comme étant le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes  $T(\lambda)$  obtenues sont appelées spectres de transmission.

De plus, l'exploitation de ce type de spectres nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractéristiques optiques tels que le seuil d'absorption optique, l'indice de réfraction et la porosité du matériau, l'énergie d'*Urbach*, le gap d'énergie.

#### a. Effet de la température de recuit.

Sur la [figure IV.3](#) sont regroupés les spectres de transmission dans la gamme spectrale de 300 à 1000 nm obtenus pour des films ayant subi différentes températures de recuits (400 - 550°C). Les courbes montrent l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces du dioxyde de titane.



**Figure IV. 3:** Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane non traité et traité à 400, 450, 500, 550°C.

D'une manière générale, l'allure des spectres est presque identique et ces spectres se composent essentiellement de deux régions :

- i) Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 380$  nm. Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine ultra violet. Elle est due essentiellement à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie largement son utilisation dans la détermination du gap optique des films de type;
- ii) Une région d'une forte transmittance. Elle englobe le domaine du visible sur une large gamme de longueur d'onde allant de 380 à 900 nm et est environ de 75 à 95 % pour l'ensemble des films. Cette transparence élevée est l'une des caractéristiques essentielles qui justifie pleinement l'intérêt porté aux couches minces de TiO<sub>2</sub>.

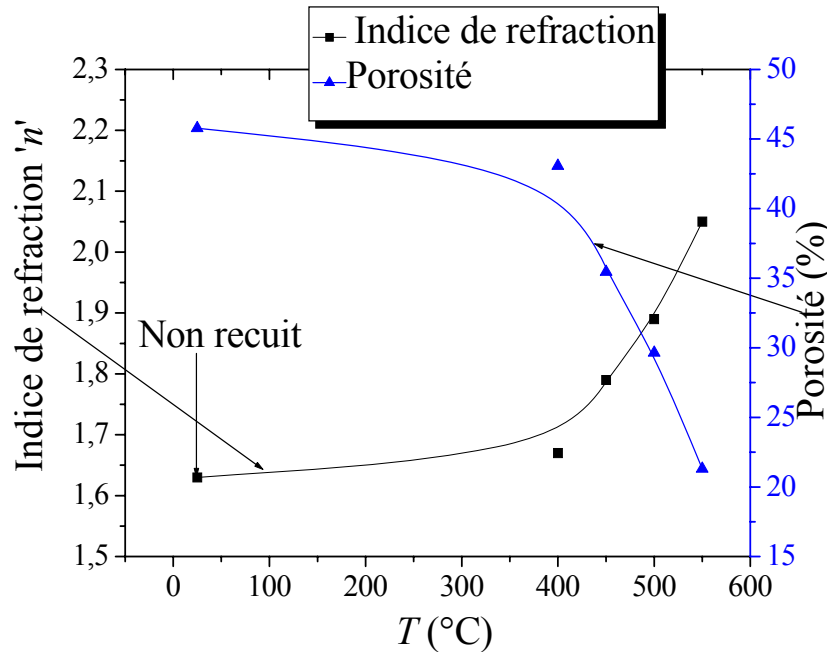
Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet.

En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont d'une part suffisamment épais et, d'autre part, ils présentent un aspect plus lisse à la surface libre. Il faut rappeler que si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air le rayonnement subit une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. *Oh et al.* [97] et *Kim et al.* [98] ont montré que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO<sub>2</sub>.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la température de recuit conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (voir inséré sur la [figure IV.3](#)). Ceci est attribué par certains auteurs à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de son indice de réfraction et la diminution de son épaisseur [98-100]. Lorsque les épaisseurs sont conséquentes, l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges qui apparaissent dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm augmentent avec la température de recuit. Ces bandes d'interférence sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches TiO<sub>2</sub>.

**b. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité**

Sur la **figure IV.4**, nous avons rapporté l'influence de température du recuit sur l'indice de réfraction de nos films en utilisant les spectres de transmission et les **expressions (III.9)** et **(III.10)**.



**Figure IV. 4:** Variation de la densité de remplissage et de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

Une estimation de la porosité volumique  $V_p$  peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction  $n_f$  de la couche et de la valeur de l'indice  $n_b$  du matériau massif (à partir de la densité de remplissage) en utilisant la relation de **Lorentz-Lorenz** (L'équation de **Lorentz-Lorenz**, et aussi connue sous le nom de formule de **Clausius-Mossotti**) [101-112].

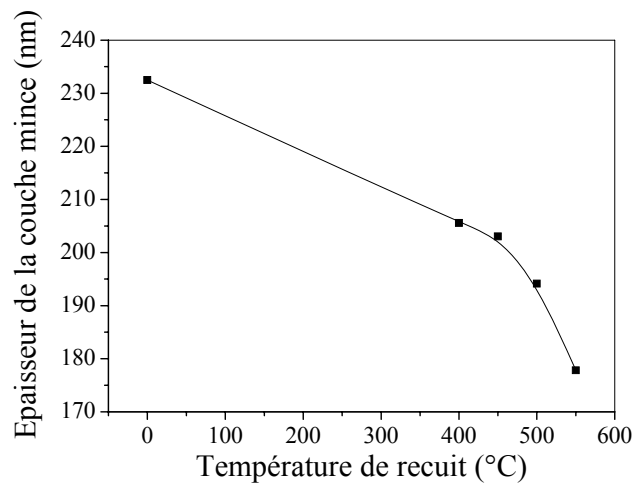
$$V_p = \left( 1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \times \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \times 100\% \dots\dots\dots (IV.2)$$

$n_b$  : indice de réfraction anatase massif ( $n_b = 2,513$ )  
 $n_f$  : indice de réfraction des films.

D'après la **figure IV.4**, La porosité volumique  $V_p$  suit une variation linéaire en fonction de la température. Ce comportement de la porosité est certainement une conséquence directe du changement structural qui a eu lieu sous l'effet des températures de recuit relativement élevés. Par conséquent, on constate que l'indice de réfraction varie d'une

manière inversement proportionnelle à la porosité de la couche. Nous supposons donc que les variations de l'indice de réfraction reflètent une variation significative du degré de densification des couches. Les couches traitées à 500 et à 550°C sont mieux densifiées que celles non traitées et traitées à 400 et 450 °C. Il est évident que les mesures obtenues pour les deux températures 400 et 550°C (les valeurs de la porosité sont 43% et 21% respectivement) illustrent une réelle compétition entre la densification et la cristallisation qui s'opèrent lors du traitement thermique (les valeurs de  $n$  sont 2.16 et 2.20 pour  $T=500$  et 550°C respectivement). Ceci illustre donc que la densification est partiellement inhibée par la cristallisation de la couche et est plus faible à cause d'une cristallisation prématurée de la couche pendant le recuit.

Nous avons porté la variation de l'épaisseur ' $d$ ' de la couche mince de TiO<sub>2</sub> en fonction de la température du traitement thermique sur la [figure IV.5](#). Les épaisseurs sont calculées en utilisant la [relation III. 8](#).

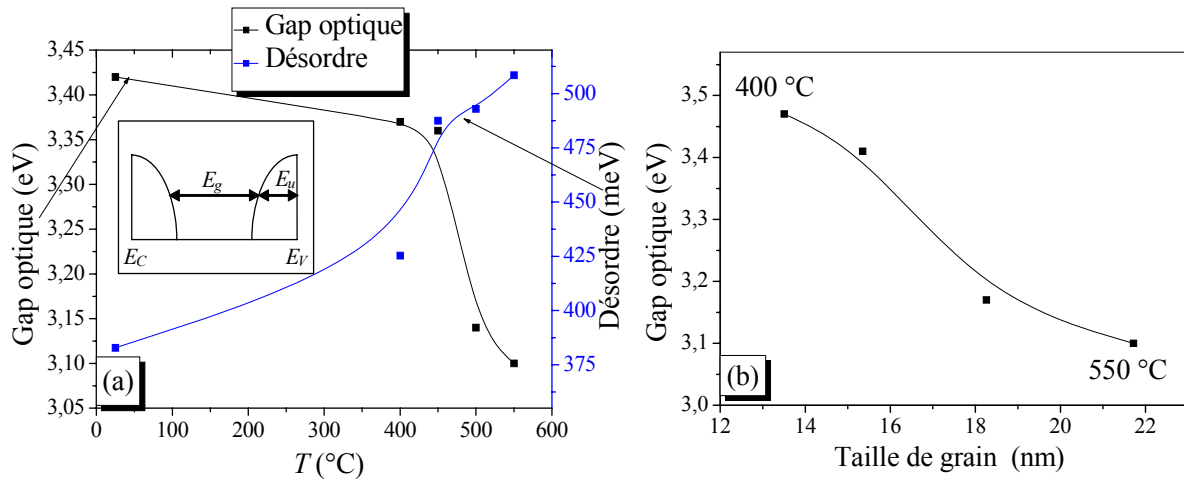


[Figure IV. 5](#): Variation de l'épaisseur avec la température de recuit

On remarque que lorsque la température de recuit augmente, l'épaisseur des couches diminue. Ceci est en relation avec le taux de densification de la couche.

### c. Gap optique et désordre

La [figure IV.6a](#) montre les évolutions du gap optique ainsi que du désordre des films TiO<sub>2</sub> avec les différentes températures de recuit effectué entre 400 et 550°C. Nous observons une réduction du gap avec l'élévation de la température. Cette réduction est due à l'augmentation de la taille des grains ([Figure IV.6b](#)). Ainsi, dans ces conditions nous estimons que nous avons obtenu le meilleur dépôt du point de vue structure cristalline.

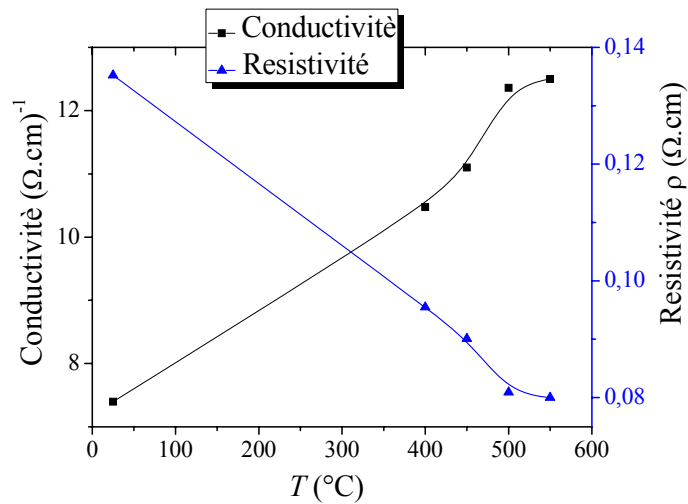


**Figure IV. 6:** Variation du gap optique et du désordre en fonction de la température du recuit (a). Variation du gap optique en fonction de la taille des grains (b).

Pour mieux comprendre l'influence du désordre sur le gap optique, nous avons schématisé une structure de bandes sur la [figure IV.6a](#). Le désordre est caractérisé par la largeur de la queue de bande (valence et conduction). Le gap optique est l'écart énergétique entre les deux queues de bande.

### IV.1.1.3. Mesures électriques

Sur la [figure IV.7](#) nous avons tracé la variation de la conductivité électrique à l'obscurité des couches  $\text{TiO}_2$  avec la température du recuit. Il faut noter que la conductivité du  $\text{TiO}_2$  est contrôlée essentiellement par deux types de défauts qui sont les lacunes de  $\text{Ti}^{4+}$  et les sites vacants d'oxygène  $V_{\text{O}^{2-}}$  [102,103]. Ces défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres de charges dans le réseau des films. Par conséquent, la conductivité augmente avec la concentration de ces défauts.



**Figure IV. 7:** Variation de la conductivité et de la résistivité en fonction de la température du recuit.

Nous constatons que les échantillons recuits entre 400 et 550°C sont moins résistifs que les échantillons non recuits. Or, il faut rappeler que la **DRX** a montré que les films non recuits sont amorphes alors que ceux recuits à partir de 400°C sont cristallins (apparition de la phase anatase). Cette augmentation de conductivité électronique est donc liée à l'apparition de la phase anatase. Dans le domaine 400 - 550°C, on observe clairement une augmentation de la conduction du matériau. La baisse de résistance au mouvement électronique est reliée à la densification de la phase anatase. De plus, dans cet intervalle de température on assiste à un grossissement du grain, et la mobilité électronique est tributaire de la taille des cristallites [104]. Ce comportement de la conductivité corrobore parfaitement les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Il est bien établi que les propriétés physiques de  $\text{TiO}_2$  dépendent fortement de la méthode de dépôt et des paramètres de recuit. Comme mentionné précédemment, les films de  $\text{TiO}_2$  se transforment de l'état amorphe à la phase anatase polycristalline pour des températures basses. A des températures plus élevées, l'anatase se transforme en rutile qui constitue la phase la plus stable thermodynamiquement.

#### IV.1.1.4. Analyse Raman

La figure IV.8 montre les spectres *Raman* des films TiO<sub>2</sub> préparés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures entre 500 et 800°C.

A 500°C, le spectre montre les modes de vibration de la phase anatase localisés à 144 (*E<sub>g</sub>*), 398 (*B<sub>1g</sub>*), et 640 cm<sup>-1</sup> (*E<sub>g</sub>*). Les bandes observées à 520 et 300 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des modes de vibration du substrat de silicium. On observe une large bande centrée à 950 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est attribuée à la formation de complexe silicium–oxygène–titane [105], ce qui indique une forte interaction entre le film de l'oxyde de titane et le substrat de silicium. Lorsque la température de recuit atteint 650°C, l'intensité des bandes de la phase anatase augmente. Dans ce cas, l'intensité de la bande principale est nettement élevée. A 800°C, on observe un mélange de phases anatase–rutile. Les bandes de faibles intensités de la phase anatase disparaissent et l'intensité de la bande principale diminue et se déplace vers les grands nombres d'onde. Le faible déplacement peut être expliqué par la présence de contraintes mécaniques dans le film TiO<sub>2</sub> à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le film TiO<sub>2</sub> et le substrat Si. La phase rutile est représentée par deux modes de vibrations localisés à 447 et 612 cm<sup>-1</sup>.

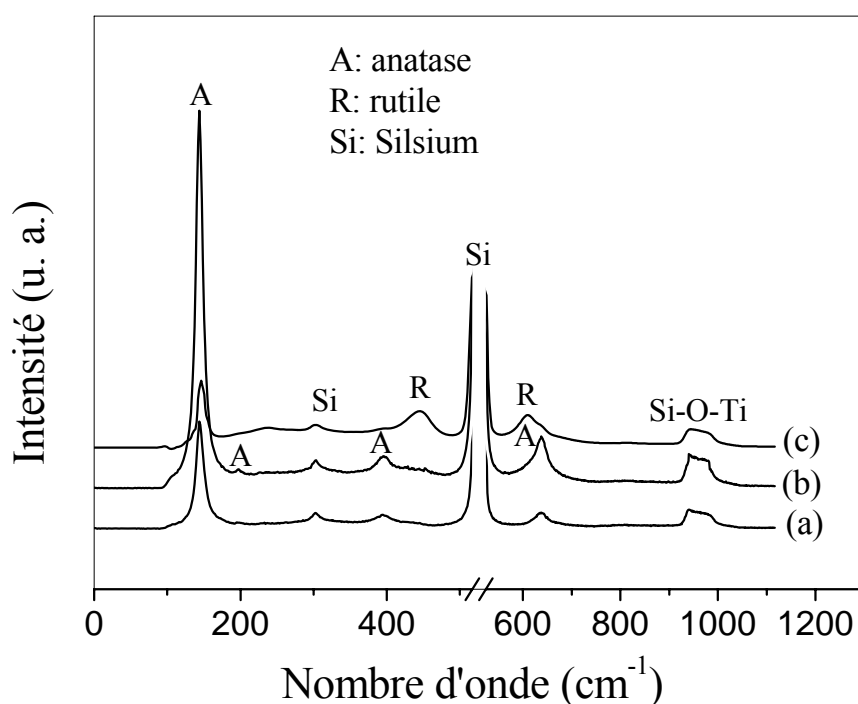


Figure IV. 8: Spectres *Raman* des films TiO<sub>2</sub> déposés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures: 500 (a), 650 (b) et 800°C (c).

Dans leur étude, *Mechiakh et al.* [106] ont mis en évidence la transformation de phases anatase-rutile à 1000°C dans des films de TiO<sub>2</sub> déposés par *sol-gel* sur des substrats en saphir en utilisant une solution de tétrabutyl-orthotitanate (précurseur) et de butanol (solvant). *Ben Naceur et al.* [107] ont également montré la formation de la phase rutile à 1000°C dans le cas des substrats de silicium (100) en utilisant une solution de l'isopropoxide de titane et le méthanol comme solvant. *Djaoued et al.* [108] ont noté la présence de la phase rutile à 800°C lorsque la diéthanolamine (DEA) est utilisé comme catalyseur, alors que cette phase se forme à 900°C lorsqu'on utilise le polyéthylenglycol (PEG) [109]. Par conséquent, on s'aperçoit que les propriétés structurales des films de TiO<sub>2</sub> dépendent des conditions expérimentales et des produits de départ utilisés dans le procédé *sol-gel*. Dans notre cas, le recuit à 800°C a donné lieu à la formation de la phase rutile.

#### IV.1.1.5. Analyse FTIR

La formation des phases de TiO<sub>2</sub> a été confirmée par des mesures *FTIR* (figure IV.9).

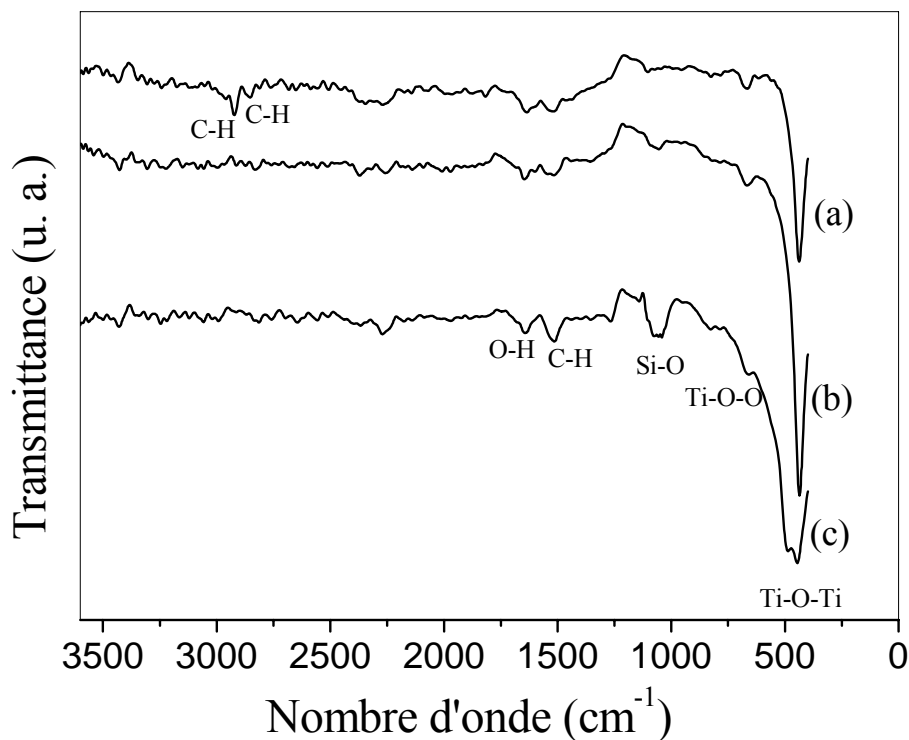


Figure IV. 9: Spectres *FTIR* des films de TiO<sub>2</sub> préparés sur des substrats en silicium et recuits à différentes températures: 500 (a), 650 (b) et 800°C (c).



Dans les spectres *FTIR*, les bandes principales ont été observées dans les positions suivantes:  $\sim 2930, 2860, 1635, 1520, 1075, 650 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes localisées à 2930, 2860 et  $1520 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C-H des composés organiques. Les deux premières bandes disparaissent aux hautes températures. La bande à  $1635 \text{ cm}^{-1}$  est associée à la rotation des liaisons de  $\text{H}_2\text{O}$  et de Ti-OH. La bande observée à  $650 \text{ cm}^{-1}$  peut être due à la liaison Ti-O-O [110]. La bande à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la formation de la liaison Si-O [111]. Cette bande gagne en intensité graduellement avec l'élévation de la température.

Ces résultats expriment aussi les liaisons qui correspondent aux phases cristallines anatase et rutille de  $\text{TiO}_2$ . A  $500^\circ\text{C}$ , les spectres *FTIR* indiquent la présence d'un signal dominant centré à  $438 \text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de la phase anatase. L'intensité de ce pic augmente à  $650^\circ\text{C}$ , ce qui atteste d'une bonne cristallisation des films de  $\text{TiO}_2$ . A  $800^\circ\text{C}$ , la position de ce pic se déplace vers les grands nombres d'onde ( $445 \text{ cm}^{-1}$ ). En même temps, on observe l'apparition d'un deuxième signal à  $484 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la phase rutille de  $\text{TiO}_2$  [108]. Les mesures *FTIR* sont en bonne corrélation avec les mesures *Raman*.

#### IV.1.2. Couches mince d'oxyde de titane dopé au cuivre

Dans le but d'étudier l'effet de l'addition du cuivre sur les propriétés du dioxyde de titane, nous avons été amenés à réaliser, toujours à l'aide de la méthode *Sol-Gel*, une série de trois échantillons de  $\text{TiO}_2$  non dopé (0% at.) et dopé au cuivre avec des teneurs nominales égales à 3 et 7% at. Ces échantillons ont été déposés sur des lames de verre, ensuite recuits pendant 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ .

##### IV.1.2.1. Propriétés structurales

La figure IV.10 illustre les diagrammes de diffraction de rayons x des échantillons (monocouches) préparés sur des lames de verre ( $1\text{-TiO}_2/\text{verre}$ ), recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h et dopés au cuivre: 0, 3, 7% at. A partir de la figure IV.10 il est facile de constater que les échantillons montrent un seul pic correspondant au plan (101) de la phase anatase [93]. La présence éventuelle des pics de diffraction d'un oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  ou  $\text{CuO}$ ) n'est pas mise en évidence par diffraction de RX. La taille moyenne des cristallites est estimée, d'après les acquisitions en  $\theta$ - $\theta$ , à partir de la formule de Scherrer et de la largeur à mi-hauteur de la raie (101) de  $\text{TiO}_2$  anatase. La taille moyenne des cristallites de  $\text{TiO}_2$  varie entre 20.3 et 24.5 nm (Tableau IV.2). L'augmentation de la teneur en Cu dans les couches  $\text{TiO}_2$  n'induit pas un changement significatif dans la valeur de la taille moyenne des cristallites de  $\text{TiO}_2$ , ce qui est en accord avec une étude antérieure [112].

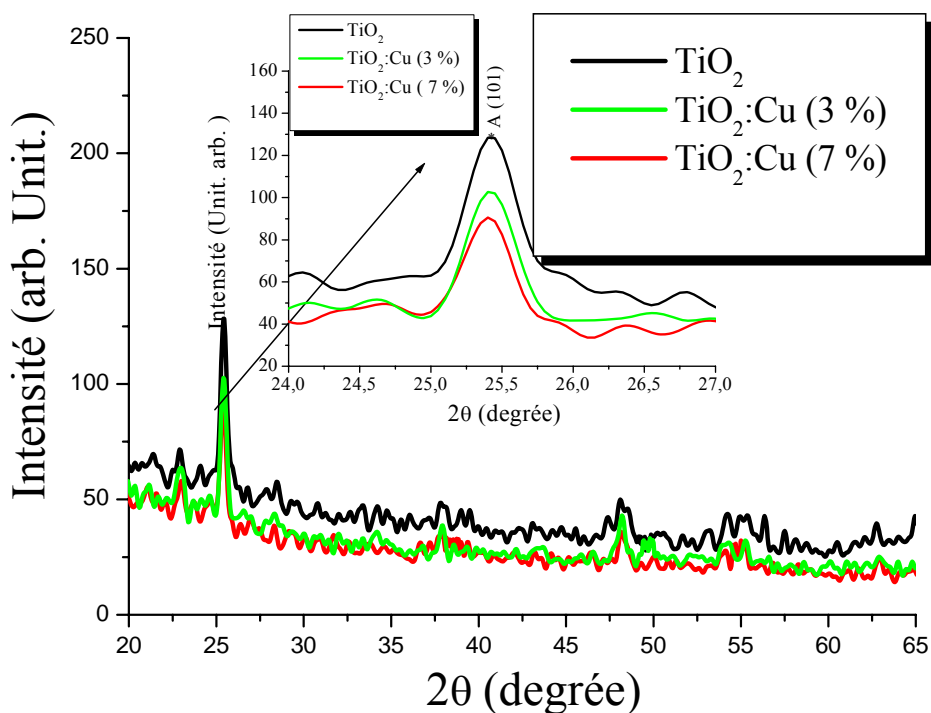


Figure IV. 10: Spectre de diffraction X de films minces TiO<sub>2</sub> dopés Cu et déposés sur un substrat de verre ; enregistrement de la seule raie anatase (101).

Tableau IV. 2: Propriétés structurales de couches minces de TiO<sub>2</sub>:Cu

Paramètre	Résultats standard	Résultats obtenus		
		Echantillon		
	TiO <sub>2</sub> -anatase (21-1272)	TiO <sub>2</sub> :Cu 0%	TiO <sub>2</sub> :Cu 3%	TiO <sub>2</sub> :Cu 7%
2θ (°)	25.45	25.40	25.42	25.45
d (nm)	3.521	3.521	3.497	3.479
D <sub>nm</sub> (nm)	--	20.3	22.7	24.5

Les données sont estimées par rapport au pic le plus intense de l'anatase (1 0 1) [93] enregistré à 2θ = 25,453° ; d-la distance interréticulaire, D<sub>nm</sub>- la taille des nano-cristaux.

La figure 11 représente les images AFM de l'observation morphologique de surface de TiO<sub>2</sub> dopé Cu 3 et 7% at. Cu., recuit à 500°C pendant 2 heures. Les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en relief de la structure granulaire. Les analyses sont réalisées sur des surfaces carrées de l'ordre de 2.34 μm × 2.34 μm. La figure IV.11a met en évidence la présence d'une structure fortement poreuse à laquelle est associée une surface rugueuse constituée de grains de forme plus ou moins régulière et dont la taille ne dépasse pas 0.23 μm.

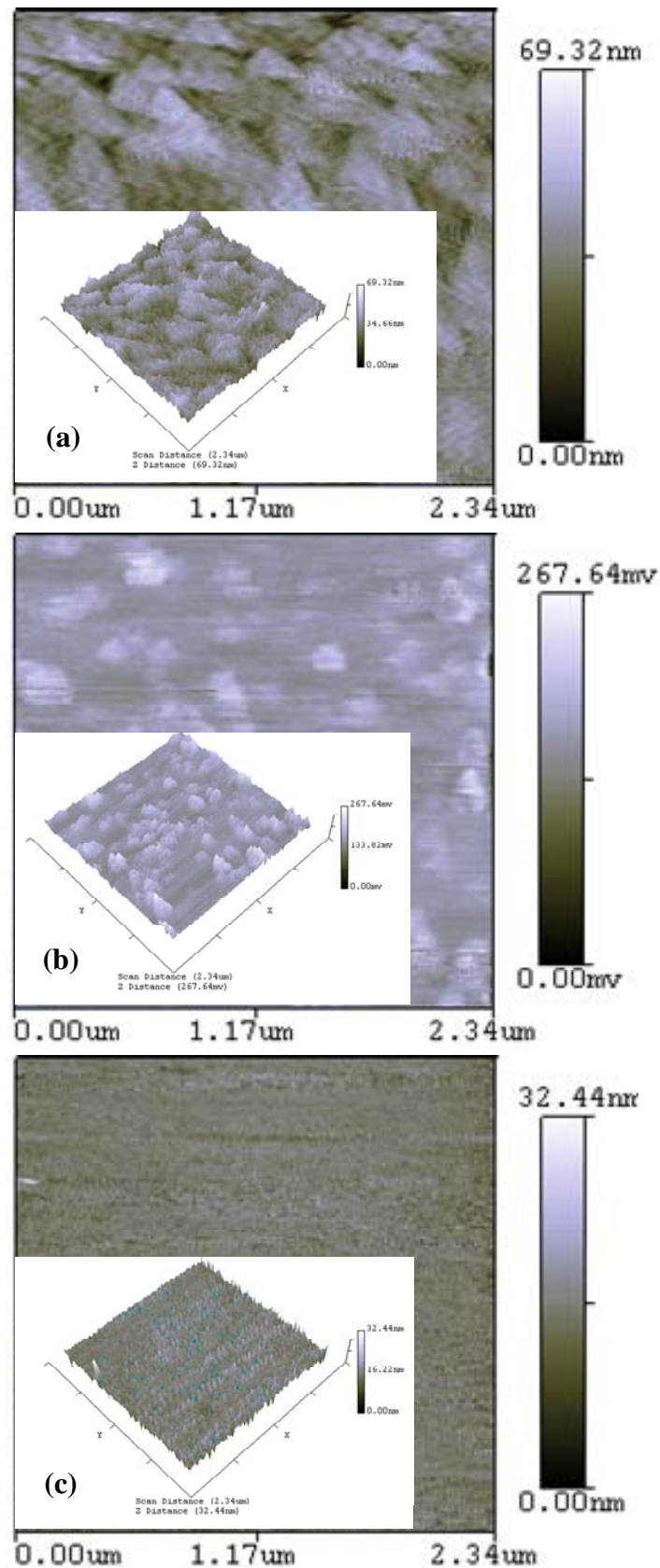
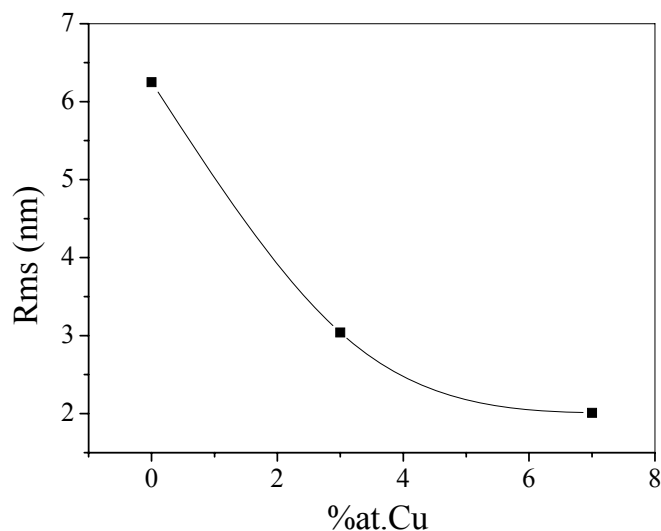


Figure IV. 11: Images AFM de films TiO<sub>2</sub> sur du verre recuits à 500°C, TiO<sub>2</sub> non dopé (a) et dopé Cu : 3 (b) et 7% at. Cu (c).

La rugosité arithmétique moyenne (Rms) de la surface de  $\text{TiO}_2$  dopé Cu est calculée pour une zone de numérisation de l'ordre de  $5,47 \mu\text{m}^2$ . Il en ressort que les films minces  $\text{TiO}_2$  non dopé montrent d'importantes valeurs de la rugosité moyenne de surface (Rms) et dont la valeur moyenne est évaluée à environ 6,2 nm en comparaison avec celles des couches minces de  $\text{TiO}_2$  dopé. En effet, la rugosité arithmétique moyenne passe de 6,2 nm pour un échantillon non dopé à 3.0 et 2.0 nm pour des films  $\text{TiO}_2$  dopé 3 et 7% at. Cu respectivement. La **figure IV. 12** représente l'évolution de la rugosité moyenne en fonction de la teneur en Cu. Elle montre une courbe particulièrement rectiligne où la rugosité arithmétique moyenne semble diminuer d'une manière proportionnelle au taux de dopage en cuivre, ce qui est conforme avec les observations *AFM* (**Figure IV.11**). En effet, le début de cristallisation, observé pour l'échantillon non dopé et traité à  $500^\circ\text{C}$ , semble bien se confirmer pour l'échantillon à 3% où le contour des grains est plus marqué, donnant lieu à une surface plus lisse pour l'échantillon dopé 7% at. Cu. Ceci traduit le fait que le processus de cristallisation a atteint ses limites avec une résorption importante des pores et une diminution conséquente de l'épaisseur de la couche  $\text{TiO}_2$  dopé.



**Figure IV. 12:** Evolution de la rugosité moyenne (Rms) en fonction de la teneur en cuivre.

En résumé, l'addition du cuivre jusqu'à 7% at peut avoir un effet bénéfique sur l'état de surface des couches minces de  $\text{TiO}_2$ . Elle permet, entre autres, d'éliminer la porosité induite par le procédé même d'élaboration des couches minces en favorisant l'effet de la cristallisation par une meilleure densification de la structure et, en même temps, une diminution de l'épaisseur de la couche.

### IV.1.2. 2. Propriétés optiques

Afin de comprendre l'effet du dopage en cuivre sur les propriétés optiques des films de dioxyde de titane, des études sont réalisées à l'aide de la mesure de la transmittance optique et l'ellipsométrie spectroscopique dans la région UV-visible. La figure IV 13 montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces  $\text{TiO}_2$  avec différentes concentrations de cuivre. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les films  $\text{TiO}_2$  déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme du spectre située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. Avec l'augmentation de la concentration de cuivre, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs (inséré sur la figure IV. 13) indiquant la diminution du gap optique des films  $\text{TiO}_2$ .

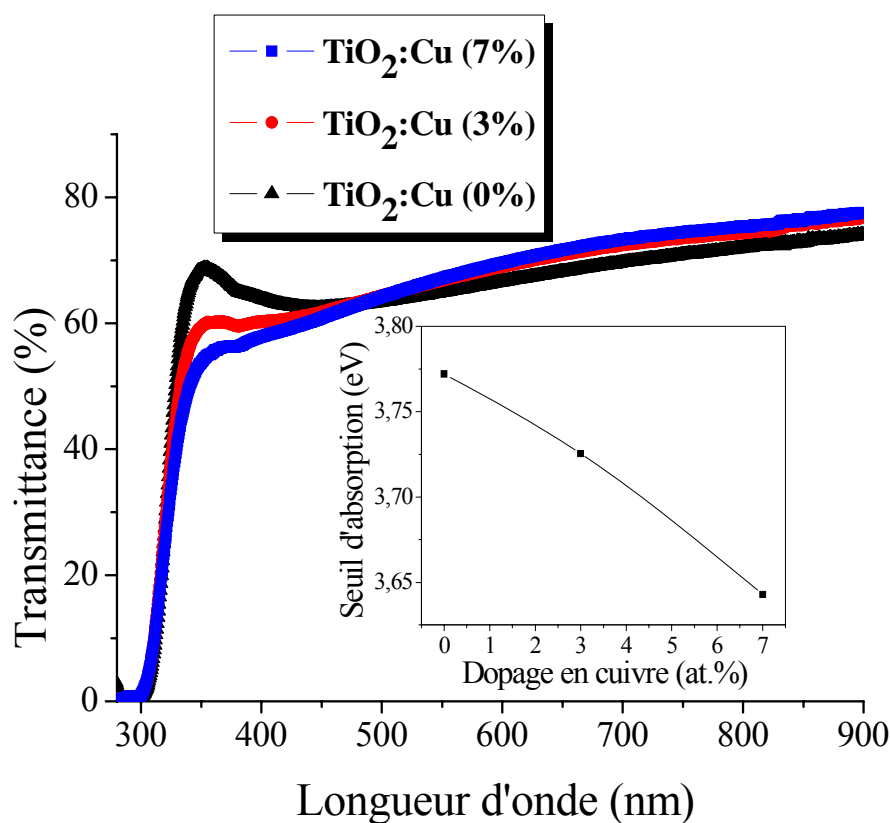


Figure IV. 13: Spectres de transmission des couches minces  $\text{TiO}_2$  pour des concentrations de 0, 3 et 7% at. Cu.

L'évolution des indices optiques  $n$ ,  $k$  des échantillons (monocouches) de  $\text{TiO}_2:\text{Cu}$  en fonction de la longueur d'onde est montrée sur la figure IV.14. Dans la région visible, la valeur de  $n$  est d'environ 2,7 à 550 nm. Des valeurs similaires ont été obtenues pour des

couches minces polycristallines de  $\text{TiO}_2$  non dopé [111]. La connaissance des caractéristiques spectrales  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  de la couche mince est primordiale du fait qu'elles représentent des paramètres optiques pratiques importants dans la conception de dispositifs pour l'application de la photonique. Il faut aussi noter que la réponse ellipsométrique du phénomène de réfraction est sensible à la rugosité de la surface. L'effet du dopage entraîne des contraintes mécaniques sur la surface dont le rôle serait probablement de relaxer la surface. Ceci affecte la rugosité qui, à son tour, affecte la réponse ellipsométrique de l'indice de réfraction. Aussi, il est observé un déplacement vers le rouge « *redshift* » du coefficient d'extinction avec le taux de dopage en Cu, qui s'avère être en bon accord qualitatif avec les résultats de transmittance.

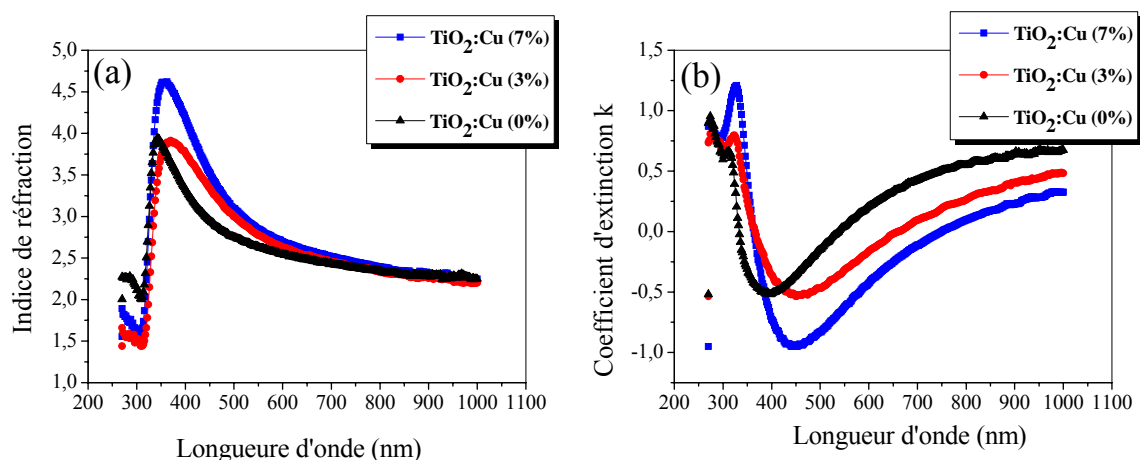


Figure IV. 14: Paramètres optiques de  $\text{TiO}_2:\text{Cu}$  en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE : (a) Indice de réfraction ' $n$ ' et (b) Coefficient d'extinction ' $k$ '.

L'indice de réfraction des couches augmente avec une l'augmentation simultanée de la bande interdite optique (tableau IV.3).

Tableau IV. 3: Indice de réfraction et largeur de bande des films  $\text{TiO}_2:\text{Cu}$  déterminées par ellipsométrie spectroscopique

Dopage en % at.Cu	Indice de réfraction $n$ à 550 nm	gap $E_g$ (eV)
0	2.62	3.30
3	2.77	3.01
7	2.83	2.97

Il ressort clairement du tableau IV. 3 que l'indice de réfraction des films augmente avec le taux de dopage en cuivre, ce qui traduit en principe l'accroissement de la densité du film.

A partir des valeurs du coefficient d'extinction  $k$ , nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'extrapolation de la courbe donnant  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses [115,116]. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV. 15.

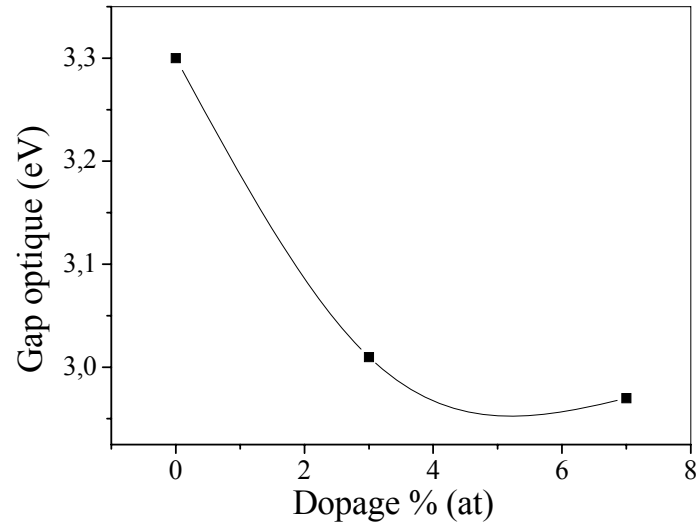


Figure IV. 15: Variation du gap optique de films minces  $\text{TiO}_2:\text{Cu}$  en fonction du taux de dopage en Cu.

Comme on peut le constater, avec l'augmentation du dopage le gap des films diminue de 3,30 eV pour  $\text{TiO}_2$  pur jusqu'à 2,97 eV pour  $\text{TiO}_2$  dopé 7%at. Cu. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par *Yoong et al.* [117] et qui varient entre 3,2 et 2,8 eV. La diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction de l'impureté (dopant) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers représentent les principaux donneurs natifs dans les films  $\text{TiO}_2$  [116-118].

### IV.1.2.3. Propriétés diélectriques

La constante diélectrique  $\varepsilon$  dépend en général de la fréquence et du vecteur d'onde; c'est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation de l'axe cristallographique du matériau). Elle se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Elle est généralement complexe, et se note:

$$\varepsilon(h\nu) = \varepsilon_r(h\nu) + i \varepsilon_i(h\nu) \dots\dots\dots(IV.3)$$

La partie réelle  $\varepsilon_r$ , liée à la dispersion du champ électrique dans le matériau (vitesse de l'onde dans le matériau); la partie imaginaire  $\varepsilon_i$  étant liée au phénomène d'absorption du champ électromagnétique par le matériau (perte diélectrique). La partie imaginaire  $\varepsilon_i$  donne des informations physiques sur le matériau étudié. Il s'agit par exemple de la dispersion des porteurs libres, des modes de vibration du réseau, de la dispersion résultant des porteurs attachés au réseau [119]. Il est bien établi que la partie imaginaire de la constante diélectrique  $\varepsilon_i$  est attribuée directement à l'absorption liée aux transitions inter bandes [120]. En s'accordant au modèle de l'oscillateur simple [121], la seule contribution à la dispersion de la constante diélectrique est due aux transitions inter bandes et on suppose que chaque électron se comporte comme un oscillateur harmonique.

A partir de l'indice de réfraction réel  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  on peut aisément remonter aux parties réelles et imaginaires ( $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_i$ ) de la constante électrique par les relations suivantes :

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \dots\dots\dots(IV.4)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \dots\dots\dots(IV.5)$$

En utilisant les équations IV. 4 et IV. 5, nous avons tracé les courbes donnant les constantes diélectriques réelle  $\varepsilon_r$  et imaginaire  $\varepsilon_i$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ). La figure IV.16 illustre la variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique des couches minces TiO<sub>2</sub>:Cu.



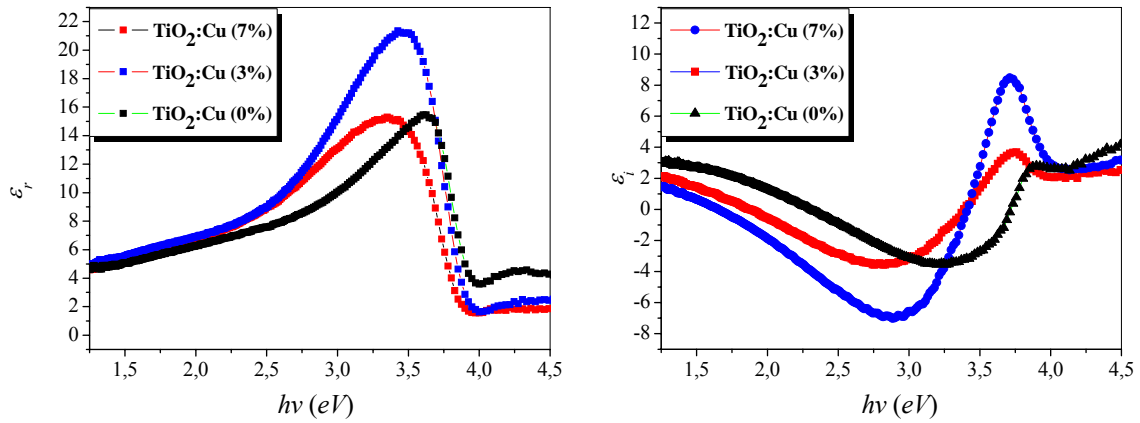


Figure IV. 16: Evolution des constantes diélectriques réelle et imaginaire de TiO<sub>2</sub>:Cu en fonction de l'énergie.

La dispersion de l'indice de réfraction dans les films rapportée dans la figure IV 14a, a été analysée dans le cadre du modèle à un oscillateur introduit par *Wemple et Didomenico* [121]. L'indice de réfraction, pour une énergie  $h\nu$  inférieure au gap fondamental, est exprimé par la relation :

$$n = \left[ 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (IV.6)$$

Dans laquelle  $E_0$  et  $E_d$  sont les paramètres énergétiques de la dispersion. A partir de la représentation graphique de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(h\nu)^2$ , et un lissage par une droite comme on peut voir sur la figure IV 17, permet de déterminer les valeurs de  $E_0$  et  $E_d$  directement à partir de la pente  $(E_0 E_d)^{-1}$  et l'intersection  $E_0 / E_d$  avec l'axe verticale.

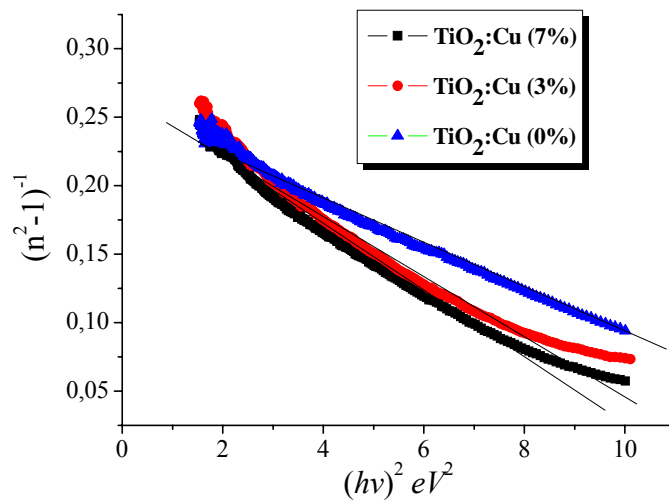


Figure IV. 17: Evolution de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(h\nu)^2$  pour des couches TiO<sub>2</sub>:Cu.

On peut conclure que la constante diélectrique statique à haute fréquence en fonction des paramètres de dispersion est donnée comme suit:

$$n_0^2 = \epsilon_\infty = 1 + \frac{E_d}{E_0}, \dots\dots\dots(IV.7)$$

Donc, la connaissance des paramètres de dispersion est utile pour déterminer, en utilisant l'équation IV.7, la constante diélectrique statique (haute fréquence) ainsi que l'indice de réfraction extrapolé à l'infini de chaque échantillon.

Le tableau IV.4 regroupe les valeurs estimées des paramètres de l'oscillateur  $E_0$ ,  $E_d$  et  $\epsilon_\infty$ , la constante diélectrique à haute fréquence (ou permittivité à haute fréquence) ainsi que les valeurs de l'indice de réfraction  $n_0$ .

Tableau IV. 4: Tableau donnant les différentes valeurs calculées de  $E_d$ ,  $E_0$ ,  $n_0$  et  $\epsilon_\infty$ .

Dopage en % at.Cu	$E_d$ (eV)	$E_0$ (eV)	$n_0$	$\epsilon_\infty$
0	12.50	3.86	2.05	4.23
3	13.40	3.73	2.14	4.59
7	15.41	3.81	2.24	5.04

**IV.1.2.4. Susceptibilité optique**

Pour des diverses applications et le développement dans le domaine de l'optique et de l'optoélectronique, la transmission de la lumière est une caractéristique importante pour l'étude des propriétés optiques.

Pour cela, nous avons essayé d'analyser le comportement de la réponse optique non linéaire des échantillons TiO<sub>2</sub> exposés à une source lumineuse en utilisant l'équation de la susceptibilité optique non linéaire  $\chi^{(3)}$  [122-125, 86]:

$$\chi^{(3)} = K(\chi^{(1)})^4 = K \left[ \frac{E_d E_0}{4\pi^4 (E_0^2 - (h\nu)^2)} \right]^4 = \frac{K}{(4\pi)^4} (n_0^2 - 1)^4, \dots\dots\dots(IV.8)$$

où  $K$  est la constante de Kerr du matériau et vaut environ  $1,7 \times 10^{-10} \text{ m.V}^{-2}$  pour TiO<sub>2</sub>.

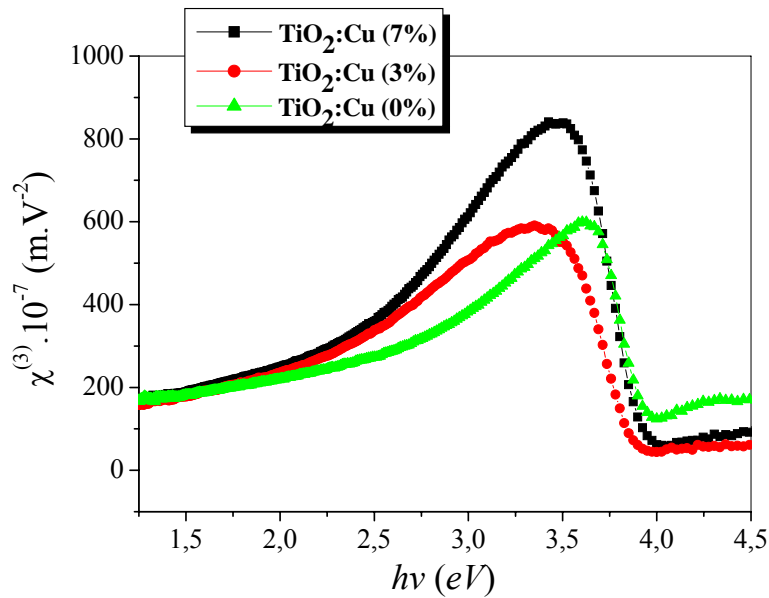


Figure IV. 18: Evolution de la susceptibilité non linéaire optique d'ordre trois en fonction de l'énergie pour des couches TiO<sub>2</sub>:Cu.

La figure IV. 18 représente la variation de la susceptibilité d'ordre trois en fonction de l'énergie des photons incidents. Les courbes montrent que l'augmentation de la polarisabilité suit l'augmentation du dopage Cu. En effet, la non linéarité de l'échantillon dopé 7% en cuivre est plus importante que celle associée au dopage 3% qui est comparable avec celle du film TiO<sub>2</sub> non dopé

#### IV.1.2.5. Propriétés de guidage optique

Le guidage d'onde optique dans les couches minces est étudié à l'aide de la technique du couplage optique par prisme utilisant une source laser He-Ne (632,8 nm). L'intensité du rayonnement réfracté sur la face (base) du prisme est mesurée par un détecteur en fonction de l'angle de l'incidence. Ainsi, le dispositif permet d'obtenir les profils des modes optiques guidés dans les films à analyser pour les deux polarisations TE (transverse électrique) et TM (transverse magnétique).

Les mesures de couplage optique effectuées sur les films TiO<sub>2</sub>:Cu (figure IV.19) montrent l'existence des monomodes TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> à partir desquels nous pouvons déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur des films.

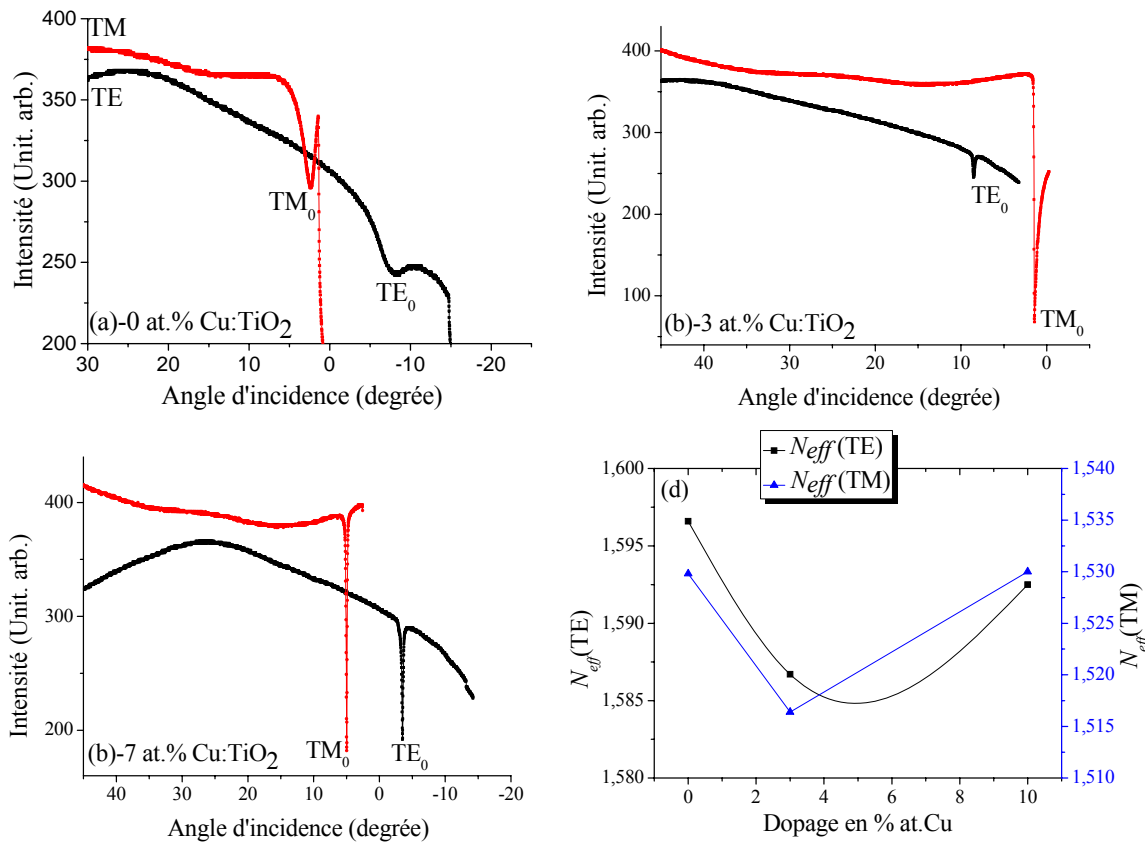


Figure IV. 19: Spectres des modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces TiO<sub>2</sub>:Cu : 0 (a), 3 (b), 7 at. % Cu (c). Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage en cuivre (d).

Les résultats sont présentés dans le [tableau IV.5](#). Avec cette approche, les valeurs des deux paramètres opto-géométriques du film (l'épaisseur et l'indice) sont obtenues en utilisant les monomodes TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub>.

Tableau IV. 5: Epaisseur et indice de réfraction des films TiO<sub>2</sub>:Cu déterminés à l'aide de la spectroscopie des lignes noires (M-lines).

Dopage en % at.Cu	Epaisseur (±0.1 nm)	Indice de réfraction ( $\pm 4 \times 10^{-4}$ )			
		N <sub>eff</sub> (TE <sub>0</sub> )	N <sub>eff</sub> (TM <sub>0</sub> )	$\Delta N_{eff}$	n (TE <sub>0</sub> /TM <sub>0</sub> )
0	181.5	1.5966	1.5298	0.0677	1.8107
3	158.3	1.5867	1.5164	0.0703	1.8332
7	178.1	1.5925	1.5300	0.0625	1.8720

n(TE<sub>0</sub>/TM<sub>0</sub>) représente l'indice de réfraction des films TiO<sub>2</sub>:Cu déterminés par la combinaison des deux modes de polarisation TM<sub>0</sub> et TE<sub>0</sub> pour chaque échantillon.

Cette approche demeure valable tant que le film n'est pas biréfringent. Autrement dit, l'indice du film est isotrope. Il est évident que la valeur de l'indice de réfraction obtenue par

cette approximation est inférieure à celle obtenue à l'aide de mesures ellipsométriques à 633 nm. Cependant, la valeur de  $n$  obtenue par la spectroscopie m-lines est en bon accord avec les valeurs rapportées par plusieurs auteurs [126, 127]. Dans le procédé sol-gel, les valeurs de  $n$  sont toujours inférieures à celles du matériau massif qui est plus dense ou à celles des couches obtenues par voie physique (par exemple le procédé *PLD*).

Au demeurant, la corrélation de l'indice de réfraction et la densité du film pourrait facilement être expliquée par la relation de *Clausius-Mossotti* [112].

$$P = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \times \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1}, \dots\dots\dots (IV. 9)$$

$n_b$  : indice de réfraction anatase massif ( $n_b = 2,513$ )  
 $n_f$  : indice de réfraction des films.

La densité de remplissage (par rapport à la phase anatase) des films est calculée à partir des valeurs de l'indice de réfraction. La figure IV. 20 représente la variation de la densité de remplissage et de l'indice de réfraction de films TiO<sub>2</sub>:Cu en fonction de la concentration de cuivre. On voit que la densité de remplissage des films augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de cuivre. Ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film.

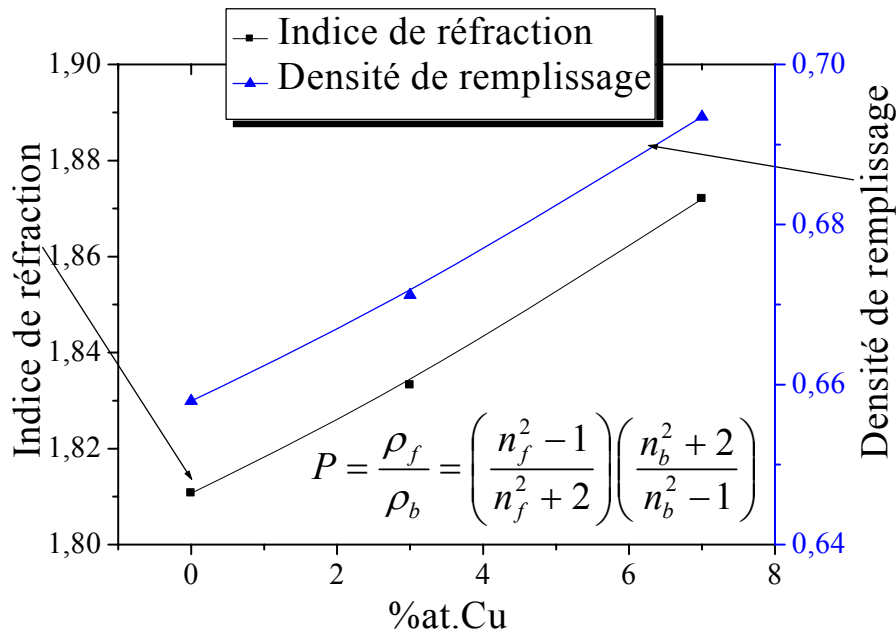


Figure IV. 20: Variation de l'indice de réfraction à 663 nm et de la densité de remplissage en fonction du dopage en cuivre.

**Mechiakh et al.** [128] ont rapporté l'absence des modes TM dans les couches minces TiO<sub>2</sub> préparés par le procédé *sol-gel* à partir de la solution de tétrabutyl-orthotitanate comme précurseur. Ils ont suggéré que l'absence des modes TM pourrait être due à la rugosité de la surface des films. Cependant, **Mugnier et al.** [129] ont obtenu des guides d'onde monomodes en TE et TM à partir d'une seule couche TiO<sub>2</sub> et des guides d'onde multimodes à partir des multicouches (4 couches) TiO<sub>2</sub>. Dans notre étude, l'étalement des profils obtenus des lignes noires (modes guidés) est synonyme d'un bon confinement de la lumière dans la couche, ce qui confirme que le procédé *sol-gel* s'avère être un moyen intéressant pour fabriquer des guides d'ondes à base de TiO<sub>2</sub>. En effet, les premiers essais ouvrent de larges perspectives quant à l'investigation du comportement des films TiO<sub>2</sub> dans le guidage de la lumière en fonction des paramètres expérimentaux.

### IV.1.2.6. Propriétés électriques

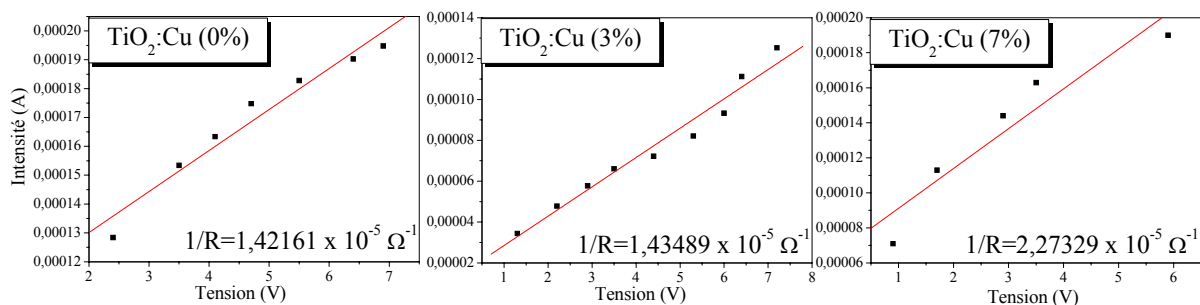
Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques tels que la distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, ainsi que la section w de la couche soumise à l'étude. La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante:

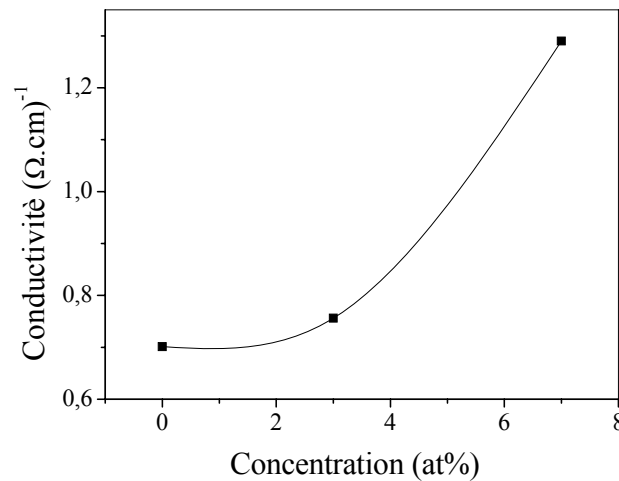
$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right), \dots \dots \dots (IV.10)$$

où S = w.d (w : largeur de l'électrode et d : épaisseur du film à caractériser).

Sur la **figure IV.21** nous avons reporté les courbes I (V) mesurées dans les couches minces TiO<sub>2</sub>:Cu de concentration 0, 3 et 7% at. Cu et recuites pendant 2 heures à 500°C.



**Figure IV. 21:** Courbes courant – tension I(V) mesurées dans les échantillons TiO<sub>2</sub>:Cu pour les dopages 0, 3 et 7 % at. Cu.



**Figure IV. 22:** Courbe de la variation de la conductivité en fonction du taux de dopage en cuivre dans les films TiO<sub>2</sub>:Cu.

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance selon la loi d'Ohm  $V=RI$  [130].

Les résultats obtenus (figure IV.22) mettent en évidence une diminution régulière et monotone de la résistance (le rapport  $1/R$  passe de  $1,42 \times 10^{-5}$  pour 0% at. Cu à  $1,43 \times 10^{-5}$  pour 3% at. Cu et à  $2,27 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$  pour 7% at. Cu). Ce constat atteste de l'augmentation de la conductivité électrique des films TiO<sub>2</sub>:Cu avec le taux de dopage en cuivre. En effet, la conductivité atteint sa valeur maximale égale à  $1,29 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour un dopage de 7% at. Cu. Ce comportement de la conductivité peut être attribué au nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Cu<sup>2+</sup> incorporés dans les sites substitutionnels ou interstitiels des cations de Ti<sup>4+</sup> [131]. De plus, certains auteurs ont signalé que la mobilité électronique est tributaire de la taille des grains [132]. Il se trouve que l'intervalle de température utilisé dans nos investigations favorise le grossissement des grains qui est mis en évidence par les mesures *AFM* et *DRX*.

## IV.2. Couches déposées par PLD

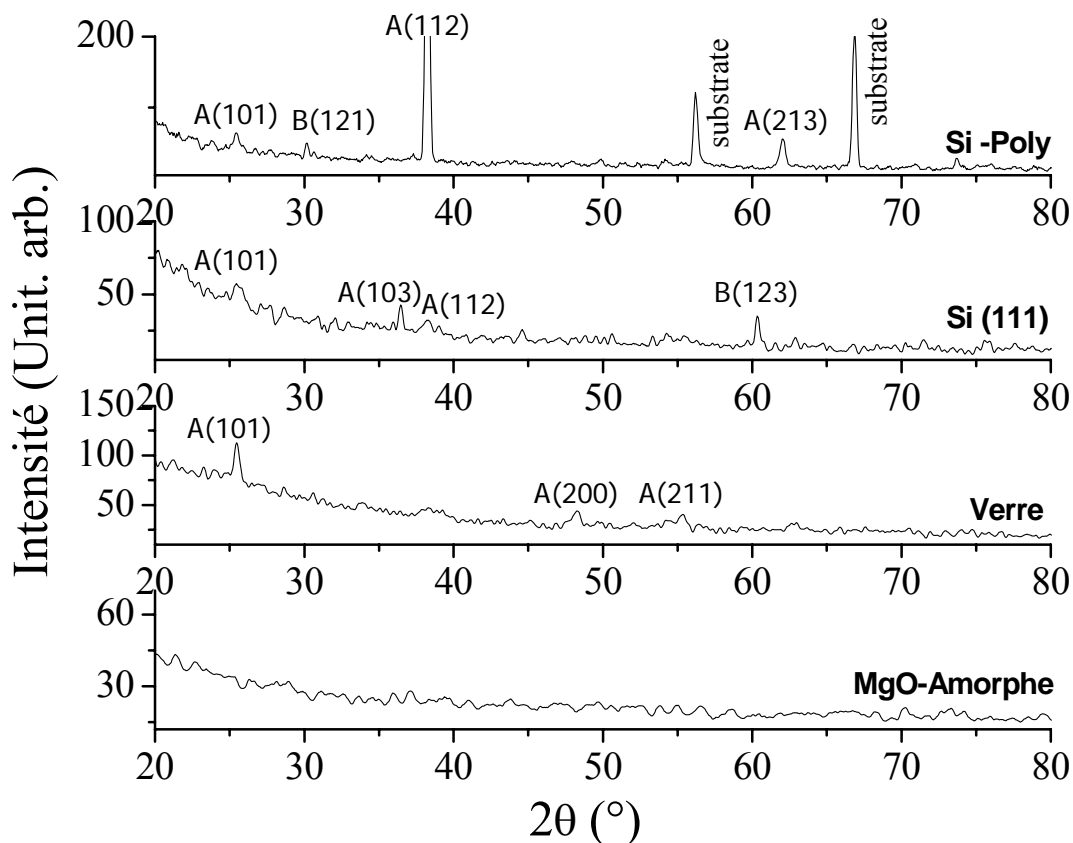
Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons principalement l'influence de la nature des substrats utilisés (verre, silicium, MgO) et du dopage Al sur les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2:\text{Al}$ ) déposées par la technique *PLD*.

### IV.2.1. Echantillons d'oxyde de titane non dopés

#### IV.2.1.1. Effet du substrat

##### IV.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.23 montre l'évolution des spectres des rayons X relatifs à des films d'oxyde de titane déposé sur différents substrats. L'analyse *DRX* met en évidence la structure quadratique anatase polycristalline des films  $\text{TiO}_2$  déposés sur un substrat en verre avec une orientation préférentielle (101). Les films déposés sur un substrat MgO-amorphe semblent être amorphes eu égard à la faible intensité du spectre correspondant. Pour les couches déposées sur des substrats de silicium polycristallin Si-poly et monocristallin Si(111), il y a lieu de constater la formation et la présence des deux phases anatase et brookite.





**Figure IV. 23:** Spectres *DRX* d'une couche mince TiO<sub>2</sub> déposée sur différents substrats.

Cette analyse préliminaire met en évidence sans aucun doute l'influence de la nature du substrat sur la formation des phases TiO<sub>2</sub> et sur leurs propriétés structurales. Il est bien connu que la cristallinité du film et la croissance de ses grains dépendent de la structure cristalline et de l'état de surface du substrat. Une bonne cristallinité est attribuée généralement à un substrat plus lisse. Aussi, la cristallinité des films TiO<sub>2</sub> est liée à leur stœchiométrie, à la différence entre les coefficients de dilatation thermique (TEC) [133-137] et aux imperfections de réseau [138]. Pour les couches minces déposées sur des substrats de différentes natures, l'effet de la dilatation thermique des substrats sur la croissance des films peut être significatif et il ne peut donc en aucun cas être ignoré. Cet effet peut être négligé dans le cas des substrats ayant un faible coefficient de dilatation thermique. Il est utile de rappeler que les dépôts par ablation laser des films TiO<sub>2</sub> ont eu lieu sur des substrats chauffés à environ 400°C.

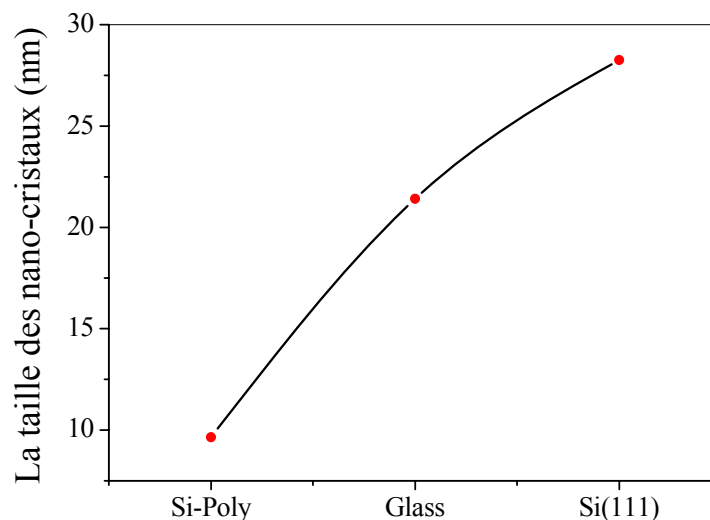
Étant donné que le silicium présente le plus faible coefficient de dilatation thermique  $2,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [139] par rapport à ceux du verre  $3,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [140] et du MgO ( $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [140]), nous pensons que ce fait pourrait être la raison pour laquelle les films TiO<sub>2</sub> déposés sur le silicium ont montré la meilleure cristallinité.

D'une façon analogue au cas des films fabriqués par *sol-gel*, nous avons déduit les paramètres de la structure qui sont présentés dans le **tableau IV.6** suivant:

**Tableau IV. 6:** Variation des paramètres de la structure des films minces TiO<sub>2</sub> déposés sur différents substrats

Substrat	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	(hkl)	a (Å)	c (Å)	Taille des nano-cristaux 'D <sub>nm</sub> ' (nm)	ρ <sub>D</sub> × 10 <sup>14</sup> (traits/m <sup>2</sup> )	ε × 10 <sup>-3</sup>
MgO-Amorphe	nature amorphe							
Verre	25.45	3.497	101	3.764	9.430	21.4	21.81	1.97
	48.30	1.882	200					
	55.40	1.657	211					
Si-Poly	25.40	3.503	101	3.770	9.470	09.6	107.47	2.5
	38.25	2.351	112					
	62.05	1.494	213					
Si-(111)	25.45	3.496	101	3.741	9.808	28.2	12.52	7.67
	36.45	2.462	103					
	38.30	2.348	112					

L'exploitation des spectres *DRX* permet de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane. La **figure IV.24** présente la variation de la taille des cristallites en fonction de la nature des substrats. Il est facile de constater que la taille des cristallites des films  $\text{TiO}_2$  varie d'une façon significative selon la nature du substrat. En effet, la taille des cristallites  $\text{TiO}_2$  prend les valeurs 9.6, 21.4 et 28.2 pour les dépôts effectués respectivement sur des substrats Si-poly, verre et Si(111). L'analyse de ces données permet de conclure que la taille des cristallites  $\text{TiO}_2$  passe du simple au triple selon que le dépôt est réalisé sur du silicium polycristallin ou sur du silicium monocristallin.



**Figure IV. 24:** Evolution de la taille des cristallites des films minces  $\text{TiO}_2$  déposés sur différents substrats.

#### IV.2.1. 2. Analyse par *AFM*

La **figure IV.25** montre des images *AFM* en 2D et 3D dimensions des couches d'oxyde  $\text{TiO}_2$  déposées sur différents substrats. La rugosité Rms de surface des différents échantillons est calculée à partir des images *AFM* en utilisant le logiciel "NanoRule" et les valeurs obtenues sont regroupées dans le **tableau IV.7**. Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des couches  $\text{TiO}_2$  est plus faible pour les films minces déposés sur des substrats en verre, MgO-Amorphe et Si(111). Autrement dit, la surface de la couche est plus rugueuse sur le substrat Si-poly (**figure IV.26**). Les résultats de l'observation par *AFM* de l'état de surface des échantillons et les résultats de l'analyse par diffraction des rayons *X* sont complémentaires et montrent que la cristallinité des films est fortement influencée par la nature des substrats.

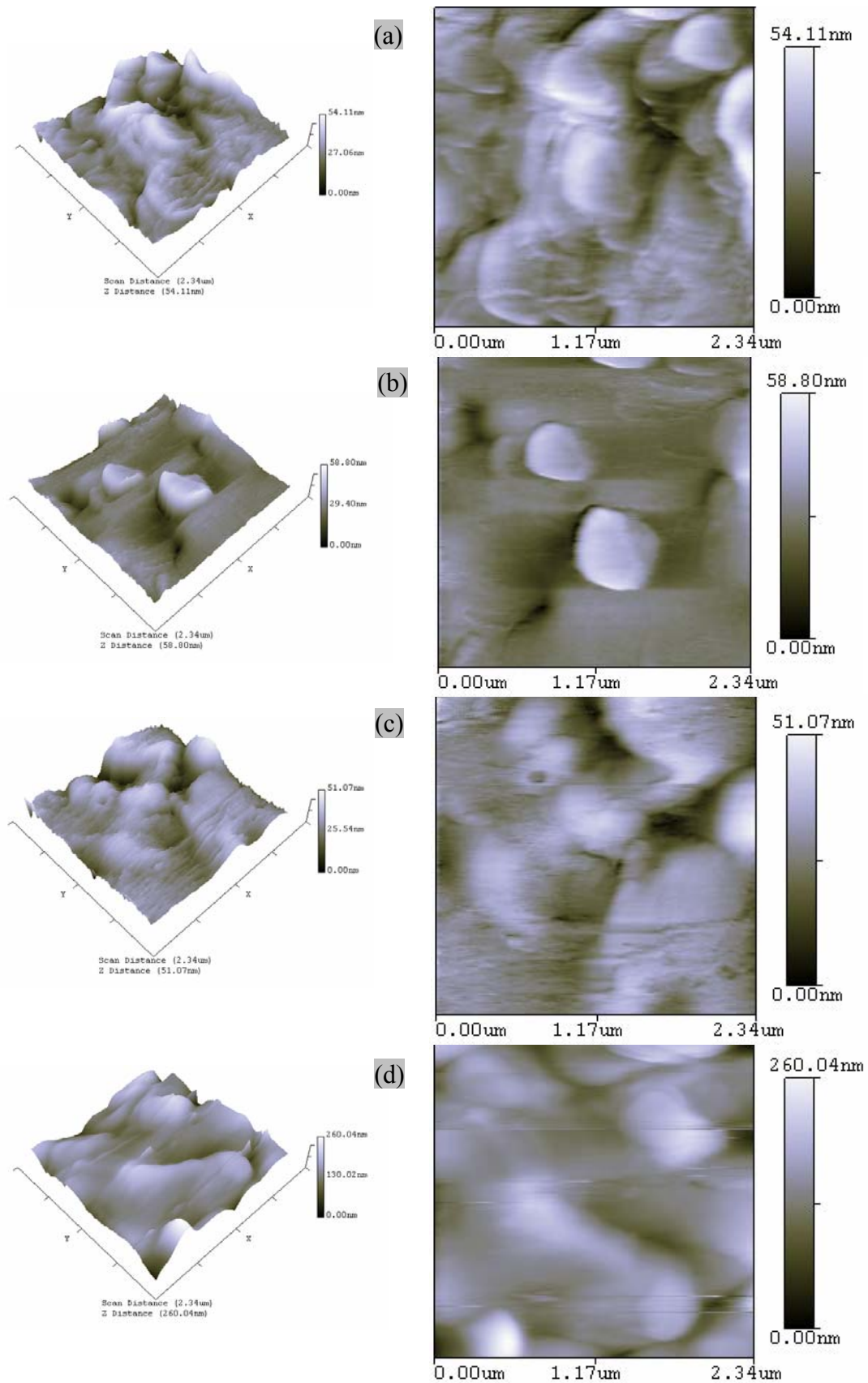
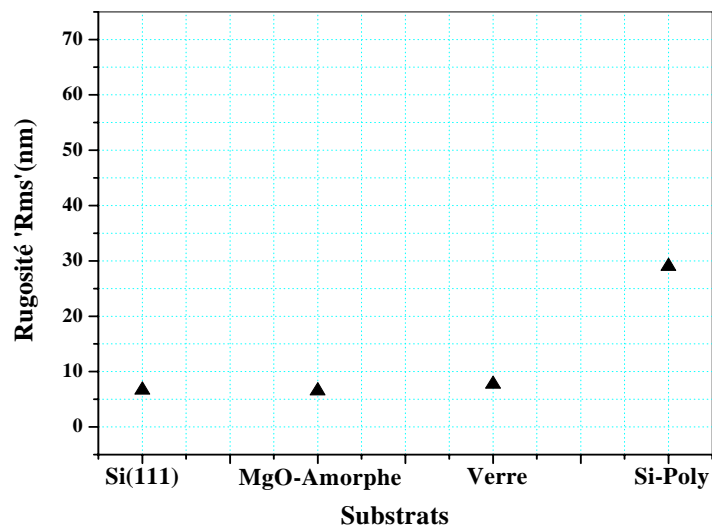


Figure IV. 25: Images *AFM* morphologiques de couches TiO<sub>2</sub> déposées sur différents substrats: (a) verre, (b) MgO-Amorphe, (c) Si(111), (d) Si-Poly, (2.34 μm × 2.34 μm).

Néanmoins, cette différence constatée dans l'état de surface des couches  $\text{TiO}_2$  semble être cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la nature des substrats: une rugosité plus élevée est souvent associée à une meilleure cristallisation.

**Tableau IV. 7:** Valeurs de la rugosité de surface des couches  $\text{TiO}_2$  déposées sur différents substrats.

<i>Substrats</i>	<i>Rugosité de surface Rms (nm)</i>
MgO-Amorphe	06,54
Verre	07,75
Si-(111)	06,67
Si-Poly	29,02



**Figure IV. 26:** Evolution de la rugosité moyenne (Rms) en fonction de la nature des substrats.

#### IV.2.1.3. Mesures d'ellipsométrie

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  des films  $\text{TiO}_2$  déposés sur différents substrats sont calculés à partir des mesures de l'ellipsométrie spectroscopique (SE) en utilisant le modèle semi-infini dans lequel l'effet de la rugosité de la surface est négligé. Les résultats obtenus sont donnés par la [figure IV.27](#). Les courbes spectrales montrent une variation monotone, particulièrement dans le domaine du visible, des deux indices optiques

dont les valeurs sont très dépendantes de la nature des substrats. L'allure des variations spectrales de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction est presque similaire. Ces caractéristiques croissent progressivement avec la diminution de la longueur d'onde, puis elles subissent un saut abrupt à proximité du niveau du seuil d'absorption fondamentale où la longueur d'onde correspond au gap optique de TiO<sub>2</sub>. Dans l'intervalle spectral 400 <math>\lambda</math> <math><550</math> on note  $n_{\text{Si(111)}} > n_{\text{Si-poly}} > n_{\text{MgO-Amorphe}} > n_{\text{verre}}$ . Pour l'intervalle 550 <math>\lambda</math> <math><700</math>, la tendance est inversée :  $n_{\text{MgO-Amorphe}} > n_{\text{verre}} > n_{\text{Si-poly}} > n_{\text{Si(111)}}$ .

Les valeurs représentatives de  $n$  à 633 nm ainsi que les densités de remplissage sont données dans le [tableau V.8](#).

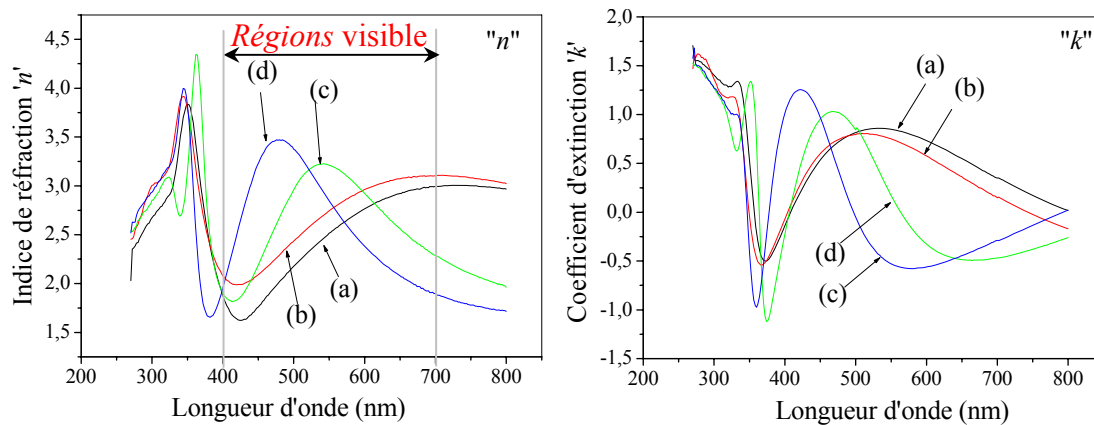
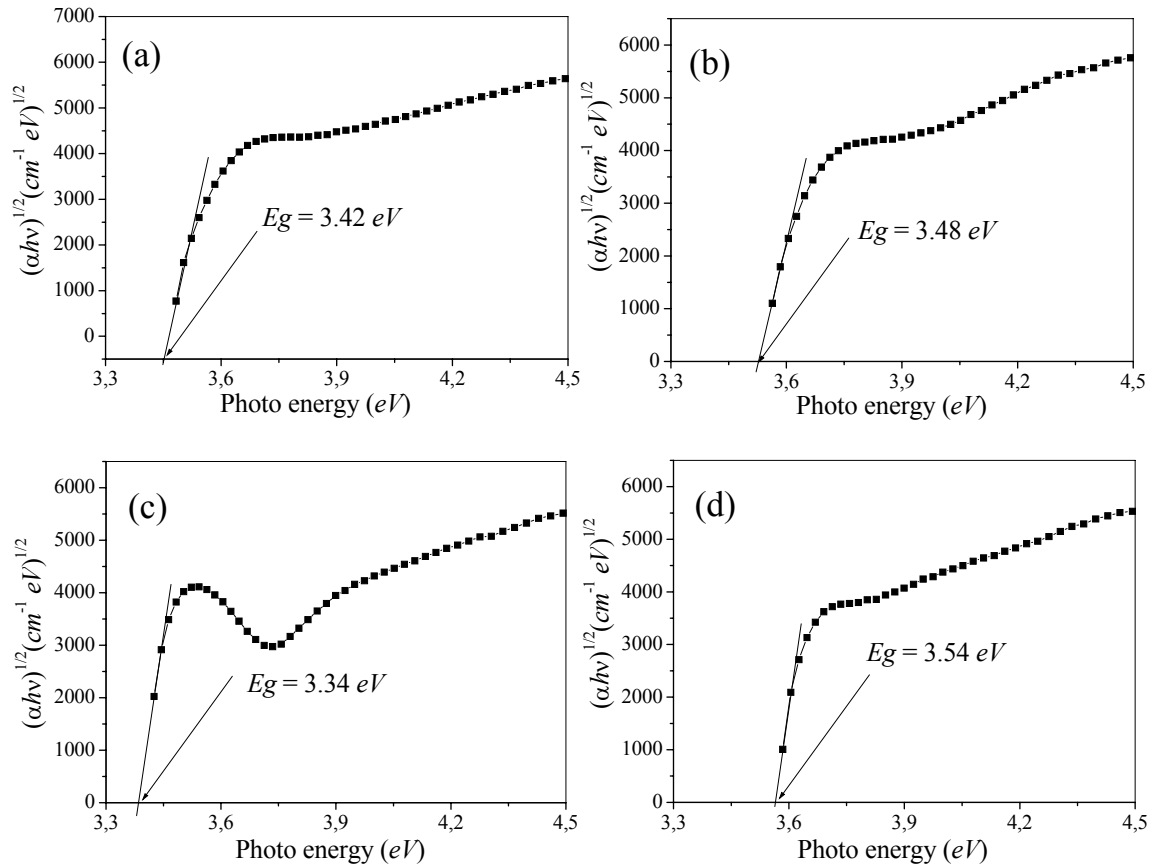


Figure IV. 27: Courbes de dispersion, obtenues par SE, de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des films TiO<sub>2</sub> déposés sur différents substrats: (a) verre, (b) MgO-Amorphe, (c) Si-Poly et (d) Si(111).

Tableau IV. 8: Valeurs des indices de réfraction et des densités de remplissage à 633 nm.

Substrat	$n (\lambda=633)$	Densité de remplissage (g/cm <sup>3</sup> )
Verre	2,87	4,56
MgO-Amorphe	3,04	4,96
Si-Poly	2,68	4,11
Si(111)	2,17	2,92

A partir des valeurs du coefficient d'extinction  $k$ , nous avons déduit le gap optique des films. Ce dernier est estimé à partir de l'extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses. Les résultats obtenus sont reportés sur la [figure IV.28](#).



**Figure IV. 28:** Courbes  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , obtenues par SE, pour les films  $\text{TiO}_2$  déposés sur différents substrats: (a) verre, (b) MgO-Amorphe, (c) Si-Poly et (d) Si-(111).

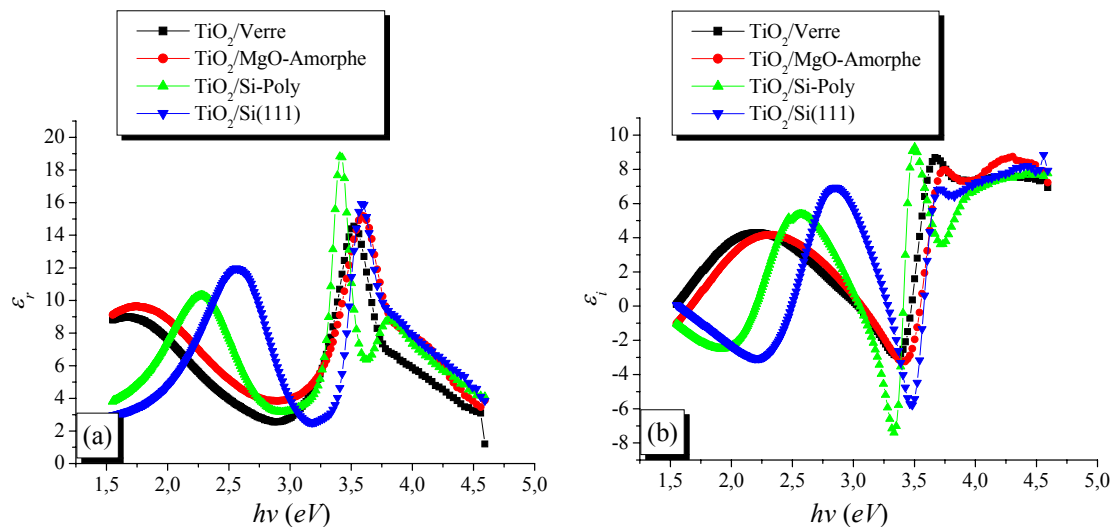
L'étude montre que, pour les différents échantillons considérés, les valeurs de la largeur d'énergie de la bande interdite peuvent être estimées par le calcul en se basant sur les spectres d'absorption. Ces valeurs se situent entre 3,34 et 3,54 eV et elles sont en bon accord avec les valeurs obtenues pour l'oxyde  $\text{TiO}_2$  massif. Il est facile de remarquer ([figure IV.28c](#)) que le film mince  $\text{TiO}_2$  déposé sur Si-Poly admet la plus faible valeur du gap optique (3,34 eV) par rapport aux autres échantillons.

D'une façon analogue à l'étude relative aux films TiO<sub>2</sub> obtenus par la voie *sol-gel*, nous avons pu estimer les valeurs des paramètres de l'oscillateur,  $E_0$ ,  $E_d$  et  $\epsilon_\infty$ , la constante diélectrique à haute fréquence (ou permittivité à haute fréquence), ainsi que les valeurs de l'indice de réfraction  $n_0$  pour les couches TiO<sub>2</sub> déposées par le procédé *PLD*. Les valeurs de l'étude sont présentées dans le **tableau IV.9** suivant:

**Tableau IV. 9:** Tableau regroupant les différentes valeurs calculées pour  $E_d$ ,  $E_0$ ,  $n_0$  et  $\epsilon_\infty$ .

<i>Substrat</i>	$E_d$ (eV)	$E_0$ (eV)	$n_0$	$\epsilon_\infty$
Verre	36.67	6.65	2.55	6.51
MgO-Amorphe	56.02	8.28	2.78	7.76
Si-Poly	30.80	7.19	2.29	5.24
Si(111)	14.25	4.99	1.96	3.84

La **figure IV.29** montre les variations spectrales de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique des couches TiO<sub>2</sub> déposées sur différents substrats.



**Figure IV. 29:** Spectres de la partie réelle  $\epsilon_r$  (a) et de la partie imaginaire  $\epsilon_i$  (b) de la constante diélectrique en fonction de  $h\nu$  pour les couches TiO<sub>2</sub> déposées sur différents substrats.

La figure IV.30 montre l'évolution de la susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois en fonction de l'énergie pour les couches TiO<sub>2</sub> déposées sur différents substrats. On remarque que globalement les quatre courbes sont décalées les unes par rapport aux autres. La non linéarité des susceptibilités des échantillons TiO<sub>2</sub> préparés sur Si-Poly et Si(111) est relativement plus prononcée et elle est décalée vers le bleu (*blueshift*) par rapport à celle mesurée dans les deux autres échantillons TiO<sub>2</sub>/MgO-Amorphe et TiO<sub>2</sub>/verre.

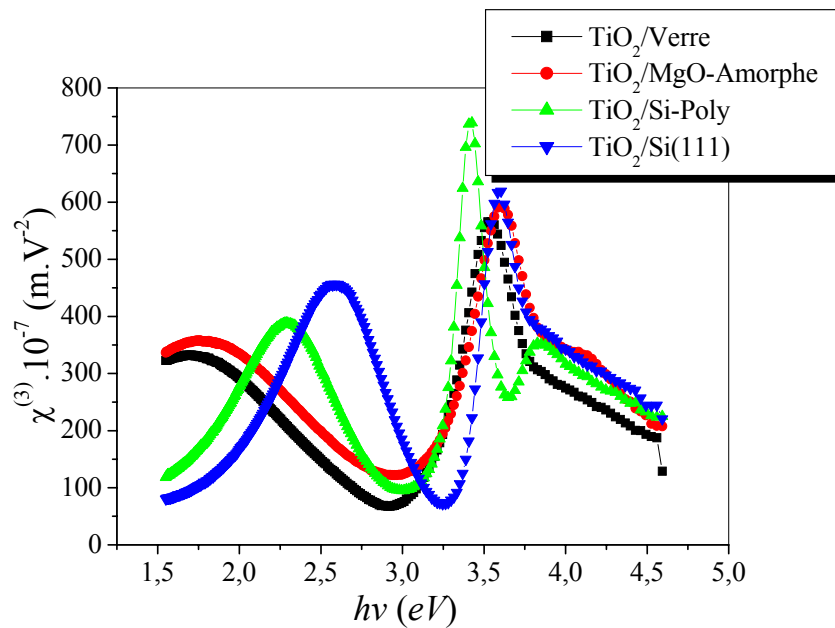


Figure IV. 30: Evolution de la susceptibilité optique non linéaire d'ordre trois en fonction de l'énergie pour les couches TiO<sub>2</sub> déposées sur différents substrats.

## IV.2.2. Effet du dopage en aluminium

### IV.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour des couches minces TiO<sub>2</sub> dopé 0, 3, 6% at. Al sont regroupés dans la figure IV.31. Nous notons la présence des raies de diffraction localisées à  $2\theta$  (°): 25.3, 38.5, 48.3, et 55.4°. Ces raies sont attribuées aux plans réticulaires (101), (112), (200) et (211) de la phase anatase de structure polycristalline [93]. De plus, aucun pic relatif à Al ou à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'apparaît sur les spectres *DRX*. Cela veut dire que les films TiO<sub>2</sub>: Al sont formés uniquement de la phase TiO<sub>2</sub> anatase. Étant donné que le rayon ionique de Al<sup>3+</sup> (0.68Å) est proche du rayon atomique du titane, le dopant Al peut occuper la position régulière des cations, formant ainsi une solution solide de substitution. En outre, il faut noter que la solubilité atomique de Al dans la matrice de TiO<sub>2</sub> est significatif [141,142].



La taille moyenne des cristallites  $D_{nm}$ , calculée en utilisant la formule de Scherrer, est représentée graphiquement en fonction de la teneur en aluminium (figure IV.31.b).

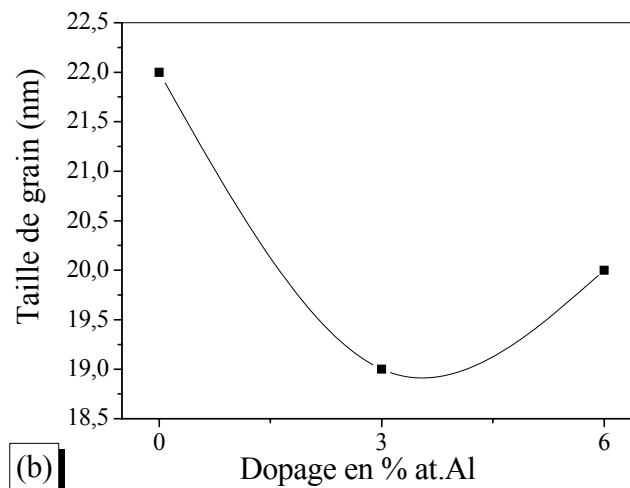
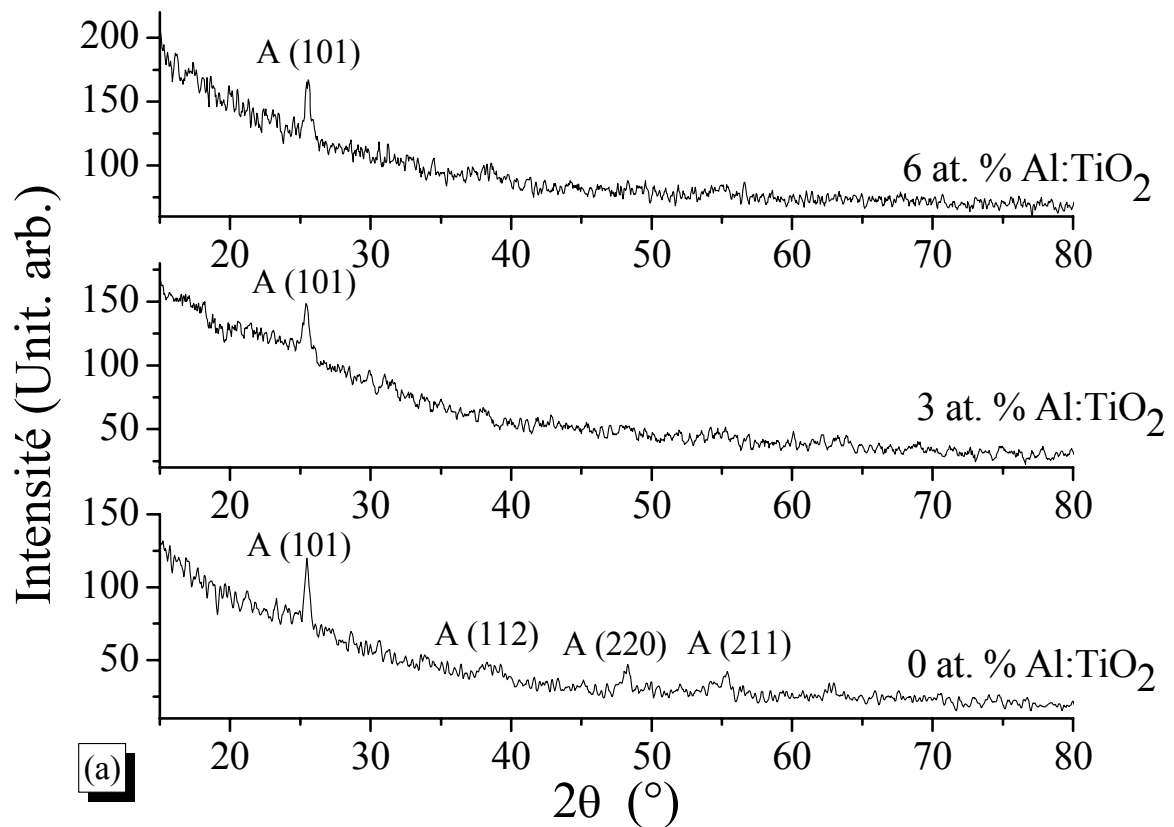


Figure IV. 31: (a) Spectres **DRX** de films minces  $\text{TiO}_2$ : Al déposés sur un substrat de verre. (b) Variation de la taille des grains en fonction de la teneur en aluminium.

IV.2.2.2. Analyse par AFM

En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés, notamment optique, peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface des films TiO<sub>2</sub>:Al fabriqués par la technique *PLD* dans le cadre de ce travail. Pour cela, on a utilisé un microscope à force atomique *AFM*.

La figure IV.32 représente des images *AFM* en 2D et 3D dimensions, ainsi que la taille des grains et la rugosité Rms, des couches d'oxyde TiO<sub>2</sub>:Al déposées sur des substrats en verre.

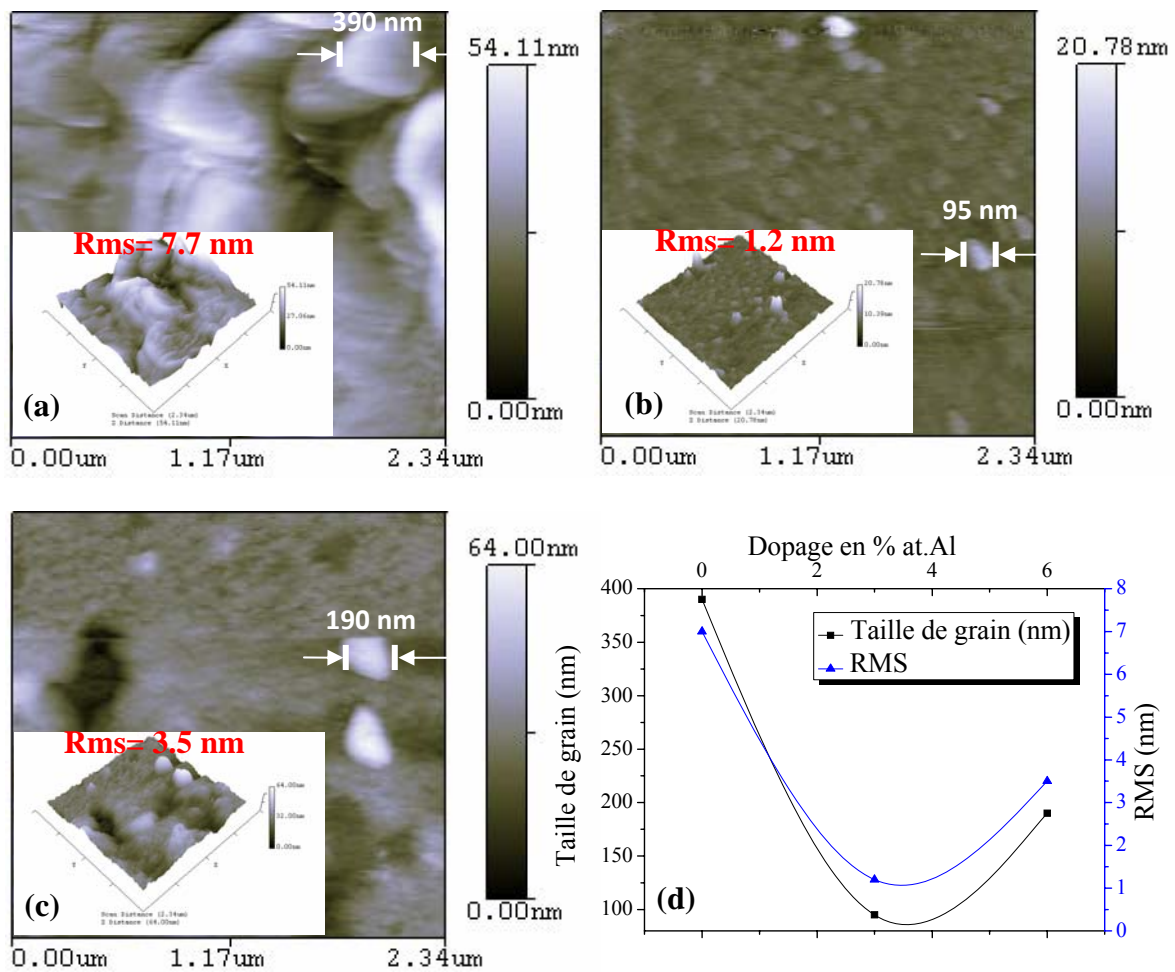


Figure IV. 32: Images *AFM* de la morphologie de surface des films TiO<sub>2</sub> dopé Al: 0 (a), 3 (b) et 6% at. Al. (c). Taille des grains et la rugosité Rms déduite de l'observation *AFM* (d).

La rugosité arithmétique moyenne (Rms) de la surface de TiO<sub>2</sub> dopé Al est calculée pour une zone de numérisation de l'ordre de 5,47 μm<sup>2</sup>. Il en ressort que les films minces TiO<sub>2</sub> non dopé se caractérisent, en comparaison avec les films TiO<sub>2</sub> dopé Al, par des valeurs importantes de la rugosité moyenne de surface (Rms) dont la valeur moyenne est estimée égale à environ 7 nm. En effet, la rugosité arithmétique moyenne diminue de 7 nm pour un échantillon non dopé à 1.2 nm pour un échantillon dopé 3 % at. Al et à 3.5 nm pour un échantillon fortement dopé TiO<sub>2</sub> :6% at. Al (figure IV.32d).

Aussi, nous constatons que le comportement de la taille des grains, obtenu par *DRX*, est similaire à celui mesuré par *AFM*. Cependant, les valeurs déduites à l'aide des observations *AFM* sont de l'ordre du micron et elles concernent plutôt un ensemble (un groupe) de grains. Une étude similaire sur des films ZnO:Al est rapportée dans la littérature [143].

La raison de cette réduction de la taille des cristallites peut être attribuée à l'introduction d'ions Al<sup>3+</sup> qui modifient la charge de surface des particules TiO<sub>2</sub> et les éloignent les unes des autres. De cette manière, la formation des cristallites TiO<sub>2</sub> aura lieu avec une taille probablement plus réduite. Ce résultat peut s'avérer de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière, et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

### IV.2.2.3. Caractérisation optique

La figure IV.33 montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de TiO<sub>2</sub> à différentes concentrations d'aluminium. La transmission optique de la couche TiO<sub>2</sub> dopé Al est plus élevée, en particulier dans la région visible. Cette valeur de la transmission peut être due d'une part à la rugosité de surface relativement faible, ce qui pourrait se traduire par une faible dispersion de la lumière et, d'autre part, à l'augmentation de la densité de remplissage, qui absorbe moins de lumière [144]. Des résultats similaires sont rapportés par *Lin et Wu* [144,145].

On remarque que la transmission maximale est dans le domaine du visible et elle est supérieure à 70 % pour les tous les films TiO<sub>2</sub>. La transmission augmente sensiblement avec l'augmentation de la teneur en Al. Elle atteint 80% pour les films TiO<sub>2</sub>:Al. Un déplacement vers le bleu est noté à la limite d'absorption de TiO<sub>2</sub> dans le cas du taux de dopage 3% at. Al dans les films (inséré sur la figure IV.33). Ceci conduit alors à un élargissement de la largeur de la fenêtre de transmission optique.

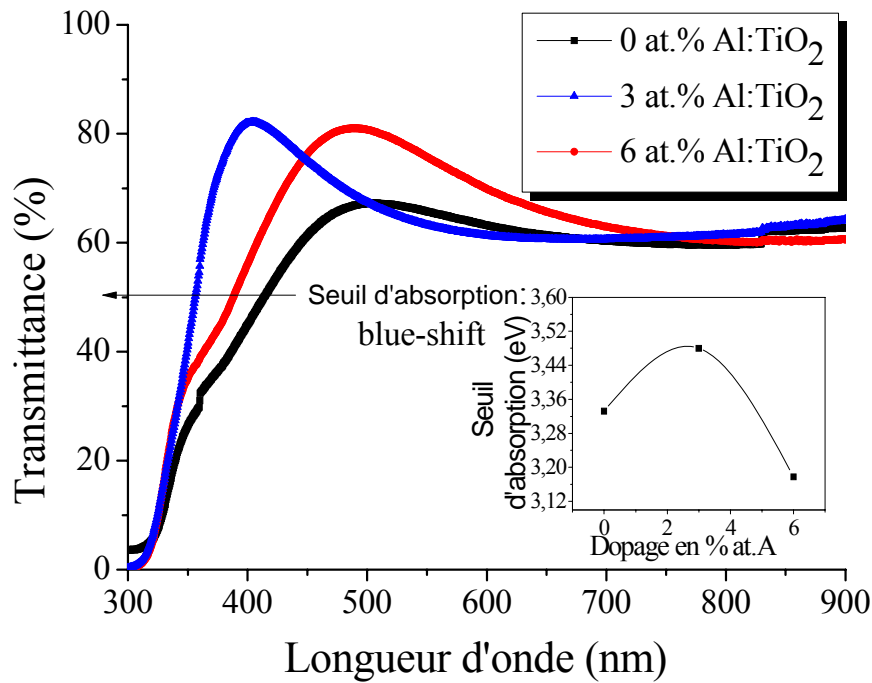


Figure IV. 33: Spectres de transmission optique des couches minces  $\text{TiO}_2$  dopé 0, 3 et 6% at. Al.

#### IV.2.2.4. Spectroscopie m-Lines

La figure IV.34 montre les lignes des modes optiques guidés dans les couches de dioxyde de titane dopé aluminium, détectées pour les deux modes de polarisation TE et TM. Les mesures expérimentales montrent l'excitation d'un seul mode dans chaque polarisation pour les films  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé 3 et 6% at. Al. On déduit donc que les films  $\text{TiO}_2:\text{Al}$ , déposés par la technique *PLD*, ont des épaisseurs qui varient de 95.4 à 102.6 nm, et ils sont des guides d'onde monomode pour les deux polarisations. Ce sont donc les modes  $\text{TE}_0$  et  $\text{TM}_0$  permis pour ces valeurs de l'épaisseur du guide  $\text{TiO}_2:\text{Al}$ .

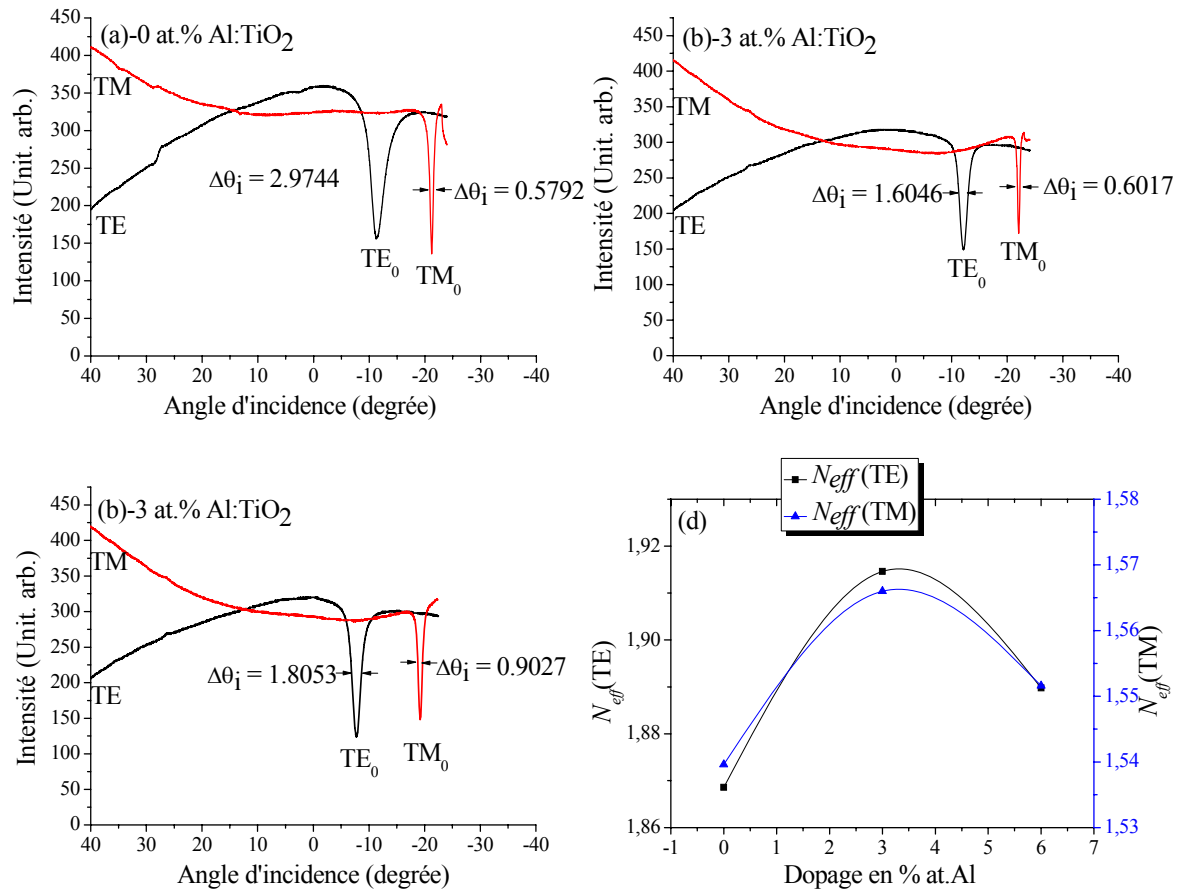


Figure IV. 34: Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces  $TiO_2:Al$  (a) 0, (b) 3, (c) 6 % at. Al.(d) Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage en aluminium.

Une observation générale sur ces spectres montre que les positions angulaires des modes ainsi que leurs formes diffèrent pour chaque échantillon. Cette analyse permet de déduire que les propriétés de guidage d'onde dépendent fortement des propriétés structurales et/ou microstructurales des films, tels que la rugosité de surface, la porosité, la taille des grains. Il est évident que ces propriétés jouent un rôle important dans le phénomène de la diffusion de la lumière guidée.

A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs  $N_{eff}$  de la structure guidante en utilisant l'équation III.20. Ces indices effectifs vont être ensuite utilisés dans les équations de dispersion pour extraire les valeurs des indices de réfraction et de l'épaisseur. Les valeurs des épaisseurs, des indices d'effectifs et des indices de réfraction déduite à l'aide du couplage optique par prisme sont regroupées dans le tableau IV.10. La différence  $|N_{eff}(TM) - N_{eff}(TE)|$  est estimée comprise entre 0,3290 et

0,4655 pour tous les films. Cela peut indiquer que les films de TiO<sub>2</sub>:Al possèdent des propriétés optiques anisotropes.

**Tableau IV. 10:** Epaisseur et indice de réfraction des films TiO<sub>2</sub>:Al déterminés par application de la spectroscopie des lignes noires (M-lines).

Dopage en % at.Al	Epaisseur (±0.1 nm)	Indice de réfraction ( $\pm 4 \times 10^{-4}$ )			
		N <sub>eff</sub> (TE <sub>0</sub> )	N <sub>eff</sub> (TM <sub>0</sub> )	$\Delta N_{\text{eff}}$	$n$ (TE <sub>0</sub> /TM <sub>0</sub> )
0	95.4	1.8686	1.5396	0.3290	2.4074
3	102.6	1.9146	1.5660	0.3486	2.4216
6	99.1	1.8898	1.5516	0.3382	2.4116

$n(\text{TE}/\text{TM})$  représente l'indice de réfraction de films TiO<sub>2</sub>:Al déduit par la combinaison des deux modes de polarisation TM<sub>0</sub> et TE<sub>0</sub> pour chaque échantillon.

D'après le **tableau IV.10**, nous remarquons que l'indice de réfraction  $n$  des films diminue quand l'épaisseur augmente. La diminution de  $n$  est probablement due à la réduction de la porosité, et elle est confortée par les résultats d'analyse des propriétés morphologiques et structurales des films TiO<sub>2</sub>. On peut donc conclure que le banc de mesure expérimentale du couplage optique est très fiable dans la détermination des paramètres opto-géométriques des films destinés à diverses applications technologiques.

#### IV.2.2.5. Mesures d'ellipsométrie

La **figure IV.35** montrent les variations de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des films TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé Al dans l'intervalle des longueurs d'onde 300-900 nm. Avec l'augmentation de la longueur d'onde, l'indice de réfraction augmente 300 et 350 nm, puis il décroît entre 350 et 900 nm. Dans le même temps, la transmittance optique suit une évolution inverse. En outre, le coefficient d'extinction est réduit lorsque la longueur d'onde est supérieure à 500 nm. Les films TiO<sub>2</sub>:Al sont transparentes dans la gamme des longueurs d'onde 400-900 nm, ce qui est conforme aux résultats présentés sur la **figure IV.33**. Par ailleurs, l'indice de réfraction augmente avec la teneur en Al. A la longueur d'onde de 550 nm, les valeurs de l'indice se situent entre 02.02 et 02.09, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [146]. La valeur de l'indice de réfraction à la longueur d'onde de 800 nm est plus grande que celle correspondant à 400 nm. En conséquence, nous constatons que l'indice de réfraction des films TiO<sub>2</sub>:Al peut être contrôlé en faisant varier la teneur en Al.

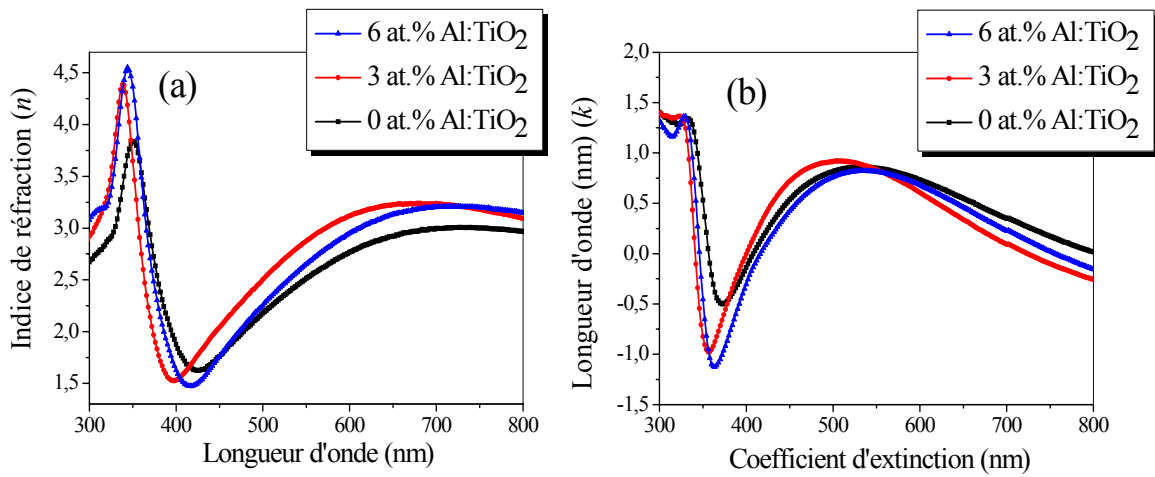


Figure IV. 35: Variations, obtenues par SE, des indices optiques des films TiO<sub>2</sub>:Al en fonction de la longueur d'onde : (a) Indice de réfraction ' $n$ ' et (b) Coefficient d'extinction ' $k$ '.

La valeur de  $E_g$  est déterminée en utilisant la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , comme indiquée dans la figure IV. 36. Les énergies de bande interdite  $E_g$  déterminées à partir de mesures par ellipsométrie et par transmission UV-Visible sont regroupées dans le tableau IV.11.

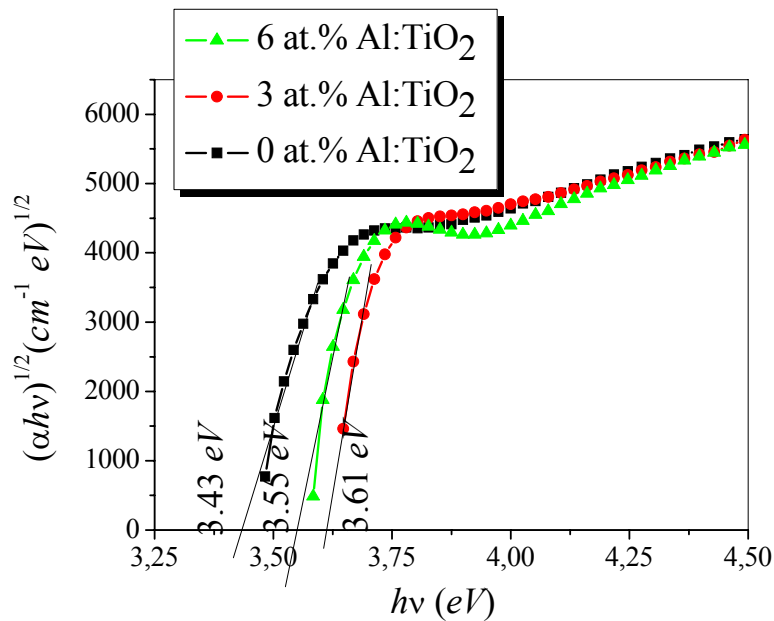


Figure IV. 36: Courbes  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  pour des films TiO<sub>2</sub>:Al déposés sur du verre.

Il est clair que le gap optique est réduit quand le dopage Al croît. Une tendance similaire d'augmentation du gap optique a également été signalé pour ZnO:Al [147], TiO<sub>2</sub>:Nb [148] et TiO<sub>2</sub>:Sn [149]

**Tableau IV. 11:** Gap optique des films TiO<sub>2</sub>:Al déterminé par ellipsométrie spectroscopique (SE) et par la transmission UV-Visible

Échantillon	TiO <sub>2</sub>	(3% at.) Al	(6% at.) Al
E <sub>g</sub> (eV) par <i>SE</i>	3.43	3.61	3.55
E <sub>g</sub> (eV) par <i>TM</i>	3.30	3.42	3.38

Le bord d'absorption révélé à la longueur d'onde 400 nm, qui est très proche de l'énergie de la bande interdite intrinsèque de TiO<sub>2</sub> (3,43 eV), atteste d'une bonne qualité cristalline des films TiO<sub>2</sub> non dopé. Il est à noter qu'un *blue-shift* (écart) significatif de l'énergie optique est noté dans le cas du dopage 3 % at. Al. L'élargissement du gap optique peut être expliqué par l'effet *Burstein-Moss* (BM) [150]. En même temps, la diminution de 'E<sub>g</sub>' pour les films de TiO<sub>2</sub> dopé 6 % at. Al suggère que les atomes d'aluminium en excès ne sont pas actifs à cause de leur ségrégation aux niveaux des joints de grains. La variation de la largeur de bande interdite avec l'augmentation de la concentration du dopant Al peut également être mise en corrélation avec la structure cristalline, la taille des grains, la rugosité de surface et la densité des films.

#### IV.2.2.6. Les propriétés diélectriques

Les spectres de  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_i$  en fonction de l'énergie des photons d'excitation sont tracés dans la *figure IV.37*.

L'allure des courbes de chaque fonction est pratiquement le même indépendamment de la teneur du dopage. Puisque les constantes diélectriques sont reliées à la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau, alors on peut remarquer que dans la région visible la lumière se propage moins vite dans l'échantillon dopé 3% at. aluminium. La taille des grains de faible dimension pourrait expliquer ce comportement. Par contre, la vitesse de propagation de la lumière dans le film TiO<sub>2</sub> non dopé, caractérisé par un faible taux de densification du réseau, est relativement supérieure.



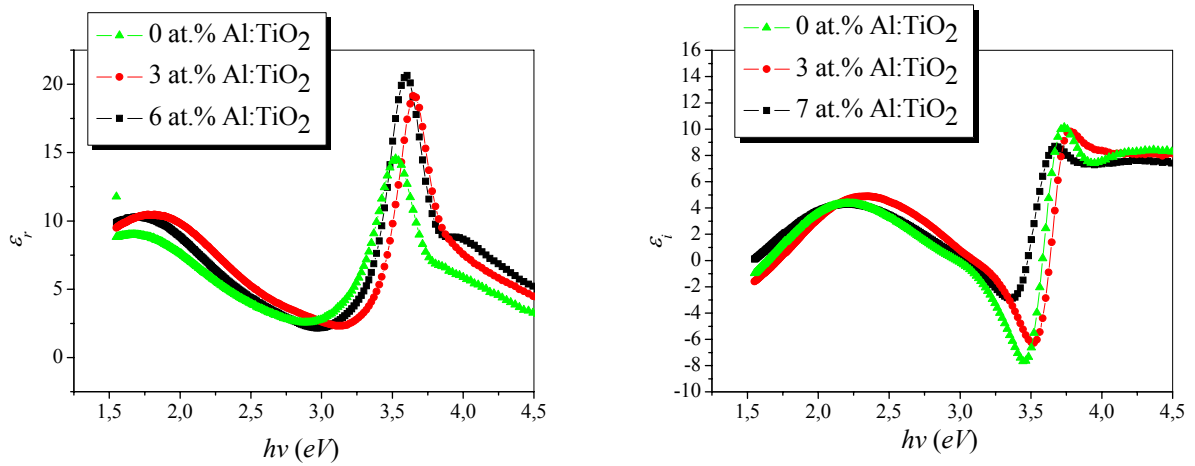


Figure IV. 37: Spectres de  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_i$  en fonction de  $h\nu$  pour des films  $\text{TiO}_2:\text{Al}$  déposés sur du verre.

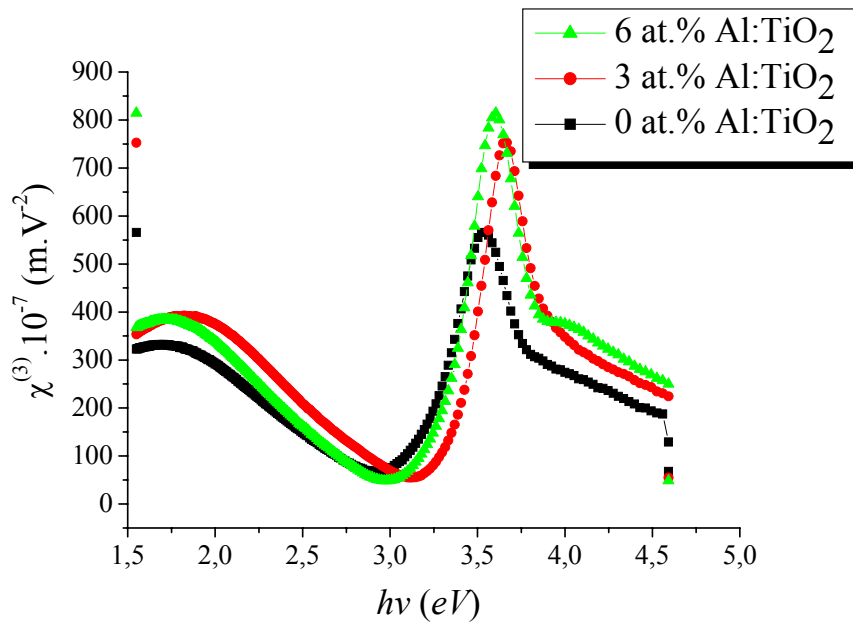


Figure IV. 38: Evolution de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois en fonction de l'énergie des couches  $\text{TiO}_2:\text{Al}$  déposées sur un substrat en verre.

La figure IV.38 montre l'efficacité la plus prononcée de la non linéarité, pour les échantillons dopé 3 et 6% at. aluminium par rapport à celle du film non dopé.

# *Conclusion générale*



---

## Conclusion Générale

Cette étude que nous avons entreprise dans le cadre de cette thèse a pour objectif principal l'optimisation d'une part des paramètres inhérents aux deux méthodes de synthèse *sol-gel* et ablation laser pulsé (*PLD*) utilisées pour l'élaboration des couches minces  $\text{TiO}_2$  et, d'autre part, leur influence sur les propriétés microstructurales, optiques et électriques des couches déposées sur différents substrats. Pour la caractérisation des couches  $\text{TiO}_2$  élaborées, nous avons utilisé un panel de méthodes expérimentales d'investigation : la diffraction des rayons X (*DRX*), la spectrophotométrie de transmission optique (*UV-Vis*), l'ellipsométrie spectroscopique (*SE*), les spectroscopies *Raman*, *IR*, *m-lines*, la microscopie à force atomique (*AFM*), et la technique des deux pointes pour les mesures électriques.

### 1. *Sol-gel*

Le procédé *Sol-Gel* que nous avons adopté pour l'élaboration de nos échantillons s'est avéré un bon moyen pour fabriquer des couches minces à la fois de bonne qualité et à moindre coût rompant ainsi avec les méthodes dites «lourdes» qui exigent à la fois des moyens conséquents et coûteux.

C'est à partir de poudres de précurseurs, essentiellement l'isopropoxyde de titane à +97%, de formule chimique  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ , que nous avons pu préparer nos solutions non-dopées et dopées au cuivre. Ces dernières se sont avérées par la suite homogènes et très stables.

Pour les échantillons 4- $\text{TiO}_2$ /verre, l'étude a montré que les films de  $\text{TiO}_2$  sont amorphes pour des températures de recuit inférieures à 400 °C. Entre les températures de cristallisation 400-550°C, il y a une densification du matériau (diminution de la porosité). Ceci se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction et un grossissement de la taille des grains. Les mesures électriques montrent que les valeurs de la conduction des couches minces  $\text{TiO}_2$  sont comparables à celles des semi-conducteurs. La phase formée qui est mise en évidence est principalement l'anatase.

Pour les échantillons 1- $\text{TiO}_2$ /verre et dopés au cuivre, notre étude fait ressortir les résultats suivants: **(i)** Les films déposés  $\text{TiO}_2$  non dopés et dopés Cu montrent une orientation préférentielle selon la direction (101). **(ii)** La rugosité moyenne des échantillons diminue pour les échantillons dopés. **(iii)** Les couches obtenues sont caractérisées par une forte transmittance de l'ordre de 60 à 75% dans le visible et elles sont opaques dans l'UV. **(iv)** Une augmentation

notable de la conductivité électrique est enregistrée en fonction du taux de dopage Cu, avec une valeur maximale de  $1,29 (\Omega.cm)^{-1}$  pour les films dopés 7%at. Cu. (v) Les mesures de guidage optique montrent que les films  $TiO_2:Cu$  préparés sur du verre se comportent comme des guides d'ondes monomodes dans les deux polarisations TE et TM.

## 2. PLD

Les couches minces  $TiO_2$  et  $TiO_2:Al$  sont déposées par ablation laser pulsé (**PLD**) sur des substrats de verre, MgO et *Si* chauffés à 450°C.

Une partie de l'étude a porté sur l'influence des substrats utilisés verre, MgO, Si-poly et Si(111) sur les différentes propriétés physiques des films  $TiO_2$ . L'influence du choix du substrat sur l'orientation des films est mise en évidence. Le tableau 1 regroupe des résultats de l'analyse structurale relatives aux différents substrats.

Substrat	structure	Orientations des films/substrat	Taille des nano-cristaux ' $D_{nm}$ '(nm)
MgO	nature amorphe		
Verre	Anatase	Poly/Amorphe	21.41
Si-Poly	Anatase+Brookite	Poly/Poly	09.64
Si-(111)	Anatase+Brookite	Poly/(111)	28.25

L'observation morphologique **AFM** de la surface des films  $TiO_2$  a permis de mettre en évidence l'effet de la nature des substrats sur la rugosité surfacique des films dont les valeurs varient entre 6 et 29 nm. L'ellipsométrie spectroscopique a montré que les valeurs des indices optiques dépendent fortement de la nature des substrats. La valeur du gap optique, déduite à partir du coefficient d'extinction se situe entre 3,34 et 3,54 eV et elle est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

L'analyse par **DRX** a montré que les couches minces  $TiO_2$  et  $TiO_2:Al$  sont constituées des phases anatase et brookite avec une orientation préférentielle suivant la direction (101) pour l'anatase. L'augmentation de la concentration Al a pour effet de réduire à la fois la taille des grains de 22 à 19 nm et la rugosité de surface de 7,7 à 3,5 nm.

Tous les films ont une transmission moyenne de 80% dans la région visible. Un déplacement vers le bleu (*blueshift*) est remarqué à la limite d'absorption de  $\text{TiO}_2$  avec l'augmentation de la teneur du dopant Al, ce qui favorise l'élargissement de la largeur de la gamme de transmission.

Les énergies de la bande interdite des couches  $\text{TiO}_2$  déposées sur du verre, déterminées à partir des spectres de transmittance UV-vis, sont comprises entre 3,30 et 3,42 eV. L'indice de réfraction augmente légèrement avec le dopage. Les films  $\text{TiO}_2$  non dopé et dopé sont des guides d'onde monomodes dans les deux polarisations TE et TM.

Au terme de cette étude, nous nous permettons d'établir une synthèse succincte comparative des résultats expérimentaux obtenus par rapport aux deux méthodes d'élaboration mises en œuvre :

1. L'adhérence des couches minces  $\text{TiO}_2$  obtenues par la voie *Sol-Gel* est meilleure ;
2. La cristallisation des couches mince  $\text{TiO}_2$  préparées par la technique *PLD* est meilleure ;
3. Les valeurs de l'indice de réfraction des films fabriqués par le procédé *Sol-Gel* sont inférieures à celles des films élaborés par la technique *PLD*;
4. Le dopage (cuivre ou aluminium) induit une légère augmentation de l'indice de réfraction ;
5. La surface des films déposés par la voie *Sol-Gel* est moins rugueuse que celle des films obtenus par la technique de *PLD*;
6. Les films  $\text{TiO}_2$  fabriqués par les deux techniques *Sol-Gel* et *PLD* sont des guides d'onde monomodes dans les deux polarisations TE0 et TM0.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans cette thèse a montré que les films  $\text{TiO}_2$  élaborés par les deux voies (*Sol-Gel* et *PLD*) sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques conformes avec la littérature. L'étude a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de dioxyde de titane en y insérant un dopant ou en utilisant des substrats différents.

Le développement des films  $\text{TiO}_2$  en vue des applications photo-catalytiques constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.

# *Références*



---

# Références bibliographiques

---

- [1] D.P. Partlow, T.W. O’Keeffe, *Appl. Opt.*, 29 (1990) 1526-1530.
- [2] A. Brunik, H. Cztemastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 45.
- [3] X.Wang, M. Fujimaki, K. Awazu, *Optics Express*, 13 (2005)1486.
- [4] R. J. GONZALEZ, R. ZALLEN, and H. BERGER, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 7014-7017.
- [5] H. KOMINAMI, J. I. KATO, S. Y. MURAKAMI, Y. KERA, M. INOUE, T. INUI and B. OHTANI, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106 (1999) 165–171.
- [6] N. SERPONE, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24287–24293.
- [7] D. MARDARE, P. HONES, *Mater. Sci. Eng. B* 68 (1999) 42-47.
- [8] T. MODES, B. SCHEFFEL, C. METZNER, O. ZYWITZKI, E. REINHOLD, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 306–309.
- [9] M. ZHANG, G. LIN, C. DONG, L. WEN, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7252-7258.
- [10] Z. ZHAO, B. K. TAY, G. YU, “Room-Temperature Deposition of Amorphous Titanium Dioxide Thin Film with High Refractive Index by a Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique”, *Appl. Opt.* 43 (2004) 1281-1285.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750-760.
- [12] P. Z. Araujo, P. J. Morando, E. Martínez, M. A. Blesa, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 215-221.
- [13] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388, (1997) 431-432.
- [14] S. H. J. cong, J. K. Kim, S. H. Shim. B. T. Lee, *Vacuum* 76 (2004) 507-515.
- [15] Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying, Y. Xi, *Ceram. Int.* 25 (1999) 667-670.
- [16] K. M. Chen, A.W. Sparks, H .C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3805-3807.
- [17] C. Byun, Y. Kim, W. j. Lee, B.W. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5588-5589.
- [18] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [19] R. Bayón, R. Musembi, A. Belaidi, M. Bär, T. Guminskaya, C. Herbert Fischer, M. C. Lux-Steiner, T.Dittrich, *Comptes Rendus Chimie*, 9 ( 2006) 730-734.
- [20] T.E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn and H. Fuess, *Ultramicroscopy* 81, (2000) 263-270.
- [21] R. J. Swoer, J. R. Sryrrrn, *American Mineralogist*, 80 (1995) 448-453.

- 
- [22] E. P. MEAGHER, G. A. LAGER, *Canadian Mineralogist*, 17 (1979) 77-85.
- [23] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson., *Nature*. 410 (2001) 653.
- [24] P.Y. Simons and F. Dacheille, *Acta Crystal.*, 23 (1967) 334.
- [25] U. Diebold, *surface science Reports* 48 (2003) 53-229.
- [26] G. V. Samdonov, *the oxide handbook*, CHAPTER X, PHASE DIAGRAMS OF ELEMENT-OXYGEN BINARY SYSTEMS IFI/Plenum Press, New York, (1982) 486.
- [27] K. Schwarz, *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. D, Chapter 2.2, pp. 294–313.
- [28] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), (2005) 107.
- [29] A. A. Gribb and J. F. Banfield, *American Mineralogist*, 82 (1997) 717–728.
- [30] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042-2047.
- [31] N. Sbaï, J. Perrière, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, and M. C. Bernard, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 033529-9.
- [32] M. N. Alexander, D. F. Holcomb, *Rev. Mod. Phys.*, 40 (1968) 815–829.
- [33] R. G. Breckenridge and W. R. Hosler, *Phys. Rev.*, 91 (1953) 793–802.
- [34] J. M. Hermann, *Entropie* 36, 228 (2000) 12.
- [35] C. Jaussaud, O. Paise and R. Faure, *J. of phoyochemistry and photobiology A*, 2-3 (2000) 157.
- [36] J. F. Lepage, *Catalyse de contact*, Ed. Technip., Paris, (1978).
- [37] D. Diakitè, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1985).
- [38] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [39] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1997) 7189.
- [40] L. Amalric, C. Guillard and E. Blanc-Brude, *Wat. Res*, 30 (1996) 1137.
- [41] D. Mas, P. Pichat and C. Guillard, *Res. Chem. Intermed.*, 23 (1997) 275.
- [42] L. Cermenati and P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2650
- [43] M.A. AEGELTER, M. MENNING, P. MULLER and H. SCHMIDI, *Revue du Verre*, 6, (2000)
- [44] J. LIVAGE, *L'actualité chimique*, 10, 4, (1997)
- [45] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material* ; 30. (2007) 654-651.
- [46] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 6804
- [47] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, , N. Wittman, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1-2) 27-37 (2008)
- [48] J. Lukác, M. Klementová, P. Bezdicka, S. Bakardjieva, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1-2) (2007) 83-91.
- [49] C. Fan, P. Xue, and Y. Sun, *Journal of Rare Earths*, 24(3) (2006) 309-313.
- [50] E. B. Gracien, J. Shen, X.R. Sun, D. Liuet, al., *Thin Solid Films*, 515(13) (2007) 5287-5297.
-



- [51] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, et al., *Sensors Actuators B*, 93 (2003) 495-502.
- [52] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, and A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1457-1464
- [53] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki and M. Anpo *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001) 569.
- [54] A.D. Paola, G. Marc, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637-645.
- [55] S. Sato, *Chemical Physics Letters*, 123(1-2) (1986) 126-128.
- [56] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al; *Science*, 293 (5528) (2001) 269 – 271
- [57] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, 40 (6 A) (2001) 561-563.
- [58] S. Sakthivel, and H. Kisch, *Angew. Chem*, 115 (2003) 5057.
- [59] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett*, 32 (2003) 330.
- [60] S.J. L. Dong-Gen Huang, L. Jun Min, D. Zhi, and P. Leslie, *Journal of Photochemistry and Photobiology; A Chemistry* 184 (2006) 282-288.
- [61] H. Yun, J. Li, H.B. Chen, and C.J. Lin, *Electrochimica Acta*, 52(24) (2007) 6679-6685.
- [62] S. Ismat Shah, D. Glocker, “*Handbook of Thin Film Process Technology*”, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [63] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, Mass, USA, 1990.
- [64] E. Barringer and H. K. Bowen, *Langmuir* 1 (1985) 420.
- [65] A. Ponton, S. Barboux-Doeu, and C. Sanchez, *Colloids and surfaces A*, 162 (1999) 177.
- [66] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez: *Prog. Solids St. Chem.* 18, (1988) 259.
- [67] C.J. BRINKER, A.J HURD, K.J. WARD and U. MACKENZIE, *Fundamentals of sol- gel thin films formation*, Wiley, New York, (1988)
- [68] G.W. SHERER, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3.
- [69] R.P. SPIERS, C.V. SUBBARAMAN and W. L. WILKINSON, *Ch. Eng. Sciences*, 29 (1974) 389.
- [70] D. Dijkkamp, T. Venkatesan et al., *Applied Physics Letters* 51 (1987) 619.
- [71] G. Hée, I. Balty, A. Mayer, D. Courant et M. Lièvre, *Les lasers: Risques et prévention, Synthèse*, INRS, ND 2093-173-98 PP. 445-463.
- [72] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson, D. k. Christen, *Science* 265(5181) (1994) 2074-2077.
- [73] P. Padhan, W. Prellier, and B. Mercey, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184419.
- [74] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, “*Basic Infrared Spectroscopy*”, Second édition, (1972).12
- [75] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363.
- [76] Y. Bouachiba, *Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université de Constantine 1* (2010).
- [77] Z. DAAS, *Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des Sciences Université de Constantine 1* (2010).

- 
- [78] F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Hemissi, and D. Lakhdari, *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*, 3 (2013) 21-28.
- [79] Y. BOUACHIBA, A. BOUABELLOU, F. HANINI, F. KERMICHE, A. TAABOUCHE, K. BOUKHEDDADEN, *Materials Science-Poland*, 32 (1), (2014) 1-6.
- [80] Y. Bouachiba, F. Hanini, A. Bouabellou, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Bouafia, S. Amara, S. Sahli, K. Boukheddaden, *Int. J. Nanoparticles*, 6 (2/3) (2013) 169-177.
- [81] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 89 (1987) 206-216.
- [82] Jung-Hun Chae, Jae-Youl Lee, Sang-Won Kang, *Sensors and Actuators* 75(1999)222–229
- [83] N. R. Mathews, Erik R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy* 83 (2009)1499–1508.
- [84] Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001) *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., p.388, Printice-Hall, NJ. 2
- [85] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997) 4
- [86] M. Hemissi, thèse de DOCTORAT EN SCIENCE, Département de physique, Faculté des Sciences, Université Farhet Abbas –Setif (2008-2009).
- [87] L. MAI, C. HUANG, D. WANG, Z. ZHANG, Y. WANG, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9285–9289.
- [88] S. MAHANTY, S. ROY, S. SEN, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 77–81.
- [89] M. M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel and M.A. Afifi, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8163-8170.
- [90] M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata, *Phys. Status Solidi, A. Appl. Res.* 182 (2000) 727.
- [91] Jiaguo YuU, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, *Thin Solid Films* 379 (2000) 7-14.
- [92] Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu, *Applied Surface Science* 218 (2003) 98–106.
- [93] *Powder Diffraction File*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1969 card 21–1272.
- [94] H. Yang, C. Huang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1690 -1695.
- [95] P. Patnaik, *Handbook of Inorganics Chemicals*, Mc Grow-Hill Editions (2003).
- [96] A. Turković, M. Ivanda, J. Tudorić-Ghemo, N. Godinović and I. Sorić, in *Non-Stoichiometry in Semiconductors*. In: H.-L. Hwang and C. Schwab, Editors, Elsevier Sci. Publ. B.V. (1992) 307
- [97] S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 2730.
- [98] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [99] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4491.
- [100] G. Kenanakisa, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, *Catalysis Today* 240 (2015) 146–152.
- [101] M. Born, E. Wolf, *Principle of optics.*, Pergamon, New York (1975)
- [102] M. A. MALATI and W. K. WONG, *Surface Technology*, 22 (1984) 305-322.
-

- [103] X. Zhao, Q. Zhao, J. Yu, B. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1424–1430.
- [104] Kuyyadi P. Biju, Mahaveer K. Jain, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2175–2180.
- [105] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, M. Karyaoui, R. Chtourou, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 5529.
- [106] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou, R. Bensaha, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 670.
- [107] J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, R. Chtourou, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 422.
- [108] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Iottici, J. Robichaud, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 24 (2002) 255.
- [109] Y. Djaoued, M. Thibodeau, J. Robichaud, S. Balaji, S. Priya, N. Tchoukanova, S.S. Bates, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 193 (2008) 271.
- [110] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302 (2006) 448.
- [111] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, T. Mochizuk, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 121.
- [112] M. M. ABDEL-AZIZ, I. S. YAHIA, L. A. WAHAB, M. FADEL and M. A. AFIFI, “Determination and analysis of dispersive optical constant of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  thin films”, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8163-8170.
- [113] J. AARIK, A. AIDA, A. A. KIISLER, T. UUSTARE, V. SAMMELSELG, *Thin Solid Films* 340 (1999) 110-116.
- [114] C. KITTEL, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [115] Lixiang MAI, Chunming HUANG, Dawei WANG, Zhiguang ZHANG, Yinyue WANG, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9285–9289. *Afrique SCIENCE* 10(1) (2014) 10 - 20
- [116] S. MAHANTY, S. ROY, Suchitra SEN, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 77–81.
- [117] L. S. YOONG, F. K. CHONG, BINAY K. DUTTA, *Energy* 34 (2009) 1652–1661.
- [118] M. SUBRAMANIAN, S. VIJAYALAKSHMI, S. VENKATARAJ, R. JAYAVEL, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3776–3782.
- [119] N. Zemel, J. D. Jensen, R. B. Schoolar, *Phys. Rev. A* 140, 330 (1965).
- [120] K. H. Hermann, V. Melzer, U. Muller, *IR Phys.*, 34, (1993), 117.
- [121] S. H. Wemple, M. DiDomenico, M., *Phys. Rev.*, B 3, (1971), 1338.
- [122] TICHÁ H, TICHÝ L. Semiempirical relation between non-linear susceptibility (refractive index), linear refractive index and optical gap and its application to amorphous chalcogenides [J]. *J Optoelectron Adv M*, 2002, 4(2): 381–386.
- [123] WANG C C. Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibilities [J]. *Phys Rev B*, 1970, 2(6): 2045–2048.
- [124] WYNNE J J. Optical third-order mixing in GaAs, Ge, Si, and InAs [J]. *Phys Rev*, 1969, 178: 1295–1303.
- [125] R. CHAUHAN , A. K. SRIVASTAVA , A. TRIPATHI , K. K. SRIVASTAVA, *Progress in Natural Science: Materials International* 21(2011) 205–210
- [126] M. Sreemany and S. Sen, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 169.

- [127] N.R. Mathews, E.R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy*, 83 (2009) 1499.
- [128] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Materials*, 30 (2007) 645.
- [129] J. Mugnier, M. Bahtat, L. Lou, F. Sommer, C. Bovier, R. Perrin, *Fabrication des guides d'onde optiques par la méthode sol-gel*, JNOG Paris, 1995.
- [130] W. LI, Y. WANG, H. LIN, S. ISMAT SHAH, C. P. HUANG, D. J. DOREN, Sergey A. RYKOV, J. G. CHEN, M. A. BARTEAU, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4144-4145.
- [131] N. SMIRNOVA, A. EREMENKO, O. RUSINA, W. HOPP, L. SPANHEL, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 21 (2001) 109-113.
- [132] P. GASTALDO, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [133] M. A. MALATI and W. K. WONG, *Surface Technology*, 22 (1984) 305-322.
- [134] Kuyyadi P. BIJU, Mahaveer K. JAIN, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2175-2180.
- [135] R. Roy, H. M. Cohen, *Nature* 191(1961)169.
- [136] R. J. Ackermann, C. A. Sorrell, *J. Appl. Crystallogr.* 7 (1974) 461.
- [137] K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201.
- [138] S. King, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* 96 (1996) 811.
- [139] <http://smart2000.pagesperso-orange.fr/dilatation.htm>
- [140] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dilatation\\_thermique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dilatation_thermique)
- [141] M. Kang, *Mater. Lett.*, (59) (24-25) (2005) 3122-3127.
- [142] J. E. Lee, S. M. Oh, and D. W. Park, *Thin Solid Films*, (457)(1) (2004) 230-234.
- [143] A. Sedky, A. Al-Sawalha, and A. M. Yassinm, *Physica B*, (404)(20) (2009) 3519-3524.
- [144] S-S. Lin, *Ceramics International*, 35(7) (2009) 2693-2698.
- [145] S-S. Lin and D-K. Wu, *Ceramics International*, 36(1) (2010) 87-91.
- [146] J. Aarik, A. Aida, A. A. Kiisler, T. Uustare and V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, Vol. 340, Nos. 1-2, (1999)110-116.
- [147] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang and W-F. Hsiehm, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 287, No. 1, (2006)78-84.
- [148] J-H. Park, S.J. Kang, S-I. Na, H.H. Lee, S-W. Kim, H. Hosono, and H-K. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, No. 8, (2011) 2178-2185.
- [149] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias and M. Ebadi, *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 20, (2011)8317-8325.
- [150] Y. Sato, H. Akizuki, T. Kamiyama, and Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 17, (2008)5758-5762.

*Annexe*



### 1. anatase (fiche JCPDS : 21-1272)

21-1272						Wavelength= 1.54060									
TiO <sub>2</sub>						2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide						25.281	100	1	0	1	118.439	4	2	1	9
						36.947	10	1	0	3	120.104	2	2	2	8
						37.801	20	0	0	4	121.725	<2	4	1	3
Anatase, syn						38.576	10	1	1	2	122.336	2	4	0	4
						48.050	35	2	0	0	131.036	2	4	2	0
Rad.: λ: Filter: d-sp:						53.891	20	1	0	5	135.998	<2	3	2	7
Cut off: Int.: I/Cor.: 3.3						55.062	20	2	1	1	137.392	4	4	1	5
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)						62.121	4	2	1	3	143.888	2	3	0	9
						62.690	14	2	0	4	150.039	4	4	2	4
						68.762	6	1	1	6	152.634	2	0	0	12
						70.311	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal						74.031	<2	1	0	7					
S.G: I4 <sub>1</sub> /amd (141)						75.032	10	2	1	5					
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134						76.020	4	3	0	1					
α: β: γ: Z: 4 mp:						80.727	<2	0	0	8					
Ref: Ibid.						82.139	2	3	0	3					
						82.662	6	2	2	4					
						83.149	4	3	1	2					
						93.221	2	2	1	7					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 74(.0116 . 35)						94.182	4	3	0	5					
						95.143	4	3	2	1					
Color: Colorless						98.319	2	1	0	9					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.						99.804	2	2	0	8					
						101.221	2	3	2	3					
						107.448	4	3	1	6					
						108.963	4	4	0	0					
						112.841	<2	3	0	7					
						113.861	2	3	2	5					
						114.909	2	4	1	1					

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 1.30

### 2. RUTILE (fiche JCPDS : 21-1276)

21-1276						Wavelength= 1.54056									
TiO <sub>2</sub>						2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide						27.446	100	1	1	0					
						36.085	50	1	0	1					
						39.187	8	2	0	0					
Rutile, syn						41.223	25	1	1	1					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:						44.050	10	2	1	0					
Cut off: Int.: Diffract I/Cor.: 3.40						54.322	60	2	1	1					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)						56.640	20	2	2	0					
						62.740	10	0	0	2					
						64.038	10	3	1	0					
						65.478	2	2	2	1					
						69.008	20	3	0	1					
Sys: Tetragonal						69.788	12	1	1	2					
S.G: P4 <sub>2</sub> /mm (136)						72.408	2	3	1	1					
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442						74.409	1	3	2	0					
α: β: γ: Z: 2 mp:						76.508	4	2	0	2					
Ref: Ibid.						79.819	2	2	1	2					
						82.333	6	3	2	1					
						84.258	4	4	0	0					
						87.461	2	4	1	0					
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 107( 0088 , 32)						89.555	8	2	2	2					
						90.705	4	3	3	0					
ω: 2.9467 η <sub>0β</sub> : 2.6505 ε <sub>r</sub> : Sign: +2V.						95.272	6	4	1	1					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 575						96.014	6	3	1	2					
						97.173	4	4	2	0					
						98.511	<1	3	3	1					
						105.095	2	4	2	1					
Color: White						106.015	2	1	0	3					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 555.						109.402	2	1	1	3					
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden.						116.222	4	4	0	2					
R3R% = 20.3. Disp. = Std., VHN100 = 1132-1187. Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. 02 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titaniumtungsten used as an internal stand. PSC: 1P6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.						117.522	4	5	1	0					
						120.054	8	2	1	3					
						122.783	8	4	3	1					
						123.655	8	3	3	2					
						131.841	6	4	2	2					
						136.542	8	3	0	3					
						140.044	12	5	2	1					
						143.107	2	4	4	0					
						155.856	2	5	3	0					

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 1.30

**3. Brookite (fiche JCPDS : 29-1360)**

29-1360		Wavelength: 1.54056									
TiO <sub>2</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	25.339	100	1	2	0	71.488	3	4	0	1	
	25.689	80	1	1	1	71.929	2	2	3	3	
	30.807	90	1	2	1	73.646	2	0	0	4	
Brookite	32.790	4	2	0	0	76.946	10	0	2	4	
Rad.: CuK $\alpha$ 1	36.251	25	0	1	2	79.022	2	4	3	1	
$\lambda$ : 1.54056	37.296	18	2	0	1	79.281	1	1	2	4	
Filter: Ni	37.933	6	1	3	1	83.640	4	3	3	3	
Beta	38.370	4	2	2	0	84.285	2	0	8	0	
d-sp:	38.575	4	2	1	1	84.721	2	4	4	1	
	39.204	5	0	4	0	86.740	4	0	4	4	
	39.966	8	1	1	2	95.586	3	5	2	1	
Sys.: Orthorhombic	40.151	18	0	2	2	95.586	3	4	2	3	
S.G.: Pcab (61)	42.339	16	2	2	1	95.989	2	2	8	1	
a: 5.4558	46.071	16	0	3	2	97.606	4	3	2	4	
b: 9.1819	48.011	30	2	3	1	102.556	2	1	2	5	
c: 5.1429	49.171	18	1	3	2	103.198	4	3	7	2	
A: 0.5942	49.692	3	2	1	2	103.198	4	2	5	4	
C: 0.5601	52.011	3	2	4	0						
$\alpha$	54.203	20	3	2	0						
$\beta$	55.233	30	2	4	1						
$\gamma$	55.710	5	1	5	1						
Z: 8	57.174	13	1	1	3						
mp:	57.683	2	2	3	2						
Ref: Ibid.	59.990	7	1	2	3						
	62.064	10	0	5	2						
Dx: 4.120	63.063	4	1	6	0						
Dm: 4.140	63.414	9	3	1	2						
SS/FOM: F <sub>30</sub> = 58(.0116, 45)	63.642	12	2	5	1						
	64.103	12	2	0	3						
$\epsilon\alpha$ : 2.5831	64.601	6	1	3	3						
$\eta\omega\beta$ : 2.5843	65.001	10	2	1	3						
$\epsilon\gamma$ : 2.7004	65.874	9	1	6	1						
Sign: + 2V, ~2t*	68.766	5	4	0	0						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 588 (1944)	70.430	8	3	3	2						
Color: Black											
Pattern taken at 25 C. Specimen from Magnet Cove, AR, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti O <sub>2</sub> 80.7, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 14.1, FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Intensities verified by calculated pattern. O2 Ti type. PSC: oP24. To replace 16-617 and validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 257.63.											

# دراسة الخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد التيتان-TiO<sub>2</sub>- أعدت بواسطة تقنيات مختلفة

## ملخص

في هذه الدراسة، نحن نهتم بتشكيل ثنائي أكسيد التيتان بواسطة طريقة *سائل-جامد* و طريقة *الإستئصال الليزري*. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية، وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، مجهر القوى الذرية، المطياف الاهليجي، أخيرا مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثنائي أكسيد التيتان مطعم بذرات النحاس فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة *سائل-جامد*. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية من خلال التغيير في التطعيم بذرات النحاس من 0 إلى 7% ذريا، وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، مجهر القوى الذرية، المطياف الاهليجي، أخيرا مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. بينت أطياف الأشعة السينية أن العينات لها بنية بلورية من نوع أناطاس مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (101). الشرائح الرقيقة للعينات تكون شفافة في المجال المرئي في حدود 75 % وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان من 3,3 eV حتى 2,97 eV. قيم قرينة الانكسار وكثافة الحشو تتزايد مع زيادة التطعيم بالنحاس من 0 إلى 7% ذريا. درست الخصائص الكهربائية بتقنية النقطتين حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الأعظمية في حدود  $1,29(\Omega\text{cm})^{-1}$  وذلك من اجل الشريحة المطعمة بالنحاس 7% ذريا.

فيما يخص طريقة الإستئصال الليزري، الشرائح المستعمل هو الليزر Nd:YAG ( $355\text{ nm}, 8\text{ ns}, 2\text{ J/cm}^2$ ). البنية البلورية لشريحة TiO<sub>2</sub> هي سداسية مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (101). شفافية العينات من رتبة 75% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.42 و 3.61 eV عندما تكون الشرائح مطعمة بالألمنيوم تتزايد بالتزايد من 0 إلى 6% ذريا. تظهر قياسات دليل الموجة أن شرائح تتصرف كأدلة موجة وحيدة النمط (TE-TM).

## الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة، أكسيد التيتان، التطعيم، الاستئصال الليزري، مجهر القوة الذرية.



---

# *Study of the physical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by various techniques*

## **Abstract**

This study we have undertaken, the main objective optimization of parameters inherent to both chemical (*sol-gel*) and physical (*Pulsed Laser Deposition*) used for the preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on different substrates. Structural, optical and electrical properties of these films were studied by mean of X-ray diffraction (*XRD*), atomic force microscopy (*AFM*), spectroscopic ellipsometry (*SE*), *UV-Visible* spectroscopy, and resistivity (conductivity) measurements.

Undoped and Cu-doped TiO<sub>2</sub> (Cu:TiO<sub>2</sub>) thin films were deposited by sol-gel method on glass substrates. Structural, optical and electrical properties of undoped doped copper doped TiO<sub>2</sub> films. *XRD* spectra show that the non-annealed sample is amorphous and crystallized anatase phase from 400 °C. The obtained films are polycrystalline of anatase structure with (1 0 1) plan as preferential orientation. The surfaces of Cu-doped TiO<sub>2</sub> films are smoother than undoped TiO<sub>2</sub> films. The optical transmittance of simples is about 75 % in the visible region. The optical band gap undergoes a blue shift from 3.3 to 2.97 eV for undoped and 7at. % Cu doped TiO<sub>2</sub> respectively. The values of the refractive index and the packing density increases, with increasing copper doping. The electrical characterization shows a maximum electrical conductivity of 1.29 (Ω cm)<sup>-1</sup> obtained for the film doped with 7 at.% Cu.

Al-doped TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>:Al) thin films were deposited at 450°C onto glass substrates using pulsed laser deposition method. The used source was a *Nd:YAG* laser ( $\lambda = 335$  nm,  $\nu = 5$  Hz,  $\Phi = 2$  J/cm<sup>2</sup> and  $\tau = 8$  ns pulse duration). X-rays diffraction spectra showed that the obtained films are polycrystalline of anatase structure with preferential orientation of (101) direction. AFM images, nanoparticles size and surface roughness mean square values showed that the surfaces of TiO<sub>2</sub>:Al films are smoother than that of undoped TiO<sub>2</sub> films. A blue shift in the absorption edge of TiO<sub>2</sub> with increasing Al concentration in the film is noteworthy as it leads to increase in the width of the optical transmission. The optical waveguiding performances of the TiO<sub>2</sub>:Al films were demonstrated by using the m-lines spectroscopy technique and the results were correlated to the structural properties. Spectroscopic ellipsometry was used to extract the optical constants of the films. The determined band gap of undoped and Al doped films varies from 3.43 to 3.61 eV, which is in accordance to *Burstein-Moss* shift.

**Keywords:** Thin films, TiO<sub>2</sub>, Doping, *Sol-gel*, *PLD*, *XRD*, *AFM*, *SE*.

---

---

# *Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques*

## **Résumé**

L'étude entreprise dans cette thèse a pour objectif principal l'optimisation des paramètres inhérents aux deux méthodes de synthèse *sol-gel* et ablation laser pulsé (*PLD*) utilisées pour l'élaboration des couches minces nanométriques de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> sur différents substrats. Les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films ont été analysées par diffraction des rayons X (*DRX*), microscopie à force atomique (*AFM*), spectroscopie ellipsométrique (*SE*), *Raman*, *m-lines* et *UV-Visible*.

Des couches minces TiO<sub>2</sub> non dopé et dopé au cuivre ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposées selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre. Les spectres de *DRX* montrent que l'échantillon non recuit est amorphe et il se cristallise en phase anatase à partir de 400°C. La structure des films est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101). La transmittance est de l'ordre de 75 % dans le visible et l'énergie de la bande optique interdite varie de 3,3 à 2,97 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et de la densité de remplissage augmentent avec le dopage en cuivre (0 à 7 % at.). La caractérisation électrique, effectuée à l'aide de la méthode des deux pointes, établit que la conductivité électrique maximale est 1,29 (Ω.cm)<sup>-1</sup> et est obtenue dans l'échantillon dopé 7% at. Cu.

Dans le cas de la technique de *PLD*, les films TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Al ont été déposés sur des substrats de verre, de MgO et de silicium chauffés à 450°C. La source utilisée est un laser *Nd:YAG* (335 nm, 25 ns, 2 J/cm<sup>2</sup>). L'étude à l'aide de la diffraction des rayons X montre que les films obtenus sont polycristallins de structure anatase avec une orientation préférentielle selon la direction (101). La taille des nanoparticules et la rugosité de surface sont analysées par la technique *AFM* qui montre que les surfaces de films TiO<sub>2</sub>:Al sont plus lisses que celles des films TiO<sub>2</sub> non dopé. Un décalage vers le bleu du seuil d'absorption de TiO<sub>2</sub> est remarqué avec une concentration croissante en Al dans le film, ce qui conduit à l'élargissement de la largeur de la transmission optique. Les performances de guidage d'ondes optiques des films TiO<sub>2</sub>:Al sont mises en évidence à l'aide de la technique de spectroscopie *m-lines*. Les résultats obtenus de l'étude optique et structure sont corrélés. L'ellipsométrie spectroscopique est utilisé pour extraire les constantes optiques des films. La largeur de la bande interdite des films non dopé et dopé Al, déterminée à l'aide de la mesure de transmittance *UV-visible*, varie de 3,43 à 3,61 eV et est liée à l'effet *Burstein-Moss*.

**Mots clés :** Couche mince, TiO<sub>2</sub>, Dopage, *Sol-Gel*, *PLD*, *DRX*, *AFM*, *SE*.

---