

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

N° de série :.....

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences Physiques
Spécialité : Science des Matériaux

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES
D'OXYDE DE TITANE PAR LA METHODE SOL-GEL**

Par

BERKANI Oualid

Soutenu le 06 / 05 / 2013

Devant le jury :

Président	: BENSAHA Rabah	Professeur	Université Constantine 1
Rapporteur	: LATROUS Khelil	MCA	Université d'Oum El Bouaghi
Examineurs	: MEKKI Djamel	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
	AZIZI Chérifa	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
	BOUCHEAR Merzoug	Professeur	Université Constantine 1

Dédicaces

.....A ma mère
.....A ma femme
..... A mon enfant

Remerciements

Je remercie, Monsieur Georges Wlodarczak, Directeur de Recherche au CNRS, directeur du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et molécules (PhLam) UMR-CNRS 8523, à l'Université de Lille 1- Sciences et Technologies de m'y avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements vont au Docteur LATROUS Khelil, qui malgré sa lourde tâche, a accepté de diriger les travaux de ma thèse. Tout au long de ce parcours, j'ai pu apprécier sa compétence, sa rigueur, sa disponibilité et son amour pour le travail bien fait. Sa précieuse aide et ses conseils avisés, m'ont permis de mener à terme ce travail. Qu'il trouve en ces quelques mots l'expression de toute ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance aux professeurs Bouazaoui Mohamed et Bruno Capoen qui ; m'ont guidé tout le long de ce travail avec patience et une grande disponibilité, ils n'ont cessé de me prodiguer leur aide et leurs précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié leur rigueur scientifique et leur méthodologie de travail, j'ai tiré un grand profit de leur expérience et leur compétence dans le domaine de la luminescence. Pour cela je leur exprime toute ma gratitude, qu'ils en soient chaleureusement remerciés.

Je tiens à adresser mes remerciements particuliers et les plus chaleureux à mon ami ; le docteur Hicham El Hamzaoui qui m'a accompagné dans la réalisation de ce travail. Je mesure la chance d'avoir bénéficié de sa compétence et de son dynamisme. J'ai aussi apprécié ses qualités scientifiques qu'il m'a partagé avec enthousiasme, je tiens à lui exprimer toute mon amitié et toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur BENSABA Rabah, chef de l'équipe optocéramique du laboratoire de céramique de l'université Constantine I, me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer un grand merci ainsi que ma profonde reconnaissance.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Mme AZIZI Chérifa, Professeur émérite à l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Monsieur le Professeur MEKKI Djamel, de l'université BADJI Mokhtar de Annaba, me fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je l'en remercie et lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur BOUCHEAR Merzoug, de l'université Constantine I, me fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et ce malgré sa lourde charge au sein de son établissement. Qu'il trouve en ces mots mes remerciements et ma reconnaissance.

Je ne saurais terminer sans remercier toute l'équipe du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLam) de l'université des sciences et Technologies de Lille 1, pour leur aide et encouragement.

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciements	II
Sommaire	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités	03
1. Introduction	03
2. Le dioxyde de titane	04
2.1. Cristallographie du dioxyde de titane	05
2.2. Applications du dioxyde de titane	07
3. Les couches minces	08
3.1. Définition	08
3.2. Procédés d'élaboration des couches minces	08
3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur « CVD »	09
3.2.2. Pulvérisation cathodique ou sputtering	09
3.2.2.1. Pulvérisation cathodique directe	09
3.2.2.2. Pulvérisation cathodique réactive	10
3.2.3. Spray pyrolyse	10
3.2.4. Dépôt sous vide en phase vapeur	10
3.2.5. Le procédé sol-gel	10
4. Les principales techniques de dépôt en solution	12
5. Les modes de synthèse sol-gel	13
6. Techniques spectroscopiques de caractérisations des couches minces	14
6.1. Spectrométrie Raman	14
6.2. Spectroscopie d'absorption	21
6.3. Spectroscopie d'émission	22
7. Protocoles expérimentaux	25
7.1. Préparation de la solution de dépôt	26
7.2. Préparation des substrats	27
7.3. Dispositifs de dépôt et de traitement thermique	28
Chapitre II : Densification des films minces par irradiation laser	30
1. Introduction	30

2. Elaboration	31
2.1. Procédure de dépôt des films	31
2.2. Irradiation laser	31
2.3. Caractérisation	31
3. Résultats et discussion	32
3.1. Estimation de l'épaisseur du film	32
3.2. Evolution de la structure cristalline de la poudre de TiO ₂	33
3.3. Evolution de la structure cristalline des films irradiés	35
3.4. Evolution de la couleur des zones irradiées à l'UV	38
3.5. Observations par microscopie électronique a balayage	39
4. Conclusion	40
Chapitre III : Effet du dopage sur les propriétés des couches minces d'oxyde de titane	42
1. Introduction	42
2. Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO ₂	42
2.1. Protocole de dépôt des couches minces de TiO ₂	42
2.2. Caractérisation optique	43
2.2.1. Introduction	43
2.2.2. Caractérisation des films minces de TiO ₂	43
3. Insertion des ions de terres rares dans la matrice TiO ₂	45
3.1. Caractérisation des films dopés a l'euporium	45
3.2. Caractérisation des films dopés au cérium	47
4. Caractérisation des films dopés Al ³⁺	48
5. Indices de réfraction et épaisseurs des films élaborés	49
6. Protocole de préparation des poudres de TiO ₂	51
6.1. Etude structurale des poudres de TiO ₂ par spectroscopie Raman	51
6.2. Spectroscopie Raman de la poudre de TiO ₂ dopée Euporium	52
6.3. Spectroscopie Raman de la poudre de TiO ₂ dopée Cérium	53
6.4. Spectroscopie Raman de la poudre de TiO ₂ dopée Aluminium	54
Chapitre IV : Effets du traitement thermique et de la teneur en TiO ₂ sur les propriétés optiques des films minces TiO ₂ -SiO ₂ dopés Eu ³⁺	56
1. Introduction	56
2. Expériences	57
2.1. Préparation du sol	57
2.2. Elaboration des films	57
2.3. Caractérisation des films	58

3. Résultats et discussion	58
4. Conclusion	66
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	69
Annexes	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Poudre de dioxyde de Titane	04
Figure 2	Motif de base des différentes phases de TiO ₂	05
Figure 3	Structure Rutile et anatase du dioxyde de titane	06
Figure 4	La transition sol - gel et ses produits	11
Figure 5	Les techniques de dépôt en milieu liquide	13
Figure 6	Spectroscopie Raman (processus Stokes)	15
Figure 7	Composantes Stokes et anti-Stokes d'un spectre Raman	16
Figure 8	Spectromètre Jobin-Yvon à trois réseaux T64000	17
Figure 9	Description schématique d'un système micro Raman confocal	19
Figure 10	Spectres Raman de TiO ₂ rutile et TiO ₂ anatase	20
Figure 11	Spectromètre UV visible IR Perkin Elmer Lambda 19	22
Figure 12	Dispositif expérimental de photoluminescence	23
Figure 13	Montage de spectroscopie de Luminescence <i>Spectromètre Jobin-Yvon U-1000 double réseaux pour les mesures de la photoluminescence</i>	24
Figure 14	Dispositif de fixation des échantillons	25
Figure 15	Salle blanche où ont eu lieu les dépôts	25
Figure 16	Machine de dépôt – contrôleur de vitesse et le four électrique	29
Figure 17	Dispositif de fixation du substrat	29
Figure 18	Microscope Hitachi TM1000	32
Figure 19	Image SEM de la bordure du film déposé sur un substrat en Silicium	32
Figure 20	Spectres Raman de poudres de TiO ₂ traitées à différentes températures	33
Figure 21	Spectres Raman des films TiO ₂ traité à 150 °C	35
Figure 22	Micrographie optique du film séché à 150°C	35
Figure 23	Spectre Raman du film irradié par laser à 110 mJ/cm ² (600 impulsions)	36
Figure 24	Spectres Raman des films TiO ₂ irradiés par laser (A) 170 mJ/cm ² et (B) 495 mJ/cm ² avec (a) 100 impulsions, (b) 400 impulsions, (c) 600 impulsions et (d) 800 impulsions.	36
Figure 25	Micrographies optiques des zones irradiées par laser	38

Figure 26	Spectres de Transmittance (a) Substrat, (b) Film TiO ₂ à 150°C et (c) Films TiO ₂ irradiés avec une densité d'énergie de 170 mJ/cm ² .	39
Figure 27	Image SEM de la zone non irradiée	40
Figure 28	Image SEM de la zone irradiée avec une densité d'énergie de 170 mJ/cm ²	40
Figure 29	Transmittance des films de TiO ₂ Traités à 100°C	44
Figure 30	Transmittance des films de TiO ₂ Traités à 200°C	44
Figure 31	Transmittance des films de TiO ₂ Traités à 300°C	44
Figure 32	Transmittance des films tricouches de TiO ₂ en fonction de la température	45
Figure 33	Transmittance des films monocouches (a) et tricouches (b), dopée 1% Eu ³⁺ avec la température de recuit	46
Figure 34	Variation de la transmittance, des films tricouche recuits à 500°C, en fonction de la concentration en Eu ³⁺	46
Figure 35	Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Ce ³⁺ avec une température de recuit de 300°C	47
Figure 36	Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Ce ³⁺ avec une température de recuit de 400°C	47
Figure 37	Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Al ³⁺ avec une température de recuit de 300°C	48
Figure 38	Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Al ³⁺ avec une température de recuit de 400°C	48
Figure 39	Spectres Raman de poudres de TiO ₂ traitée à différentes températures	51
Figure 40	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Eu	52
Figure 41	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Eu	52
Figure 42	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Eu	52
Figure 43	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Eu	52
Figure 44	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Eu	52
Figure 45	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Ce	53
Figure 46	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Ce	53
Figure 47	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Ce	53
Figure 48	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Ce	53
Figure 49	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Ce	53
Figure 50	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Al	54
Figure 51	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Al	54
Figure 52	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Al	54

Figure 53	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Al	54
Figure 54	Spectres Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Al	54
Figure 55	Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu ³⁺ et de composition (25%TiO ₂ -75%SiO ₂)	58
Figure 56	Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu ³⁺ et de composition (50%TiO ₂ -50%SiO ₂)	59
Figure 57	Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu ³⁺ et de composition (75%TiO ₂ -25%SiO ₂)	59
Figure 58	Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu ³⁺ et de composition 100%TiO ₂	59
Figure 59	Evolution de l'épaisseur (a) et de l'indice de réfraction (b) avec la température de recuit et la teneur en TiO ₂	60
Figure 60	Spectres d'émission des films minces xTiO ₂ -(100-x)SiO ₂ dopées 1% Eu ³⁺ (a) x=25, (b) x=50, (c) x=75	62
Figure 61	Evolution de l'intensité intégrée de la transition ⁵ D ₀ - ⁷ F ₂ en fonction de la température de recuit	63
Figure 62	Spectres d'émission des couches minces de TiO ₂ dopées 1% Eu ³⁺ et recuites à différentes températures (400°C-1000°C)	64
Figure 63	Spectres Raman des poudres [xTiO ₂ -(100-x)SiO ₂] dopée 1% Eu ³⁺ , recuites à différentes températures pendant 30 mn. (a) 25% de TiO ₂ , (b) 50% de TiO ₂ , (c) 75% de TiO ₂ et (d) 100% de TiO ₂	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Fréquences des différentes bandes Raman de TiO ₂ anatase et rutile	21
Tableau 2	Différents réactifs utilisés	27
Tableau 3	Les nombres d'ondes Raman (cm ⁻¹) des couches minces de TiO ₂ sous l'effet de l'irradiation Laser et leur affectation	37
Tableau 4	indices de réfraction, épaisseurs et porosité des films minces de TiO ₂ en fonction de la température et des concentrations de dopage	50
Tableau 5	Epaisseur (e) et indice de réfraction (n) des films minces [xTiO ₂ -(100-x)SiO ₂] dopés 1% Eu ³⁺ pour différentes températures de recuits (T)	60
Tableau 6	Fréquences Raman des poudres [xTiO ₂ -(100-x)SiO ₂], recuites à 800°C pour la phase anatase et à 1100°C pour la phase rutile	66
Tableau 7	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ pur	75
Tableau 8	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Eu ³⁺	76
Tableau 9	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Eu ³⁺	76
Tableau 10	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Eu ³⁺	77
Tableau 11	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Eu ³⁺	77
Tableau 12	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Eu ³⁺	78
Tableau 13	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Ce ³⁺	79
Tableau 14	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Ce ³⁺	79
Tableau 15	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Ce ³⁺	80
Tableau 16	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Ce ³⁺	80
Tableau 17	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Ce ³⁺	81
Tableau 18	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 1% Al ³⁺	82
Tableau 19	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 2% Al ³⁺	82
Tableau 20	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 5% Al ³⁺	83
Tableau 21	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 7% Al ³⁺	83
Tableau 22	Vibrations Raman de la poudre de TiO ₂ dopé 10% Al ³⁺	84

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces, se sont fortement développées à la fin du XX^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux dispositifs high-techs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette voie de synthèse. L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces reste la reproductibilité de leurs caractéristiques. Afin de surmonter cette difficulté, il est très vite apparu la nécessité de maîtriser les techniques d'élaborations.

Ce travail se veut être une contribution à la maîtrise des conditions de synthèse de couches minces à base de composés minéraux et organominéraux ; afin de maîtriser la reproductibilité des propriétés ; grâce à des procédés de chimie douce et en particulier le procédé sol-gel.

A cet effet, la technique de *trempage-retrait* ou *dip-coating* du procédé sol-gel a été choisi comme technique de dépôt, étant donné le grand nombre d'avantages et de souplesses qu'elle permet. En plus de la simplicité de sa mise en œuvre, cette technique est peu coûteuse, appropriée aux traitements de surfaces et permet des dépôts massifs.

Ainsi, des dépôts multicouches ; sur des substrats en verre et en silicium ; ont été réalisés et ce pour différentes concentration du sol de départ. Après séchage, ces films ont subit soit un traitement thermique à haute température soit une irradiation laser. En outre, des films de TiO₂ ont été dopés par des ions de terres rares (Eu³⁺ ou Ce³⁺) ou de type métalliques Al³⁺. De plus, des films d'oxydes hybrides (SiO₂-TiO₂) ont été élaborés. Afin de suivre l'évolution des propriétés des films synthétisés, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées.

En plus d'une introduction générale où nous exposons l'importance de ce travail ainsi que les objectifs fixés, cette thèse se structure en quatre chapitres et une conclusion.

Au chapitre I, après un rappel sur l'importance de l'oxyde de titane, de ses propriétés structurales et de ses applications industrielles et high-tech, on passe en revue les propriétés des couches minces et leurs procédés d'élaboration les plus couramment employés. Dans un deuxième temps, on accordera une attention particulière au procédé sol-gel. On exposera ensuite, les techniques de caractérisations utilisées, entre autre la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie d'émission. On termine ce chapitre par une description des protocoles expérimentaux, préparation du sol, préparation des substrats, dispositif de dépôts.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons l'évolution structurale des films soumis à une irradiation laser. En parallèle à ces expériences d'irradiation, des échantillons de poudre de TiO_2 ont été recuits thermiquement dans le but de comparer l'effet de l'irradiation laser à celle du traitement thermique sur la cristallinité du matériau.

L'effet du dopage ; par des ions (Eu^{3+} , Al^{3+} et Ce^{3+}) pour différentes concentrations ; sur les propriétés optiques des films et sur les structures des poudres, est traité dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre porte sur les propriétés de photoluminescence de films mixtes ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) dopés à l'Europium (Eu^{3+}). La concentration molaire $[\text{Eu}^{3+}]$ est fixée, tandis que le ratio $[\text{TiO}_2]/[\text{SiO}_2]$ varie de 0,25 à 1. De plus, les propriétés structurales des poudres résultantes du sol ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) ont été étudiées par spectroscopie Raman.

Une conclusion générale qui reprend les principaux résultats obtenus, termine cette thèse.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

GENERALITES

1-INTRODUCTION

Les applications des couches minces d'oxydes à base de métaux de transitions ont connu un développement accéléré ces dernières décennies. Entre autre, c'est le cas des films minces d'oxydes de titane et tout particulièrement celles de dioxyde de titane TiO_2 . Leurs multiples applications, avérées ou potentielles, laissent présager que ce type de matériau possèdera une place prépondérante dans les technologies futures. Nous pouvons citer les domaines : de la microélectronique, de l'optoélectronique, des cellules photovoltaïques, des réacteurs photocatalytiques, des systèmes électrochromes, des revêtements de protection, des arts ou tout simplement pour des revêtements décoratifs. Ces potentialités font que ces matériaux sont l'objet de plusieurs études. Ces matériaux, généralement déposés sur un substrat, sont tous de synthèses. L'un des freins à leur essor commercial, réside dans la reproductibilité de leurs propriétés (épaisseur, indice de réfraction, porosité, structure, absence de contraintes internes,...). Leur développement dépend donc fortement de la maîtrise des conditions de leurs élaborations et ce par la compréhension de l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau ses propriétés finales.

Dans ce chapitre, nous allons reprendre les principales connaissances communément admises sur les films minces à base de TiO_2 . Dans un premier temps, on décrit le dioxyde de titane, on donnera ses différentes structures ainsi que ses applications industrielles classiques ou en hautes technologies. Après une description sommaire des propriétés des couches minces, nous citerons les procédés les plus couramment utilisés pour leur élaboration et on insistera sur le procédé sol-gel ; méthode qui a été choisie pour l'élaboration de nos films d'étude. On exposera ensuite, les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail, à savoir la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie d'émission. On termine ce chapitre par une description des protocoles expérimentaux que nous avons utilisé pour la préparation des films minces : préparation de la solution de dépôt, préparation des substrats, dispositif de dépôts et dispositifs de traitements de densification.

2- LE DIOXYDE DE TITANE

Connu depuis 1791, le dioxyde de titane TiO_2 n'a connu qu'une timide exploitation industrielle qu'en 1913, alors que sa commercialisation n'a pu démarrer qu'en 1923. De nos jours, il compte parmi les oxydes les plus utilisés. La littérature scientifique qui lui est relative est très riche. Cet intérêt provient du fait que cet oxyde possède de nombreux avantages : disponibilité, non toxique pour l'homme, biodégradable, bon marché, offrant beaucoup de propriétés intéressantes et notamment sous forme de couches minces. La production mondiale du dioxyde de titane est estimée à 4 millions de tonnes annuellement. Cette production est en augmentation constante de 2% annuellement et ce depuis l'an 2000.

Classiquement, les poudres de TiO_2 sont utilisées comme charges ou pigments dans les industries : des plastiques, des papiers, des peintures, des céramiques, des encres, des bitumes,.... Le dioxyde de titane représente ainsi 70 % de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques, loin devant les oxydes de fer et le noir de carbone. Il est également présent dans les industries : alimentaires, des médicaments, des cosmétiques, des baguettes de soudage,... La plupart des dioxydes de titane commerciaux subissent un traitement de surface, qui consiste à recouvrir chaque grain d'oxyde d'une ou de plusieurs couches de composés organiques (polyols, esters, silanes, ...) ou inorganiques (alumine, zircone, silice). Le dioxyde de titane est chimiquement inerte, donc très stable et possède une faible toxicité biologique [1].



Figure 1 : Poudre de dioxyde de Titane

2.1- CRISTALLOGRAPHIE DU DIOXYDE DE TITANE

A l'instar des autres matériaux, l'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. Si les phases basses pressions (anatase, brookite et rutile) ont fait

l'objet de plusieurs études et sont bien connues, les phases hautes pressions n'ont fait l'objet que de rares études et sont par conséquent relativement mal élucidées. Dans la plupart des phases de TiO_2 , les mailles élémentaires ont le même motif de base, à savoir un atome de titane entouré de 6 atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique plus ou moins distordue [2]. Cependant dans la cotunnite, qui est une phase d'équilibre de TiO_2 à haute pression, chaque atome de titane est relié à neuf atomes d'oxygène [5]. Cet arrangement est semblable à celui du dichlorure de plomb PbCl_2 . A l'image des tétraèdres des minéraux aluminosilicatés ; de la croûte et du manteau terrestre ; les octaèdres TiO_6 s'assemblent en général par leurs sommets, rarement par leurs arêtes et jamais par leurs faces. La distance moyenne (Ti-O) varie avec la structure de la maille élémentaire. La figure 2 schématise le motif de base des différentes formes allotropiques de TiO_2 .

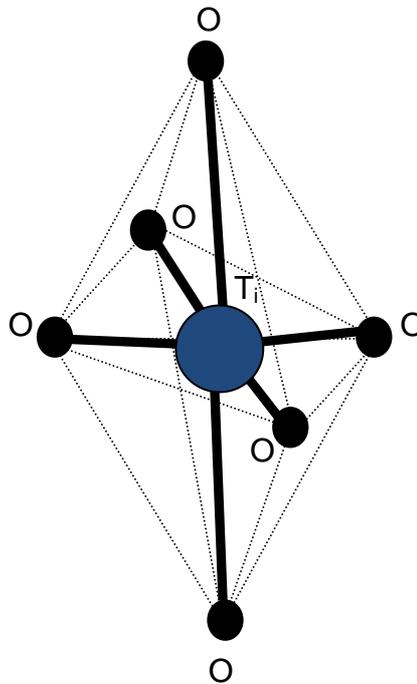


Figure 2 : Octaèdre $[\text{TiO}_6]$ ou motif de base des variétés allotropiques de TiO_2

A basse pression, le dioxyde de titane cristallise en trois principales structures : le rutile de maille quadratique, l'anatase de maille quadratique et la brookite de maille rhomboédrique. D'autres structures existent, par exemple, la structure cotunnite du TiO_2 a été synthétisée à haute pression et est l'une des structures les plus dures [2]. Cependant, seules les structures rutile et anatase ont fait l'objet de plusieurs études et semblent jouer un rôle dans les applications du TiO_2 . La structure brookite n'a pas beaucoup fait l'objet investigations expérimentales [3]. La figure 3 montre les mailles élémentaires des structures anatase et rutile [2].

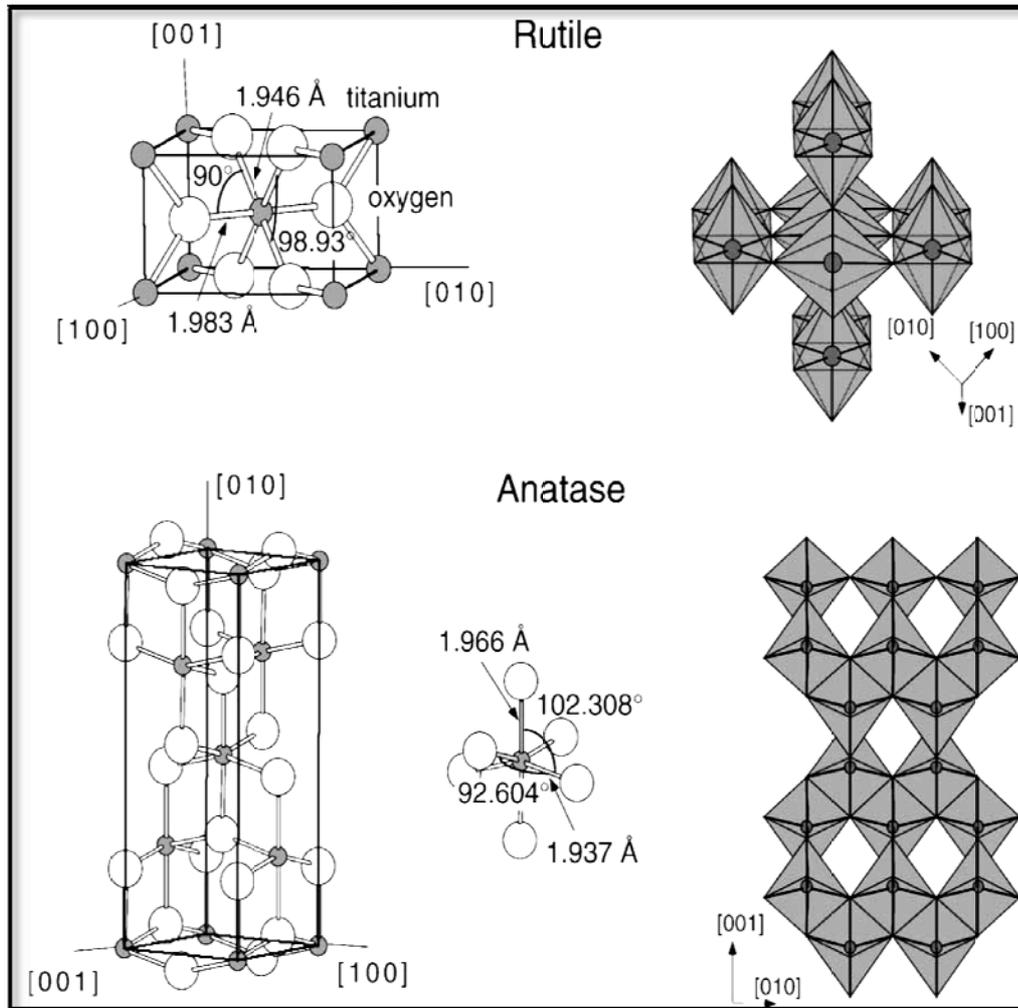


Figure 3 : Structures des phases rutile et anatase de TiO_2

Nous donnons dans ce qui suit, les descriptions sommaires de quelques structures cristallines des mailles du dioxyde de titane.

Anatase : structure quadratique ou tétragonale, $a = b = 0,3782 \text{ nm}$, $c = 0,9502 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [3]. La maille élémentaire est d'ordre 2. Elle possède en propre 2 atomes de titane et 4 atomes d'oxygènes. Cette forme est stable à basse température.

Brookite : structure rhomboédrique, $a = 0,5436 \text{ nm}$, $b = 0,9166 \text{ nm}$, $c = 0,5135 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [4]. Cette phase possède un domaine de stabilité, aux températures moyenne, peu étendu. Pour le moment elle ne revêt pas d'intérêt particulier, ni pour la recherche ni pour des applications technologiques. Elle est peu étudiée.

Rutile : structure quadratique ou tétragonale, $a = b = 0,4584 \text{ nm}$, $c = 0,2953 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [3]. La maille élémentaire est d'ordre 1. Elle possède en propre 1

atome de titane et 2 atomes d'oxygènes. Cette forme est stable à haute température.

Cotunnite : les atomes de Ti, coordonnés neuf fois à l'oxygène sont dans le même arrangement que PbCl_2 . C'est l'un des oxydes connus parmi les plus durs [5].

De manière générale, les polymorphes de TiO_2 sont classés en deux catégories : les structures stables à basse pression et les structures stables à haute pression.

2.1.1- LES PHASES BASSE PRESSION

Aux basses pressions TiO_2 peut cristalliser dans trois phases plus ou moins stables : l'anatase (tétraogonale simple), la brookite (rhomboédrique), et le rutile (tétraogonale centrée). Parmi ces trois structures, la phase anatase est souvent la plus recherchée, en raison de son excellente photoactivité. De plus, alors que la phase anatase est thermodynamiquement stable à basse température et que la phase rutile est stable à haute température, la phase brookite qui apparaît aux températures intermédiaires est relativement instable en raison de son faible domaine de stabilité [6]. En fait, comme son domaine de stabilité est assez restreint, elle est souvent accompagnée d'anatase ou de rutile. Son utilisation potentielle reste incertaine, à moins d'une utilisation assez singulière.

2.1.2- LES PHASES HAUTE PRESSION

Les phases haute pression ont une structure columbite $\alpha\text{-}(\text{PbO}_2)$, avec des octaèdres TiO_6 qui se partagent deux arrêtes. Dans les arrêtes partagées, la distance moyenne de la liaison O-O est plus petite que celle des arrêtes libres, ce qui distord ces octaèdres [7]. D'autres structures ont été synthétisées à haute pression. C'est le cas de la cotunnite où les atomes de Titane sont liés à 9 atomes d'oxygène [5]. Cet oxyde est l'un des plus durs parmi les oxydes connus [5]. Thierry Girot et al. ont étudié la cinétique de formation d'une phase haute pression, appelée phase $(\text{TiO}_2)_{\text{II}}$ [8]. Elle a été obtenue à partir de la poudre d'anatase très finement broyée. En faisant varier divers paramètres de broyage et de taille de grain, ils ont proposé un mécanisme de transformation de l'anatase en phase $(\text{TiO}_2)_{\text{II}}$. C'est à notre connaissance la seule étude réalisée sur ce type de transformation.

2.2- QUELQUES APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE

On compte de nombreuses utilisations de l'oxyde de titane et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, pâtes, peintures, papeterie, traitements de surfaces, électricité.

Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du dioxyde de titane sont nombreuses, ainsi les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans diverses applications. A titre d'exemple, nous pouvons citer : les revêtements optiques, les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz, les systèmes électrochromes, l'auto-nettoyage des surfaces et la catalyse. Le dioxyde de titane est aussi utilisé comme pigment blanc ou en tant que revêtement de protection anticorrosion de la céramique et des dispositifs électrochromes [2, 9-14].

Le dioxyde de titane est capable de décomposer des molécules organiques, ce qui lui permet d'être utilisé pour la purification de l'eau, de l'air ou le nettoyage de surfaces [15, 16].

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [17], la photoréduction de l'azote [18] et la purification d'effluents liquides et gazeux [19-21]. Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terres rares [22, 23] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [24, 25].

Etant aisément supporté par le corps humain, il recouvre certaines prothèses osseuses, permettant aux tissus fibreux de s'attacher facilement à sa structure granuleuse. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur.

3- LES COUCHES MINCES

3.1- DEFINITION

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [26].

3.2- PROCEDES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

Les procédés de préparation de couches minces sont nombreux. Nous ne citerons ici que les plus utilisés. Les fabricants de composants électroniques, actifs ou passifs, font appel à des méthodes physiques de dépôt. La couche mince va croître en épaisseur à partir de zéro sur un substrat initialement dépourvu du matériau à déposer. En pratique on distingue deux grandes familles de méthodes pour les dépôts physiques. Celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer sur un substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique. Quel que soit le procédé utilisé, il est intuitif qu'en deçà d'une certaine épaisseur une couche mince ne sera pas continue mais constituée d'îlots plus ou moins étendus et plus ou moins proches les uns des autres. Dans cette plage d'épaisseur, les propriétés sont extrêmement perturbées et ces couches d'un grand intérêt pour les théoriciens, ne présentent actuellement aucune application potentielle. Dans le cadre de ce travail, nous allons nous intéresser qu'aux couches dites continues.

3.2.1- DEPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR « CVD »

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat [27]. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en œuvre à des températures relativement basses. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

3.2.2- PULVERISATION CATHODIQUE OU SPUTTERING

On introduit dans une chambre, où règne un vide secondaire, une cible (matériau à déposer) et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créés par l'introduction dans la chambre d'un gaz (en général de l'argon) sous une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Les inconvénients de cette technique sont ceux déjà mentionnés pour la

CVD. Il existe deux variantes de cette technique : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive.

3.2.2.1- PULVERISATION CATHODIQUE DIRECTE

On crée dans la chambre un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer [28]. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi se déposer sur le substrat (anode).

3.2.2.2- PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE

Dans une enceinte sous vide, en plus de l'argon, on introduit un gaz qui réagira avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer sur un substrat.

3.2.3- SPRAY PYROLYSE

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [29].

3.2.4- DEPOT SOUS VIDE EN PHASE VAPEUR « PVD »

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) est une variété de procédés de dépôt sous vide utilisés pour déposer des films minces par la condensation d'une forme vaporisée de la matière du film désiré sur diverses surfaces de la pièce (par exemple, sur des plaquettes de semi-conducteurs). La méthode de dépôt comporte des processus purement physiques tels que l'évaporation sous vide à haute température avec condensation ultérieure.

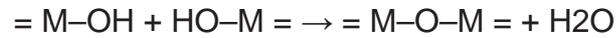
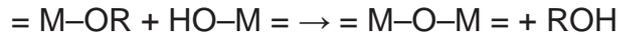
3.2.5- LE PROCEDE SOL-GEL

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux homogènes et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Ce procédé ne fait pas appel à la fusion ou au frittage pour produire des céramiques, mais il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques. Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent).

L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



L'étape de condensation se représente comme suit :



où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane, le zirconium, etc.; et R, un groupe organique alkyl. Le "sol", ou suspension colloïdale, est constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide.

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (*monolithes de verres ou de céramiques*), poudres, aérogels (*séchage supercritique*), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure 4) [30].

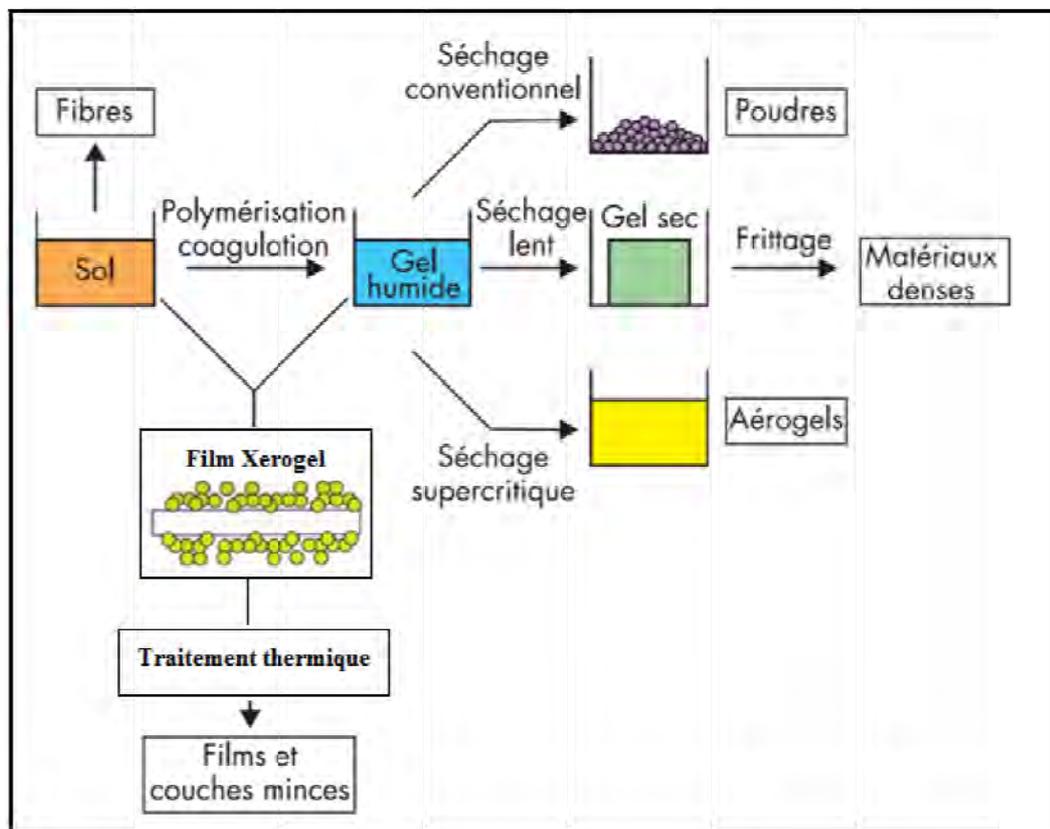


Figure 4 La transition sol - gel et ses produits [30].

Plusieurs inconvénients (*temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate*) font qu'actuellement le sol - gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale. Cependant, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés [31].

3- LES PRINCIPALES TECHNIQUES DE DEPOT EN SOLUTION

Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles, seules deux, jusqu'à présent, ont permis de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les deux procédés les plus connus (Figure 5) sont le trempage-retrait (Dip-coating), et l'enduction-centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

L'épaisseur de film déposée, e , est une fonction des paramètres physico-chimiques suivants :

- la vitesse de dépôt v ;
- la viscosité de la solution η ;
- la tension d'interface liquide - vapeur γ_{LV} ;
- la densité (*concentration*) de la solution ρ ;
- le taux d'évaporation r .

Dans le cas du trempage - retrait, *la relation de Landau et Levich* donne une épaisseur déposée proportionnelle à la vitesse de dépôt v à la puissance $2/3$, tandis que, pour l'enduction centrifuge, *la modélisation de Meyerhofer* donne une épaisseur de film inversement proportionnelle à la vitesse de rotation ω à la puissance $2/3$.

$$e = 0,94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \text{ Relation de Landau - Levich [32]}$$

$$e = (1-m^\circ/m) (3\eta r / 2m^\circ \omega^2)^{1/3} \text{ Relation de Meyerhofer [33]}$$

- m est la masse de solvant volatil par unité de volume, (*valeur initiale m°*)
- r , le taux d'évaporation en $\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$;
- ω , la vitesse de rotation.

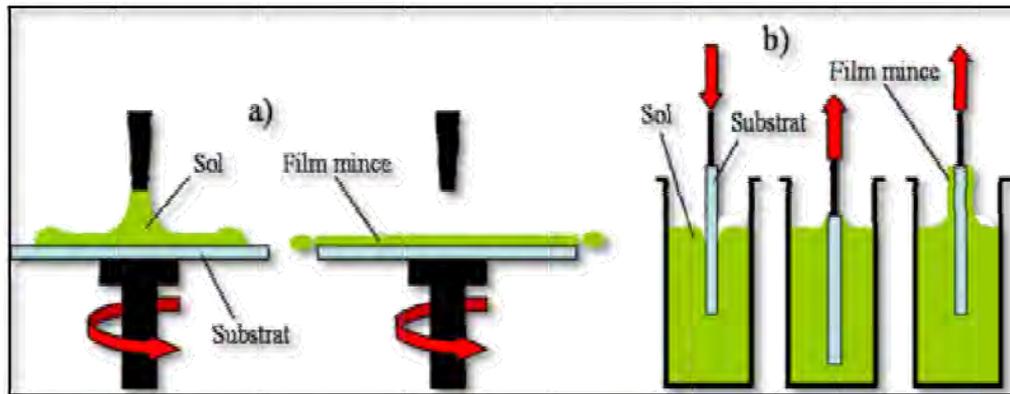


Figure 5

Les techniques de dépôt en milieu liquide.
(a) L'enduction centrifuge, (b) Le trempage - retrait

Après condensation, la solution évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant, c'est - à- dire le "gel". Ce gel sera converti en verre ou en céramique cristalline selon la séquence de vieillissement, de séchage, et de traitement thermique, choisie. Sur la base des mêmes réactions (*hydrolyse, condensation*) et des mêmes précurseurs, le procédé sol-gel est couramment utilisé pour fabriquer des matériaux très variés constitués de colloïdes, de polymères, de nanocomposites, ou de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Leurs propriétés optiques, électriques, mécaniques ou chimiques sont développées pour une utilisation précise.

4- LES MODES DE SYNTHÈSE SOL-GEL

La plupart des films optiques sont à base d'oxydes métalliques et sont préparés selon deux modes de synthèse sol-gel distincts [34] :

- **La voie polymérique**, qui consiste à élaborer une solution de matériau précurseur sous forme monomérique ou oligomérique (*une ou quelques entités moléculaires*). Ce matériau est converti en oxyde après application sur le substrat. Un film dense, à haut indice de réfraction et résistant mécaniquement, est ainsi obtenu. La perte de masse implicite engendre fréquemment des contraintes dans le dépôt pour des épaisseurs dépassant quelques centaines de nanomètres ;

- **La voie colloïdale**, où la conversion en oxyde est réalisée chimiquement en solution avant le dépôt sur le substrat. Les couches obtenues sont poreuses, à bas indice de réfraction, fragiles mécaniquement, mais elles sont sans contraintes internes.

6. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES

Les méthodes d'investigations spectroscopiques sont basées sur l'analyse du rayonnement diffusé. Soumis à un rayonnement, les atomes vibrent à diverses fréquences. L'analyse du rayonnement diffusé peut donner les résultats suivants :

- La fréquence du rayonnement diffusé est identique à celle du rayonnement incident (diffusion élastique ou cohérente), c'est la diffusion Rayleigh.
- La fréquence du rayonnement diffusé est différente de celle du rayonnement incident (diffusion inélastique ou incohérente), cas de la diffusion Raman (Stokes et anti-Stokes).

Dans les systèmes moléculaires, ces fréquences sont principalement dans les gammes associées aux transitions de niveau électronique, rotationnel, et vibrationnel. Le rayonnement diffusé se produit dans toutes les directions et peut également avoir des changements observables dans sa polarisation et sa longueur d'onde.

6.1- LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est devenue un outil important d'analyse et de recherche. Elle peut être utilisée pour des applications aussi variées que l'analyse des polymères, des films minces, des semi-conducteurs, et même pour l'analyse des nanomatériaux de carbone. La spectroscopie Raman est non destructive et les échantillons peuvent être retrouvés entièrement après l'usage.

La spectroscopie Raman est une technique de diffusion de la lumière, et peut être considérée dans sa forme la plus simple comme un processus où un photon de lumière interagit avec un échantillon pour produire un rayonnement diffusé de différentes longueurs d'onde. La spectroscopie Raman est extrêmement riche en informations, (utile pour l'identification chimique, la caractérisation de structures moléculaires).

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique (une seule couleur et pas un mélange) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des

vibrations dans l'échantillon étudié. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes):

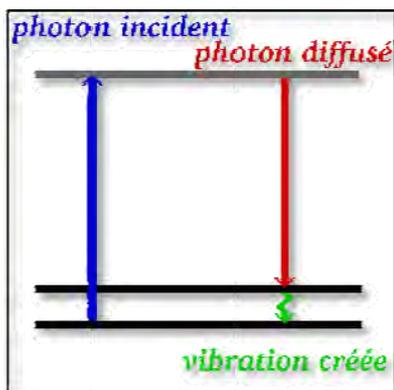


Figure 6 : spectroscopie Raman (processus Stokes)

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur.

Lorsque le rayonnement monochromatique est incident sur un échantillon alors cette lumière va interagir avec l'échantillon d'une certaine façon. Il peut être réfléchi, absorbé ou diffusé de quelque façon. C'est la diffusion du rayonnement qui se produit qui peut dire à la spectroscopie Raman quelque chose de la structure moléculaire des échantillons.

Si la fréquence (longueur d'onde) du rayonnement diffusé est analysé, non seulement la longueur d'onde du rayonnement incident est vue (diffusion Rayleigh), mais aussi, une petite quantité du rayonnement qui est diffusée à une certaine longueur d'onde différente (Stokes et Anti-Stokes Raman). C'est le changement de longueur d'onde du photon diffusé, qui fournit l'information structurale et chimique.

La lumière diffusée à partir d'une molécule a plusieurs composantes - la diffusion de Rayleigh et la diffusion Raman de Stokes et anti-Stokes.

Dans les systèmes moléculaires, ces fréquences sont principalement dans les gammes associées aux transitions de niveau électronique, rotationnel, et vibrationnel. Le rayonnement diffusé se produit sur toutes les directions et peut également avoir des changements observables dans sa polarisation et sa longueur d'onde.

- Le processus de diffusion sans changement de fréquence est appelé diffusion Rayleigh.
- Le changement de la fréquence (longueur d'onde) de la lumière est appelé diffusion Raman.

Le plus fort des deux procédés est la diffusion de Stokes, dans lequel le photon est diffusé à faible énergie (longueur d'onde décalée vers l'extrémité rouge du spectre), puisque à température ambiante l'état de la population d'une molécule est essentiellement dans son état vibrationnel fondamental ceci est le plus grand effet de diffusion Raman. (Figure 7)

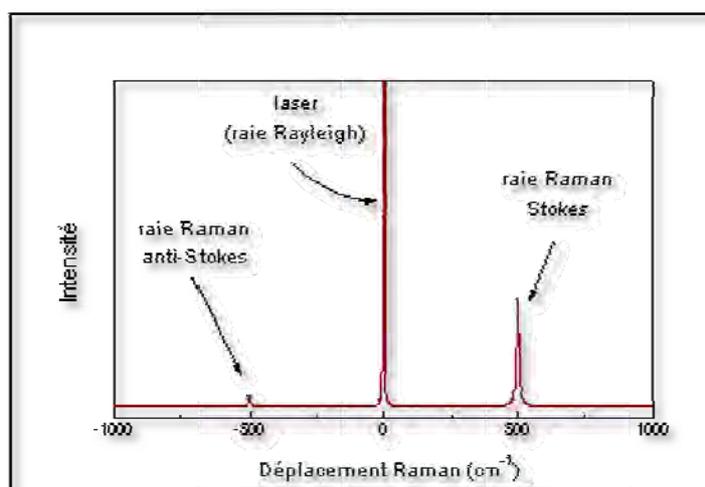


Figure 7 : Composantes Stokes et anti-Stokes d'un spectre Raman

Un petit nombre de molécules sera dans un niveau plus élevé de vibration, et donc le photon diffusé peut effectivement être diffusé à une énergie plus élevée, (un gain d'énergie et à un décalage vers un niveau d'énergie plus élevée et une longueur d'onde bleu). Il s'agit de la diffusion Raman la plus faible Anti-Stokes.

Les photons incidents pourront donc interagir avec la molécule présente, et la quantité de variation d'énergie (soit gagnée ou perdue) par un photon est caractéristique de la nature de chaque liaison (vibrations) présente. Pas toutes les vibrations ne seront observables avec la spectroscopie Raman (en fonction de la symétrie de la molécule.), Mais suffisamment d'informations sont habituellement présentes pour permettre une caractérisation très précise de la structure moléculaire.

Par conséquent, la quantité de décalage d'énergie pour une liaison CH est différente de celle observée avec une liaison CO, et encore différente de celle observée avec une liaison métal-O. En regardant toutes ces différentes longueurs

d'onde de la lumière diffusée, on peut détecter une gamme de longueurs d'onde associées aux différentes vibrations, pour une table de positions des bandes Raman.

Pour caractériser les matériaux par spectroscopie macro-Raman, nous avons utilisé un spectromètre à trois réseaux de JOBIN-YVON T64000 (Figure 8) fonctionnant en mode soustractif. Il est constitué d'un spectrographe et d'un pré-monochromateur, qui joue le rôle de filtre passe-bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh. Le pré-monochromateur est constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Le premier réseau sépare le faisceau en différentes longueurs d'onde λ . Le faisceau poly-chromatique est alors focalisé sur la fente qui permet, selon les réglages, d'éliminer certaines longueurs d'onde (notamment celle de la raie Rayleigh). Le faisceau arrive alors sur le second réseau du pré-monochromateur dont le rôle est de compenser la dispersion en longueur d'onde du premier réseau. Le faisceau est alors focalisé au travers d'une fente vers le troisième réseau du système dispersif, le spectrographe, puis amené au système de détection.

Certains paramètres de ce système sont ajustables. En effet il est possible de modifier la largeur des différentes fentes traversées et en conséquence la largeur spectrale utilisée. Cette dernière est aussi reliée à la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident λ_0 .



Figure 8 : Spectromètre Jobin-Yvon à trois réseaux T64000

Nous utilisons un système de détection CCD (Charge Coupled Device), qui est refroidi par azote liquide. Ce détecteur multi-canal permet de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode,

forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde.

Comme source excitatrice monochromatique, nous avons utilisé un laser à argon ionisé avec une longueur d'ondes 514,5 nm. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un pré-monochromateur externe (une série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

Le développement du couplage des microscopes et spectrographes Raman représente une évolution importante pour une multitude d'applications. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion dans laquelle le faisceau laser incident est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un séparateur de faisceau et d'un objectif. La lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (Figure 9). Le signal est ensuite envoyé sur un miroir qui le transmet au spectromètre. (Ce même miroir permet la visualisation de l'échantillon). Pour nos travaux, nous nous sommes servis du spectromètre T64000 de Jobin-Yvon dans le mode micro.

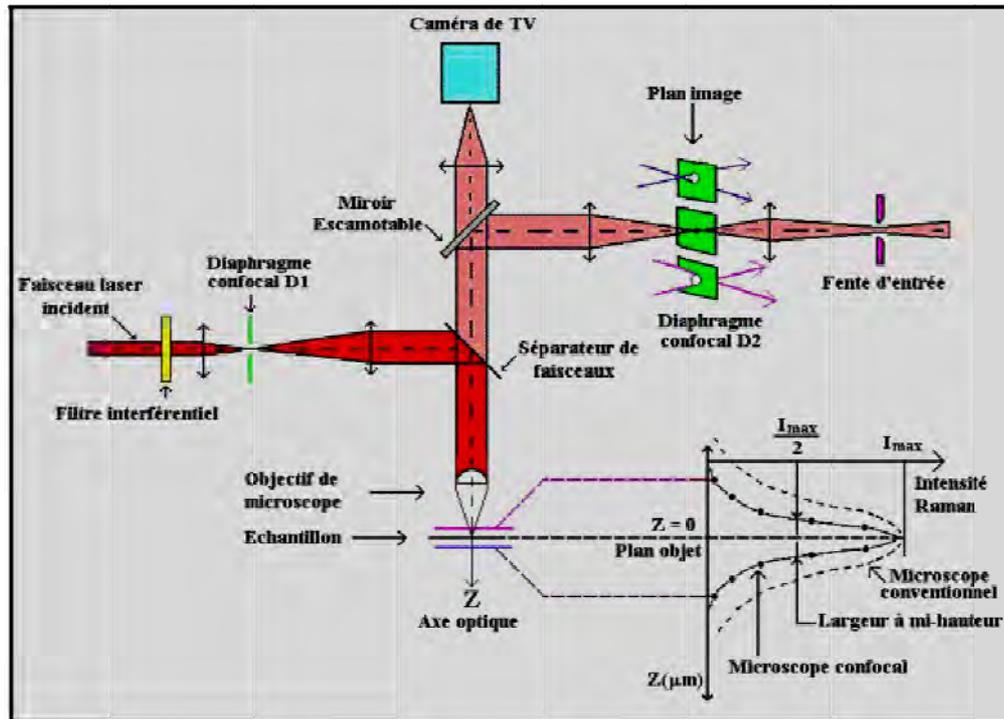


Figure 9 : Description schématique d'un système micro Raman confocal

Une amélioration importante de la résolution spatiale est obtenue lorsque la lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et que la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme, appelé diaphragme confocal (D2 dans la Figure 9). Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchiée ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal de l'objectif, la lumière due aux régions situées en dehors de ce plan étant fortement atténuée. Dans nos études sur les couches minces, la zone de focalisation est évidemment en surface des échantillons.

Modes de vibrations de l'anatase et du rutile en spectroscopie Raman

La Figure (10) représente le spectre Raman de deux formes cristallines de TiO_2 : la forme anatase et la forme rutile.

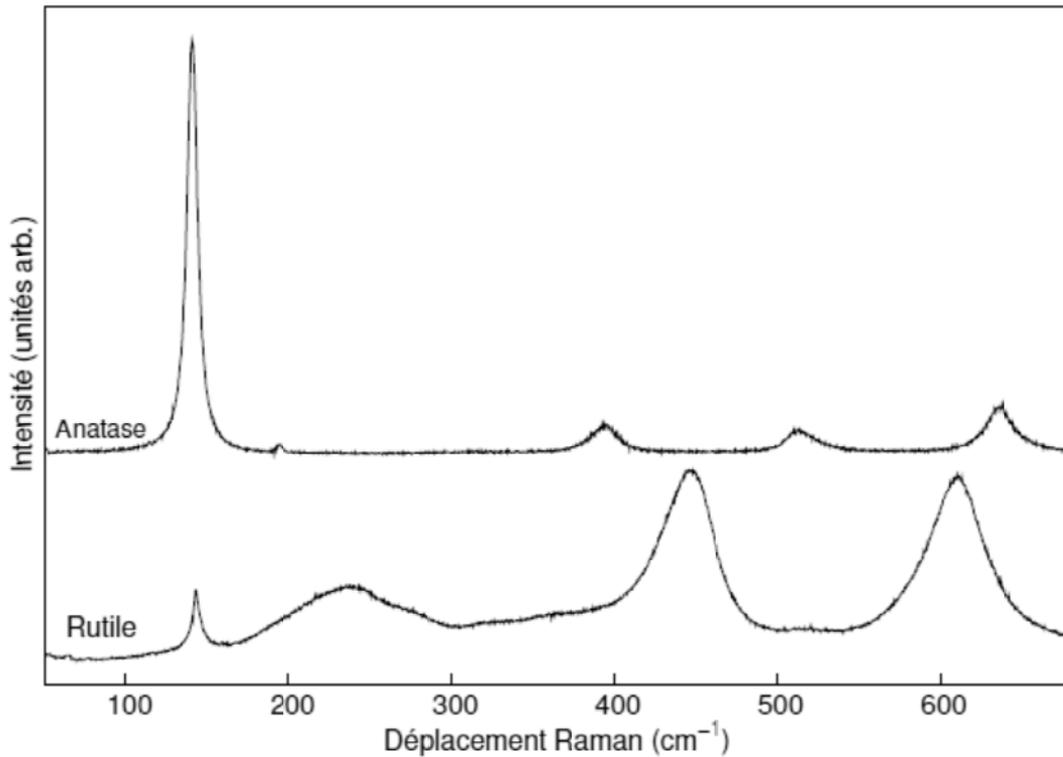


Figure 10 : Spectres Raman de TiO₂ rutile et TiO₂ anatase.

La bande située à 250 cm⁻¹ sur le spectre du rutile est due à une transition à 2 phonons [35].

La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$$

Les modes A_{1g}, B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 6 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [36].

Les modes optiques de la phase rutile ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} et E_g, les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A_{2g} est silencieux [35].

Le tableau (1) résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes.

Tableau 1 : Fréquences des différentes bandes Raman de TiO₂ anatase et rutile

Anatase [36]		Rutile [35]	
Mode	Fréquence (cm ⁻¹)	Mode	Fréquence (cm ⁻¹)
E _g	144	B _{1g}	143
E _g	197	E _g	447
B _{1g}	399	A _{1g}	612
A _{1g}	514	B _{2g}	826
B _{1g}	514	/	/
E _g	639	/	/

Dans la suite, nous nous intéresserons à l'évolution de la bande E_g à 144 cm⁻¹ de l'anatase en fonction de la taille des nanocristaux parce qu'elle est la plus intense et la plus fine ce qui facilite l'observation de ses déplacements. Cette bande est également celle qui est utilisée dans la littérature.

6.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

La **spectroscopie ultraviolet-visible** est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les composés analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie **l'intensité lumineuse absorbée** par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure **l'intensité lumineuse émise** par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis

l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité

Le spectromètre UV visible IR (Perkin Elmer Lambda 19) à double faisceau (Figure 11) utilisé pour ces mesures fonctionne sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 3200 nm. Pour cela, il est équipé d'une lampe au deutérium qui émet dans l'ultraviolet et d'une lampe au tungstène pour le visible et le proche infrarouge.



Figure 11 : Spectromètre UV visible IR Perkin Elmer Lambda 19

La spectroscopie ultraviolet-visible peut être utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film. En effet, l'exploitation des franges d'interférences produites par la réflexion multiples aux interfaces film/air et film/substrat permet une mesure précise de l'épaisseur et des indices de réfraction.

6.3. SPECTROSCOPIE D'EMISSION

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode non destructive qui permet de sonder la structure électronique des matériaux. Pour l'essentiel, la lumière est orientée sur un échantillon, où elle est absorbée et où un processus appelé photo-excitation peut se produire. La photo-excitation provoque un passage du matériau à un état électronique supérieur, et s'ensuit par la libération de l'énergie, (photons), car il se détend et revient en arrière pour un niveau d'énergie plus faible. L'émission de lumière, ou de luminescence à travers ce processus est appelée photoluminescence, (PL).

La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec un laser émettant une longueur d'onde d'énergie soit égale à un niveau d'absorption dans le cas d'un ion de terre rare par exemple, soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap) dans le cas de l'étude d'un semi-conducteur. Les électrons situés dans des niveaux excités vont alors se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

La Figure (12) présente le dispositif utilisé : un faisceau laser excitateur est obtenu à partir d'un laser Ar^+ , la lentille cylindrique (L_1) permet de focaliser ce faisceau sous forme d'un trait sur le film, la luminescence est alors collectée par le spectromètre composé d'un monochromateur U1000 (Jobin-Yvon) et d'un photomultiplicateur (Thorn EMI 9863B, refroidit par effet Peltier). Tout le montage étant fixé à la table optique, seul l'échantillon nécessite d'être changé. Ce système permet de réaliser des mesures quantitatives entre deux échantillons.

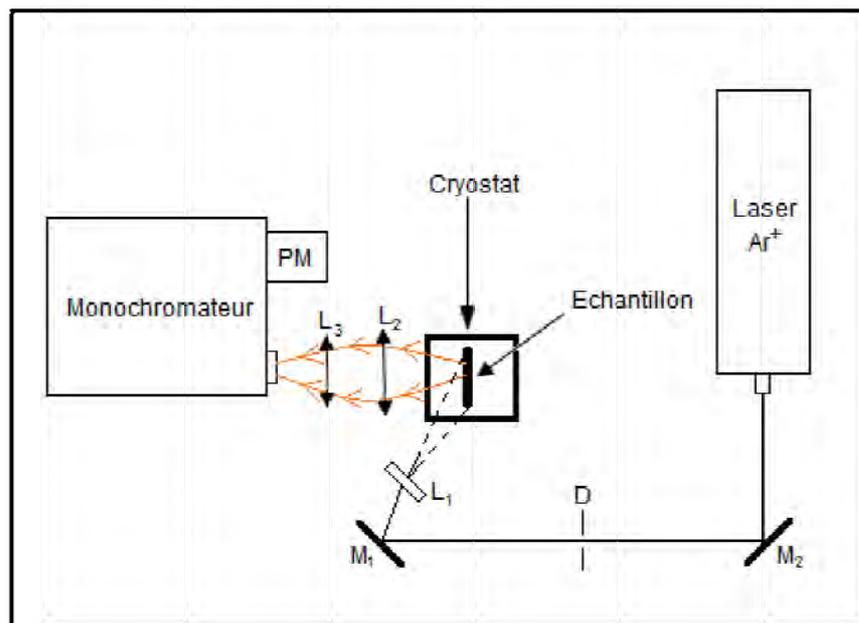


Figure 12 : Dispositif expérimental de photoluminescence à température ambiante: M_1 et M_2 sont des miroirs, D est un diaphragme permettant d'obtenir un faisceau de meilleure qualité, L_1 est une lentille cylindrique, L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

Les mesures sont très souvent réalisées à température ambiante, il est également possible de travailler à basse température avec l'ajout d'un cryostat (ARS 8200 à compression d'hélium). Ce montage permet alors d'étudier nos matériaux à 10K.



Figure 13 : Montage de spectroscopie de Luminescence
Spectromètre Jobin-Yvon U-1000 double réseaux pour les mesures de la photoluminescence

La photoluminescence a été enregistrée à température ambiante sur les films. Le dispositif expérimental d'émission à température ambiante est présenté sur la Figure (13). La luminescence de l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, modèle Jobin Yvon U1000. Le dispositif permet de détecter les signaux dans le visible (400 – 750 nm) et l'infrarouge (800 – 1700 nm). Comme détecteur, on utilise soit un photomultiplicateur Thorn EMI 9863B refroidi par effet Peltier. Les échantillons sont excités par un laser à argon ionisé (longueurs d'ondes 514,5 – 351 nm).

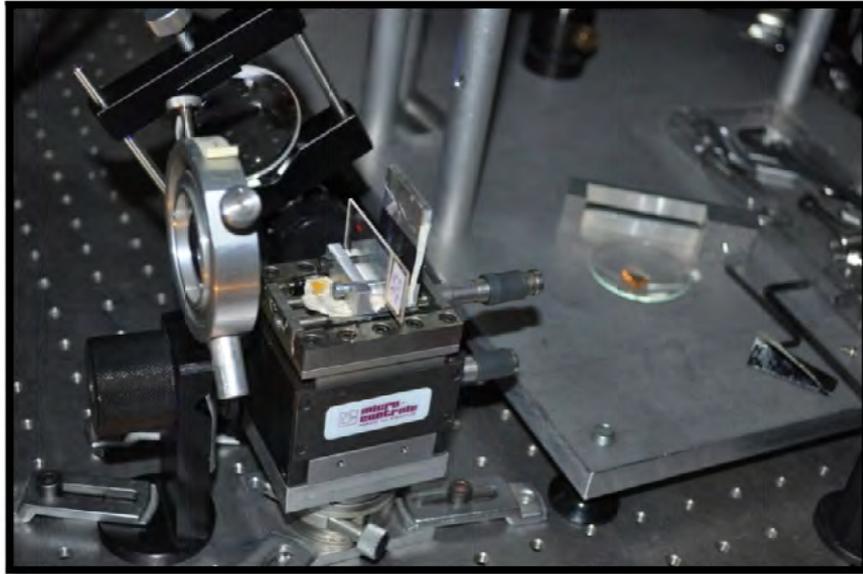


Figure 14 : dispositif de fixation des échantillons

7. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

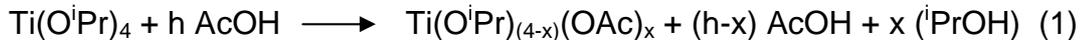
Nous exposons ici les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de nos différents échantillons. Dans le but de minimiser une pollution éventuelle par des poussières des couches, les dépôts sont effectués dans une salle blanche. En effet, si les couches sont polluées on assistera à une dégradation des qualités des films élaborés. Les couches minces sont déposées sur des substrats, à partir d'un sol, par la technique dip-coating.



Figure 15 : Salle blanche où ont eu lieu les dépôts

7.1- PREPARATION DE LA SOLUTION DE DEPOT DE TiO₂ NON DOPE

Nous exposons ici la méthode utilisée pour la préparation d'un sol d'oxyde de titane, pour l'obtention de couches minces de TiO₂ par la méthode de trempage tirage. Elle a été déterminée dans le cadre d'une étude de Doctorat es-sciences à l'université des sciences et techniques de Lille 1 [43]. Elle est obtenue par le mélange d'un précurseur organométallique le tétraisopropoxyde de titane de formule chimique Ti[OCH(CH₃)₂]₄ d'abréviation [Ti(OⁱPr)₄], d'acide acétique (CH₃COOH) d'abréviation [AcOH], d'isopropanol (CH₃CHOHCH₃) d'abréviation [ⁱPrOH] et de méthanol (CH₃OH) d'abréviation [MOH], dans des proportions bien définies. Etant donné la grande sensibilité à l'humidité de l'air du précurseur ; à cause de sa grande réactivité vis-à-vis de l'eau ; si aucune précaution n'est prise il y a risque de formation de précipité blanc. Afin d'éviter cette précipitation, on doit stabiliser le précurseur. La stabilisation **du tétraisopropoxyde** de titane se fait par complexation avec l'acide acétique. Le rapport molaire 1/h a été optimisé afin d'obtenir un sol clair et relativement stable. Cette précaution est nécessaire si on veut contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation afin d'éviter la formation de précipités. La réaction 1 de complexation s'écrit :



La nature du sol dépend de la quantité d'Acide acétique utilisée, selon la valeur du rapport molaire h [acide acétique/isopropoxyde de titane]. Si la valeur de h est faible, la quantité d'eau produite est insuffisante pour assurer un taux suffisant d'hydrolyse. Donc la valeur du rapport molaire h doit être optimisée pour obtenir un sol clair et relativement stable, qui donnera le gel recherché [42].

Le méthanol MOH est utilisé comme solvant. Il a été choisi pour sa bonne mouillabilité des substrats et sa grande volatilité ; Ce permet son élimination rapide lors du séchage des couches déposées.

Bahlat (43) a montré que la vitesse d'hydrolyse directe par l'eau du produit de la réaction de complexation est difficile à contrôler et mène souvent à une précipitation. Afin de contrôler la réaction d'hydrolyse on passe par une réaction d'estérification de l'isopropanol (ⁱPrOH) par l'acide acétique (AcOH), selon la réaction 2 :

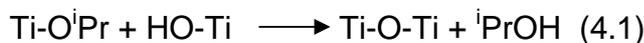


Cette réaction d'estérification libère des molécules d'eau conduisant ainsi à une hydrolyse homogène et progressive, au fur et à mesure que H₂O est produite dans le

milieu réactionnel. L'hydrolyse du complexe à base de tétraisopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_{(4-x)}(\text{OAc})_x]$ se fait selon la réaction 3 :



Et la condensation se fait selon les réactions 4.1 et 4.2 :



L'étude de l'évolution de la viscosité de la solution de dépôt ; en fonction du temps a montré que la solution ne présente pas de variations significatives durant les premières vingt quatre heures et reste stable. Par conséquent, tous les dépôts doivent se faire durant ces 24 heures et ce afin d'assurer la reproductibilité des couches déposées. Le protocole expérimental pour l'élaboration de la solution de dépôt est le suivant :

- 1- On verse dans un bêcher un volume V_1 du précurseur
- 2- Sous agitation magnétique, on ajoute un volume V_2 d'acide acétique
- 3- On ajoute ensuite un volume V_3 d'isopropanol
- 4- On maintien le mélange sous agitation pendant un temps t_1
- 5- Le mélange obtenu est dilué par ajout d'un volume V_4 de méthanol
- 6- On maintien le mélange sous agitation pendant un temps t_2

L'ensemble des réactifs utilisés lors des synthèses est présenté dans le Tableau 2.

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté (%)
Isopropoxyde de titane IV	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Aldrich	99,9
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Prolabo	> 99,8
Méthanol	CH_3OH	Aldrich	99
Acide acétique	CH_3COOH	Prolabo	99,5

Tableau 2 : Différents réactifs utilisés

7.2. PREPARATION DES SUBSTRATS

Les propriétés optiques des films minces dépendent fortement de leur homogénéité, de leur adhérence avec le substrat et bien entendu de leurs autres propriétés physiques (structure, épaisseur, indice de réfraction, porosité,...). Il est donc fondamental de soigner particulièrement l'état de propreté du substrat avant dépôt. Pour cela, nous avons apporté un soin particulier à la préparation des substrats. La préparation des substrats passe par une suite d'opérations, selon le protocole suivant :

- Lavage en utilisant un détergent et une brosse douce pour éliminer les graisses.
- Rinçage à l'eau déminéralisée.
- Rinçage avec l'acétone ensuite
- Séchage avec l'azote sous pression.
- Nettoyage avec du papier optique et du méthanol.

7.3. DISPOSITIFS DE DEPOT ET DE TRAITEMENT THERMIQUE

Le substrat soigneusement préparé, est disposé bien verticalement au dessus du récipient contenant la solution de dépôt. Le substrat est fixé sur le porte échantillon d'une machine de « dipping » représentée sur la Figure (16). Le sol est disposé dans un récipient en téflon (Figure 17). Un mécanisme mobile, solidaire du substrat, immerge à vitesse constante le substrat dans la solution (c'est la phase de trempage). Après immersion le substrat est maintenu immobile, pendant une minute environ, afin de stabiliser le sol et assurer une bonne imprégnation. Ensuite, le substrat est retiré à vitesse constante (40-60 mm/mn), jusqu'à sa complète extirpation de la solution (c'est la phase de tirage).

Le film ainsi déposé est laissé pendant quelques minutes à l'air pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils et la gélification sous l'effet de l'humidité ambiante.

La densification de la couche est effectuée par un traitement thermique réalisé dans un four renfermant un tube de silice (Figure 16). Les rampes de montée et descente en température sont ajustées pour limiter les risques de chocs thermiques.



Figure 16 : Machine de dépôt – contrôleur de vitesse et le four électrique

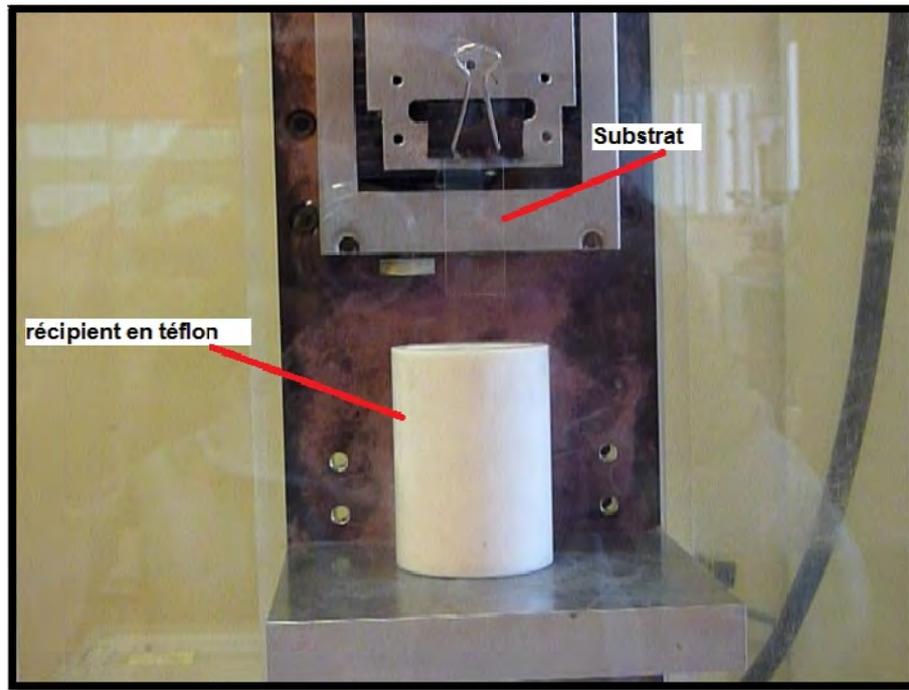


Figure 17 : Dispositif de fixation du substrat

CHAPITRE II

CHAPITRE II

DENSIFICATION DES FILMS TiO_2 PAR IRRADIATION LASER

1. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, un intérêt particulier a été donné à la cristallisation des films de TiO_2 sous différents types d'excitation laser [44-49]. Dans un travail récent, Tebby et al. ont réussi à obtenir ; à basse température et par irradiation Ultra Violette des films minces de TiO_2 pour divers types de substrats ; des couches d'anatase nanocristallines et nanoporeuses, pour des applications dans le domaine de l'électrochromisme [50]. En fait, la densification des films par irradiation laser a fait apparaître de nombreuses applications intéressantes, entre autre dans le domaine des guides d'ondes optiques ou création de microlentilles [51-53]. Les films sont généralement préparés par le procédé sol-gel, puis densifiés par un traitement laser en balayage.

La densification des films par irradiation Laser est une technique relativement simple à mettre en œuvre. De plus, elle permet un contrôle facile du processus de densification. Cette densification offre les avantages suivants: la couche peut être traitée localement ou selon un motif spécifique, la souplesse de la modification structurale locale, permet d'avoir des propriétés différentes dans des zones différentes du même film. Le contrôle de la densification des films avec différentes microstructures est régi par les valeurs des paramètres de traitement optimaux. Et pour ne rien gâcher, l'irradiation permet un gain appréciable de temps de densification par rapport à celui des recuits massifs dans un four.

Dans ce chapitre, nous présentons la préparation et la cristallisation des films minces de TiO_2 élaborés par le procédé sol-gel et densifiés par irradiation laser. La phase cristalline a été étudiée par spectroscopie Raman. Parallèlement à ces

expériences d'irradiation, les échantillons de poudre de TiO_2 ont été recuits thermiquement afin de comparer l'effet de l'irradiation laser à celle du traitement thermique sur la cristallinité du matériau.

2. ELABORATION

2.1. PROCEDURE DE DEPOT DES FILMS

Le sol a été préparé à partir d'un mélange d'isopropoxyde de titane ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), d'isopropanol ($CH_3CH(OH)-CH_3$), et d'acide acétique (CH_3COOH) avec un rapport molaire $[CH_3COOH]/[Ti]$ égal à 6. Ce mélange est dilué avec du méthanol. La solution est évaporée lentement à température ambiante pour donner une poudre. Les solvants organiques résiduels sont éliminés par chauffage à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48h. La solution de dépôt est obtenue par la dispersion de 3g de la poudre résultante dans 30 ml d'eau déminéralisée contenant 125 mg de polyéthylène glycol utilisé comme agent surfactant. Avant dépôt, la solution est maintenue sous agitation pendant plusieurs heures.

Généralement on a utilisé des substrats de verre, sauf pour l'échantillon consacré à la mesure d'épaisseur, dans ce dernier cas, le film a été déposé sur substrat de silicium. Les films de TiO_2 ont été déposés par la technique Dip-coating en utilisant une vitesse de retrait égale à 1 mm/s . Dix dépôts consécutifs ont été réalisés et chaque fois on a séché à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min.

2.2. IRRADIATION LASER

Après synthèse, les films ont été irradiés à l'air, selon plusieurs conditions de fonctionnement du laser en utilisant un laser ArF à excimère de type Lambda Physik avec une longueur d'onde de 193 nm. Afin d'étudier l'effet de l'irradiation sur les propriétés des films minces, on fait varier le flux énergétique du laser et le nombre d'impulsions arrivant sur l'échantillon. Le taux de répétition est fixé à 10 Hz. Nous avons utilisés 3 valeurs de flux irradiant l'échantillon 115 mJ/cm^2 , 170 mJ/cm^2 et 495 mJ/cm^2 et 4 valeurs du nombre d'impulsions 100, 400, 600 et 800.

2.3. CARACTERISATION

Les spectres Raman ont été obtenus en utilisant un spectromètre triple-réseau (Jobin-Yvon T64000). La source d'excitation est un laser Ar^+ de puissance 200 mW et dont la longueur d'onde de 514,5 nm. L'absence de changement de phase sous l'irradiation laser continue a été soigneusement vérifiée avant

l'acquisition de données. Tous les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante dans une plage de nombres d'onde de 50 cm⁻¹ à 700 cm⁻¹. Les images des films déposés ont été obtenues en utilisant un Microscope électronique à balayage (MEB) de type Hitachi TM1000 (Figure - 18).



Figure 18 : Microscope Hitachi TM1000

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DU FILM

L'épaisseur du film a été estimée par microscopie électronique à balayage. La figure 22 représente une micrographie SEM de la bordure d'un film mince sur un substrat de silicium, séché dans une étuve à 150 °C pendant 10 minutes. Ainsi, l'épaisseur du film est voisine de 5 µm, ce qui confirme que la voie d'élaboration que nous avons choisie est apte à produire des films d'une épaisseur appréciable.

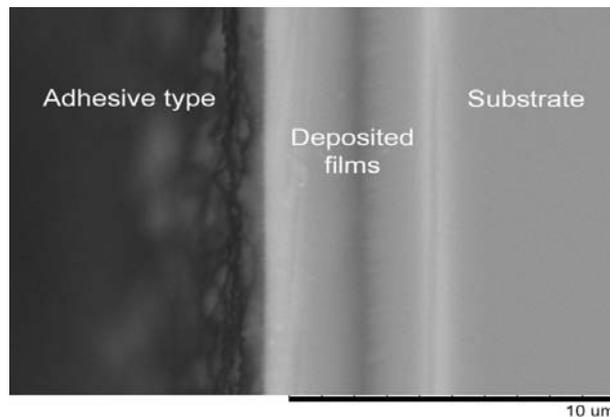


Figure 19 : Image SEM de la bordure du film déposé sur un substrat en Silicium

3.2. EVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA POUDRE DE TiO_2

Afin de suivre l'évolution de la cristallisation et des changements de phases du dioxyde de titane, en fonction de la température, la poudre résultante du sol a été calcinée dans un four, à différentes températures comprises entre 350°C et 1000°C pendant 1 heure. Sur la figure 20, nous avons porté les spectres Raman de la poudre recuite.

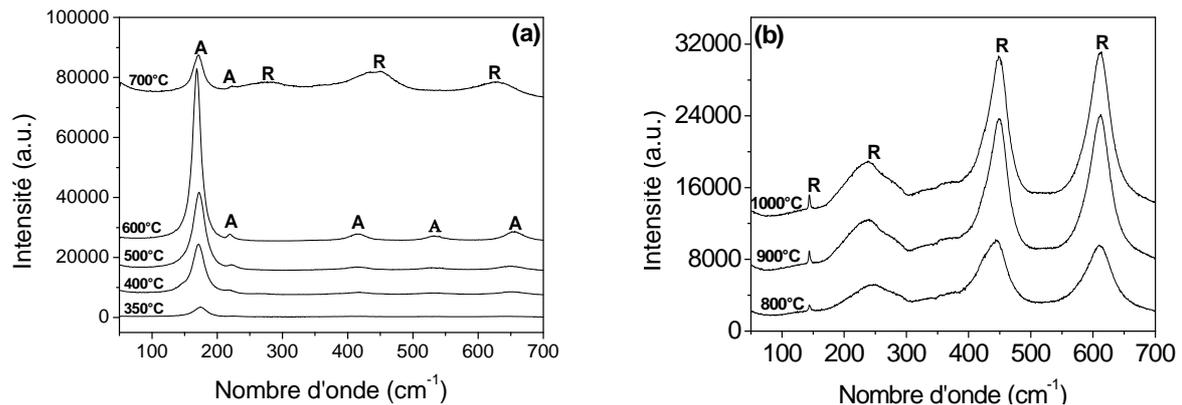


Figure 20 : Spectres Raman de poudres de TiO_2 traitées à différentes températures (a) $350\text{-}700^\circ\text{C}$, (b) $800\text{-}1000^\circ\text{C}$

Le spectre Raman de la poudre recuite à 350°C , semble indiquer que la poudre est encore relativement amorphe. En effet, si quelques bosses correspondant probablement aux modes de vibration de l'anatase, se dessinent par rapport à la ligne de base, on ne peut en toute rigueur parler de pic de vibration. Lorsque la température de recuit est de 400°C , il apparait un pic de vibration bien résolu centré sur 145 cm^{-1} et un autre pic mal résolu et peu intense centré sur 639 cm^{-1} . Ces deux pics sont attribués au mode de vibration E_g de l'anatase. Remarquons que la troisième fréquence de vibration du mode E_g de l'anatase à 197 cm^{-1} ne se manifeste pas. Ainsi, la poudre de TiO_2 initialement amorphe commence à cristalliser dans sa phase anatase à 400°C . Pour un recuit à 500°C , on constate que non seulement les pics précédents sont présents et plus intenses, mais on note aussi l'apparition de 2 autres pics peu intenses situés respectivement à 395 cm^{-1} et 514 cm^{-1} . Ces nouveaux pics sont attribués respectivement aux modes de vibrations B_{1g} et A_{1g} de l'anatase. Un recuit à 600°C , ne fait qu'intensifier les pics déjà observés. En supposant que la diffusion Raman à travers une section transversale est constante et étant donné que les acquisitions des spectres sont réalisées dans les mêmes

conditions, l'accroissement des intensités des pics peut être attribuée à l'accroissement du taux de cristallinité de l'échantillon et au grossissement de la taille de grain de l'anatase. Pour un recuit à 700°C , on constate que les pics des vibrations B_{1g} , A_{1g} et E_g de l'anatase s'estompent et que le pic de la principale vibration à 145 cm^{-1} diminue nettement d'intensité. De plus, on constate l'apparition de nouveaux pics de vibrations situés à 437 cm^{-1} et 605 cm^{-1} . Ces deux pics sont attribués aux vibrations E_g et A_{1g} de la phase rutile. Ces résultats traduisent le fait que pour un recuit à 700°C , une transformation de phase s'opère par la formation du rutile au détriment de l'anatase. Pour des recuits à des températures supérieures à 700°C , on assiste à la disparition complète de la phase anatase. En fait, nous mettons en évidence une transformation allotropique du dioxyde de titane, transformation complète de l'anatase en rutile. En effet, pour un recuit à 800°C , on n'observe plus de pics de vibrations de l'anatase et les pics de vibrations du rutile, déjà détectées précédemment s'intensifient, il y a donc bel et bien disparition de la phase anatase et accroissement de la phase rutile. Pour les recuits à 900°C et 1000°C , on note l'accroissement des intensités des pics de vibrations du rutile. Cela est du probablement à la densification du matériau par augmentation de sa taille de grains et peut être une diminution de sa porosité.

En conclusion, nous pouvons dire que la poudre de dioxyde de titane amorphe, amorce sa cristallisation dans la structure anatase, probablement vers 350°C . Une augmentation de la température ne fait qu'accroître cette phase et sa taille de grain et ce jusqu'à 700°C . La transformation de l'anatase en rutile se fait entre 600°C et 700°C . La conversion polymorphe complète et rapide de l'anatase en rutile se fait entre 700°C et 800°C . Il est donc bien établi qu'à basse pression, la phase anatase est la phase de TiO_2 en équilibre thermodynamique à basse température tandis que la phase rutile est sa phase en équilibre thermodynamique à haute température.

Par l'application d'un modèle de confinement de phonons à la bande principale Raman E_g des nanocristaux d'anatase, il est possible d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur ou du déplacement de ce pic par rapport à celui du TiO_2 massif [54]. Par application de ce modèle, dans nos expériences sur des poudres recuites à des différentes températures, allant de

400°C à 600°C, le diamètre moyen des grains de l'anatase est estimé à $(7,5 \pm 1)$ nm. Pour un recuit à 700°C, ce diamètre serait de $(12 \pm 0,5)$ nm.

Pour la phase rutile, Mazza et al. [55] ont montré que la bande E_g autour de 442 cm⁻¹ est également soumise à un important confinement de phonons et que la taille des cristaux pourrait être estimée à partir de la position du pic ou de sa largeur. Grâce à leur courbe de corrélation, dans le cas des poudres recuites à des températures allant de 700°C à 800°C, le diamètre moyen des grains de rutile est estimé à $(4 \pm 0,5)$ nm. Le diamètre moyen des grains augmente à (10 ± 1) nm pour un recuit dans l'intervalle 900-1000°C.

3.3. EVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES FILMS IRRADIES

Le film de TiO₂ uniquement séché à 150 °C a une structure amorphe, tel que révélé par son spectre Raman (Figure - 22).

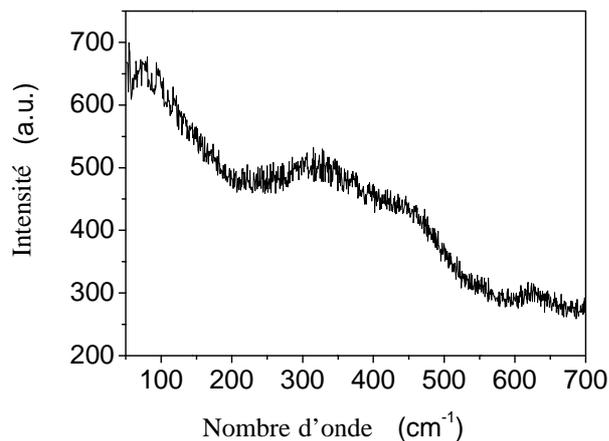


Figure 21 : Spectres Raman des films TiO₂ traité à 150 °C

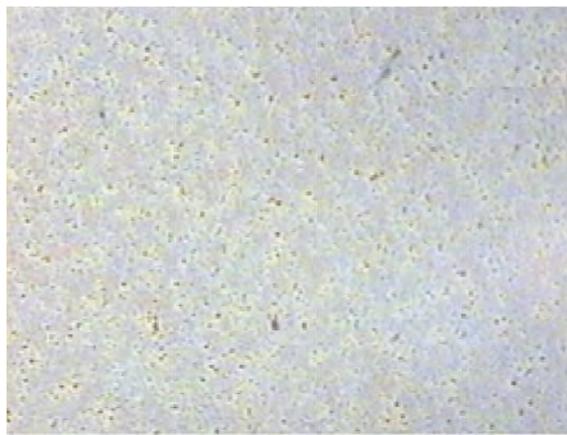


Figure 22 : Micrographie optique du film séché à 150°C

Lorsqu'un tel film est irradié par un faisceau dont le flux est de 115 mJ/cm² par impulsion, son spectre Raman ne montre aucun mode de vibration. Le film reste amorphe même pour un nombre d'impulsions aussi élevé que 600 (Figure 23). Si on veut densifier ce film, il faut donc augmenter le flux d'irradiation et non le nombre d'impulsions qui arriveraient sur le film. En effet, si on augmente la valeur du flux d'irradiation à 170 mJ/cm² par impulsion, tous les modes actifs des vibrations de la phase anatase sont observés dans le spectre Raman du film, tels que les montre la figure 24(A), et ce même pour un faible nombre d'impulsions tel que 100. Ainsi, irradié avec un flux laser de 170 mJ/cm² par impulsion, le film mince de TiO₂ commence à cristalliser dans sa forme anatase. En effet, dans le cas de l'irradiation avec 100 impulsions, on observe la vibration principale du mode E_g de l'anatase, dont le pic est situé à 145 cm⁻¹. Si on augmente le nombre d'impulsions arrivant sur l'échantillon à 600, on note que tous les modes actifs des vibrations de la phase anatase sont observés.

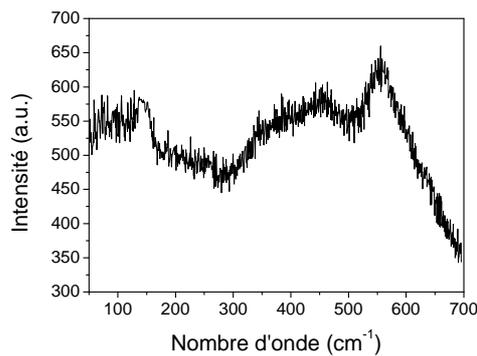


Figure 23 – Spectre Raman du film irradié par laser à 110 mJ/cm² (600 impulsions)

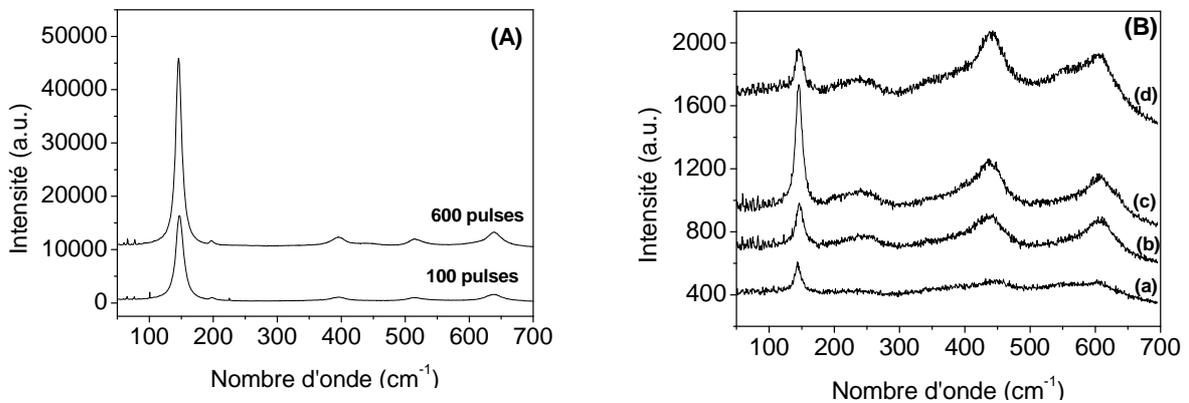


Figure 24 : Spectres Raman des films TiO₂ irradiés par laser

(A) 170 mJ/cm² et (B) 495 mJ/cm² avec (a) 100 impulsions, (b) 400 impulsions, (c) 600 impulsions et (d) 800 impulsions.

Tableau 3 : Les nombres d'ondes Raman (cm⁻¹) des couches minces de TiO₂ sous l'effet de l'irradiation Laser et leur affectation

	Nos résultats	H.L. Ma et al. [56]	Toussaint et al. [57]	Affectation
Anatase				
v ₁	145	140.9	144	E _g
v ₂	197	196.3	197	E _g
v ₃	395	396.0	397	B _{1g}
v ₄	514	515.4	518	A _{1g}
v ₅	514	515.4	518	B _{1g}
v ₆	639	632.7	640	E _g
Rutile				
v ₁	145	140.2	144	B _{1g}
v ₂	239	235.5	230	Multi-phonon process
v ₃	437	445.8	448	E _g
v ₄	605	609.8	613	A _{1g}

Irradié avec un flux de 495 mJ/cm² par impulsion, le film mince de TiO₂, cristallise dans sa forme rutile. En effet, les spectres Raman montrent que les modes de vibrations du rutile sont activés, figure 24(B). Si on se réfère aux résultats obtenus sur la poudre de TiO₂ calcinée, on en déduit que la présence de la phase rutile exprime le fait que l'énergie arrivant sur le film est suffisante pour générer une température locale au moins équivalente à 700°C. En outre, si le nombre d'impulsions arrivant sur le film augmente de 100 à 600, les pics de vibrations sont mieux résolus et plus intenses. Ceci traduit une augmentation de la température locale, ce qui a pour effet un accroissement de la phase rutile au détriment de la phase anatase. Cependant, si le nombre d'impulsions irradiant l'échantillon est porté à 800, on constate une diminution de l'activité du mode principal de vibration Eg et un maintien de l'activité des autres modes de vibrations. Ce résultat est du probablement à l'accroissement du diamètre moyen des grains de rutile.

En conclusion, nous pouvons avancer que les films minces de TiO₂ irradiés par laser avec un flux variant de 170 mJ/cm² à 465 mJ/cm² par impulsion, cristallisent dans les phases anatase et rutile. Les températures locales pouvant atteindre des valeurs assez élevées (plus de 700°C). De telles températures sont capables d'éliminer complètement les molécules de Polyéthylène Glycol, qui

laisseront à leurs places des nanotrous. Ceci aura pour conséquence l'augmentation de la porosité du matériau, favorisant par la suite la percolation des électrolytes pour des applications relatives aux électrodes des cellules solaires [58].

3.4. EVOLUTION DE LA COULEUR DES ZONES IRRADIEES A L'UV

Etant donné que les films sont irradiés par un laser ArF à excimère dont la longueur d'onde est égale à 193 nm, cette radiation est donc dans le domaine de l'Ultra Violet. Les micrographies optiques (figure 25), montrent un changement notable de couleur entre les zones irradiées (cristallisées) et les zones non irradiées (amorphes). La couleur apparente de la zone irradiée devient sombre. Cet effet assombrissant a déjà été rapporté sur des films titane déposés par PVD et irradiés en utilisant un laser KrF [59]. Cet effet peut être expliqué par le piégeage de la lumière dans les défauts de surface formés lors de la transformation de phase anatase en rutile. Le phénomène de coloration peut aussi être causé par une réduction partielle du dioxyde de titane en espèces TiO_x et Ti sous irradiation laser [60]. Avant toute irradiation, le film séché est plutôt transparent, mais avec l'augmentation de densité d'énergie par impulsions à 170 mJ/cm², la transmittance de la zone irradiée diminue, en restant pratiquement plate (Figure 26). Puisque le spectre de transmission diminue dans son ensemble, quelle que soit la longueur d'onde, ce phénomène est probablement causé par une diffusion ou un effet de piégeage, plutôt que due à une absorption réelle.

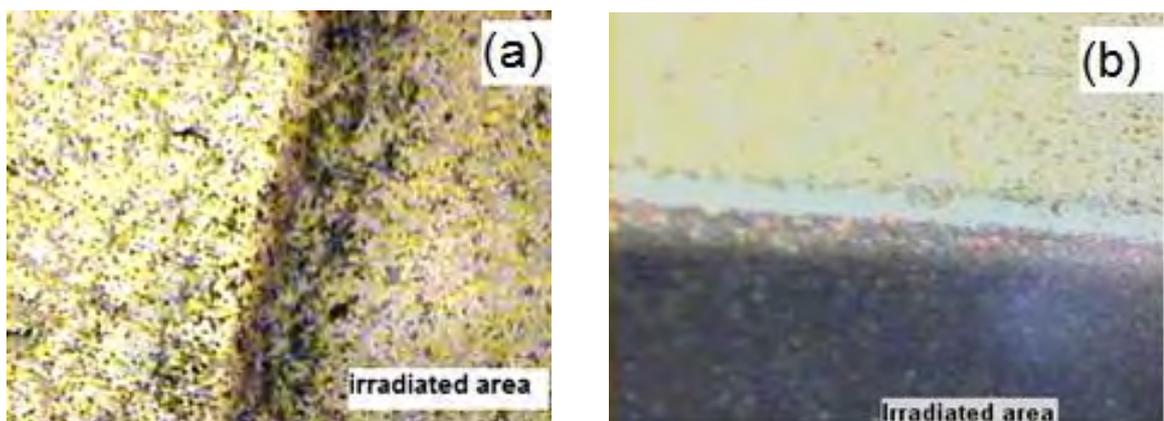


Figure 25: Micrographies optiques des zones irradiées par laser
 (a) la densité d'énergie est de 210 mJ/cm² pendant 600 impulsions
 (b) la densité d'énergie est de 495 mJ/cm² pendant 800 impulsions

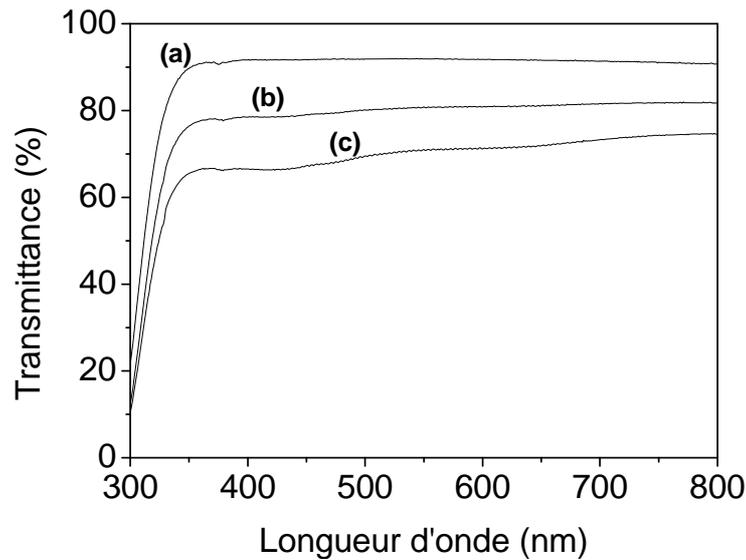


Figure 26 : spectres de Transmittance (a) Substrat, (b) Film TiO_2 à 150°C et (c) Films TiO_2 irradiés avec une densité d'énergie de 170 mJ/cm^2 .

3.5. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Afin d'avoir une meilleure idée de l'évolution du film sous irradiation UV, la morphologie de surface a été étudiée par MEB. Comme indiqué en (Figure – 27), la zone non irradiée se compose d'une matrice lisse dont les petites particules (diamètre inférieur à 1 micron) peuvent être raisonnablement désignées comme des grains de la poudre TiO_2 . Au contraire, la zone irradiée présente une surface rugueuse avec des structures en forme d'anneaux de dimension supérieure à 1 micron (Figure - 28). En effet, le chauffage de la surface est suffisant pour induire un mouvement de particules dans la couche et un réarrangement en raison des forces de tension superficielle. La différence de taille et de forme des entités induisant une diffusion de la lumière, également observées dans les films PVD [59], est probablement à l'origine de l'effet de l'assombrissement. Notez que, quel que soit le mécanisme physique qui se produit dans ces films irradiés, des filtres optiques neutres et réglables pourraient être fabriqués en contrôlant l'assombrissement induit par laser des films TiO_2 déposés sur du verre [60].

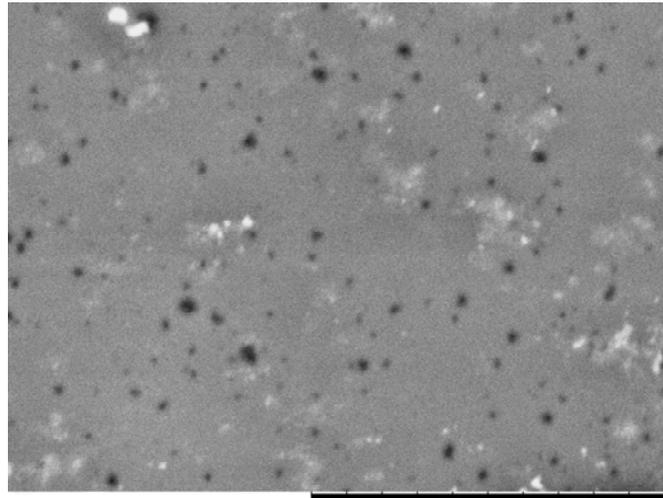


Figure 27 : Image SEM de la zone non irradiée

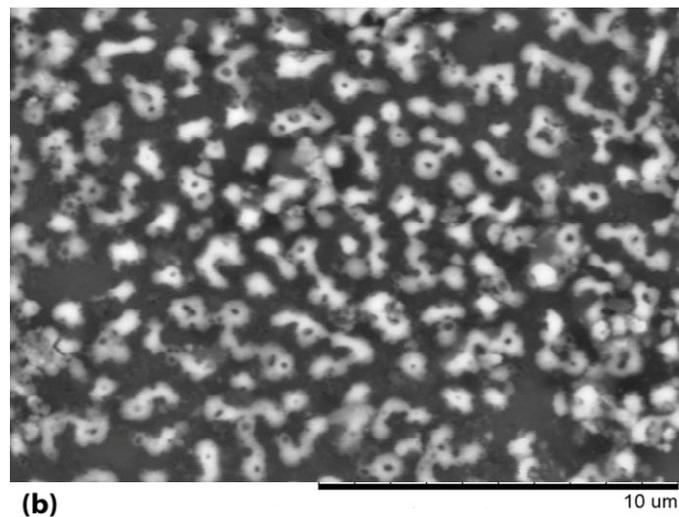


Figure 28 : Image SEM de la zone irradiée avec une densité d'énergie de 170 mJ/cm²

4. CONCLUSION

La cristallisation de films de dioxyde de titane a été effectuée en utilisant une irradiation laser ArF excimère et étudiée en fonction de la densité d'énergie du laser. Les résultats ont montré que l'évolution cristalline obtenue classiquement par des recuits thermiques, peut être aussi obtenue par irradiation laser. Cette méthode de cristallisation par laser permet le choix des zones qu'on veut cristalliser et la phase cristalline souhaitée peut être obtenue à partir d'un choix adéquat des paramètres du

laser. En outre, parce qu'il a été effectué à température ambiante, il peut être étendu à des substrats flexibles, tels que les matériaux polymères organiques. D'autre part, l'assombrissement des zones irradiées qui a été observé, dépend de la densité d'énergie laser par impulsions et du nombre d'impulsions. Cette dépendance, a été expliquée par un effet de piégeage ou de diffusion, pourrait être utile pour la conception de filtres localisés neutres et réglables.

CHAPITRE III

CHAPITRE III EFFET DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE TITANE

1. INTRODUCTION

Les matériaux luminescents dopés par des lanthanides ; éléments dont le numéro atomique varient de 58 à 71 ; ont récemment été intensivement étudiés en raison de leurs applications potentielles comme cellules photoélectriques et dans les champs de communication optique (laser à semi-conducteurs, détecteurs de rayonnements de haute énergie, stockage optique de données, etc.) [61-66]. TiO_2 a été utilisé en tant que matériau hôte favorable pour les éléments de terres rares, du fait de ses excellentes propriétés optiques et thermiques [67,68]. En raison de l'émission rouge intense des ions Eu^{3+} , insensible à la variation de température de 12 K à 300 K, les films minces $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ sont des matériaux très attractifs pour de nombreuses applications technologiques [64-66].

Dans ce chapitre on étudie l'effet du dopage par des ions de terres rares (Eu^{3+} et Ce^{3+}) et par des ions Al^{3+} sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 avec différentes concentrations. D'autre part, l'évolution structurale des poudres résultantes des sols de dépôt a été caractérisée par spectroscopie Raman.

2. ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE TiO_2

2.1. PROTOCOLE DE DEPOT DES COUCHES MINCES DE TiO_2

Comme décrit dans le premier chapitre, le sol de TiO_2 a été préparé en utilisant l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), l'isopropanol ($^i\text{PrOH}$), et l'acide acétique (AcOH) avec un rapport molaire $\text{AcOH} / \text{Ti} = 6$. Le mélange obtenu est dilué avec du méthanol. La solution est maintenue sous agitation pendant une heure. Les films ont été déposés le même jour dans la salle blanche sur des substrats en verre. La vitesse de retrait est 60 mm/mn. Après chaque dépôt on sèche à la température choisie pendant 15 mn avant le dépôt suivant, puis le film final a subi un traitement thermique pendant une heure selon le cas considéré.

Pour la préparation des films dopés Eu^{3+} et Ce^{3+} , on a utilisé respectivement : l'Europium (III) nitrate pentahydrate $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ et le Cérium (III) nitrate hexahydrate $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, avec différentes concentrations molaires (1%, 5%, 10%). Les mêmes concentrations molaires ont été utilisées dans le cas des films dopés Al^{3+} avec le nitrate d'aluminium nanohydrate $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ comme précurseur.

2.2. CARACTERISATION OPTIQUE

2.2.1. INTRODUCTION

Les propriétés optiques des films minces de TiO_2 , élaborés par le procédé sol-gel sur des substrats en verre, ont été étudiées par spectrométrie en transmission dans le domaine UV-Visible. Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par les électrons est responsable d'une perturbation des niveaux électroniques, ce qui se traduit lors de la relaxation par la modification de la longueur d'onde du rayonnement transmis. Ces transitions sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas des matériaux de couches minces sur substrat transparent, la lumière transmise sera modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées. C'est donc à partir de ces interférences que nous allons déterminer les épaisseurs des films ainsi que leurs indices de réfraction.

Les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV visible IR (Perkin Elmer Lambda19) à double faisceau.

2.2.2. CARACTERISATION DES FILMS MINCES DE TiO_2

Les figures 29 - 32 représentent respectivement les spectres de transmission UV-Visible des films minces de TiO_2 en fonction de la température de traitement dans l'intervalle de longueurs d'onde 200-800nm. Les oscillations observées sur les spectres correspondent à des interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces film/substrat et film/air. Les bandes d'interférence du film sont apparues dans la plage de longueur d'onde de 350-800 nm.

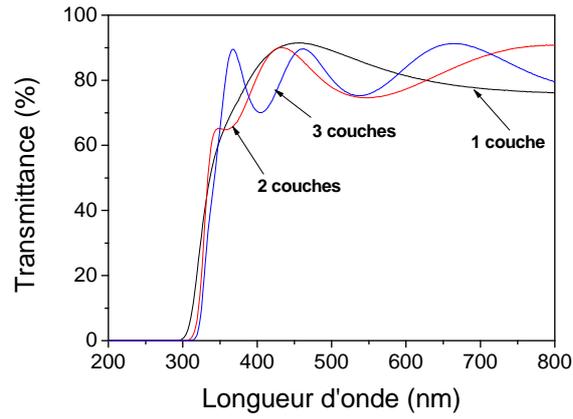


Figure 29 : Transmittance des films de TiO₂ Traités à 350°C

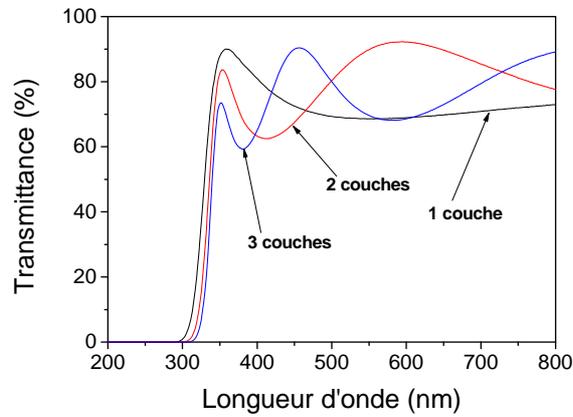


Figure 30 : Transmittance des films de TiO₂ Traités à 400°C

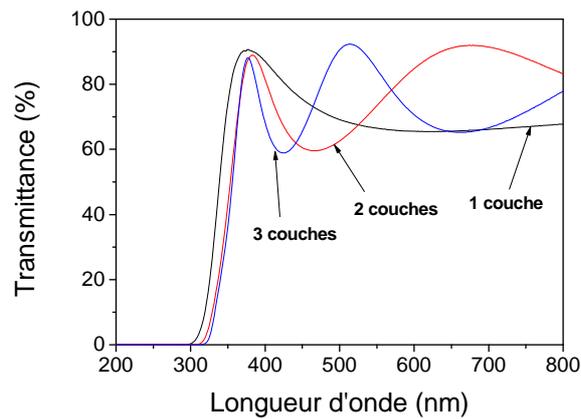


Figure 31 : Transmittance des films de TiO₂ Traités à 450°C

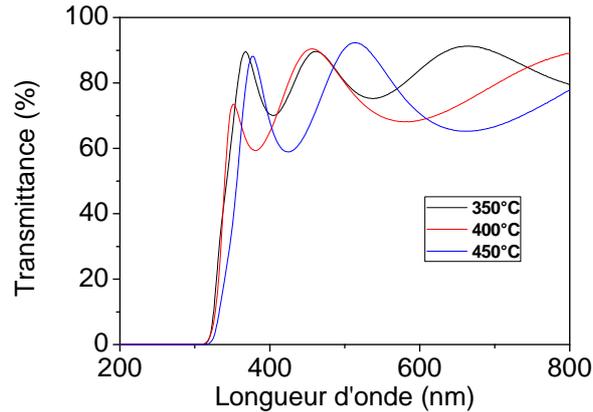


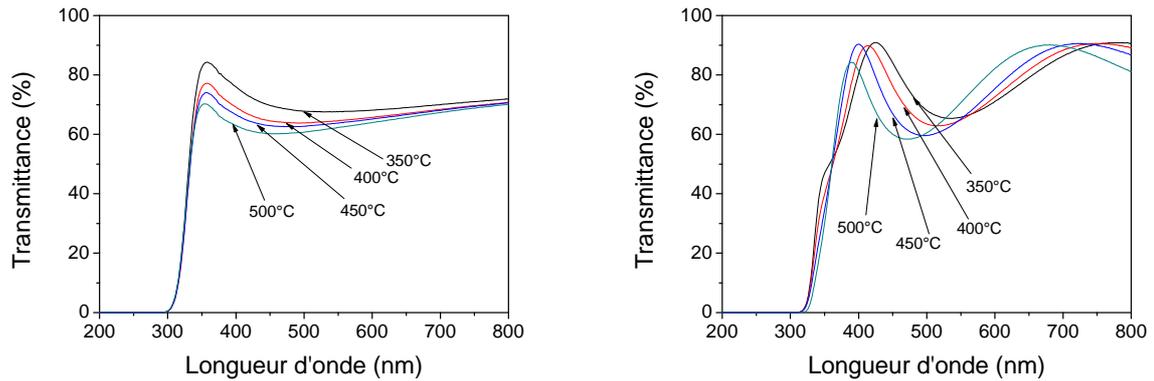
Figure 32 : Transmittance des films tricouches de TiO₂ en fonction de la température

Il apparaît clairement que les couches minces de TiO₂ sont relativement transparentes pour le rayonnement visible et le proche UV. En effet, dans le cas de trois couches traitées à 450°C et pour des longueurs d'onde supérieures à 357nm, le coefficient de transmission est supérieur à 0,5. Ce comportement s'amplifie dans le visible, effectivement pour des longueurs d'onde supérieures à 360 nm, le coefficient de transmission varie de 0,59 à 0,92. Ceci montre que l'oxyde de titane, même amorphe, est relativement transparent à la fenêtre visible et son opacité ne devient effective que pour le rayonnement Ultra-violet.

3. INSERTION DES IONS DE TERRES RARES DANS LA MATRICE TiO₂

3.1. CARACTERISATION DES FILMS DOPES A L'EUROPIUM

La figure 33 représentent les spectres de transmission, dans la gamme 200-800 nm c'est-à-dire dans l'ultra violet et le visible, des films minces de TiO₂ (monocouche et tricouche) dopées 1% Eu³⁺. On constate que le matériau est opaque dans l'ultra Violet. De même, on note que la transmittance augmente de manière presque linéaire dans le proche UV, pour atteindre son maximum à 357 nm dans le cas monocouche et au début de la fenêtre visible 400 nm dans le cas tricouche.



(a) Films monocouche dopés 1 Europium et recuits entre 350°C et 500°C

(b) Films tricouche dopés 1% Europium recuits entre 350°C et 500°C

Figure 33 : Transmittance des films monocouches (a) et tricouches (b), dopée 1% Eu³⁺ avec la température de recuit

On remarque que la transmission des films minces d'oxyde de titane monocouche diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci peut être relié à l'augmentation de la taille des grains [69].

Dans la gamme de température 350°C-500°C, la température ne semble avoir aucun effet sur la valeur de la transmittance jusqu'à 300 nm où le matériau reste opaque. Par contre, si pour les films monocouche la température de recuit fait diminuer la valeur de la transmittance, dans le cas des films tricouches elle est responsable d'un shift vers les grandes longueurs d'onde, des maxima de la transmittance.

La figure 34 représente l'évolution de la transmittance, des films tricouche recuits à 500°C, avec la concentration en Eu³⁺.

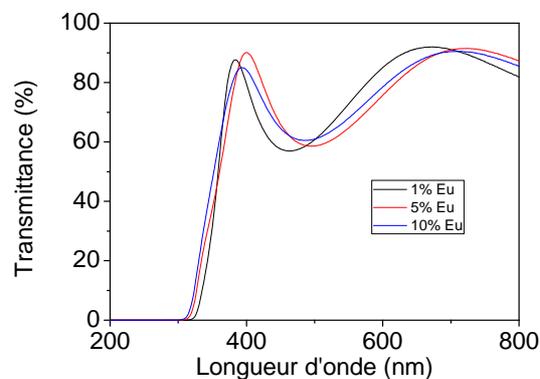


Figure 34 : Variation de la transmittance, des films tricouche recuits à 500°C, en fonction de la concentration en Eu³⁺

La transmittance augmente toujours de manière linéaire dans le proche UV, pour atteindre son maximum au début de la fenêtre visible 400 nm. De manière générale la variation de la concentration en Eu^{3+} ne semble pas affecter la transmittance.

3.2. CARACTERISATION DES FILMS DOPES AU CERIUM

Les figures 35 et 36 représentent respectivement les spectres de transmission UV-Visible des couches minces tricouche de TiO_2 dopées Cérium en fonction de la concentration en Ce^{3+} et de la température de traitement dans la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm.

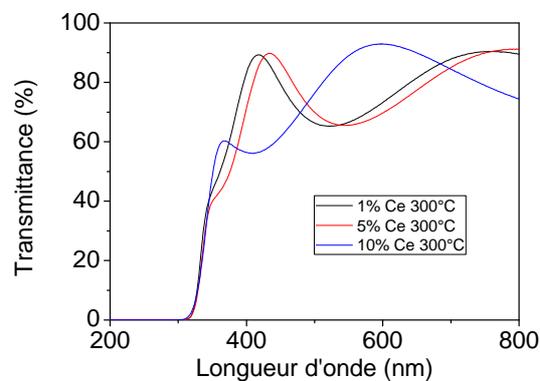


Figure 35 : Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Ce^{3+} avec une température de recuit de 300°C

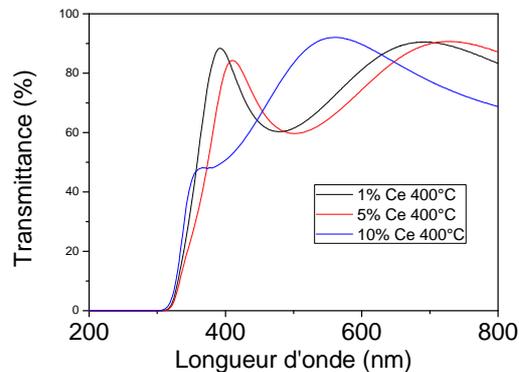


Figure 36 : Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Ce^{3+} avec une température de recuit de 400°C

La transmittance augmente toujours de manière presque linéaire dans le proche UV, pour atteindre son maximum au début de la fenêtre visible 400 nm et ceci dans le cas de 1% et 5%. Par contre dans le cas de 10% on remarque une variation notable de la transmittance par rapport aux autres concentrations, et le maximum de transmission est atteint vers 560 nm.

4. Caractérisation des films dopés Al³⁺

Les figures 37 et 38 représentent respectivement les spectres de transmission UV-Visible des couches minces tricouche de TiO₂ dopées Aluminium en fonction de la concentration en Al³⁺ et de la température de traitement dans la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm.

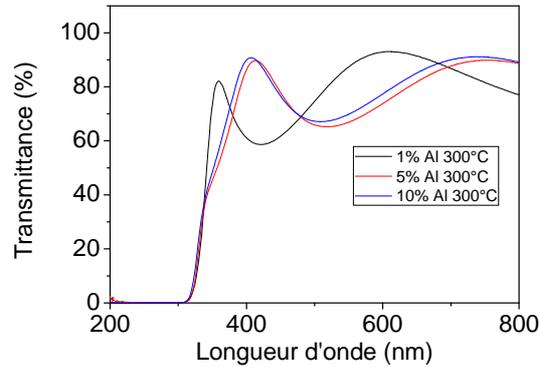


Figure 37 : Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Al³⁺ avec une température de recuit de 300°C

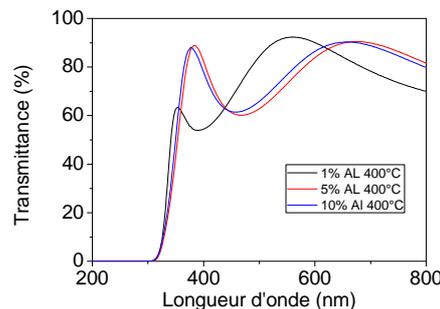


Figure 38 : Transmittance des films tricouches dopée 1%, 5%, 10% Al³⁺ avec une température de recuit de 400°C

La transmittance augmente toujours de manière presque linéaire dans le proche UV, pour atteindre son maximum au début de la fenêtre visible 400 nm et ceci dans le cas de 5% et 10%. Par contre dans le cas de 1% on remarque une variation notable de la transmittance par rapport aux autres concentrations, dans ce cas à 300°C on enregistre la première bande à 359 nm et le maximum de transmittance à 612 nm, alors que dans le cas de 400°C on enregistre la première bande à 354 nm et le maximum de transmittance à 560 nm.

5. INDICES DE REFRACTION ET EPAISSEURS DES FILMS ELABORES

L'indice de réfraction des couches minces de TiO₂ dopé ou non, a été calculé à partir des spectres de transmittance UV-Vis. La méthode d'évaluation utilisée dans ce travail est basée sur l'analyse du spectre de transmittance UV-Vis d'un film faiblement absorbant déposé sur un substrat non absorbant [70]. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur toute la plage spectrale est calculé en utilisant les enveloppes qui sont montés à l'extrême mesurée:

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{(S^2 - n_0^2(\lambda)n_s^2(\lambda))}} \quad (01)$$

$$S = \frac{1}{2}(n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)) + 2n_0n_s \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max}T_{\min}} \quad (02)$$

Où $n_0 = 1$ est l'indice de réfraction de l'air, n_s est l'indice de réfraction du substrat (dans notre cas : $n_s = 1,51$), T_{\max} représente l'enveloppe maximale, et T_{\min} l'enveloppe minimale. Dans cette étude, tous les films déposés sont supposés homogènes. Le tableau représente les indices de réfractons des différents films.

L'épaisseur du film est donnée par la formule [70] :

$$e_c = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (03)$$

Où M est le nombre d'oscillations entre deux extrema ($M=1$ pour deux maxima ou minima consécutifs)

La porosité des films minces est donnée par la relation [71]:

$$P = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] \times 100\% \quad (04)$$

Où n est l'indice de réfraction du film et n_d l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$) [72]

Le tableau (4) représente les valeurs de l'indice de réfraction, des épaisseurs et des porosités des films minces de TiO₂ en fonction de la concentration du dopant et la température de traitement.

Tableau 4 : indices de réfraction, épaisseurs et porosité des films minces de TiO₂ en fonction de la température et des concentrations de dopage

Dopage	Température	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)	Porosité (%)
TiO ₂ non dopé				
/	350°C	1,8224	283	56,62
/	400°C	1,9565	232	47,15
/	450°C	2,0566	176	39,64
TiO ₂ dopé Eu ³⁺				
1%	350°C	2,1018	161	36,13
1%	400°C	2,1153	154	35,06
1%	450°C	2,1524	149	32,10
1%	500°C	2,1956	137	28,59
5%	500°C	2,2202	141	26,56
10%	500°C	2,2564	150	23,53
TiO ₂ dopé Ce ³⁺				
1%	300°C	2,1405	160	33,06
1%	400°C	2,2616	143	23,09
5%	300°C	2,1628	164	31,26
5%	400°C	2,3550	151	15,03
10%	300°C	2,3358	169	16,72
10%	400°C	2,4017	158	10,88
TiO ₂ dopé Al ³⁺				
1%	300°C	2,2107	167	27,35
1%	400°C	2,3424	153	16,14
5%	300°C	2,2981	172	19,98
5%	400°C	2,4038	157	10,69
10%	300°C	2,3813	177	12,71
10%	400°C	2,4103	162	10,11

On remarque sur le tableau 4 que l'épaisseur de la couche mince varie de manière inversement proportionnelle avec la température de traitement. On remarque la même chose concernant la porosité des films.

D'autre part, alors que l'épaisseur s'accroît en fonction de la concentration de dopage; la porosité diminue considérablement en fonction de la concentration et atteint une valeur de 10,11% pour 10% Al.

La valeur de l'indice de réfraction varie de manière proportionnelle avec la température de traitement ou la concentration de dopage, elle prend une valeur maximale dans le cas de 10% Al.

6. PROTOCOLE DE PREPARATION DES POUDRES DE TiO₂

La solution (dopée ou non) est évaporée lentement à température ambiante pour donner une poudre. Puis, les solvants résiduels (isopropanol, l'acide acétique et le méthanol) ont été éliminés en chauffant le produit à 120 °C pendant 48h. La poudre résultante a été broyée en utilisant un broyeur automatique.

6.1. ETUDE STRUCTURALE DES POUDRES DE TiO₂ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.

La figure 39 représente les spectres Raman de la poudre de TiO₂ traitée à différentes températures. Le tableau 6 (Annexe) résume les nombres d'ondes de cette poudre.

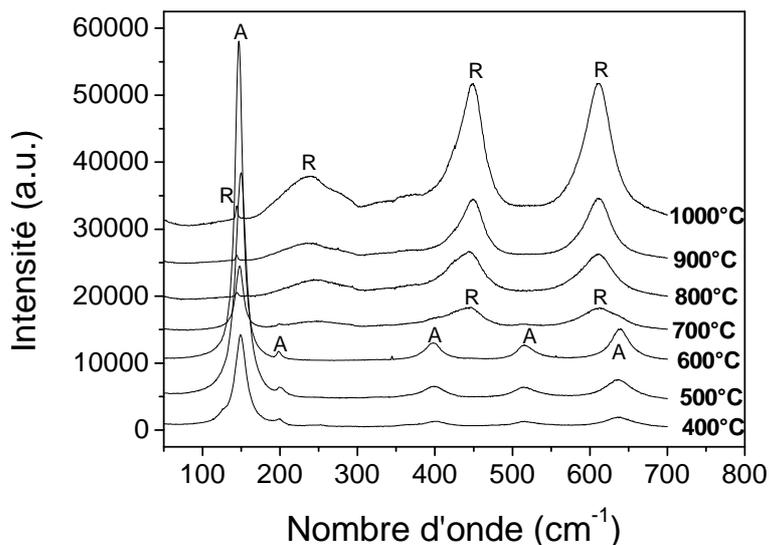


Figure 39 : Spectres Raman de poudres de TiO₂ traitée à différentes températures

Comme on peut le voir sur la figure – 39 la phase anatase est observée de 400°C jusqu'à 600°C, mais à 700°C et plus, c'est la phase rutile qui est dominante.

6.2. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA POUDRE DE TiO₂ DOPEE EUROPIUM

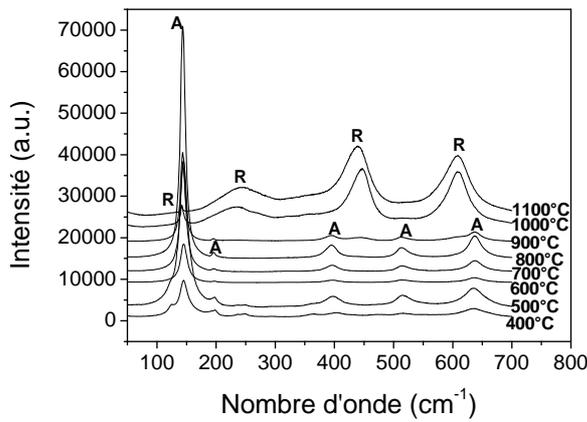


Figure 40 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1%Eu

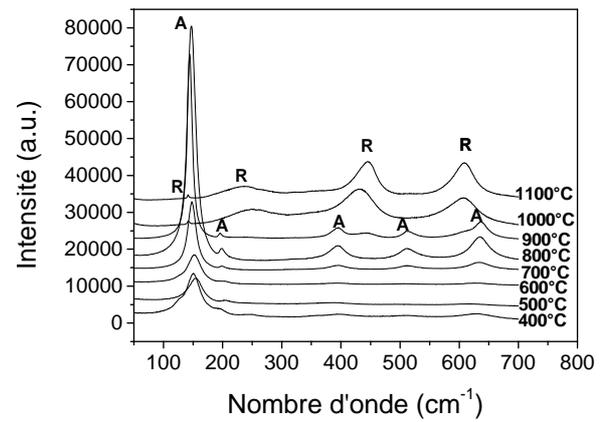


Figure 41 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2%Eu

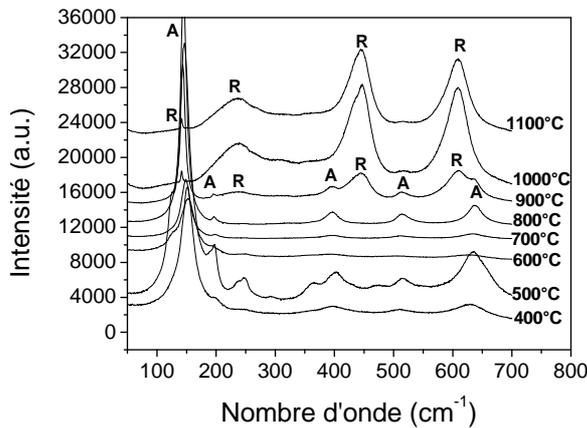


Figure 42 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5%Eu

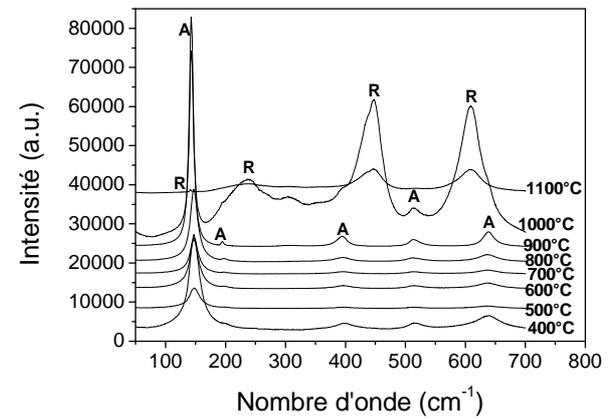


Figure 43 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7%Eu

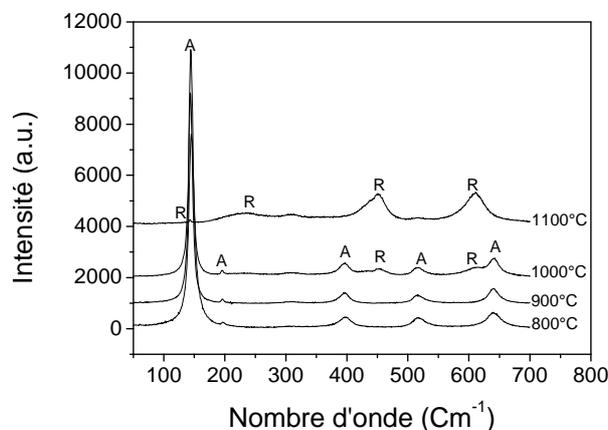


Figure 44 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Eu

6.3. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA POUDRE DE TiO₂ DOPEE CERIUM

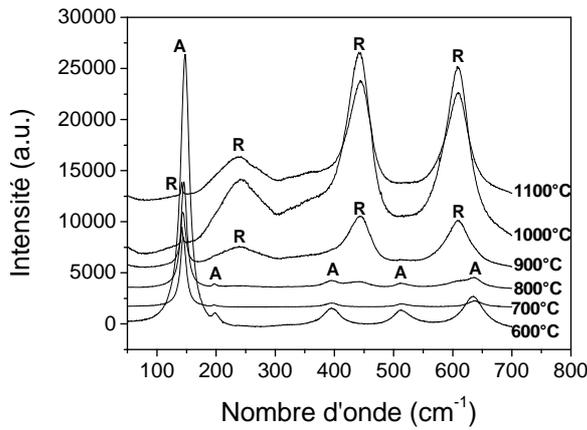


Figure 45 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1%Ce

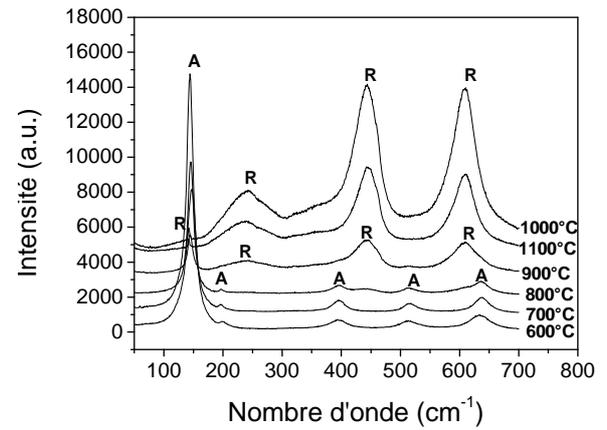


Figure 46 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2%Ce

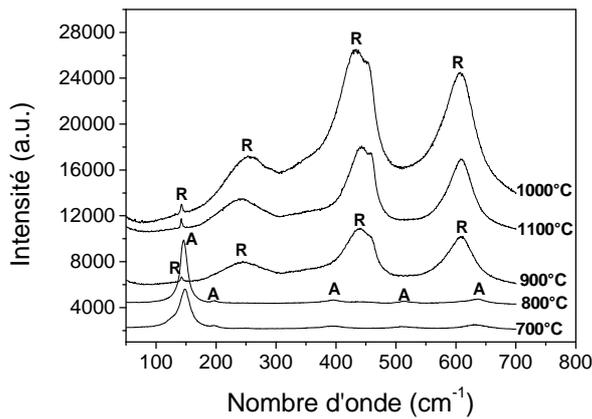


Figure 47 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5%Ce

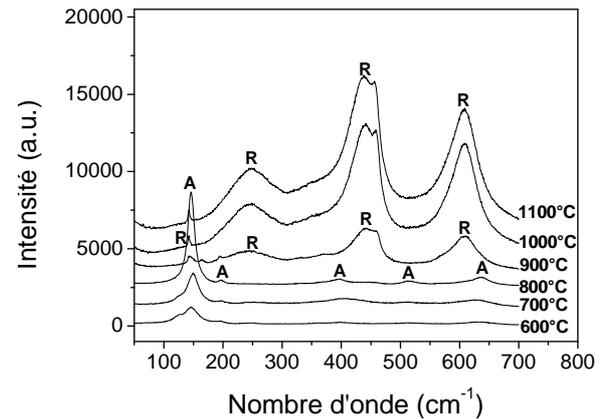


Figure 48 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7%Ce

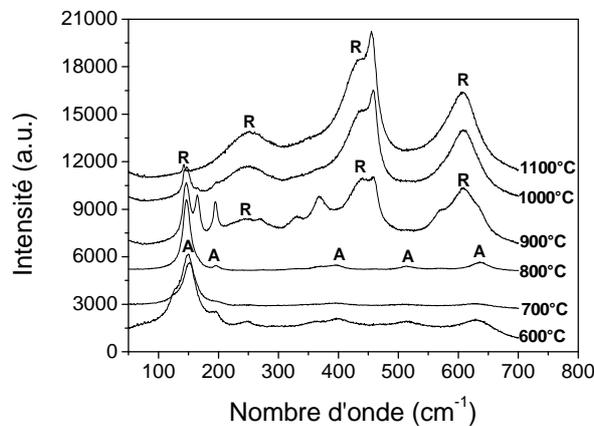


Figure 49 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Ce

6.4. SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA POUDRE DE TiO₂ DOPEE ALUMINIUM

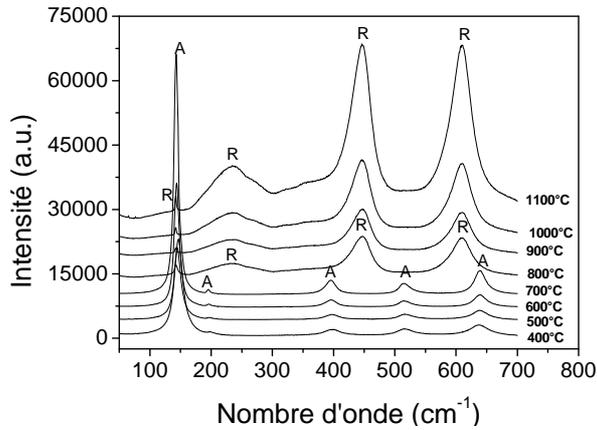


Figure 50 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1% Al

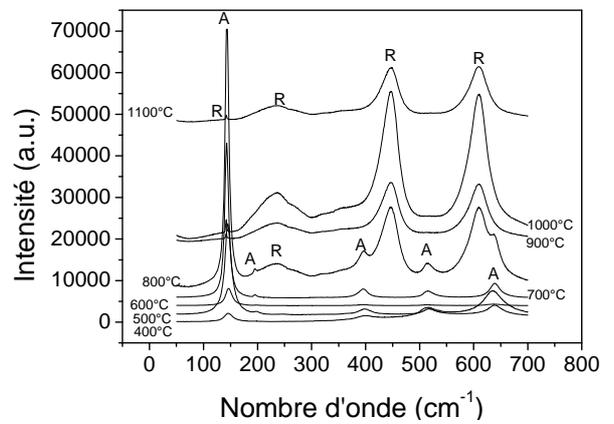


Figure 51 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2% Al

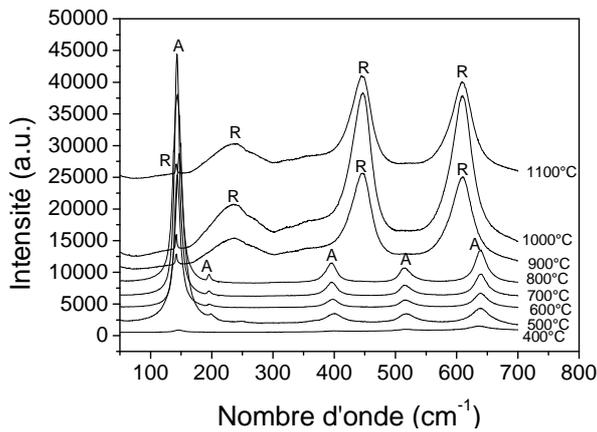


Figure 52 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5% Al

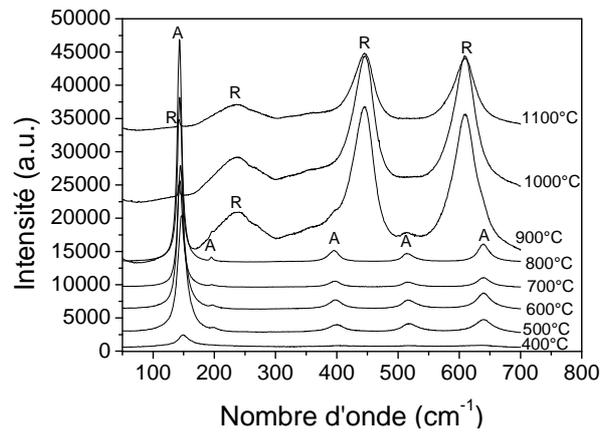


Figure 53 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7% Al

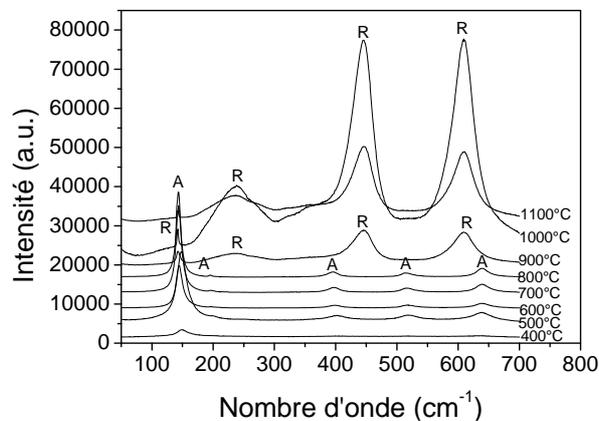


Figure 54 :
Spectres Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Al

Les spectres Raman de la poudre TiO₂ dopée Eu³⁺ (1, 2, 5, 7, 10)% sont représentés dans les figures (40-44). Pour les concentrations de 1% et 2% la phase anatase est dominante de 400°C jusqu'à 900°C, alors que la phase rutile apparait à une température de 1000°C et plus ; sauf pour une concentration de 5% Eu³⁺ où elle se manifeste à 900°C, on remarque aussi un mélange de phase à 1000°C pour une concentration de 7% et 10%. En comparaison avec la poudre TiO₂ non dopée, on a une augmentation de la température pour laquelle la phase anatase est stable (de 600°C jusqu'à 900°C). Ceci montre le rôle important que joue les ions d'Eu³⁺ dans la stabilisation de la phase anatase, même avec une concentration de 1% seulement.

Pour les poudres TiO₂ dopées (1, 2, 5, 7, 10)% Ce³⁺, Les spectres Raman sont représentés dans les figures (45-49). La phase rutile apparait cette fois à 900°C, les ions Ce³⁺ joue un rôle semblable à celui des ions Eu³⁺ dans la stabilisation de la phase anatase, là aussi on remarque que l'augmentation de la concentration ne joue pas un grand rôle, la phase rutile apparait à 900°C pour toutes les concentrations.

Pour les poudres TiO₂ dopées (1, 2, 5, 7, 10)% Al³⁺, Les spectres Raman sont représentés dans les figures (50-54). Pour une concentration de 1%, de 400°C jusqu'à 700°C on a la phase anatase, ensuite pour une température de 800°C et plus la phase rutile est dominante. Pour une concentration de 2%, cette fois on a un mélange de phases pour une température de 800°C, alors que pour le reste des concentrations la phase rutile n'apparait qu'à une température supérieure ou égale à 900°C. Si on veut faire un choix pour stabiliser la phase anatase, les ions Eu³⁺ semblent être les meilleurs, et ceci pour une concentration de 1% seulement.

Les tableaux (7-22) (Annexes) résument les nombres d'ondes des poudres dopées.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

EFFETS DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA TENEUR EN TiO_2 SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS MINCES TiO_2-SiO_2 DOPES Eu^{3+}

1. INTRODUCTION

Les films minces d'oxydes binaires, préparés par différents procédés, connaissent un grand intérêt pour la communauté scientifique [73-80]. Grâce à une bonne stabilité chimique, un faible coefficient de dilatation thermique et un indice de réfraction élevé, les couches minces d'oxydes binaires (TiO_2-SiO_2) peuvent être utilisées dans de nombreuses applications (guides d'ondes optiques, filtres optiques, capteurs optiques et de manière générale en optoélectronique) [81-83]. Ces films sont également bien adaptés à l'incorporation d'ions de terres rares [84]. L'une des raisons de l'utilisation de ce type de matériau réside dans les avantages et les facilitations que présentent leurs conditions d'élaborations : basse température, grande homogénéité et surtout la possibilité de contrôler leurs indices de réfraction [85]. Ainsi, après dopage avec des cations trivalents tels que des cations Eu^{3+} ou Er^{3+} , le matériau obtenu peut être utilisé dans des dispositifs de type guides d'ondes planaires actifs. En outre, les bonnes propriétés de photoluminescence des cations Eu^{3+} , les prédispose pour des utilisations potentielles dans les matériaux luminescents [86, 87]. Les propriétés des systèmes binaires (TiO_2-SiO_2) dépendent fortement de la teneur en TiO_2 [88] et de la température de recuit [89].

L'étude réalisée, par J. Zhao et al. [90], sur les effets de la température et de la teneur en TiO_2 sur les propriétés de photoluminescence des poudres de (TiO_2-SiO_2) dopés avec des cations Eu^{3+} , montre que pour certaines conditions de température de calcination et de teneur en TiO_2 , il y a apparition d'îlots d'agrégats Eu^{3+} .

Dans leur étude sur les propriétés optiques et la structure locale d' Eu^{3+} dans les verres binaires (TiO_2-SiO_2), élaborés par voie sol-gel, H. You et M. Nogami ont observé un transfert d'énergie de la bande de vibration de la liaison Oxygène-Titane (O-Ti) vers les cations Eu^{3+} [91]. De plus, ils ont constaté que l'intensité d'émission

augmente avec la teneur en TiO_2 . Ils attribuent l'augmentation de l'émission du film au fait que TiO_2 réduit de manière significative la présence de cluster d' Eu^{3+} .

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'évolution des propriétés optiques des films minces d'oxydes binaires (TiO_2-SiO_2) dopés Eu^{3+} , préparés par la technique dip-coating. La concentration molaire d'euporium a été fixée à 1% tandis que le ratio des concentrations molaires $[TiO_2]/[SiO_2]$ varie de 25% à 100% (film de TiO_2 pur). Pour ce faire, nous allons nous intéresser aux effets de la température de recuit et de la teneur en TiO_2 sur les propriétés de photoluminescence de ces films. En outre, la structure de la poudre résultante du sol ayant servi au dépôt a été étudiée par spectroscopie Raman.

2. EXPERIENCES

2.1. PREPARATION DU SOL

La solution de départ est obtenue en mélangeant le TétraEthylOrthoSilicate de formule chimique $Si(OC_2H_5)_4$ dont l'acronyme est TEOS, l'éthanol de formule chimique C_2H_5OH dont l'acronyme est EtOH, l'eau désionisée H_2O , et l'acide chlorhydrique HCl. Ce sol est préhydrolysé pendant 1 heure à température ambiante. Le rapport molaire de TEOS: HCl: EtOH: H_2O est de 1: 0,01: 37,9:2. Une solution éthanoïque ; préparée en utilisant deux précurseurs l'isopropoxyde de titane $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ et l'Euporium (III) nitrate pentahydrate $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; est ajoutée à la solution contenant le TEOS. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.

2.2. ELABORATION DES FILMS

Les couches minces de (TiO_2-SiO_2) dopées Eu^{3+} ont été déposées par dip-coating sur des substrats de silicium. Le film final est en fait composé de dix couches. Après chaque dépôt d'une couche, le film est recuit à l'air pendant 15 minutes à une température de $400^\circ C$ et ce afin d'éliminer tous les résidus des solvants organiques d'une part et d'assurer une meilleure adhérence inter couche d'autre part. Enfin, les films sont stabilisés par un recuit à l'air à une température de $400^\circ C$ pendant 30 minutes. Dans le but d'étudier l'effet de la température de calcination sur les propriétés de photoluminescence, les films ainsi obtenus ont été recuits ; dans un intervalle de température allant de $400^\circ C$ à $1300^\circ C$; à l'air pendant 30 minutes.

2.3 CARACTERISATION DES FILMS

Tous les spectres ont été réalisés à température ambiante. Les spectres Raman ont été obtenus, dans une configuration confocale, en utilisant un spectromètre à trois réseaux (Jobin-Yvon T64000), la gamme spectrale variant de 50 cm^{-1} à 700 cm^{-1} . La source d'excitation est la raie $514,5\text{ nm}$ d'un laser Ar^+ avec une puissance de 200 mW .

Les spectres de transmittance ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 UV-Vis-IR.

Les Spectres de photoluminescence ont été enregistrés à la température ambiante en excitant les échantillons par un laser argon avec une longueur d'onde de 351 nm et une puissance de 25 mW . La lumière émise a été reproduite sur les fentes d'un monochromateur Jobin-Yvon U1000 et recueilli à l'aide d'un photomultiplicateur de type Hamamatsu R943-02. Par ailleurs, la puissance du laser, l'emplacement des échantillons, ainsi que celles des éléments optiques (lentilles, miroirs,...) ont été fixés avec précision de la même façon afin de pouvoir effectuer une analyse comparative entre les différents spectres.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les figures 55, 56, 57 et 58 montrent les spectres de transmission des films minces (TiO_2-SiO_2) dopés 1% Eu^{3+} de composition respectives ($25\%TiO_2-75\%SiO_2$), ($50\%TiO_2-50\%SiO_2$), ($75\%TiO_2-25\%SiO_2$) et $100\%TiO_2$ et recuits à différentes températures. On constate que tous les spectres exhibent des motifs d'interférences. Ces interférences sont exploitées pour la détermination des épaisseurs et des indices de réfraction des films.

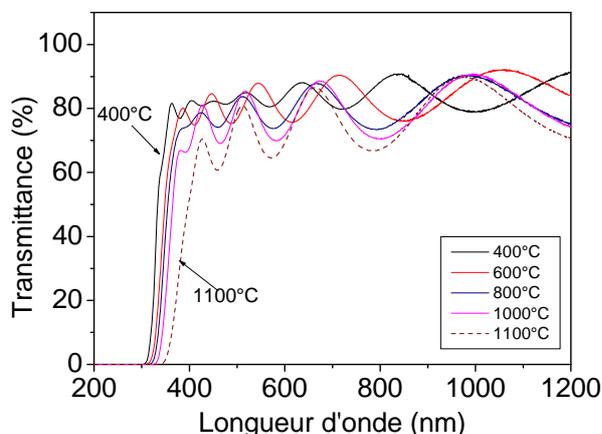


Figure 55 : Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu^{3+} et de composition ($25\%TiO_2-75\%SiO_2$)

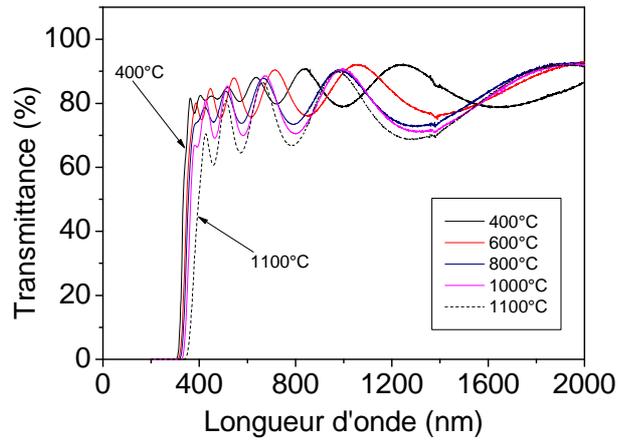


Figure 56 : Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu^{3+} et de composition (50% TiO_2 -50% SiO_2)

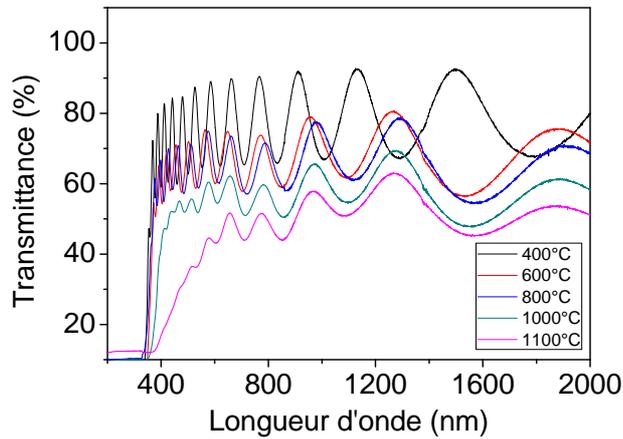


Figure 57 : Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu^{3+} et de composition (75% TiO_2 -25% SiO_2)

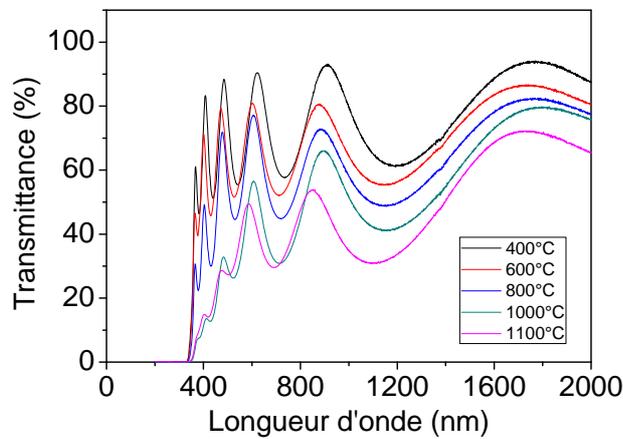


Figure 58 : Spectres de transmittance des films minces dopés 1% Eu^{3+} et de composition 100% TiO_2

Les valeurs des épaisseurs (e) et des indices de réfraction (n) des différents films étudiés sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Epaisseur (e) et indice de réfraction (n) des films minces

[xTiO₂-(100-x)SiO₂] dopés 1% Eu³⁺ pour différentes températures de recuits (T)

T (°C)	25TiO ₂ -75SiO ₂		50TiO ₂ -75SiO ₂		75TiO ₂ -25SiO ₂		100% TiO ₂	
	e (nm)	n	e (nm)	n	e (nm)	n	e (nm)	n
400	467,85	1,560	503,67	1,658	551,25	1,901	594,84	2,043
500	429,85	1,585	499,32	1,686	545,37	1,933	578,15	2,078
600	408,50	1,587	467,54	1,736	530,57	1,976	562,23	2,107
700	377,42	1,593	445,79	1,758	521,56	2,000	550,21	2,158
800	359,79	1,598	408,11	1,760	480,33	2,020	525,09	2,272
900	308,21	1,619	353,39	1,816	419,98	2,040	485,06	2,310
1000	299,50	1,634	342,06	1,848	392,39	2,099	460,94	2,350
1100	296,24	1,642	318,00	1,869	345,69	2,180	365,35	2,380

La figure 59 présente l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film en fonction de sa température de calcination. On constate que pour une même température de recuit, l'épaisseur du film et son indice de réfraction augmentent avec la teneur en TiO₂. En outre, pour un film de composition fixée son épaisseur diminue avec la température de recuit, alors que son indice de réfraction augmente. Cela résulte en fait de la densification du matériau.

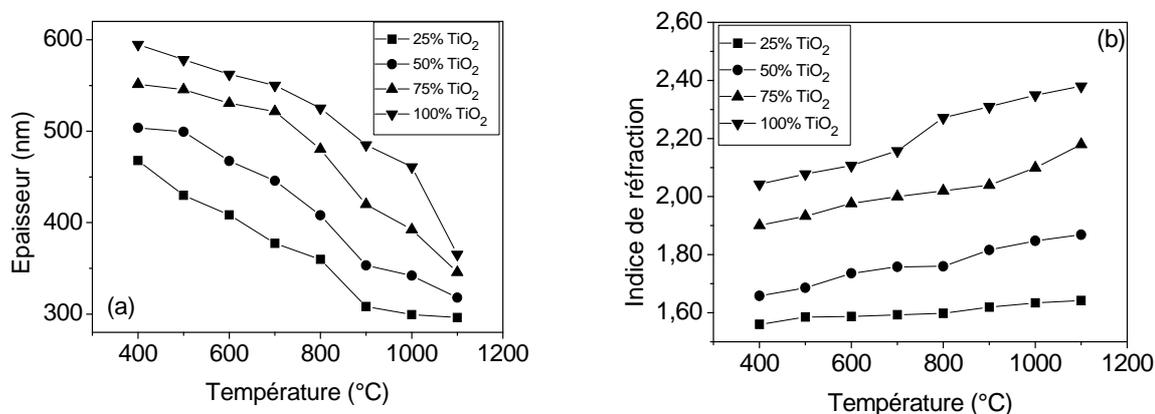


Figure 59 : Evolution de l'épaisseur (a) et de l'indice de réfraction (b) avec la température de recuit et la teneur en TiO₂

La figure 60 montre les spectres d'émission des films binaires $xTiO_2-(100-x)SiO_2$ dopés à 1% Eu^{3+} et recuits à différentes températures dans un intervalle variant de 400°C à 1100°C. Pour chaque spectre de photoluminescence, on note la présence de cinq bandes d'émission centrées respectivement à 579 nm, 594 nm, 613 nm, 653 nm et 703 nm. Ces raies correspondent aux transitions entre le niveau excité 5D_0 et respectivement les 5 niveaux 7F_j avec j variant de 0 à 4 (7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 et 7F_4) de l' Eu^{3+} [92, 93]. La raie à 613 nm de la transition $^5D_0-^7F_2$, est responsable de l'émission rouge caractéristique des cations Eu^{3+} . On constate aussi que l'intensité d'émission des cations d'euprium augmente de manière proportionnelle avec la teneur en TiO_2 . L'intensité d'émission maximale a été enregistrée pour les films recuits à 600°C pour une teneur de 25% en TiO_2 et à 500°C pour des teneurs en TiO_2 de 50% et 75%. De manière générale, si l'on veut maintenir la qualité de l'émission avec un recuit à basse température, il faut augmenter la teneur du film en TiO_2 . On constate aussi que pour les films à faible teneur en TiO_2 (25%) l'intensité de photoluminescence augmente avec la température de calcination, jusqu'à 600°C, puis diminue quant la température augmente. Ce phénomène d'inversion est probablement dû à l'effet de trempe [90]. Cependant, pour des films à fortes teneurs en TiO_2 50% et 75%, la température d'inversion se situe à 500°C.

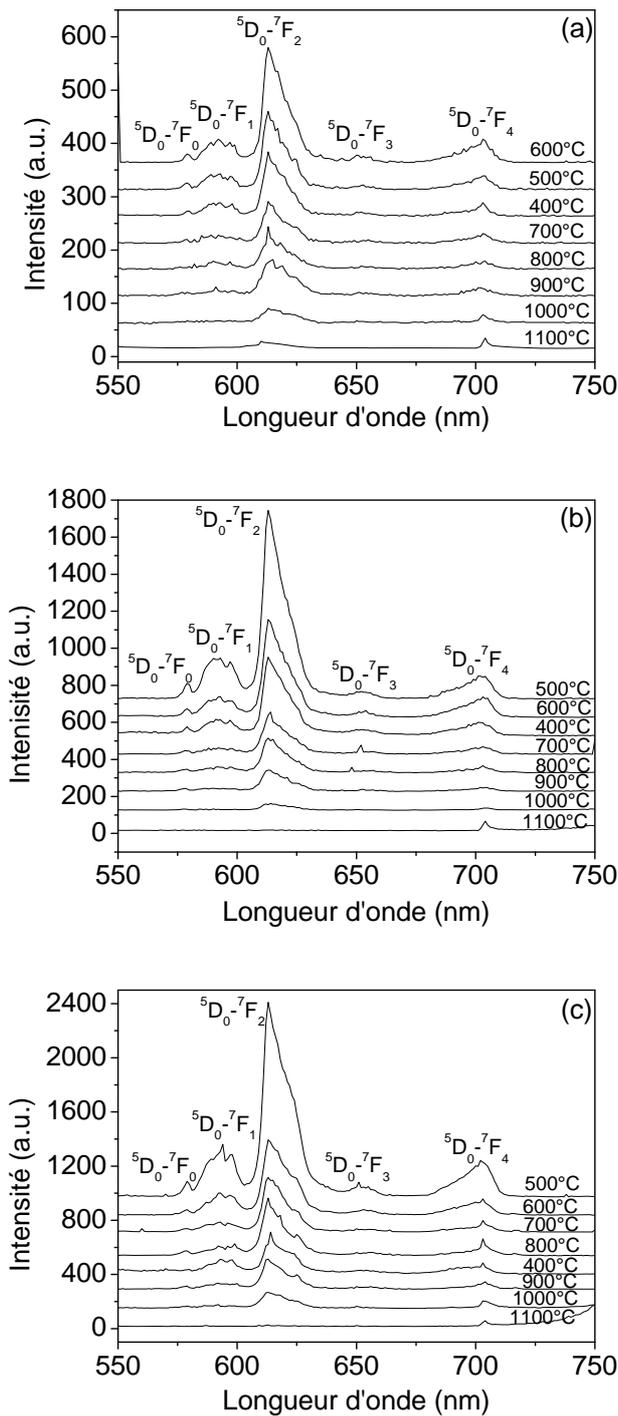


Figure 60 : Spectres d'émission des films minces $x\text{TiO}_2\text{-(100-x)SiO}_2$ dopés 1% Eu^{3+} (a) $x=25$, (b) $x=50$, (c) $x=75$

La figure 61 représente l'évolution de l'intensité intégrée de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ en fonction de la température de recuit pour des films de différents teneurs en TiO_2 . On constate que cette intensité augmente avec la concentration en TiO_2 pour les films binaires. On note des variations notables pour les films recuits à 500°C et

dont les teneurs en TiO_2 varient de 50% à 75%. You et Nogami [91] ont montré que l'incorporation du dioxyde de titane conduit à une amélioration de l'environnement du cation Eu^{3+} , ce qui facilite la formation de centres luminescents efficaces. En fait, ils suggèrent que le dioxyde de titane ralentit la formation d'agrégats d' Eu^{3+} . Comme la présence de ces agrégats est indésirable dans la plupart des matériaux optiques à cause de l'effet de trempe, l'ajout de TiO_2 semble répondre favorablement à la synthèse de ces matériaux. Il apparaît donc que TiO_2 joue un rôle prédominant dans la formation des centres luminescents efficaces dans les films binaires (TiO_2-SiO_2).

Cependant, dans le cas des films mono-oxyde (TiO_2 pur), cette intensité est nettement plus faible que celle des films binaires. Néanmoins, pour un recuit à $800^\circ C$, l'intensité d'émission de l'échantillon de TiO_2 est du même ordre de grandeur que celle des films binaires dont la teneur en TiO_2 est de 75%.

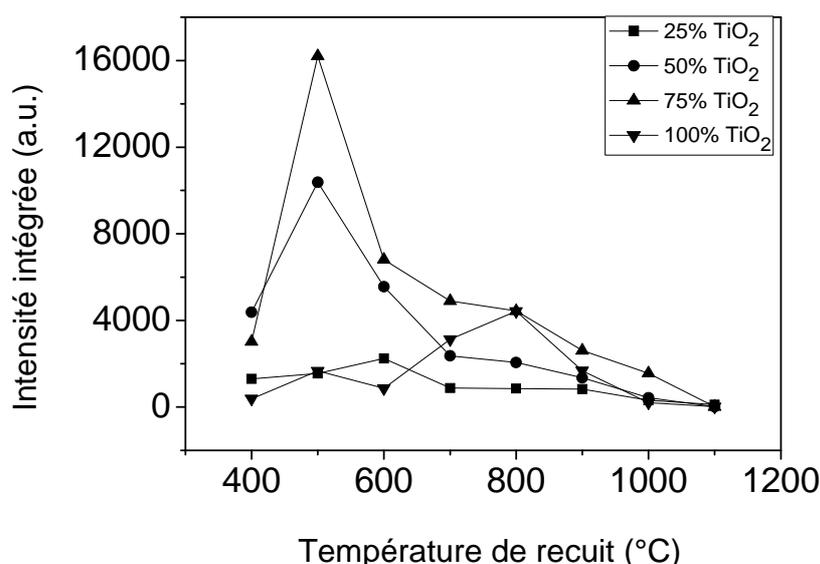


Figure 61 : Evolution de l'intensité intégrée de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ en fonction de la température de recuit

La figure 62 montre les spectres d'émission des couches minces de TiO_2 pur ($x = 100\%$) dopées à 1% Eu^{3+} et recuites à différentes températures ($400^\circ C$ - $1000^\circ C$). Ces spectres révèlent deux pics d'émission situés respectivement à 618 nm et 625 nm. En fait, c'est la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ de l' Eu^{3+} qui se manifeste avec ces pics. L'importante séparation de ces deux pics de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ indique que les

cations Eu^{3+} sont dans deux milieux structuraux différents, chacun se distinguant de l'autre dans sa symétrie ou dans sa nature chimique [94].

On relève que ce sont les films recuits à 800 °C qui possèdent la plus forte intensité d'émission. Ces spectres montrent d'autres pics d'émission de faibles intensités, situés respectivement à 596 nm, 662 nm et 717 nm. Ces pics correspondent aux transitions 4f-4f intrashell entre le premier état excité 5D_0 et respectivement les 3 niveaux 7F_1 , 7F_3 et 7F_4 .

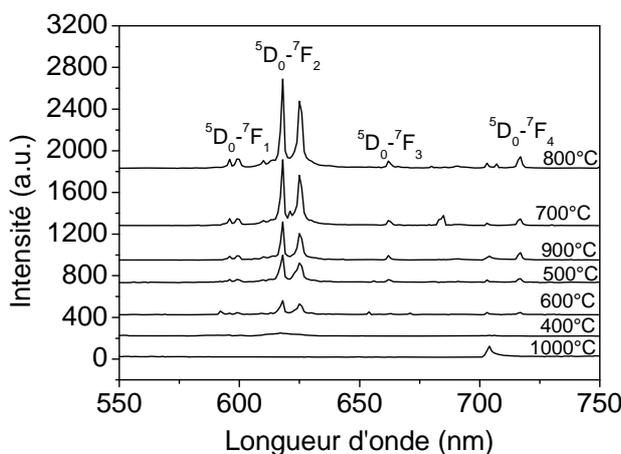


Figure 62 : Spectres d'émission des couches minces de TiO_2 dopées 1% Eu^{3+} et recuites à différentes températures (400°C-1000°C)

La figure 63 présente les spectres Raman de la poudre du sol $xTiO_2-(100-x)SiO_2$ dopé 1% Eu^{3+} et recuites à l'air pour différentes températures pendant 30 minutes. Les six raies associées aux six modes de vibrations (E_g , E_g , B_{1g} , A_{1g} , B_{1g} et E_g) de la phase anatase, dont les fréquences sont données dans le tableau 6, apparaissent pour tous les échantillons pour un recuit à 400°C, et ce quelque soit leur composition. Par contre les raies de la phase rutile apparaissent pour les échantillons de forte teneur en TiO_2 , 75% et 100% recuits à 1000°C et pour les échantillons de faible teneur en TiO_2 , 25% et 50% à une température de recuit plus élevée (1100°C).

Ces spectres semblent indiquer un phénomène de ségrégation entre deux phases séparées, l'une de TiO_2 et l'autre de SiO_2 . Cette séparation a été également observée dans d'autres systèmes binaires tels que (ZrO_2-SiO_2) [95]. Les résultats obtenus montrent l'influence de l'euporium et de SiO_2 sur la cristallisation de TiO_2 . Dans d'autres travaux [96-98], l'apparition de la phase rutile a été observée ; dans le

cas d'une poudre pure de TiO_2 ; pour une température de recuit de $800^\circ C$. Dans notre travail ; pour la poudre de TiO_2 dopé 1% Eu^{3+} ; la phase rutile apparaît pour des températures de recuit plus élevées à $1000^\circ C$. Ce résultat montre que les cations Eu^{3+} retardent l'apparition de la phase rutile, et par voie de conséquence comme des agents stabilisateurs de la phase anatase. En effet, leur présence joue un rôle important dans la stabilisation de la phase anatase. En revanche, lorsque la teneur en SiO_2 est égale ou supérieure à 50%, la phase rutile commence à être observée à $1100^\circ C$. Par conséquent, la présence massive de SiO_2 semble favoriser la stabilisation de la phase anatase.

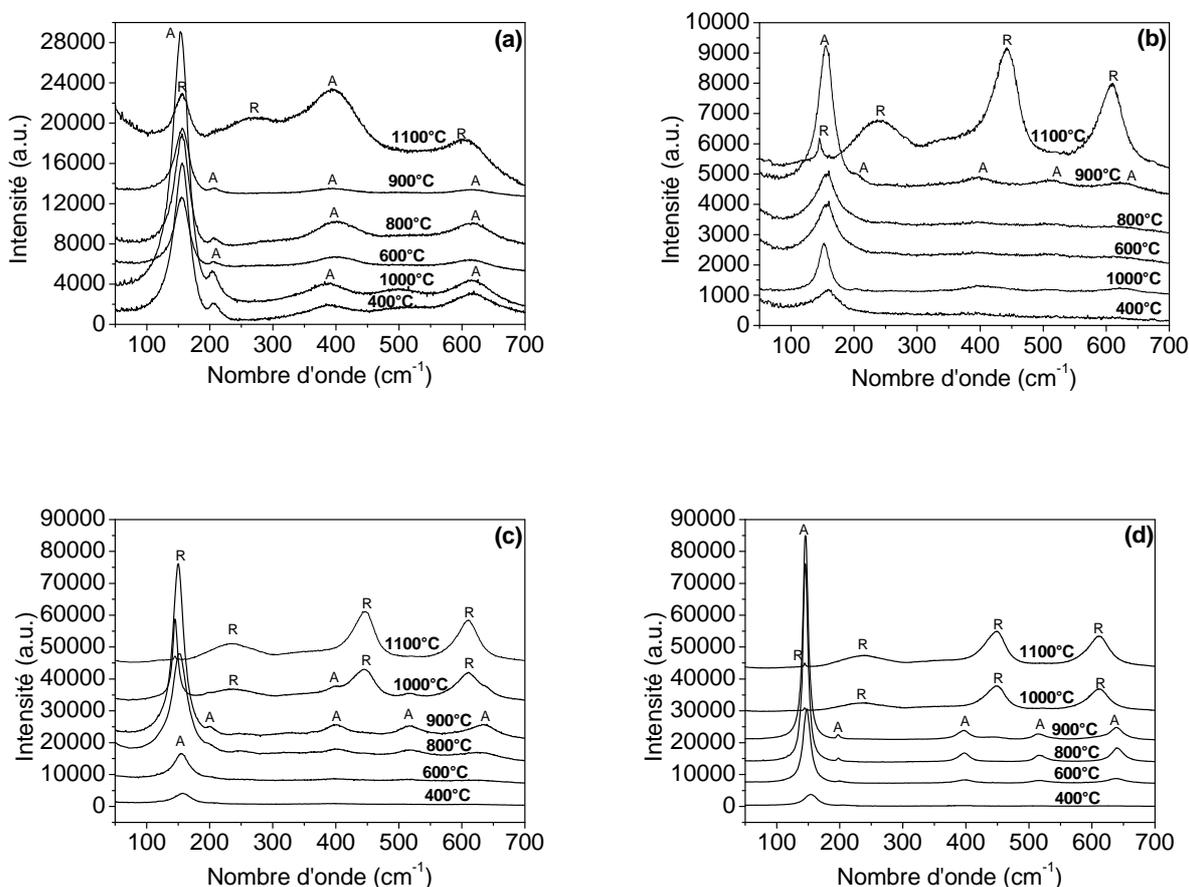


Figure 63 : Spectres Raman des poudres $[xTiO_2-(100-x)SiO_2]$ dopée 1% Eu^{3+} , recuites à différentes températures pendant 30 mn
 (a) 25% de TiO_2 , (b) 50% de TiO_2 , (c) 75% de TiO_2 et (d) 100% de TiO_2

Dans le tableau 6, nous portons les fréquences de vibration des phases anatase et rutile, obtenues par spectroscopie Raman, des poudres $[xTiO_2, (1-x) SiO_2]$ dopées 1% Eu^{3+} . Les valeurs portées dans ce tableau, dans le cas de la phase

anatase, sont celles obtenues pour un recuit à $800^{\circ}C$ et pour la phase rutile celles obtenues pour un recuit à $1100^{\circ}C$.

Tableau 6 : Fréquences Raman des poudres $[xTiO_2-(100-x)SiO_2]$, recuites à $800^{\circ}C$ pour la phase anatase et à $1100^{\circ}C$ pour la phase rutile

Fréquence (cm^{-1})	25TiO ₂ -75SiO ₂	50TiO ₂ -50SiO ₂	75TiO ₂ -25SiO ₂	100% TiO ₂	Affectation
Anatase					
ν_1	156	155	152	145	E _g
ν_2	207	203	203	197	E _g
ν_3	401	397	399	398	B _{1g}
ν_4	517	501	519	515	A _{1g}
ν_5	517	501	519	515	B _{1g}
ν_6	619	630	629	640	E _g
Rutile					
ν_1	145	145	144	144	B _{1g}
ν_2	256	237	238	239	Multi-phonon process
ν_3	428	442	445	448	E _g
ν_4	607	610	611	612	A _{1g}

4. CONCLUSION

Les investigations menées sur des films minces d'oxydes binaires (TiO_2-SiO_2) dopés Eu^{3+} ; préparés par la technique dip-coating du procédé sol-gel; de différentes compositions et recuites à différentes températures montrent que la présence de SiO_2 et des cations Eu^{3+} est importante pour la stabilisation de la forme anatase du dioxyde de titane. Les traitements cumulés des échantillons indiquent que l'épaisseur du film diminue en fonction de la température de traitement, et l'indice de réfraction augmente en fonction de la concentration de Ti et de la température de traitement thermique. Les spectres d'émission des couches minces TiO_2-SiO_2 dopées 1% Eu^{3+} montrent que l'intensité d'émission augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 . Par conséquent TiO_2 joue un rôle crucial dans la formation des centres luminescents dans les films de TiO_2-SiO_2 . En outre, il a été constaté que les propriétés de photoluminescence des films minces TiO_2-SiO_2 dopés Eu^{3+} dépendent fortement de la concentration de TiO_2 et des températures du traitement thermique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'évolution structurale montre que la phase anatase est bien la forme allotropique en équilibre thermodynamique à basse température, alors que la phase rutile est celle en équilibre à haute température. Ces résultats corroborent ceux déjà observés par d'autres chercheurs.

On utilisant la technique dip-coating on a pu élaborer des couches épaisses ($e \approx 5 \mu\text{m}$) en redispersant la poudre de sol. L'irradiation avec un laser ArF à excimère nous a permis d'effectuer la cristallisation locale de films de dioxyde de titane, leur caractérisation structurale a été réalisée par micro-spectroscopie Raman. A une densité d'énergie égale à 170 mJ/cm^2 on a obtenu la phase anatase, tandis que pour une densité d'énergie par impulsion de 495 mJ/cm^2 , la phase rutile était dominante. Cette méthode de cristallisation par laser permet le choix des zones qu'ont veut cristalliser et la phase cristalline souhaitée peut être obtenue à partir d'un choix adéquat des paramètres du laser. La cristallisation par laser est effectuée à température ambiante, par conséquent ce procédé peut être étendu à des substrats flexibles, tels que les matériaux polymères organiques.

Nous avons observé un assombrissement des zones irradiées, qui dépend de la densité d'énergie du laser par impulsions et du nombre d'impulsions, cette dépendance a été expliquée par un effet de piégeage ou de diffusion. Ce procédé de cristallisation par laser pourrait être utile pour la conception de filtres localisés neutres et réglables. En utilisant ce type d'irradiation laser les températures locales peuvent atteindre des valeurs assez élevées (plus de 700°C), de telles températures sont capables d'éliminer complètement les molécules de Polyéthylène Glycol, qui laisseront à leurs places des nanotrous. Ceci aura pour conséquence l'augmentation de la porosité du matériau, favorisant par la suite la percolation des électrolytes pour des applications relatives aux électrodes des cellules solaires

Par ailleurs, l'effet du dopage sur les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 a été étudié pour plusieurs valeurs de concentration et de traitement thermiques. Le dopage des films de TiO_2 par des éléments de terres rares (Eu^{3+} et Ce^{3+}) ou des éléments métalliques (Al^{3+}), semblent stabiliser la phase anatase à plus haute température retardant ainsi sa transformation en rutile. Le dopage n'a aucun effet sur la position du gap des films, et reste dans l'ultra violet à 300 nm . Alors que l'épaisseur du film ne varie pas de manière significative avec la concentration en agents

dopants, l'indice de réfraction augmente avec le dopage et la porosité diminue de manière notable. L'épaisseur et la porosité des films varient de manière inversement proportionnelle avec la température de recuit.

D'autre part, Des films minces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dopés Eu^{3+} ont été préparés par la méthode sol-gel. La présence de SiO_2 avec TiO_2 a été jugée importante pour la stabilisation de la forme anatase du dioxyde de titane. L'épaisseur du film mince, d'oxyde binaire ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) dopé 1% Eu^{3+} , augmente avec la concentration en TiO_2 , de même pour son indice de réfraction. En outre, la photoluminescence de ces films s'améliore avec la concentration en TiO_2 . En effet, l'augmentation de la concentration en TiO_2 améliore l'environnement des cations Eu^{3+} , créant ainsi des centres luminescents efficaces. Cet effet est sans doute dû à ce que TiO_2 réduit la formation d'agrégats de Eu^{3+} , qui sont indésirables dans les matériaux optiques. Par conséquent TiO_2 joue un rôle crucial dans la formation des centres luminescents dans les films de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Nous avons constaté que les propriétés de photoluminescence des films minces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dopés Eu^{3+} dépendent fortement de la concentration de TiO_2 et des températures du traitement thermique.

En prolongement de ce travail, nous comptons étudier les conditions idoines de dopage des films binaires (nature de l'agent dopant, concentration, conditions de densification par laser,...) en vue de l'obtention de matériaux optiques performants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L'Encyclopédie du développement durable.
(<http://www.encyclo-ecolo.com/Titane>)
- [2] Ulrike Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.
- [3] F.A. Grant, Rev. Mod. Phys. 31 (1959) 646.
- [4] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [5] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, Nature 410 (2001) 653.
- [6] Y. Choi, S. Yamamoto, T. Umebayashi, M. Yoshikawa, *Solid State Ionics*, **172**, (2004), 105
- [7] H. LEROUX, L. GLASSER, Journal of Materials Chemistry, **7**, 5, Pages 843-851, (1997)
- [8] T. Girot, S. BEGIN-COLIN, X. DEVAUX et G. LE CAER, Mécanosynthèse de TiO₂ II et analyse du broyage, Matériau, (2002)
- [9] Tracy L.Thompson and John T. Yates, Jr., Chemical Reviews 2006, 106, 4428-4453.
- [10] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Pazul, M.L. Chabinyk and G.M. Whitesides, Appl. Phys. Let., 12, (2002), 80
- [11] J.P. Bearinger, C.A. Orme and, J.L. Gilbert, surface science, 491, (2002), 370-387
- [12] M. Gratzel, P. Bonhote, Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semi conducteurs monocristallin, Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique de Lausanne, (1995)
- [13] L. Aznazidi et al., synthèse d'aérogels nanométriques de TiO₂ et leur application photocatalytique, Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, université Paris XIII, (1998)
- [14] J. Rancourt, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)
- [15] P.-C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, Appl Environ Microbiol 65, 4094 (1999).

- [16] A. Mills, r. Davies, and D. Worsley, *Chem Soc Rev* 22, 417 (1993).
- [17] S. Bourgeois, P. L. Seigneur and M. Perdereau, *Surface science*, 328 (1995) 105.
- [18] C. Li, Z. Zheng, F. Zhang, S. Yang, H. Wang, L. Chen, F. Zhang, X. Wang and X. Liu, *Nuclear instrumentation and methods in physics research B*, 169 (2000) 21-25.
- [19] V. Blondeau-Patissier, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (2001).
- [20] E. Oesterschulze, K. Masseli and R. Kassing, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 341 (1991) 70-73.
- [21] U. Scheithauer, W. Höslér and G. Riedl, *Surface and interface analysis*, 20 (1993) 519-523.
- [22] L. Calliari, L. Gonzo and V. Micheli, *Surface and interface analysis*, 21 (1994) 571-575.
- [23] H. Bubert and H. Jenett, *Anal. Chem.*, 335 (1989) 643-647.
- [24] I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. P. Jr, R. A. Vidal and J. Ferron, *Surface and coatings Technology*, 122 (1999) 67-71.
- [25] I. Vaquila, M. C. G. P. Jr and J. Ferron, *Physical review B*, 55 (20) (1997) 13925-13931.
- [26] L. HOLLAND, *Vacuum deposited thin films*, Champmann et Hall, London (1966)
- [27] Mark C. Barnes, Sunil Kumar, Len Green, Nong-Moon Hwang, Andre R. Gerson, *Surf. Coat. Technol.*, 190, (2005), 321-330
- [28] R.J.G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*, Elsevier, New York, (1968), p266
- [29] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, P.E. Meagher, *Z. Kristallogr.*, 136, (1972), 273
- [30] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol - Gel Science", Academic Press, New York (1990).
- [31] L. C. Klein, "Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988).
- [32] L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, *Acta Physiochim*, U.R.S.S., 17 (1942), p. 42 - 54.

- [33] D. MEYERHOFER, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), p. 3993 - 3997.
- [34] H. FLOCH, P. BELLEVILLE, J.-J. PRIOTTON et al, "Sol-gel optical coatings for lasers, I, II, and III", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, n° 10, 11, 12 (1995).
- [35] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂," *Physical Review* 154(2), 522 (1967).
- [36] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase TiO₂," *Journal of Raman Spectroscopy* 7(6), 321 (1978).
- [37] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids.* 89 (1987) 206.
- [38] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leautic, "Ultrastructure processing of advanced ceramics". Ed J. D Mackenzie, D. R. Ulrich. Willey. Newyork (1988).
- [39] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 65.
- [40] J. A. Alary, A. Larbot, C. Guizard, L. Cot and J. Gillot, *J. Non-Cryst. Solids.* 104 (1988) 161.
- [41] I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard and L. Cot, *J. Non-Cryst. Solids.* 98 (1992) 393.
- [42] Quang Vinh LAM, "Elaboration et caractérisation de couches minces vitreuses dopées par des nano-particules semi-conductrices", Thèse, 27 Octobre 2006, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [43] Abdelhalim Bahtat "Elaboration et étude spectroscopique de couches minces de TiO₂ optiquement guidantes: rôle du dopage par les ions Eu³⁺ et Er³⁺", Thèse, 12 Janvier 1996, Université de Claude Bernard Lyon 1.
- [44] N. Asakuma, T. Fukui, M. Aizawa, M. Toki, H. Imai and H. Hirashima, *J. of Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 333.
- [45] Y. Wu, K. Choy, L. L. Hench, *Appl. Surf. Sci.*, 247 (2005) 378.
- [46] O. Van Overschelde, R. Snyders, M. Wautelet, *Appl. Sur. Sci.*, 254 (2007) 971.
- [47] D. R. Toussaint, L. D. Laude, V. M. Geskin, R. Lazzaroni and R. Gouttebaron, *Thin solid films*, 440 (2003) 268.

- [48] F. J. Yasir, L. Zhu, *Scripta Mater.*, 60 (2009) 467.
- [49] H. Ma, G. Guo, J. Yang, Y. Guo, Ninghua Ma, *Nucl. Instr. Meth. B*, 264 (2007) 61.
- [50] Z. Tebby, O. Babot, T. Toupance, D. Park, G. Campet, and M. Delville, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 7260.
- [51] F.G. Araujo, T. Chia, L.L. Hench, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2 (1994) 729
- [52] D. Ganz, A. Reich, M.A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 242
- [53] G. Delabrouille, T. Chia, J.K. West, L.L. Hench, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2 (1994) 723
- [54] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, *J. Raman Spectrosc.*, 37, (2006), 1416.
- [55] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri and P. Milani, *Phys. Rev. B*, 75, (2007), 045416.
- [56] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu and G.H. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 253, (2007), 7497.
- [57] D. R. Toussaint, L. D. Laude, V. M. Geskin, R. Lazzaroni and R. Gouttebaron, *Thin solid films*, 440 (2003) 268.
- [58] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, M. Ollinger, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi and A. Piqué, *Appl. Phys. A* 83 (2006) 73.
- [59] H.Y. Zheng, H.X. Qian and W. Zhou, *Appl. Surf. Sci.*, 254, (2008), 2174.
- [60] H.Y. Zheng, A. Soutar, G.C. Lim, J.W. Chai, B. Freeman and H.J. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, 222, (2004), 110.
- [61] J.H. Hao, M. Cocivera, *Appl. Phys. Lett.* 81 (22) (2002) 4154.
- [62] S.K. Shi, J.Y. Wang, *J. Alloy. Compd.* 327 (2001) 82.
- [63] M. Ohta, M. Yasuda, M. Takami, *J. Alloy. Compd.* 303–304 (2000) 320.
- [64] R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. Garcia-Rocha, I. Hernandez-Calderon, V. Castano, R. Rodriguez, *Thin Solids Films* 401 (2001) 118.
- [65] Ch. Jia, E. Xie, A. Peng, R. Jiang, F. Ye, H. Lin, T. Xu, *Thin Solid Films* 496 (2006) 555.
- [66] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.G. Ma, Y.M. Lu, D.Z. Shen, W. Xu, G.Z. Zhong, X.W. Fan, *Thin Solid Films* 413 (2002) 257.

- [67] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, Z.M. Zhang, *J. Lumin.* 118 (2006) 301.
- [68] J. Domaradzki, A. Borkowska, D. Kaczmarek, E.L. Prociow, *Opt. Appl.* 35(3) (2005) 425.
- [69] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (26–27) (2003) 4151.
- [70] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, *J. Phys.* 9 (11) (1976) 1002.
- [71] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films* 129 (1–2) (1985) 1.
- [72] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, second ed., Wiley, New York, 1976.
- [73] C.H. Kwon, J. H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, K.H. Yoon, *Ceramics International*, 29 (2003) 851
- [74] Y.Y. Liu, L.Q. Qian, C. Guo, X. Jia, J.W. Wang, W.H. Tang, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 532.
- [75] A. Hodroj, H. Roussel, A. Crisci, F. Robaut, U. Gottlieb, J.L. Deschanvres, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 363.
- [76] C.F. Song, M.K. Lu, P. Yang, D. Xu, D.R. Yuan, *Thin Solid Films*, 413 (2002) 155.
- [77] A. Alvarez-Herrero, G. Ramos, F. del Monte, E. Bernabeu, D. Levy, *Thin Solid Films*, 455 (2004) 356.
- [78] M. Wang, B. Gong, X. Yao, Y. Wang, R.N. Lamb, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2055.
- [79] C. Battaglin, F. Caccavale, A. Menelle, M. Montecchi, E. Nichelatti, F. Nicoletti, P. Polato, *Thin Solid Films*, 351 (1999) 176.
- [80] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau, *Thin Solid Films*, 500 (2006) 19.
- [81] Zhai Jiwei, Yang Tao, Zhang Liangying, Yao X, *Ceramics International*, 25 (1999) 667.
- [82] Anna Łukowiak, Rafal Dylewicz, Sergiusz Patela, Wiesław Stręk, Krzysztof Maruszewski, *Optical Materials*, 27 (2005) 1501.
- [83] Song, C. F.; Li, M. K.; Yang, P.; Xu, D.; Yuan, D. R. *Thin Solid Films*, 413 (2002) 155.

- [84] H. P. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12003.
- [85] L.Q. Minh, N.T. Huong, C. Barthou, P. Benalloul, W. Strek, T.K. Anh, *Mater. Sci.* 20 (2002) 2.
- [86] C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun, and A. H. Peng, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 023529.
- [87] R. Kudrawiec, M. Nyk, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, W. Strek, and M. Wolcyrz, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 061916.
- [88] J. C. Castañeda-Contreras, M. A. M. Nava, O. B. Garcia, R. A. R. Rojas, and M. V. Felix, *Opt. Mater.*, 29 (2006) 38.
- [89] I. Z. Zareba-Grodz, R. Pazik, W. Tylus, W. Mielcarek, K. Hermanowicz, W. Strek, and K. Maruszewski, *Opt. Mater.*, 29 (2007) 1103.
- [90] J. Zhao, H. Duan, Z. Ma, T. Wang, C. Chen, E. Xie, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 053515.
- [91] H. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12003.
- [92] K. L. Frindell, M. H. Bartl, A. Popitsch,; G. D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41(2002) 959.
- [93] J.Ovenstone, P. J. Titler, R. Withnall, J. Silver, *Phys. Chem.*, B 105 (2001) 7170.
- [94] E.L. Prociow, J. Domaradzki, A. Podhorodecki, A. Borkowska, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6344
- [95] A. Parma, I. Freris, P. Riello, F. Enrichi, D. Cristofori, A. Benedetti, *J. Lumin.* 130 (2010) 2429.
- [96] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 184.
- [97] I. N. Martyanov and K. J. Klabunde, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 408.
- [98] S. C. Hsieh, H. Zhu, T. Wei, Z. Chung, W. Yang, Y. Ling, 28 (2008) 1177.

ANNEXE 1

Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ pur, calcinée à différentes températures

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	149	149	147	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	199	199	198	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	399	399	398	/	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	516	514	515	/	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	516	514	515	/	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	639	638	640	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	147	144	144	144	B _{1g} du rutile
	/	/	/	238	238	238	238	Multi-phonon process
	/	/	/	447	445	448	448	E _g du rutile
	/	/	/	612	612	612	612	A _{1g} du rutile

Tableau 7 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ pur

ANNEXE 2

Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé Eu³⁺ pour différentes concentrations, calcinée à différentes températures

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	145	145	144	144	144	144	/	/	E _g de l'anatase
	198	197	197	195	198	198	/	/	E _g de l'anatase
	399	398	398	396	395	395	/	/	B _{1g} de l'anatase
	512	515	515	514	513	513	/	/	A _{1g} de l'anatase
	512	515	515	514	513	513	/	/	B _{1g} de l'anatase
	637	635	637	638	638	638	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	/	239	247	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	/	447	440	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	/	609	609	A _{1g} du rutile

Tableau 8 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1% Eu³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	151	153	151	148	147	144	/	/	E _g de l'anatase
	199	198	200	198	198	196	/	/	E _g de l'anatase
	396	396	396	396	396	395	/	/	B _{1g} de l'anatase
	512	512	512	512	512	512	/	/	A _{1g} de l'anatase
	512	512	512	512	512	512	/	/	B _{1g} de l'anatase
	632	632	632	634	635	638	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	/	248	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	/	433	445	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	/	609	609	A _{1g} du rutile

Tableau 9 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2% Eu³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	151	146	152	148	145	144	/	/	E _g de l'anatase
	199	197	199	199	196	195	/	/	E _g de l'anatase
	397	400	397	397	397	397	/	/	B _{1g} de l'anatase
	514	514	513	513	513	513	/	/	A _{1g} de l'anatase
	514	514	513	513	513	513	/	/	B _{1g} de l'anatase
	633	636	636	635	638	638	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	239	239	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	445	447	445	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	612	609	610	A _{1g} du rutile

Tableau 10 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5% Eu³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	147	147	147	147	147	144	/	/	E _g de l'anatase
	195	195	195	195	195	195	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	513	513	513	513	513	513	513	/	A _{1g} de l'anatase
	513	513	513	513	513	513	513	/	B _{1g} de l'anatase
	638	638	638	638	638	638	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	/	237	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	/	447	447	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	/	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 11 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7% Eu³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	/	/	145	144	144	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	197	197	195	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	397	397	397	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	/	/	516	515	517	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	/	/	516	515	517	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	/	/	640	641	641	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	/	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	/	/	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	/	448	449	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	/	612	611	A _{1g} du rutile

Tableau 12 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Eu³⁺

ANNEXE 3

Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopés Ce³⁺ pour différentes concentrations, calcinée à différentes températures

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	147	145	145	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	197	197	197	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	395	395	395	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	513	513	513	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	513	513	513	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	635	635	635	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	240	240	240	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	443	444	443	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 13 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1% Ce³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	146	145	145	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	198	197	196	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	394	396	397	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	513	514	514	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	513	514	514	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	632	638	636	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	242	242	239	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	444	444	444	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	611	610	612	A _{1g} du rutile

Tableau 14 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2% Ce³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	/	146	146	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	198	198	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	396	396	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	/	512	512	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	/	512	512	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	/	637	637	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	247	252	243	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	441	445	445	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	610	609	610	A _{1g} du rutile

Tableau 15 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5% Ce³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	146	149	146	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	197	197	197	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	398	404	398	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	514	512	512	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	514	512	512	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	631	632	638	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	143	142	143	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	244	244	244	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	445	441	437	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	611	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 16 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7% Ce³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	/	/	/	/	/	146	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	196	196	196	195	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	397	397	397	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	513	513	513	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	/	/	513	513	513	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	/	/	629	630	635	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	/	144	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	251	252	252	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	446	447	447	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	609	610	608	A _{1g} du rutile

Tableau 17 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Ce³⁺

ANNEXE 3

Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopés Al³⁺ pour différentes concentrations, calcinée à différentes températures

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	147	146	145	144	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	198	197	197	195	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	399	397	397	397	/	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	515	515	515	514	/	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	515	515	515	514	/	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	639	639	639	639	/	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	142	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	235	235	235	235	Multi-phonon process
	/	/	/	/	446	446	446	446	E _g du rutile
	/	/	/	/	610	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 18 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 1% Al³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	146	145	146	144	144	/	/	/	E _g de l'anatase
	195	195	195	195	196	/	/	/	E _g de l'anatase
	396	396	396	395	397	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	638	636	638	639	638	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	237	237	237	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	447	447	447	447	E _g du rutile
	/	/	/	/	610	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 19 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 2% Al³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	146	146	144	144	144	/	/	/	E _g de l'anatase
	198	196	196	196	196	/	/	/	E _g de l'anatase
	398	400	398	397	397	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	515	515	515	515	515	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	515	515	515	515	515	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	639	639	639	639	639	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	237	237	237	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	447	447	447	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 20 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 5% Al³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	149	146	145	144	144	/	/	/	E _g de l'anatase
	195	195	195	195	195	/	/	/	E _g de l'anatase
	399	399	398	397	395	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	639	639	639	639	639	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	239	239	239	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	446	446	446	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 21 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 7% Al³⁺

T(°C)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	Affectation
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	149	146	145	144	144	/	/	/	E _g de l'anatase
	195	195	195	195	195	/	/	/	E _g de l'anatase
	400	397	397	397	397	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	A _{1g} de l'anatase
	514	514	514	514	514	/	/	/	B _{1g} de l'anatase
	639	639	639	639	639	/	/	/	E _g de l'anatase
	/	/	/	/	/	142	142	142	B _{1g} du rutile
	/	/	/	/	/	238	238	238	Multi-phonon process
	/	/	/	/	/	445	445	445	E _g du rutile
	/	/	/	/	/	610	610	610	A _{1g} du rutile

Tableau 22 : Vibrations Raman de la poudre de TiO₂ dopé 10% Al³⁺

RESUME

L'évolution des propriétés structurales et optiques des films minces de TiO_2 ; élaborés par la méthode sol-gel à partir de solutions d'alcoxyde organique ; induite par irradiation laser ArF et traitements thermiques de masse, a été suivie par spectroscopie Raman. L'élaboration de ces films par la technique dip-coating nous a permis d'obtenir des épaisseurs voisines de 5 μm .

L'effet du dopage ; par des ions de terres rares (Eu^{3+} ou Ce^{3+}) ou de type métallique (Al^{3+}) ; sur les propriétés optiques des films minces de TiO_2 a été suivi par spectroscopie UV et Visible. Quant aux propriétés structurales des poudres résultantes, elles ont été étudiées par spectroscopie Raman.

Par ailleurs, des films minces mixtes ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) dopés à 1% d'Europium (Eu^{3+}) ont été déposés sur des substrats en silicium par le procédé sol-gel. Les propriétés de photoluminescence de ces films binaires ; dont le ratio molaire $[\text{TiO}_2]/[\text{SiO}_2]$ varie de 0,25 à 1 ; ont été étudiées par spectroscopie d'émission. Les propriétés structurales des poudres résultantes des sols binaires ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) ont été étudiées par spectroscopie Raman.

Mots clés : Films minces, sol-gel, dioxyde de titane, irradiation laser, spectroscopie d'absorption, spectroscopie Raman

SUMMARY

The evolution of structural and optical properties of TiO₂ thin films, prepared by the sol-gel method from organic alcoxide solutions, induced by ArF laser irradiation and mass heat treatment was followed by Raman spectroscopy. The elaboration of these films by dip-coating technique allowed us to obtain thicknesses around 5 microns.

The effect of doping with rare earth ions (Eu³⁺ or Ce³⁺) or metallic (Al³⁺) on the optical properties of TiO₂ thin films was followed by UV and Visible. Regarding the structural properties of the resultant powders, they have been studied by Raman spectroscopy.

In addition, binary thin films (TiO₂-SiO₂) doped with europium (Eu³⁺) were deposited on a silicon substrate by the sol-gel process. The photoluminescence properties of these binary films, whose molar ratio [TiO₂] / [SiO₂] varies from 0.25 to 1, have been studied by emission spectroscopy. Structural properties of resulting powders of the binary (TiO₂-SiO₂) sol were studied by Raman spectroscopy.

Key words: thin films, sol-gel, Titanium dioxide, laser irradiation, absorption spectroscopy, Raman spectroscopy.

ملخص

في الجزء الأول من هذا العمل قمنا بدراسة تطور البنية البلورية لطبقات ثاني أكسيد التيتان TiO_2 و التي أعدت بطريقة sol-gel تحت تأثير أشعة الليزر أو المعالجة الحرارية . تم إجراء الدراسة البنيوية عن طريق التحليل الطيفي رامان. باستعمال طريقة dip-coating تمكنا من ترسيب طبقات ذات سمك يقارب 5 ميكرومتر.

كما قمنا بدراسة تأثير الشوارد (Ce^{3+} ، Al^{3+} ، Eu^{3+}) على الخصائص البصرية لطبقات TiO_2 باستعمال التحليل عن طريق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. أما فيما يتعلق بالخصائص الهيكلية للمساحيق الناتجة تمت الدراسة باستعمال التحليل الطيفي رامان.

وبالإضافة إلى ذلك، قمنا بترسيب طبقات رقيقة من الأكسيد الثنائي (TiO_2-SiO_2) والمخصب بالأوروبيوم (Eu^{3+}) وذلك على مساند من السيلكون بطريقة Sol-gel. تمت دراسة خصائص اللمعان الضوئي لهذه الطبقات باستعمال التحليل الطيفي للانبعاثات. تم تحديد نسبة 1% كتركيز مولي من الأوروبيوم، في حين أن النسبة $[TiO_2]/[SiO_2]$ تتغير في المجال 0,25 حتى 1. وعلاوة على ذلك تمت دراسة الخصائص الهيكلية للمساحيق الناتجة (TiO_2-SiO_2) بواسطة التحليل الطيفي رامان.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، sol-gel، ثاني أكسيد التيتان، اشعاع الليزر، التحليل الطيفي رامان، الامتصاص الطيفي.