

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Céramique

THEME

*ELABORATION ET ETUDE DES COUCHES
MINCES PHOTO-CATALYTIQUES A BASE DE
 $TiO_2-Fe_2O_3$*

Par :

GUITOUME Djamal Eddine

Soutenu le : / / 2008

Devant le jury :

Président : A. HARABI *Prof.* Université Mentouri-Constantine.

Rapporteur : S. ACHOUR *Prof.* Université Mentouri-Constantine.

Examineurs : M.S. AIDA *Prof.* Université Mentouri-Constantine,

 S. ZERKOUT *M.C.* Université du 20 Août 1955 – Skikda.

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des céramiques de la faculté des Sciences Exactes de l'université Mentouri-Constantine, sous la direction de monsieur Slimane ACHOUR, professeur au Département de Physique et directeur de laboratoire des céramiques, je tiens à le remercier vivement d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, et qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude, pour les conseils, le soutien et les encouragements qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements à :

Monsieur A. HARABI Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'université Mentouri-Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance,

Monsieur M. S. AIDA Professeur au Département de Physique de l'université Mentouri – Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail,

J'adresse aussi mes remerciements à monsieur S. ZARKOUT Maître de conférence à l'université du 20 Août 1955 – Skikda., qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mr. S. E. H. Abaidia pour les expériences de diffraction X. Il m'a toujours facilité les choses au LMMC de Boumerdes. Encore merci pour sa disponibilité.

Enfin, je remercie tous les amis au niveau de l'unité de recherche qui m'ont soutenu durant la préparation de ce travail notamment : D. DERGHAM, F. HANINI, M. KECHBA et A. HAFDALLAH.

Introduction

générale

Introduction générale:

Au cours des dernières décennies, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses études. C'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. Il présente aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui permet son utilisation dans plusieurs applications optiques. Par contre, ses propriétés électroniques sont instables :

C'est un modeste semiconducteur ou un médiocre isolant selon le point de vue. L'oxyde de titane est connu beaucoup plus par ses propriétés photocatalytiques uniques. Depuis la découverte de la photo-décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 en 1971 par Fujishima et Honda [1], la recherche dans ce domaine a pris un essor considérable. Elle offre un grand avantage par rapport aux autres méthodes en usage en permettant la minéralisation des polluants existants soit dans un liquide ou en phase gazeuse tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI), le dioxyde de titane n'est active que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. En revanche, la source lumineuse la plus intéressante est le soleil, car elle est gratuite et surtout inépuisable. Le TiO_2 n'absorbe qu'une petite fraction : environ 5 %, du spectre solaire, d'où la nécessité de réduire sa bande interdite en le dopant par différents éléments métalliques [2-5] ou non métalliques [6-9].

Dans ce travail notre attention s'est portée sur l'oxyde de titane en couches minces, nous avons étudié l'effet de la variation de l'épaisseur et la concentration du dopage en fer sur les propriétés structurales et optiques des couches minces à base de TiO_2 .

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la croissance des films TiO_2 , dans le cadre de notre travail les dépôts d'oxyde de titane ont été réalisés en deux étapes :

- Dépôt des couches minces métalliques Ti et TiFe par pulvérisation radiofréquence à effet magnétron
- l'oxydation des films minces de titane par un recuit sous air.

Mis à part l'introduction et la conclusion, le présent manuscrit est constitué de trois chapitres :

- ↳ Les principales caractéristiques et applications du dioxyde de titane ainsi que les méthodes d'élaboration des films minces sont rappelées dans le premier chapitre.
- ↳ La procédure expérimentale est décrite dans le deuxième chapitre.
- ↳ Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Généralités

Ce chapitre est constitué de deux parties:

La première partie est consacrée aux caractéristiques physico-chimiques et aux applications du dioxyde de titane.

La deuxième partie est consacrée à la description des méthodes d'élaboration des couches minces TiO_2 tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation RF magnétron, technique adoptée dans ce travail.

1.1 Définition d'une couche mince:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

1.2 Bref historique de l'application des couches minces:

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réflectrices (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques.

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques...

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semi-conducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé SiGe, semi-conducteur du groupe IV-IV, et les alliages InAs et GaAs du groupe III-V comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des

propriétés des couches d'oxydes épitaxiées semi-conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,...

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les microactionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité).

A l'ère des nanotechnologies, les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

1.3 Bibliographie du matériau étudié TiO₂:

1.3.1 Les structures cristallographiques de TiO₂:

Dans les conditions ambiantes de température et de pression le dioxyde de titane peut se cristalliser sous trois principales structures: rutile, anatase et brookite [10]

Sous haute pression l'oxyde de titane peut avoir d'autres structures on peut citer comme exemple la structure dite cottunite, le TiO₂ cristallisant en cette structure est l'un des plus dur matériaux polycristallins connus [11]. Ce pendant seulement les structures anatase et rutile jouent un rôle dans les applications du TiO₂, dans les deux structures l'unité principale de l'édifice cristallin est un octaèdre constitué d'un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène (TiO₆). Dans le cas de la structure rutile les octaèdres s'enchaînent en partageants des sommets pour l'anatase ils partagent des arêtes. Les structures en octaèdres sont présentées dans la figure 1.1.

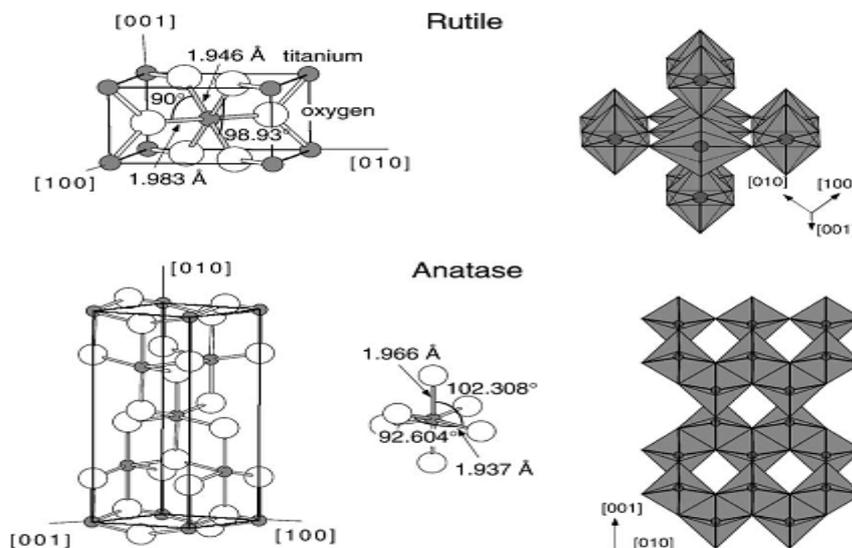


Figure 1.1: structures anatase et rutile

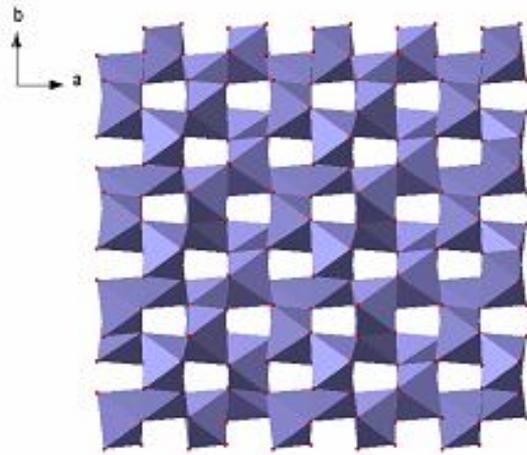


Figure1.2:Le structure en octaèdres de la phase brookite

En couches minces, le dioxyde de titane peut avoir les trois structures, mais généralement seulement les structures anatase et rutile sont observées. La structure brookite est généralement présente dans les couches minces élaborées par voie sol-gel [12].

La structure rutile, qui peut être décrite aussi comme un empilement hexagonale compact d'atomes d'oxygène dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Ti^{+4} , est la structure la plus stable elle peut exister à toute température inférieur à $1870^{\circ}C$ qui est la température de fusion de TiO_2 , ce pendant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieur à $700^{\circ}C$ suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à $700C$ à savoir le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO_2 .

Quand la stochiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, Ti , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_nO_{2n-1} et TiO_2 sont rencontrés (figure1.3).

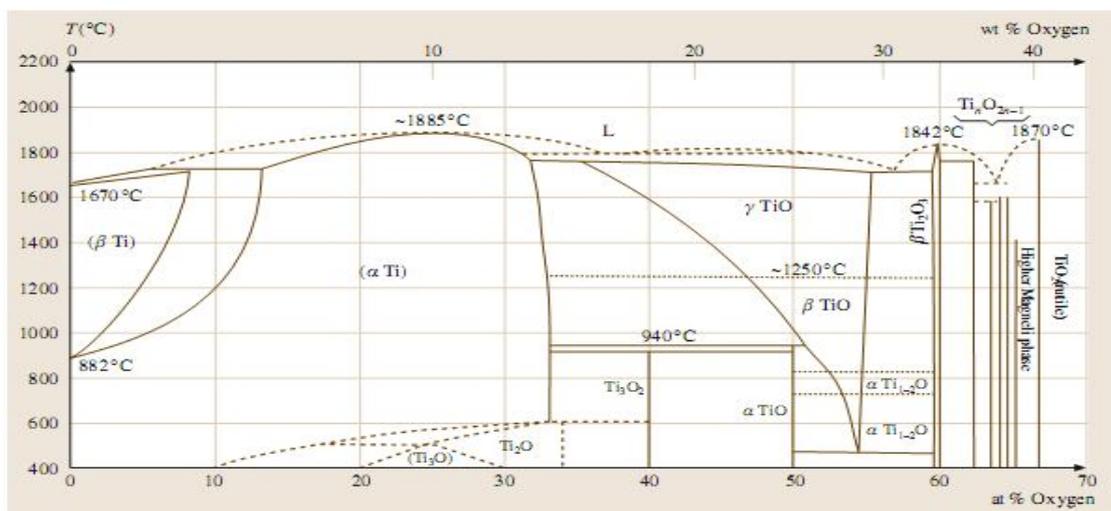


Figure1.3: le diagramme d'équilibre titane –oxygène [13]

Dans ce qui suit nous allons présenter les différentes propriétés physiques du dioxyde de titane.

1.3.2 Rappel des propriétés physiques du dioxyde de titane [10]:

Caractéristiques atomiques

Rayon atomique

O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Rayon ionique (nm):

O⁻	0.14
Ti⁺⁴	0.064

Densité volumique (Kg/m³):

Rutile:	4240
Anatase:	3830
Brookite:	4170

Propriétés structurales:

Dimensions de cellules:

	rutile	Anatase	brookite
Système cristallin	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
a (nm)	0.4584	0.3733	0.5436
b (nm)	-	-	0.9166
c (nm)	0.2953	0.937	0.5135
c/a	0.644	2.51	0.944
V(A³)	62.40	136.30	257.40

La coordinance:

Rutile: 2

Anatase : 4

Brookite: 8

Propriétés thermiques:

Capacité calorifique:

Capacité calorifique (rutile) C_p (J/Kg.K)	Température (K)
243	25
1788	50
6473	100
10718	150
14026	200
18255	298.15

Conductivité thermique:

Température K	Conductivité thermique (W/mK) (rutile)
373	6.531
473	4.995
673	3.915
873	3.617
1073	3.391
1273	3.307
1473	3.3007

Température de fusion (rutile):

1870 °C

Point d'ébullition (à la pression PO₂ 101.325 KPa):

2927 C°

Coefficient linéaire de dilatation thermique ($\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$) du rutile: température $^\circ\text{C}$

8.19

0-500 C°

Caractéristique mécanique:

Module de l'élasticité normale E:

E (Gpa), (rutile)	Densité (Kg/m ³)
244.0	4000
254.5	4100
273.0	4200
284.2	4250

Dureté à l'échelle minéralogique (mohs):

5-6.5

Microdureté(MPa) la charge P.10⁻⁵N

6001.88

98070 (rutile)

7845,66-1961,40

49035-98070 (rutile)

389-923K

Propriété électrique:

Resestivité électrique:

Température K résestivité($\Omega.m$) rutile

773

3.10^5

1073

$1.2.10^2$

1473

$8.5.10^2$

Mobilité électronique

Rutile	massif: 0.1-10 Couche mince: 0.1
Anatase	massif: 15-550 Couche mince: 0.1-4

Constante diélectrique:

Rutile	\perp à l'axe c = 89 // à l'axe c = 173
Anatase	\perp à l'axe c = 31 // à l'axe c = 48
brookite	78

Propriétés optiques :

Indice de réfraction pour $\lambda = 600\text{nm}$

Rutile	\perp à l'axe c = 2.6 // à l'axe c = 2.89
Anatase	\perp à l'axe c = 2.55 // à l'axe c = 2.48
Brookite	// à l'axe a ou b = 2.57 // à l'axe c = 2.69

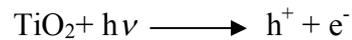
Gap optique

Rutile	direct =3.04 Indirect =3.05
Anatase	direct =3.42 Indirect =3.46
Brookite	3.14

1.3.3 Processus photo-induits de dioxyde de titane:

Durant les dernières années un effort considérable est consacré à l'étude des propriétés photo-induites du dioxyde de titane (figure 1.4). Les processus photo-induits reposent sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite [14]

Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+).



L'électron promu à la bande de conduction peut être directement utilisé pour la production de l'électricité (dans les cellules solaires photovoltaïques), ou à l'induction d'une réaction chimique (photocatalyse).

Récemment Wang et al [15] ont observé que les surfaces en oxyde de titane présentent une haute mouillabilité (la superhydrophile).

Dans ces dernières années l'étude de TiO_2 comme photocatalyseur est devenue l'un des sujets les plus étudiés, cela est traduit par le nombre grandissant des publications concernant ce domaine (figure 1.4). Dans ce qui suit nous allons donner quelques détails concernant ce phénomène.

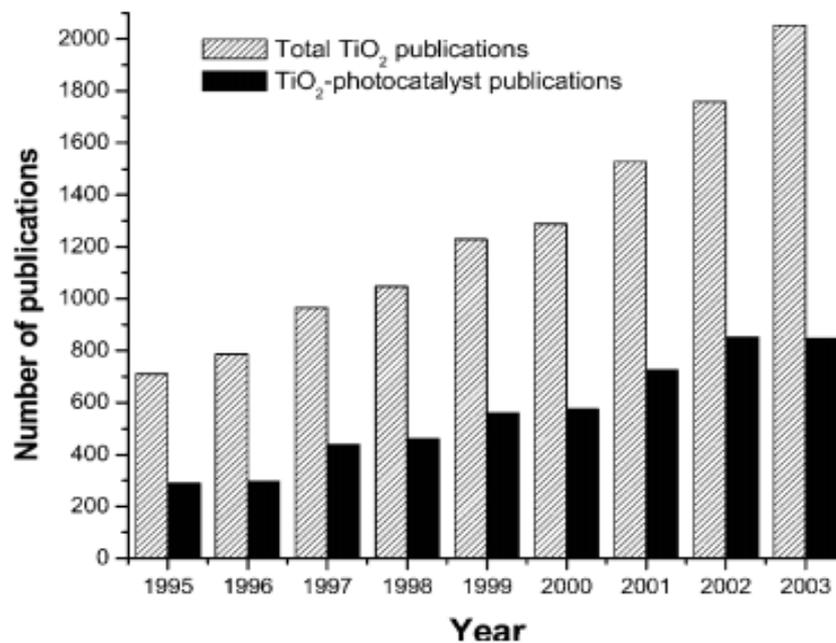


Figure 1.4: nombre de publications concernant le TiO_2 et ses applications photocatalytiques [14]

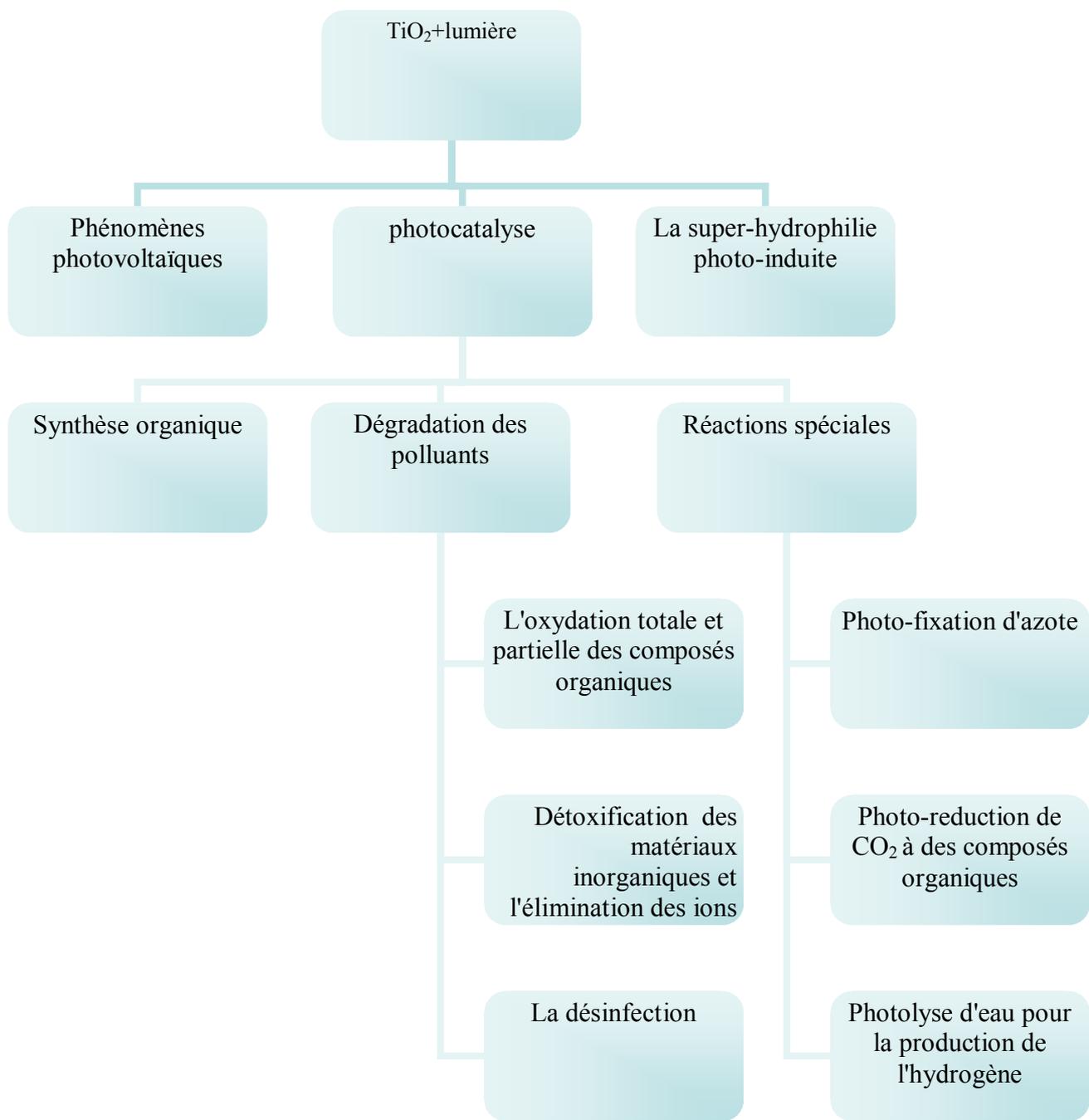


Figure 1.5: phénomènes phot-induits de l'oxyde de titane

1.3.4 La photocatalyse:

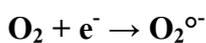
La photocatalyse est le phénomène naturel dans lequel une substance, appelée photocatalyseur, accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière (naturelle ou artificielle). Lors de cette réaction, le catalyseur n'est ni consommé ni altéré. Cette réaction présente beaucoup de similitude avec la synthèse chlorophyllienne. En utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène de l'air, les photocatalyseurs engendrent la formation de molécules très réactives (appelées radicaux libres), capables de décomposer certaines substances, organiques et inorganiques, présentes dans l'atmosphère, et parfois nocives, en composés totalement inoffensifs par oxydo-réduction. Le photocatalyseur le plus étudié est le dioxyde de titane (TiO₂). Sous un rayonnement d'énergie suffisante (ou supérieure à 3,2 eV, soit 388 nm, ce qui correspond à de l'UV proche), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction (voir figure 1.6). Il y a alors création d'une paire électron-trou (électron e⁻ au niveau d'énergie de la bande de conduction et lacune électronique h⁺ dans la bande de valence). Une autre propriété importante de ce matériau est son temps de recombinaison paire e⁻/h⁺ suffisamment long ; ce qui détermine en partie son activité photocatalytique. Ces e⁻ et les h⁺ ont le temps de migrer vers la surface des particules de TiO₂ pour intervenir dans des réactions d'oxydo-réduction. En effet, les e⁻ et les h⁺ qui parviennent à migrer vers la surface de la particule réagissent avec les molécules adsorbées sur celle-ci pour produire des espèces hyperoxydantes et hyperréductrices : les radicaux libres.

Les réactions menant à la formation des radicaux les plus courants dans nos systèmes sont les suivantes :

Oxydation des molécules d'eau par les lacunes :



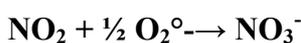
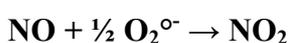
Réduction des molécules de dioxygène par les électrons :



Formation de peroxyde d'hydrogène :



Ce sont ces espèces radicalaires formées en surface des particules d'oxyde de titane qui entraînent un ensemble de réactions en chaîne qui mènent à la dégradation d'un grand nombre de polluants tels que les oxydes d'azote :



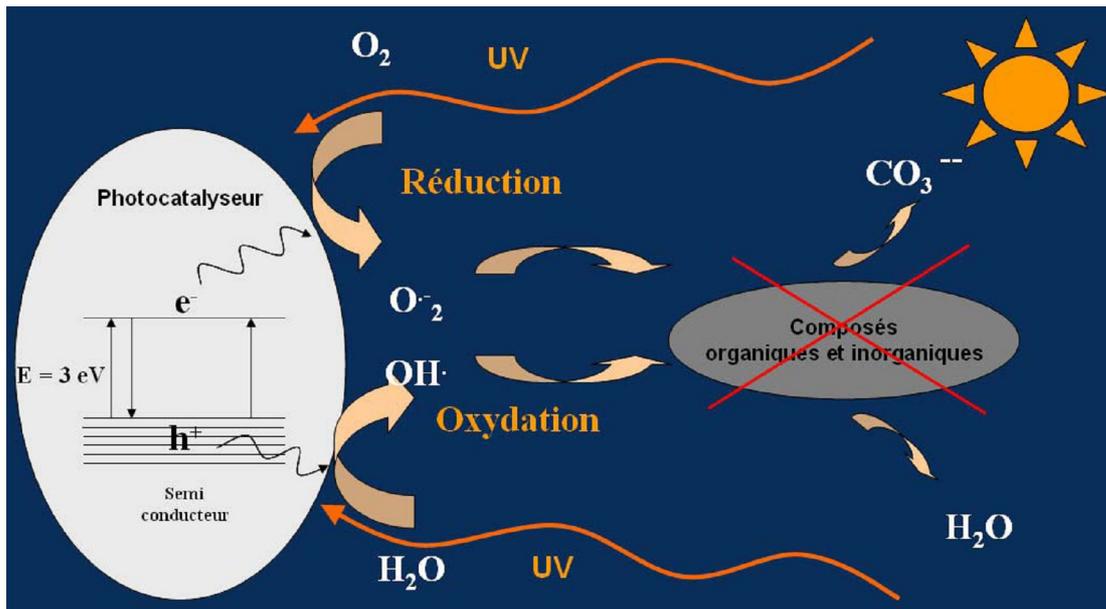


Figure1.6:mécanisme de la photocatalyse

Les applications du dioxyde de titane:1.3.5

Le dioxyde de titane est un matériau qui a un large domaine d'application qu'il soit en poudre (céramique), ou en couche mince.

A- en poudre :

La poudre de TiO_2 est utilisée essentiellement comme pigments pour la peinture : plus de 4 millions de tonnes par année de ces pigments sont produits au niveau mondiale [16- 18].

- Dans la fabrication du papier: le TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant.
- Utilisée aussi dans la fabrication des abrasifs.
- dans l'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écran soleil grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet:des grains de l'ordre de 15 à 20nm sont incorporés [19, 21].
- Dans la fabrication des matériaux de construction en exploitant la blancheur éclatante de ces poudres pour donner un meilleur éclairage dans les endroit fermés.

La poudre de TiO_2 est utilisée aussi comme photocatalyseur, mais cette application est limitée car elle pose beaucoup de problème technique à savoir la récupération de la poudre est la maintenir suspendue durant le processus de la photocatalyse ce qui privilège l'utilisation des couches minces.

B-en couche mince:

Les couches minces de dioxyde de titane présentent de nombreuses applications: Elles sont essentiellement utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques qui peuvent exister dans un liquide ou en phase gazeuse.

Le champ d'application des réactions impliquant la photocatalyse ne se limite pas à la dégradation des polluants organiques : de nombreuses technologies faisant appel au dioxyde de titane en couche minces, en exploitant son pouvoir photocatalytique et la superhydrophilie qu'il présente, Sont actuellement en cours de développement voire déjà commercialisées. Ces applications sont résumées dans le schéma de la figure 1.7.

Le processus de nettoyage dans une vitre autonettoyante est illustré dans la figure1.7

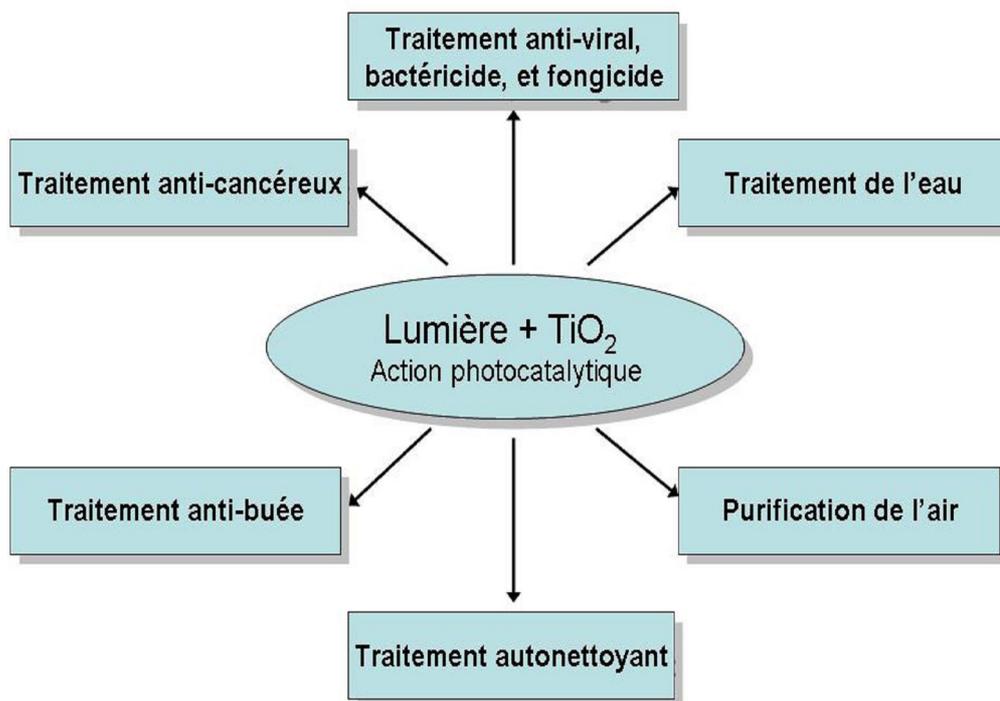


Figure1.7: les différentes applications photocatalytiques du TiO₂ en couches minces

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 terre rare [22,23] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [24,25] Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique [26,27] la conversion de l'énergie solaire [28] et les capteurs de gaz [29].

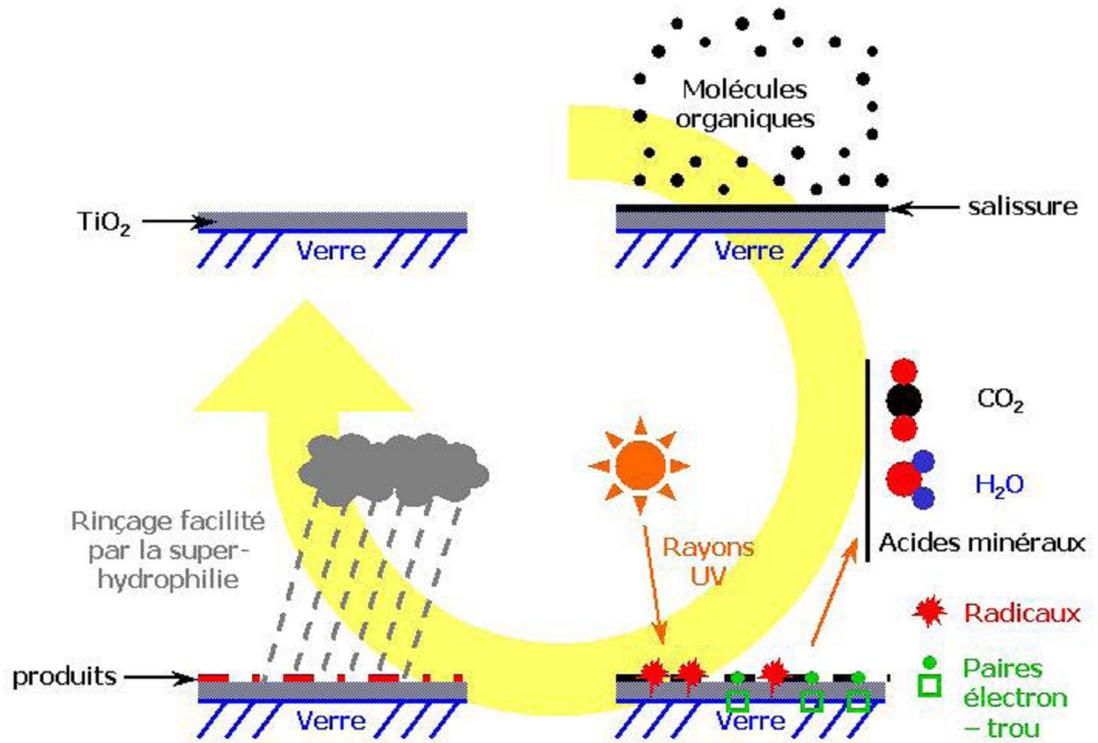


Figure 1.8: schéma représentatif du principe d'une vitre autonettoyante

I.2. Méthode d'élaboration des couches minces:

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces d'oxyde de titane. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles: les méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD ») [30-33], la méthode Sol-Gel [34-37] et la technique Spray [38-41]. Pour ce qui est des méthodes physiques, les plus connues sont: l'évaporation sous vide [42, 43], l'ablation laser [43, 46], la pulvérisation dc et rf [46-48].

Dans ce qui suit, nous donnerons tout d'abord quelques détails sur les techniques de dépôts en réservant une description plus approfondie à la pulvérisation RF magnétron.

I.2.1 Les méthodes de dépôts par voie chimique:

I.2.1.1 Les techniques CVD:

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur (ou au voisinage d'une surface).

Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du revêtement. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure 1.9 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat ;
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat ;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat ;

5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;
6. désorption des espèces produites ;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

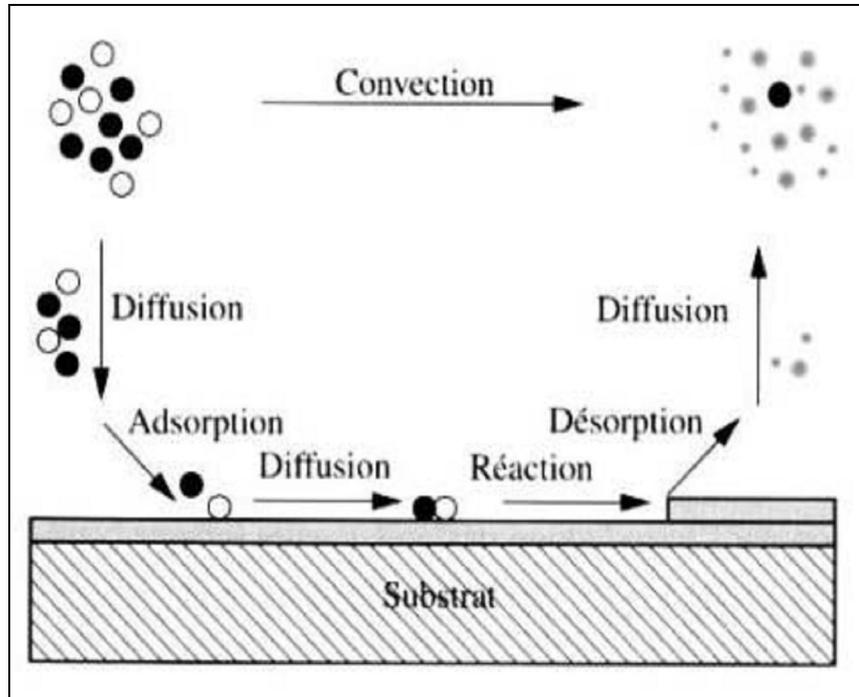


figure1.9:Illustration des diverses étapes du procédé CVD

La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de techniques dérivées, désignées par des acronymes :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (MO de Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés **organométalliques** et plus généralement **métalorganiques** comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.

- AACVD (Aerosol-Assisted CVD), DLICVD (Direct Liquid Injection CVD) caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple processus en phase vapeur.

Ces techniques permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$), de modifier la vitesse de croissance, par exemple en déposant le matériau couche atomique par couche atomique, ou encore de remédier à la faible volatilité d'un précurseur.

La technique CVD permet la réalisation de dépôts à pression atmosphérique et peut être facilement intégrée dans une chaîne de production en continu. Lorsque l'on opère sous pression réduite, elle permet la réalisation de dépôts ayant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz. On peut donc recouvrir de façon homogène et continue des surfaces de forme complexe. Cette technique offre également la possibilité de traiter de grandes surfaces, de faire de la croissance de couches épitaxiales, et de réaliser des dépôts sélectifs. On obtient généralement en une seule étape des films minces cristallisés de haute qualité, ce qui n'est pas le cas avec des techniques réputées moins chères : dip-coating, spraycoating ou spin-coating, mais qui nécessitent des opérations ultérieures de recuit à haute température pour l'obtention des films cristallins.

I.2.1.2 La voie sol-gel:

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température.

Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que les couches minces d'oxydes de titane. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé.

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions **d'hydrolyse-condensation** afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelé gel. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des **alcoxydes**.

L'aggrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation du gel. Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les techniques les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces. Pour la technique dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé

préalablement dans le sol. Le procédé de spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé est décrit par quatre étapes:

- un excès de sol est déposé sur le substrat immobile.
- le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale.
- L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge.
- Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

Les deux techniques sont décrites dans la figure 1.10.

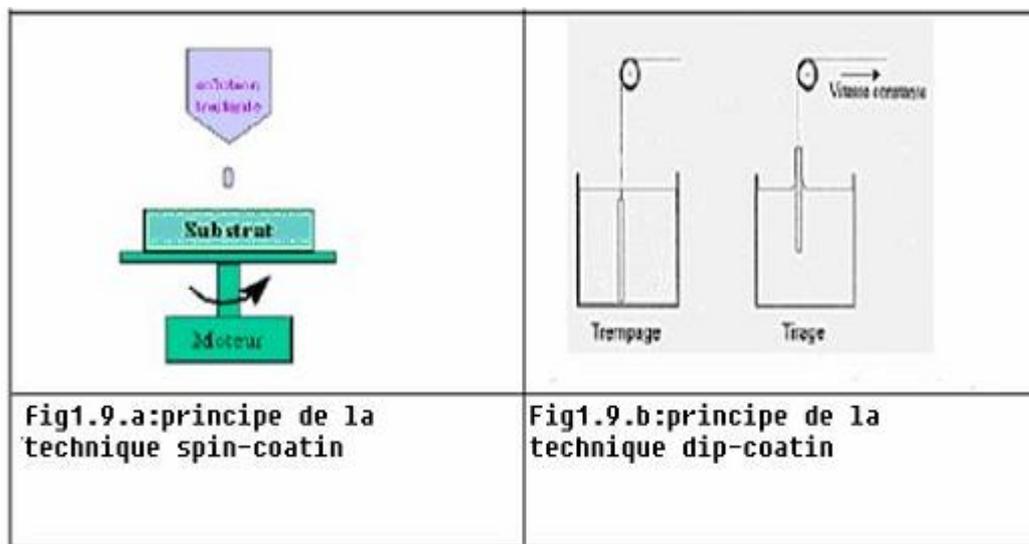


Figure1.10: principes des méthodes sol-gel: spin-coatng et dip-coatin

I.2.2 Les méthodes de dépôts par voie physique:

I.2.2.1 Les techniques PVD par évaporation sous vide:

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

I.2.2.1.1 Evaporation par bombardement d'électrons:

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (figure 1.11).

Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

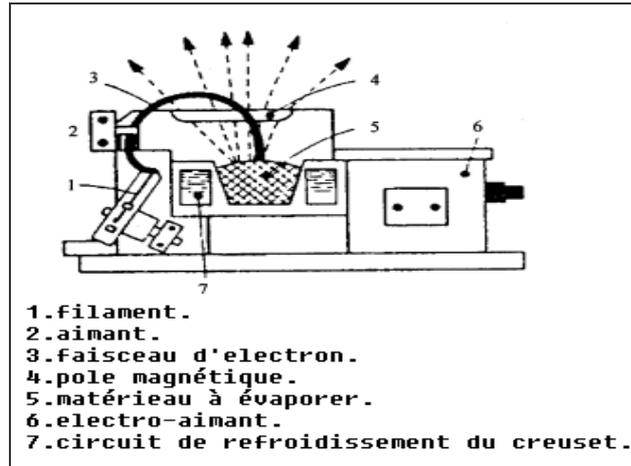


Figure1.11: schéma d'un évaporateur par bombardement électronique

I.2.2.1.2L'ablation laser:

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser (figure1.12) puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

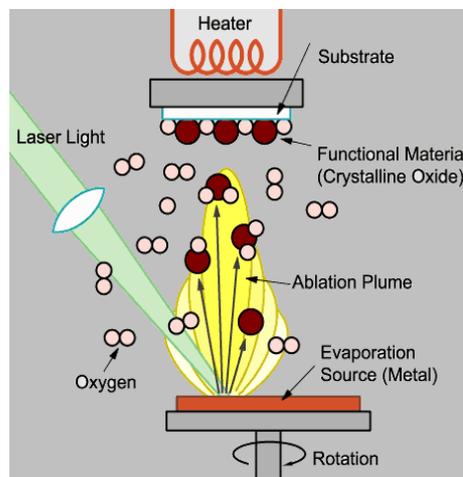
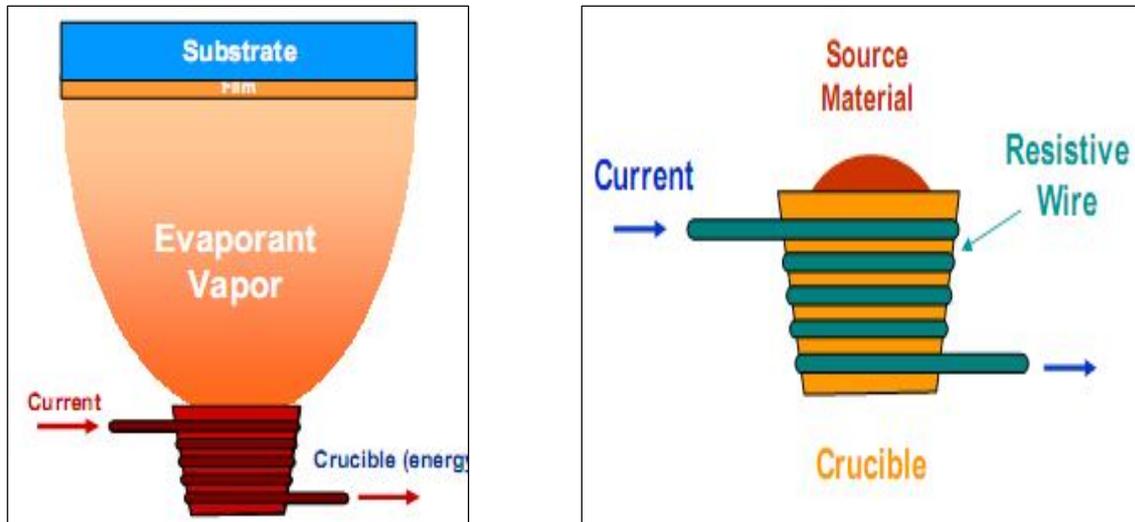


Figure1.12: principe de l'ablation laser

I.2.2.1.3 Evaporation par effet joule (résistance):

L'élément chauffant peut être un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué. (figure1.13)



I.2.2.1.4 Evaporation par arc électrique:

L'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode.

I.2.2.1.5 Evaporation par induction:

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif de haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

I.2.2.1.6 Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D):

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition – figure 1.14) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvaise adhérence, compacité médiocre...) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu des éléments principaux :

- Une source d'ions.
- Un évaporateur.

Les dépôts réalisés par IBAD s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa. La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma.

L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui s'adsorbent à la surface de la couche. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions plasma du bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis.

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat.

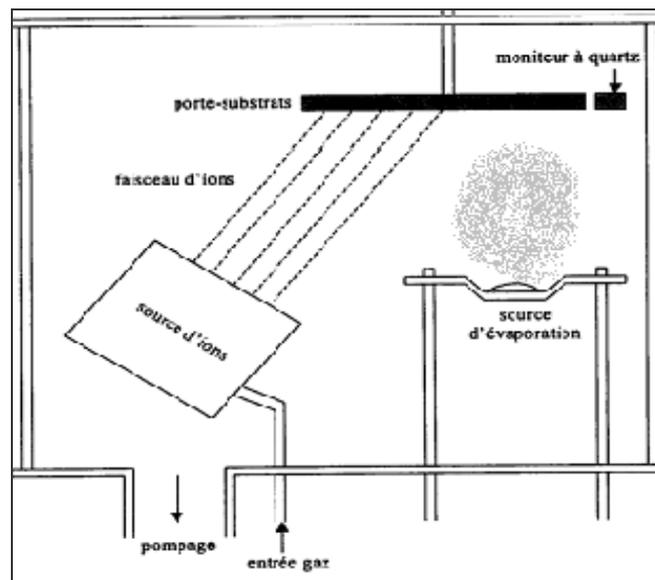


Figure 1.14: principe de l'évaporation assistée par faisceau d'ions

I.2.2.2 La pulvérisation:

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma lumineux permettant de déposer tout type de matériau : simple ou composé, réfractaire ou non, conducteurs ou diélectriques, tous les types de substrats qui acceptent la mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70°C) peuvent être traités par ce procédé.

I .2.2.2.1 Principe de la méthode:

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes, alors qu'en évaporation on communique une énergie thermique au matériau.

L'énergie des atomes éjectés par pulvérisation est considérablement plus élevée qu'en évaporation: l'énergie moyenne est de 1 à 10 eV ce qui correspond à des température d'évaporation supérieurs à 10 000 C°. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées. Les ions utilisés pour l'arrachage des atomes du matériau à déposer peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

Dans le paragraphe suivant nous allons donner une description du plasma la source d'ions utilisés pour l'élaboration de nos échantillons.

I .2.2.2.2 Le plasma:

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasma qui se compose de nombreuses espèces chimiques. Il se forme suite à l'ionisation d'un gaz sous l'influence d'un champ électrique. Ce système qui est hors d'équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué des particules suivantes:

- **Les neutres stables**

Ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.

- **Les électrons**

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas.

- **Les ions**

Dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule.

- **Les fragments moléculaires, ou radicaux libres:**

Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

- **Les photons:**

Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

I 2.2.2.3 Procédé diode en tension continue:

Dans le cas de la pulvérisation cathodique DC la tension d'attraction des ions est continue le système de dépôt est équipé de deux électrodes : une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension et une anode placée à quelques centimètres. Le matériau que l'on veut déposer est fixé sur la cathode et le substrat à recouvrir est placé sur l'anode (figure1.15).

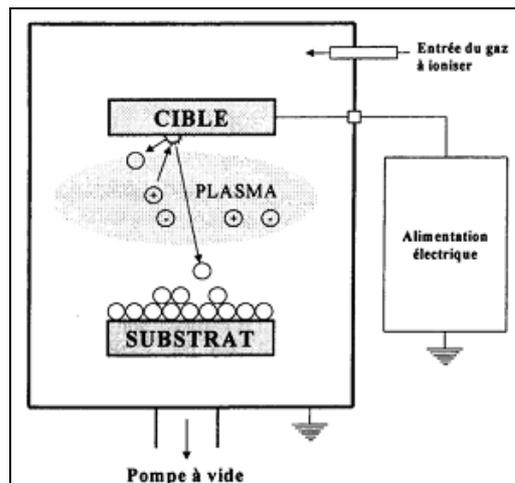


Figure1.15:schéma d'une installation de pulvérisation

Dans le cas de la pulvérisation DC le plasma se forme lorsque le gaz qui se trouve entre les deux électrodes est mis sous tension, les électrons qui existent préalablement dans le gaz seront accélérés par le champ appliqué et ils vont rencontrer des atomes du gaz et les ioniser. Ces ions chargés positivement vont être attirés par la cathode (la cible) ou ils vont réagir avec les atomes de la cible produisant l'arrachage de ces derniers et comme les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres, elles traversent l'espace interélectrode sans être soumises à l'action du champ électrique.

I.2.2.2.4 Pulvérisation en radiofréquence:

L'utilisation des tensions alternatives RF est apparue dans les systèmes du type DC lorsqu'on a voulu pulvériser des matériaux diélectriques car ceux-ci ne peuvent écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions. La polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement, pendant l'alternance négative elle attire les électrons qui la déchargent. Le mouvement des particules chargées présentes dans le plasma dépend essentiellement de la fréquence:

- **à basse fréquence (<50KHz)**

La mobilité des ions est suffisante pour qu'ils aient le temps d'atteindre la cathode et de se comporter comme dans un système diode DC pendant chaque demi-période, mais comme chaque électrode est alternativement cathode et anode, les deux sont pulvérisées.

- **à haute fréquence:**

Les électrons du plasma oscillent suivant la direction du champ avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes réduisant ainsi la dépendance de la décharge Vis-à-vis l'émission secondaires d'électrons de la cible. Il s'ensuit un abaissement de la tension d'amorçage de la décharge pour une pression donnée ($V_{\text{amorçage}} < 100 \text{ V}$) et à l'abaissement de la pression de travail pour une tension donnée.

Les calculs montrent que la fréquence nécessaire se situe entre 1 et 30MHz. en respectant les restrictions sur les fréquences utilisées en radiocommunication les seules fréquences permises sont 13.56 MHz ou ses multiples 27.12 et 40.68 MHz. Pratiquement 13.56 MHz est la seule fréquence utilisée.

Autopolarisation:

Dans le cas d'une alimentation électrique radiofréquence on établit un couplage capacitif entre le générateur et les électrodes entre lesquelles se produit le plasma en plaçant

un condensateur de blocage en série avec l'électrode portant la cible, l'autre électrode portant le substrat étant au potentiel zéro. Lors de l'alternance négative (figure 1.16) les ions de charge positive (Ar^+ , en général) viennent frapper la cible qui se charge positivement si elle isolante ou s'il y a un condensateur de blocage. Si on reste dans cet état le bombardement de la cible par les ions positifs s'arrêterait. Lors de l'alternance positive, comme les ions sont très peu mobiles, seul le flux électronique change de sens et vient décharger la cible et la capacité de blocage. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur V_p (figure 1.17). Le potentiel moyen de la cible de valeur V_b est connu sous le nom de tension d'autopolarisation. On peut donc dire que la cible est située sur la cathode du dispositif et le substrat à recouvrir sur l'anode. Cette distinction n'est donc valable que pour les espèces chargées dont le mouvement ne dépend que du champ électrique moyen, c'est-à-dire les ions.

La chute de potentiel ($|V_b| + V_p$) s'établit entre la gaine cathodique et la cathode c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique, le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée.

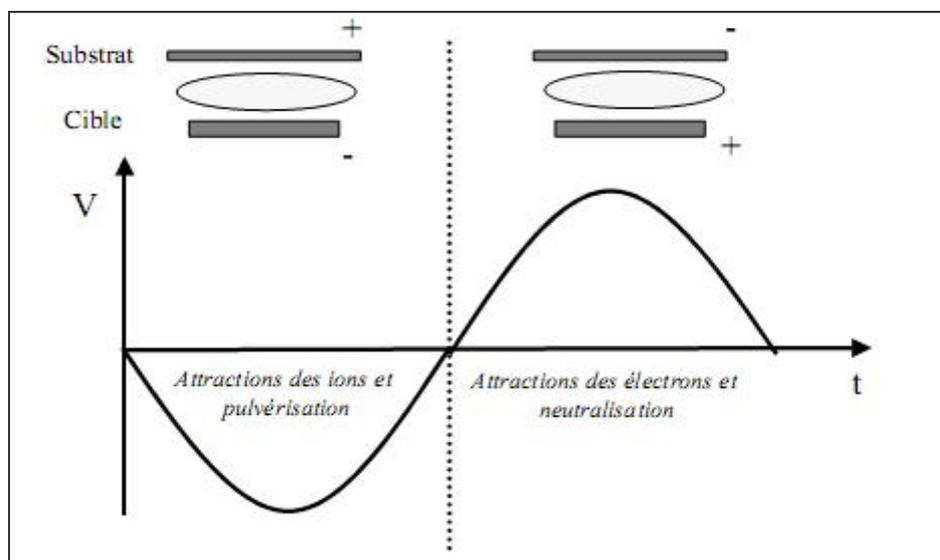


Figure 1.16: Différence de potentiel à la sortie du générateur radiofréquence pendant une alternance et mouvement des ions et des électrons par rapport à la cible.

Pendant un très court instant, lors de l'alternance positive, les électrons situés au voisinage de la cible viennent la décharger.

Les ions positifs soumis au champ électrique arrivent sur la cible avec une énergie cinétique

$$E_i = e (|V_b| + V_p)$$

Au cours d'une interaction élastique (choc élastique), ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Si des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace interélectrodes.

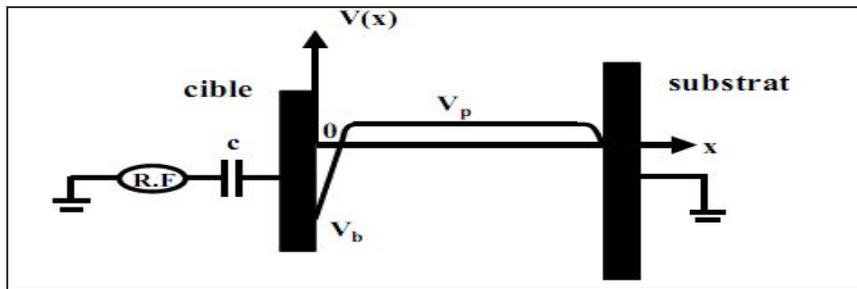


Figure 1.17: Représentation du potentiel moyen entre les électrodes. V_p est de l'ordre de quelques volts et V_b de l'ordre de quelques centaines de volts.

1.2.2.2.5 Effet magnétron:

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure 1.18, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique.

Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (figure 1.19).

Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc du dépôt. De plus il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de la pulvérisation à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible (figure 1.20)

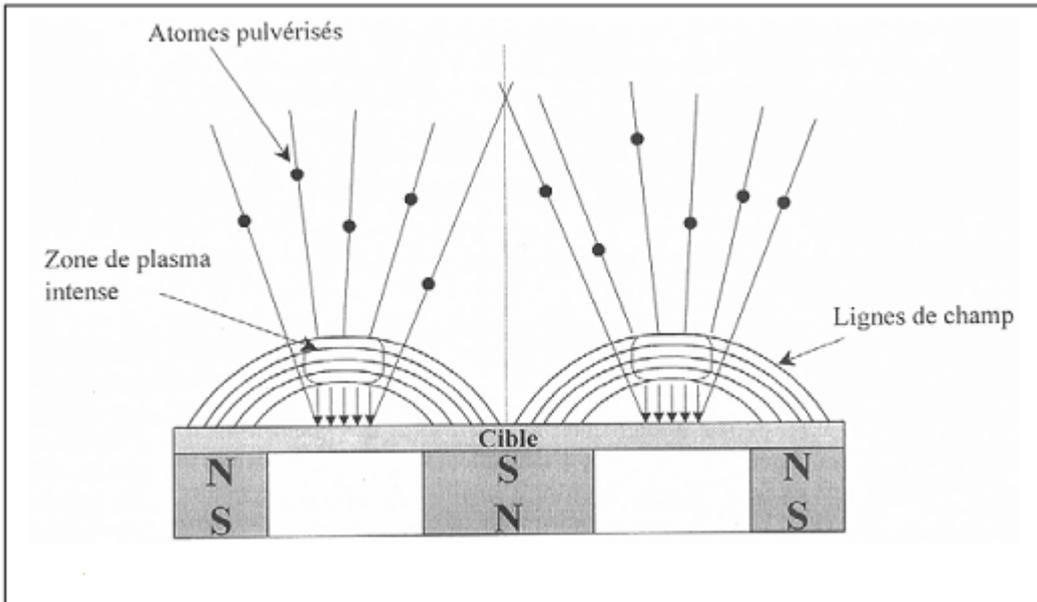


Figure1.18 schéma d'une cible d'un pulvérisateur à effet magnétron.

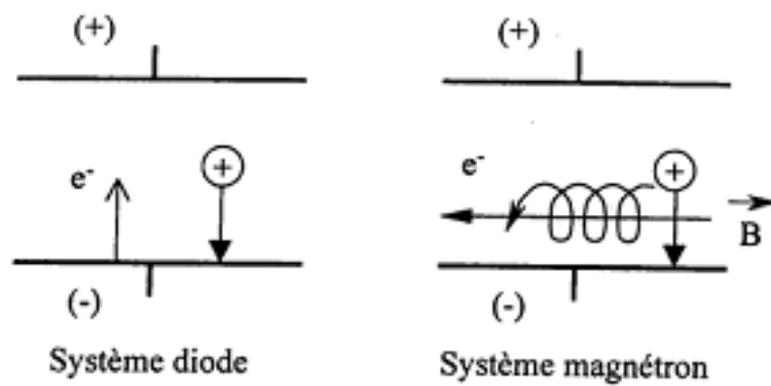


Figure1.19: trajectoires électroniques pour les système diode et magnétron

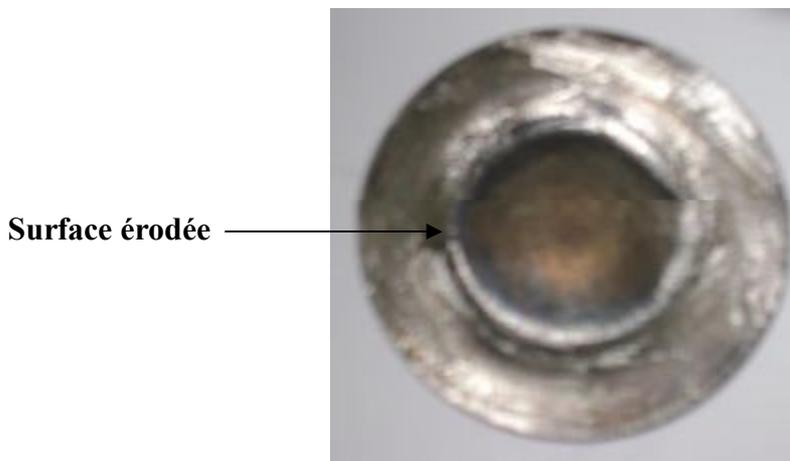


Figure1.20: l'effet de la pulvérisation magnétron sur une cible de titane

Procédure expérimentale

Le présent chapitre est structuré en deux parties:

- La première est consacrée à la description de l'appareillage utilisé pour la réalisation de nos dépôts et aux différentes étapes expérimentales suivies dans ce travail
- La deuxième porte sur les techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons et les conditions de mesure.

II.1 Description de l'appareillage:

Les dépôts d'oxyde de titane ont été réalisés dans un système de pulvérisation RF magnétron. Cet appareillage a été conçu et monté dans le cadre des thèses préparées au Laboratoire des céramiques.

Ce dispositif est constitué de quatre parties :

- Une enceinte de dépôt.
- Un groupe de pompage.
- Un dispositif d'introduction des gaz.
- Un circuit d'alimentation électrique de la décharge.

II.1.1 L'enceinte de dépôt:

La chambre de pulvérisation de notre système de dépôt est une enceinte cylindrique en verre pyrex ouverte des deux côtés de diamètre de 50 cm et de hauteur de 30 cm placée entre deux plateaux d'acier. Le pompage et l'introduction des gaz s'effectuent à travers le plateau inférieur (fixe) sur lequel le porte substrat est placé. Le plateau supérieur constitue un couvercle qui comprend la cible soumise à l'effet d'un champ magnétique (magnétron) et un circuit d'eau fermé pour la refroidir. La distance entre la cible -porte substrat est 4 cm. Entre la cible et le porte substrat on place un cache qui sert à masquer les substrats lors du décapage primaire de la cible, ce cache est une plaquette métallique de forme circulaire montée sur une tige qui passe à travers le plateau inférieur et qui peut être manipulé de l'extérieur sans casser le vide.

II.1.2 le groupe de pompage:

Le groupe de pompage comporte une pompe primaire et une pompe secondaire turbo moléculaire. La pression à l'intérieur de l'enceinte est mesurée à l'aide de jauges de types Pirani et Penning.

II.1.3 Système d'introduction des gaz:

Ce système est constitué de lignes amenant soit un gaz pur (Ar, N₂, O₂) ou soit un mélange (Ar- O₂) qui converge vers une entrée unique. L'introduction du gaz est contrôlée par des microvannes

II.1.4 L'alimentation électrique de la décharge:

Le circuit d'alimentation électrique est composé d'un générateur radiofréquence Huttinger PFG 300 (13,56 MHz) pouvant délivrer une puissance maximale de 300 W. Ce générateur est relié à un adaptateur d'impédance (figure 2.1) constitué d'une self-inductance fixe L et de deux condensateurs cylindriques variables C_L et C_T . L'adaptation est faite en ajustant les condensateurs de façon à obtenir le signal réfléchi minimal au niveau du générateur.

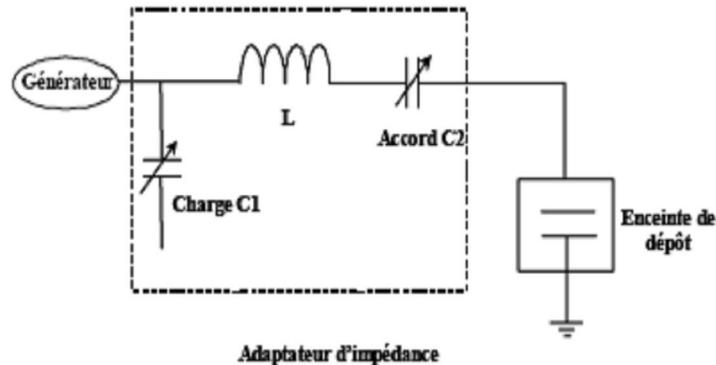


Figure 2.1:schéma représentatif du l'adaptateur d'impédance

II.2 Élaboration des échantillons :

II.2.1 Nettoyage des substrats:

Deux types de substrat ont été utilisés pour nos dépôts:

- Substrats en verre ordinaires
- Substrats de silicium monocristallin.

Le choix de ce type de substrat été adopté en raison de leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques. Les substrats de verre utilisés sont des lames de 1mm d'épaisseur et d'indice de réfraction de 1.51.

Le nettoyage des substrats est une étape importante dans la réalisation des dépôts car la qualité de l'échantillon (adhérence, uniformité, pureté ...) peut être influencée par l'état du substrat. Pour cette raison les substrats de verre ont été nettoyés en suivant les étapes suivantes:

- Lavage par l'acétone dans un bain à ultrason.
- Rinçage dans l'eau distillée.
- Lavage par l'éthanol
- Rinçage dans l'eau distillé

- Séchage

Cette opération est effectuée juste avant le dépôt pour éviter l'accumulation de la poussière sur la surface des substrats pendant leurs stockage. Les substrats doivent être portés soigneusement par une pincette propre et on ne doit jamais les toucher par les doigts.

Pour les substrats de silicium, un décapage par l'acide fluorhydrique a été effectué pour éliminer la couche d'oxyde qui se forme suite à l'exposition des substrats à l'air.

II.2.2 Réalisation des dépôts :

Dans le cadre de ce travail deux série d'échantillons ont été élaborées :

- Une série de couches minces TiO_2 pure avec différentes épaisseurs pour étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques
- Une série de couches minces TiO_2 dopé en fer pour étudier l'effet de la variation de la concentration de fer sur les propriétés structurales et optiques.

L'élaboration se fait en deux étapes:

- La déposition des couches minces métalliques (Ti et TiFe) par pulvérisation RF magnétron.
- L'oxydation de ces dépôts par recuit sous air à 520°C pendant 16 heures.

II.2.2.1 L'élaboration des couches minces Ti :

Les films TiO_2 ont été déposés par le système de pulvérisation RF magnétron décrit dans le paragraphe (3.1). La cible de titane utilisée est de forme circulaire ayant un diamètre de 50 mm. La distance cible-substrat est fixée à 4cm.

La réalisation des dépôts est faite en respectant les étapes suivantes :

- pompage primaire et secondaire jusqu'à une pression de $2.5 \cdot 10^{-5}$ mba.
- réalisation d'un décapage de la cible avant chaque dépôt sous une pression de $3 \cdot 10^{-2}$ mba d'argon et en appliquant une puissance de 250 W. durant le décapage les substrats doivent être masqués par le cache. Le but de cette opération est d'éliminer la couche d'oxyde qui peut se former sur la surface de la cible.
- Rétablissement du vide jusqu'à $2.5 \cdot 10^{-5}$ mba
- Introduction de l'argon jusqu'à une pression de $3 \cdot 10^{-2}$ mba et application de la tension avec une puissance de 250 W. le choix du mode " Real time " lors de la programmation du générateur permet l'intervention du manipulateur pour réduire la puissance réfléchiée en variant les valeurs de deux capacité C_L et C_T .

Cette série de dépôts comprend cinq échantillons réalisés en variant le temps de dépôt de 1 à 5 minutes. Les conditions expérimentales et les valeurs de la tension d'autopolarisation sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Temps de dépôt (mn)	Pression de base (mba)	Pression de travail (mba)	Tension d'autopolarisation (V)
1	$2.5.10^{-5}$	3.10^{-2}	536
2			544
3			536
4			534
5			544

II.2.2.2 l'élaboration des films TiFe:

Afin de réaliser des dépôts TiFe, des petits lingots de fer de diamètre de 2 mm ont été implantés sur la cible de titane en utilisant la laque d'argent. Cette opération doit être effectuée avec prudence pour que le plasma ne soit pas en contact direct avec la laque d'argent.

Pour varier la concentration de fer on a varié le nombre et la position de ces lingots sur la cible.

Pour la concentration maximale de fer on a utilisé six lingots placés tous dans la zone érodée où le taux de pulvérisation est au maximum. La valeur minimale de la concentration de fer est obtenue en utilisant deux lingots placés sur la surface non-érodée.

La réalisation des dépôts a été effectuée tout en respectant les étapes suivies pour l'élaboration des films de titane. Le temps de dépôt est fixé à 5 minutes pour tous les échantillons. Les conditions d'élaboration, la configuration de la cible pour chaque concentration et les valeurs de la tension d'autopolarisation sont résumées dans le tableau 2.1

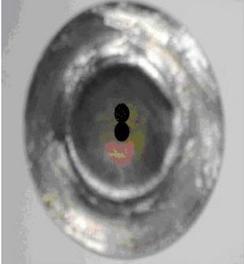
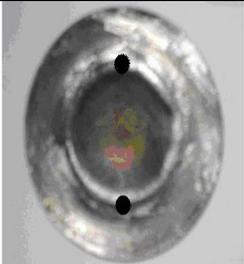
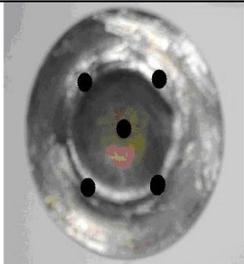
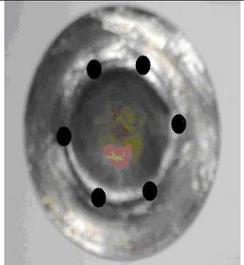
Configuration de la cible	Pression de base (mba)	Pression d'argon (mba)	Tension d'autopolarisation (V)
	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	548
			560
			521
			546

Table 2.1: conditions d'élaboration des films TiO₂:Fe

II.2.3 Oxydation des dépôts:

L'oxydation de dépôts métalliques Ti et TiFe se fait par un recuit dans un four sous air à une température de 520 °C pendant 16 heures. Le choix de la température de recuit vient du fait que 520°C est la température maximale qu'on peut atteindre sans déformer les substrats de verre. Le temps de recuit égal à 16 heures permet l'oxydation de tous les dépôts.

II.3 Techniques de caractérisation:

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

II.3.1 Techniques de caractérisation structurale:

II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX):

Cette technique permet la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches minces d'oxyde de titane.

Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure. 2.2.

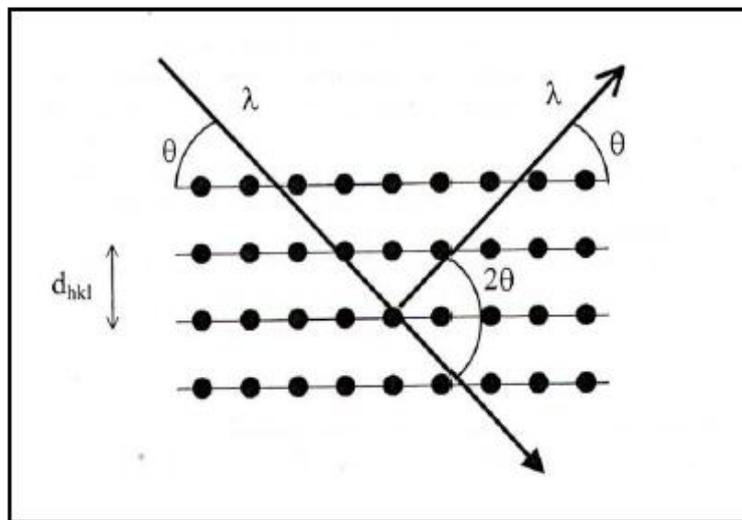


Figure 2.2 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (3.1)$$

Avec :

θ_{hkl} : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Philips X'PERT MPD à incidence rasante du laboratoire des Minéraux et Matériaux Composites (LMMC) de l'université de Boumerdes.

Dans le cas de l'incidence rasante le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

Dans le cadre de notre travail la source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension - courant de 40 kV – 40 mA. Les mesures ont été effectuées sous un angle d'attaque de 1° . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 20° et 70° .

La nature des phases cristallisées présentes dans nos échantillon est déterminée par la comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé le fichier JCPDS)

La taille des grains a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [49]

$$D = \frac{(K \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (3.2)$$

Où

- D désigne la taille des cristallites,
- K: facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0.9 dans notre cas en supposant qu'on a des grains pratiquement sphériques.
- λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X.
- θ la position du pic de diffraction considéré.
- β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

II.3.1.2 La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS):

Dans le présent mémoire la technique RBS a été utilisée pour la détermination de l'épaisseur de nos dépôts

Principe de la technique :

Lorsqu'on bombarde un solide avec un faisceau de particules légères chargées positivement (généralement des α), les particules qui rencontrent des noyaux de la cible sont

diffusées élastiquement par répulsion coulombienne. La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford consiste à analyser l'énergie des particules rétrodiffusées dans une direction donnée. La représentation du nombre de particules détectées en fonction de leur énergie constitue le spectre RBS. C'est un profil de la composition chimique des premiers micromètres d'un solide.

II.3.1.2.1 Le facteur cinématique:

Lors de la collision, une partie de l'énergie de la particule α incidente E_i est transmise élastiquement au noyau cible. E_r est l'énergie de la particule α après rebond sur un noyau cible.

K_A est donnée par la relation :

$$E_r = K_A E_i \dots \dots \dots (2.3)$$

Où K_A est le facteur cinématique, qui découle directement des conservations de l'énergie et de la quantité de mouvement :

$$K_A = \frac{E_r}{E_i} = \left(\frac{(M_A^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{m + M_A} \right)^2 \dots \dots \dots (2.4)$$

Avec:

M_A : la masse du noyau cible A,

M : la masse de la particule α

θ : l'angle de diffusion.

Le facteur cinématique permet donc d'identifier les noyaux de la cible. Par exemple, pour un angle de diffusion de 160° , les facteurs cinématiques de l'oxygène, du titane et du silicium sont respectivement:

$$K_O=0.370775 \quad K_{Si}=0.57306 \quad K_{Ti}=0.72246,$$

Cet exemple illustre aussi que K_A est une fonction croissante de M_A . Les particules rétrodiffusées sur des noyaux lourds auront donc une plus forte énergie que les particules rétrodiffusées sur des noyaux légers. De plus, comme K_A tend asymptotiquement vers 1 quand M_A augmente, il est plus difficile de différencier les atomes lourds entre eux. La dérivée du facteur cinématique en fonction de la masse du noyau est d'autant plus forte que θ est proche de 180° . C'est dans cette direction que la différenciation en masse sera optimale.

II.3.1.2.2 Le pouvoir d'arrêt:

Les particules perdent de l'énergie par interactions inélastiques avec les nuages électroniques lors de la traversée du cristal. Cette perte d'énergie est fonction de la distance parcourue dans le cristal et du pouvoir d'arrêt du solide, lui-même fonction du pouvoir d'arrêt de chaque espèce atomique, de la densité du solide et de l'énergie des particules. Toutefois quand l'énergie de la particule varie peu, c'est-à-dire que sa traversée dans le solide est courte

(rétrodiffusion sur les noyaux peu profonds), on peut considérer les pouvoirs d'arrêts constants et que la perte d'énergie dépend linéairement de la profondeur. Dans ce cas la perte d'énergie d'une particule sera :

$$\Delta E = E(x+\Delta x) - E(x) = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E(x)} \Delta x$$

Où x désigne la profondeur et $\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E(x)}$ le pouvoir d'arrêt pour l'énergie E de la particule à la profondeur x . L'énergie d'une particule détectée après rétrodiffusion sera donc :

$$E = K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}} \dots \dots \dots (2.5)$$

Dans le cas particulier d'une rétrodiffusion sur un noyau de surface :

$$E = K_A E_0$$

Le pouvoir d'arrêt permet donc de repérer la profondeur des noyaux (figure 2.3)

II.3.1.2.3 La section efficace :

Le nombre de particules N_A détectées avec l'énergie E après rétrodiffusion d'angle θ sur des noyaux A contenus dans une couche d'épaisseur Δx est :

$$N_A(E) = \sigma(\theta) \Omega C_A(x) \Delta x N_0 \dots \dots \dots (2.6)$$

Où:

E : est l'énergie de la particule au détecteur ($E = K_A (E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}}$)

$C_A(x)$: est la concentration en atome A à la profondeur x ,

Ω : est l'angle solide du détecteur

N_0 : le nombre de particules incidentes.

$\sigma(\theta)$: est la section efficace différentielle, dont une bonne approximation est donnée par :

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \left(\frac{Z_A Z_\alpha e^2}{4E} \right)^2 \dots \dots \dots (2.7)$$

Où Z_A et Z_α sont les numéros atomiques du noyau A et de la particule α et E est ici l'énergie de la particule avant collision ($E = E_0 - \Delta E_{\text{aller}}$).

La figure 2.4 présente un schéma général d'un montage RBS.

Les analyses ont été effectuées au sein du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) Le faisceau de particules α énergétique est produit par un accélérateur de type Van de Graaff.

Le faisceau incident d'énergie égale à 2 MeV est normal à la surface de l'échantillon. Les particules diffusées sont collectées à 160° de cette direction.

Après étalonnage, le numéro du canal est corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée. Sur le spectre de rétrodiffusion apparaissent les pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon étudié.

Les données expérimentales R.B.S ont été analysées à l'aide du programme de simulation RUMP [50]. L'épaisseur et la composition sont ajustées pour reproduire le spectre expérimental.

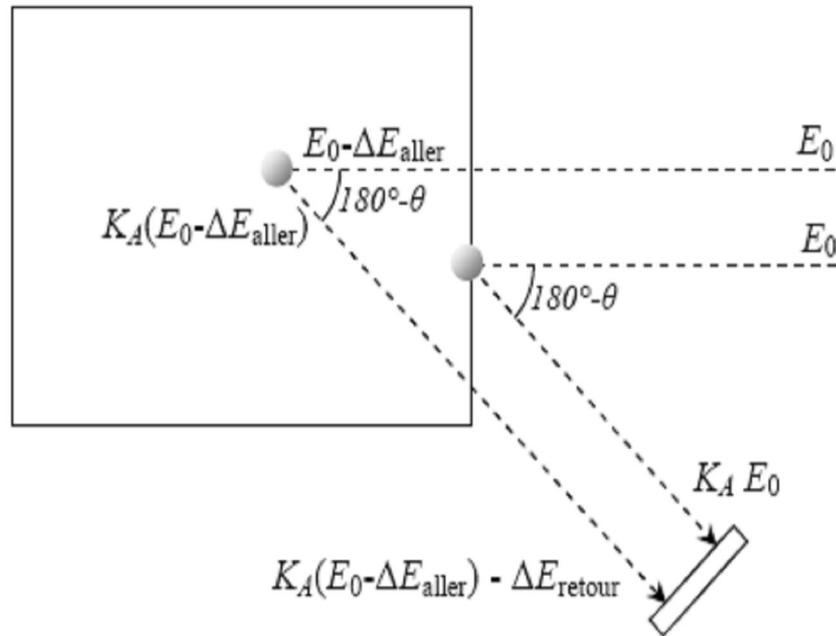


Figure2.3 : Vision schématique de la rétrodiffusion Rutherford de particules monocinétiques E_0 dans un solide constitué d'atomes A .

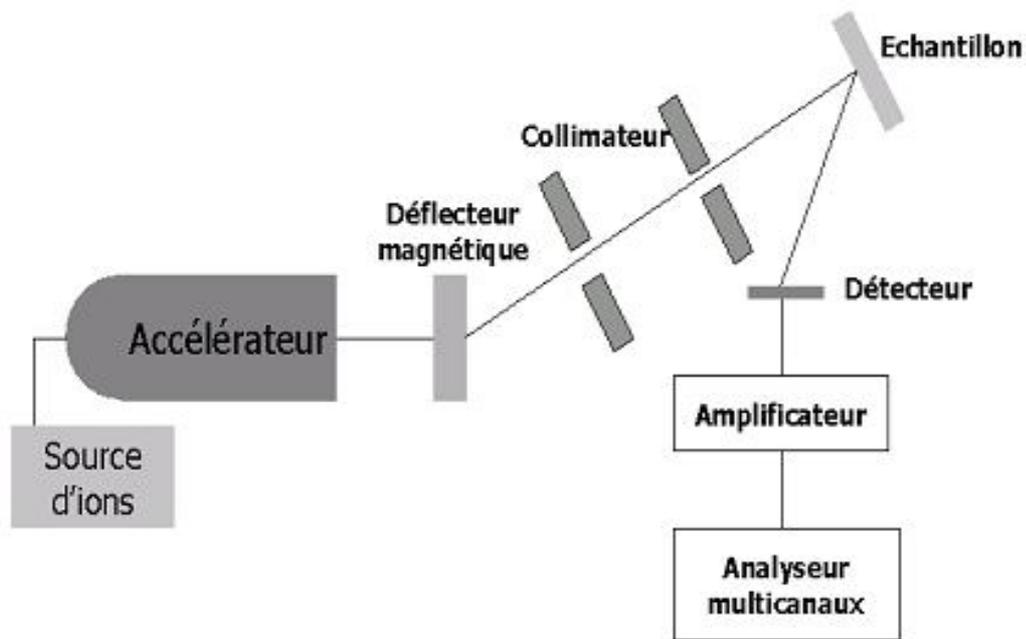


Figure2.4: Schéma d'un montage RBS

II.3.1.3 Microscopie électronique à balayage :

Dans notre étude la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration de fer sur la morphologie des couches minces d'oxyde de titane.

Principe:

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : Électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétrodiffusés, ... (figure2.5)

Dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires et à l'émission des rayons X car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie de la surface et de la composition de l'échantillon. Les électrons secondaires sont créés par l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm et sont faiblement énergétiques (< 50 eV). Le détecteur d'électrons secondaires est constitué d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur. Le schéma de principe d'un MEB est représenté dans la figure 2.6.

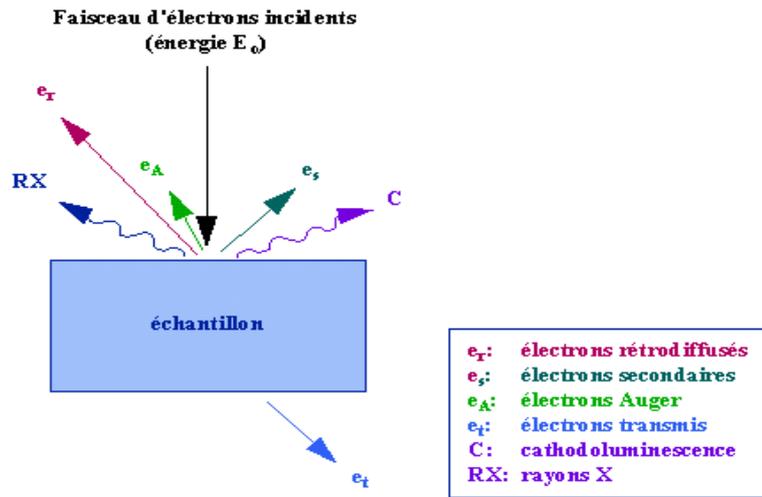


Figure 2.5: différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électron Avec la surface de l'échantillon.

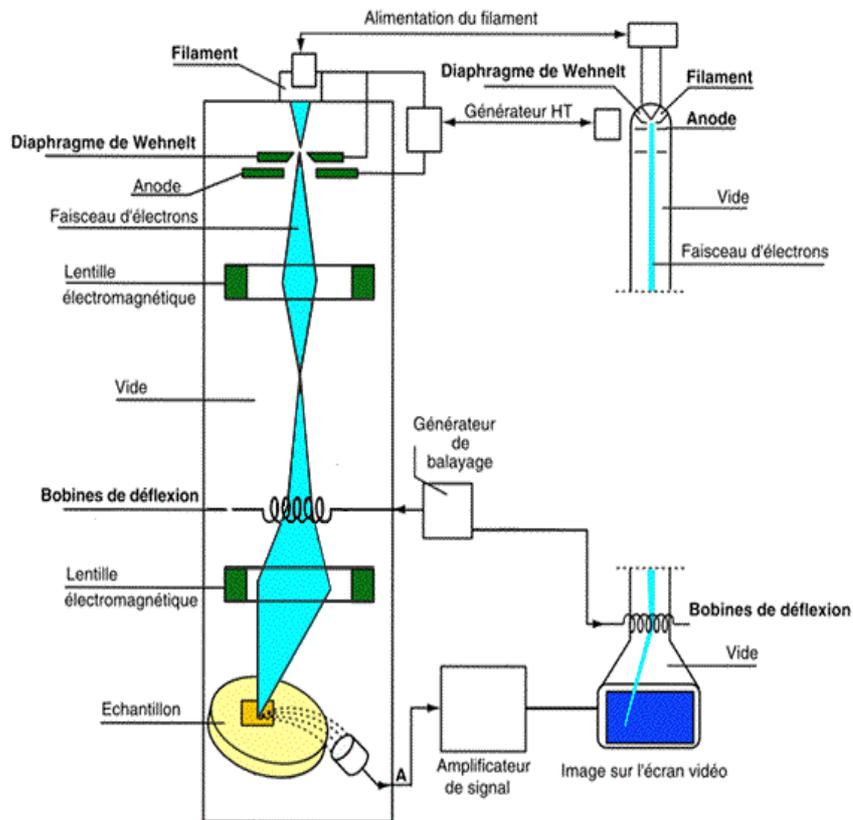


Figure 2.6 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

I.3.1.4 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS):

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié.

L'étude de la morphologie de nos dépôts et l'analyse EDS ont été effectuées par un microscope électronique à balayage à effet de champs Philips XL30 FEG du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

II.3.2 Caractérisation optique:

II.3.2.1 Spectrophotométrie Uv-visible:

Les propriétés optiques des films minces d'oxyde de titane ont été étudiées à partir spectres de transmission réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Lambda E2210 Perkin Elmer à double faisceau du laboratoire des Minéraux et Matériaux Composites (LMMC) de l'université de Boumerdes. Les mesures de transmission ont été réalisées dans la gamme spectrale 300-800 nm.

Détermination du gap et de l'indice de réfraction:

Lorsque le spectre de transmission obtenu présente des ondulations dans le domaine de la lumière visible (figure 2.7) qui sont en réalité des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de dépôts transparent analysé, la détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction sera possible en suivant la méthode de Swanpoel [51].

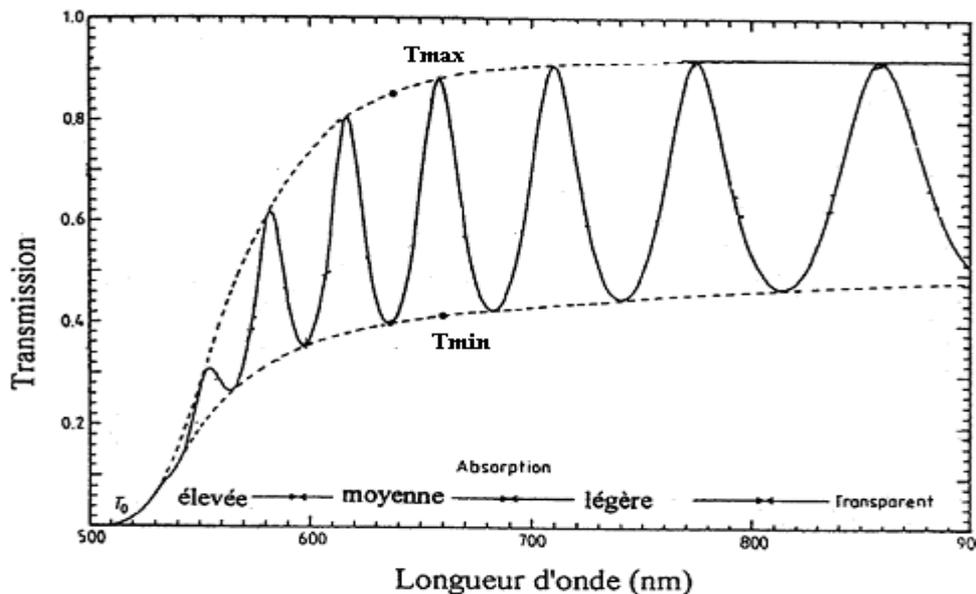


Figure 2.7: spectre de transmission présentant des ondulations dans le visible

L'indice de réfraction n est calculé à partir de la relation ci-dessous:

$$n = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(3.7)$$

Tels que :

$$N = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots\dots\dots (3.8)$$

Avec:

T_m et T_M : la transmission minimale et maximale pour la même longueur d'onde (figure3.8).

S : désigne l'indice de réfraction du substrat.

L'épaisseur du film mince sera calculée à partir de la formule :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots\dots\dots(3.9)$$

λ_1 et λ_2 Désignent les longueurs d'ondes correspondantes à deux transmissions maximale ou minimale adjacentes.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [52], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots (3.10)$$

α est le coefficient d'absorption.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \dots\dots\dots(3.11)$$

(Où T est la transmission)

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe

E_g est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

$m = 1/2$, pour un gap direct.

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

Résultats
et
discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) dopé et non dopé élaborées par l'oxydation sous air des films métalliques Ti et TiFe tout en essayons de faire une corrélation entre ces résultats et leurs donner une explication physique.

Ce chapitre comporte deux parties:

- La première concerne les résultats obtenus pour les films minces d'oxyde de titane avec différentes épaisseurs.
- La deuxième porte sur les résultats de caractérisation des couches minces d'oxyde de titane dopé fer.

III.1 couches mince d'oxyde de titane non dopé:

III.1.1 Propriétés structurales:

III.1.1.1 Résultats de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS):

La spectroscopie RBS a été utilisée pour la détermination de l'épaisseur de nos dépôts. Les spectres RBS représentent le nombre de coups des ions He^{++} rétrodiffusés en fonction du numéro canal. Pour obtenir des spectres représentant le nombre de coups en fonction de l'énergie, Le numéro du canal est corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée par étalonnage : dans notre cas on a utilisé deux éléments (le titane et le silicium) avec une énergie du faisceau fixe (2 MeV).

La figure 3.1 représente les spectres RBS des couches minces d'oxyde de titane avec différentes épaisseurs Sur lesquels apparaissent les pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon étudié et dans le substrat. On remarque la présence de trois pic principales qui correspondent aux éléments : titane, oxygène et silicium.

Puisque le titane est l'élément le plus lourd son pic caractéristique correspond à la plus grande valeur d'énergie des particules rétrodiffusées

La présence de l'oxygène dans le substrat de verre rend la séparation entre la contribution du dépôt et du substrat impossible ce qui ne permet pas l'évaluation de la stochiométrie de nos dépôts.

Mis à part les pics correspondants aux titane, oxygène et silicium, on peut constater la présence d'autres pics de faibles intensités qu'on peut attribuer aux impuretés qui sont généralement présentes dans le verre comme le bore, le sodium et le calcium. La présence de ces éléments dans le substrat rend la simulation des spectres RBS relativement difficile.

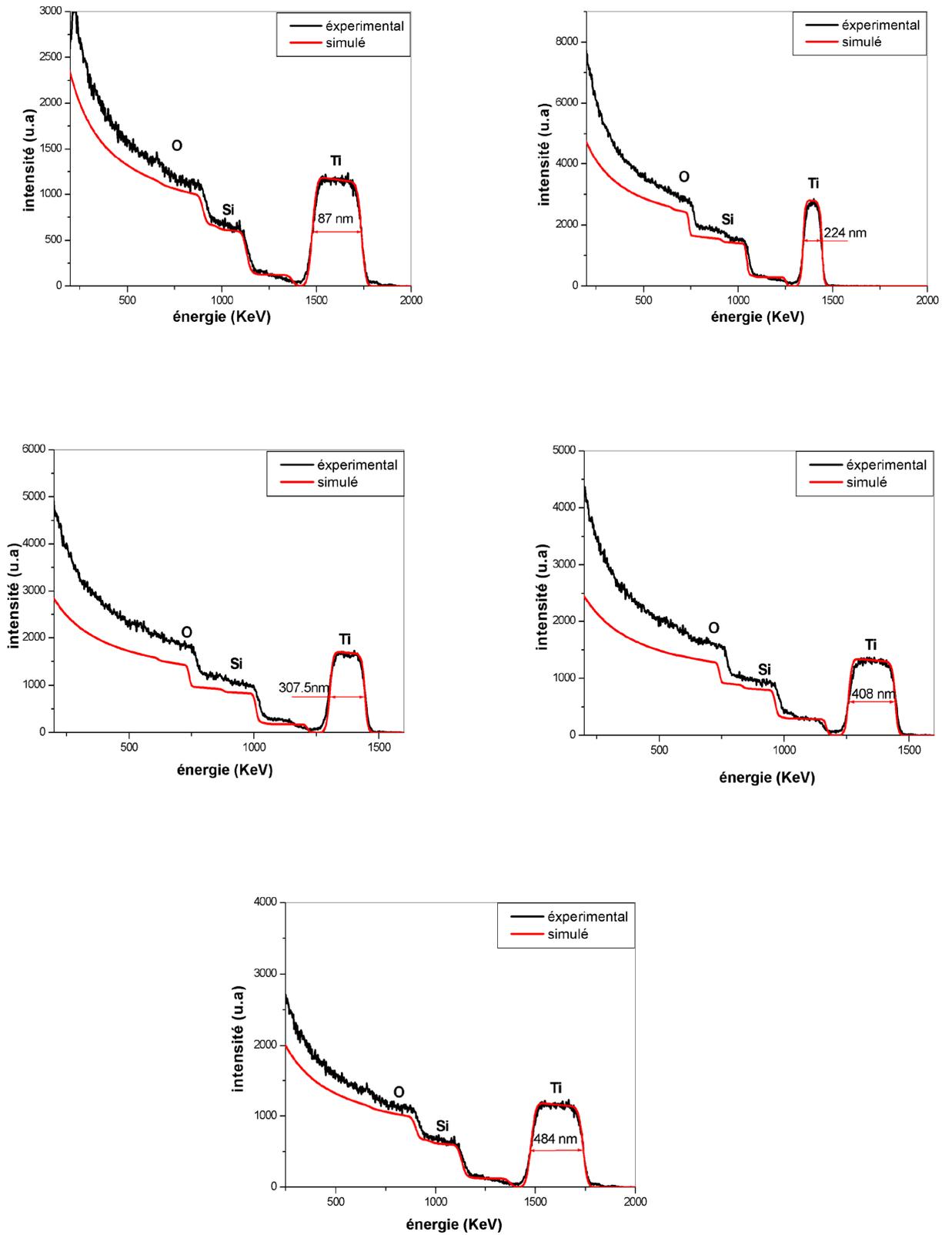


Figure 3.1: spectres RBS de couches minces TiO₂ avec différentes épaisseurs

III.1.1.1.1 Détermination des épaisseurs:

La détermination des épaisseurs se fait par la simulation des spectres RBS de la manière expliquée dans le deuxième chapitre. Les épaisseurs des différents dépôts sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Temps de dépôts (min)	Epaisseur (nm)
1	87
2	224
3	307.5
4	408
5	484

Table 3.1: tableau représentant les valeurs de l'épaisseur des dépôts TiO_2 avec différent temps de dépôt

III.1.1.1.2 Mode de croissance des films :

Sur la figure 3.2 nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches mince TiO_2 en fonction du temps du dépôt.

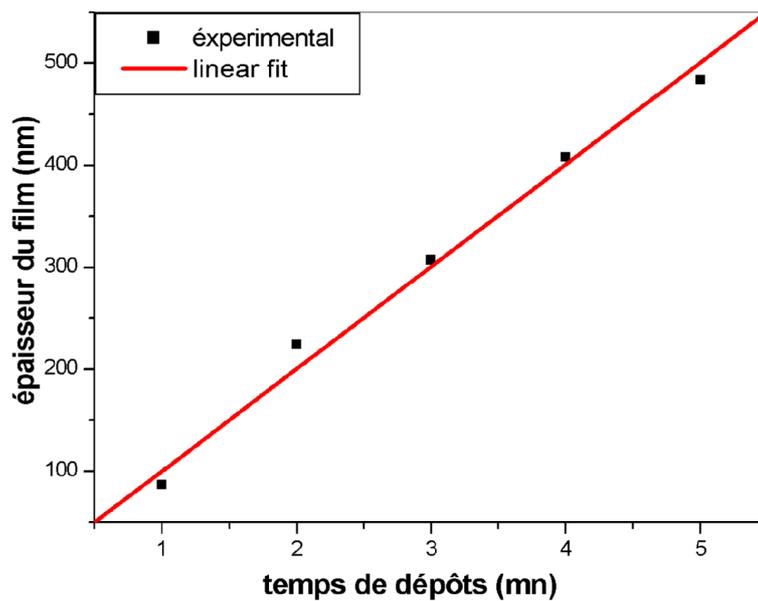


Figure 3.2: variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt

À partir de la figure 3.2 on constate que le mode de croissance de nos dépôts est presque linéaire.

III.1.2 Propriétés optiques:

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur l'étude de spectres de transmission de la spectrophotométrie uv-visible. Le calcul du gap et de l'indice de réfraction a été expliqué dans le chapitre précédent. Les spectres de transmission des films minces TiO₂ de différentes épaisseurs sont illustrés dans la figure 3.3.

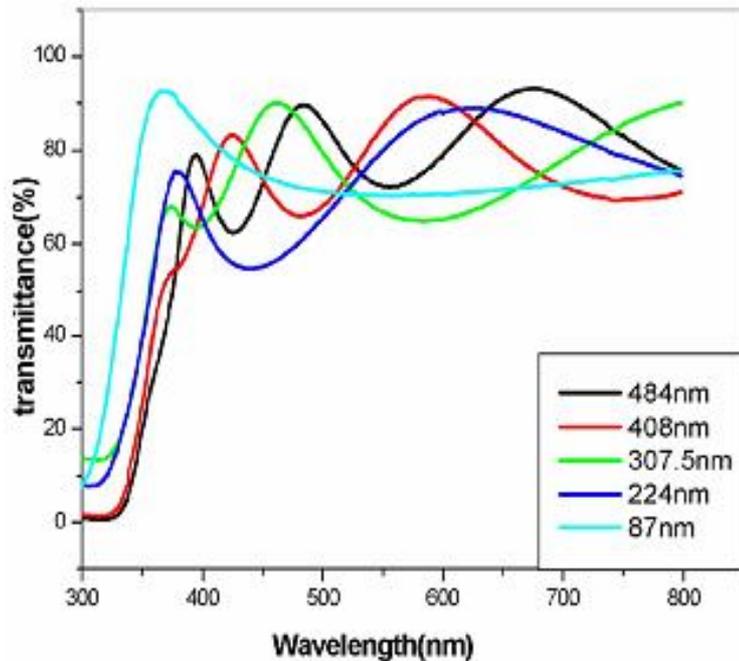


Figure 3.3: spectres de transmission de films minces TiO₂ avec différentes épaisseurs

À partir de la figure 3.3 on peut voir que les spectres de transmission ont une allure générale caractérisée par la présence de deux régions :

- Une région de forte transmittance située entre 400 et 800 nm dans le domaine de la lumière visible avec une transmission moyenne qui peut atteindre 85% (les valeurs moyennes de transmission dans le visible sont regroupées dans la table 3.3), on observe aussi la présence des ondulations qui sont des franges d'interférences dues aux réflexions multiples du rayonnement sur les deux interfaces du films.
- Une région de faible transmission (forte absorption) située entre 300 et 400 nm (ultraviolet) qui est due à la transition bande à bande.

III.1.2.1 Détermination du gap:

À partir des spectres de transmission et en se basant sur la relation de Tauc [52], les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure 3.4) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2=0$. Les valeurs du gap sont regroupées dans la table 3.2.

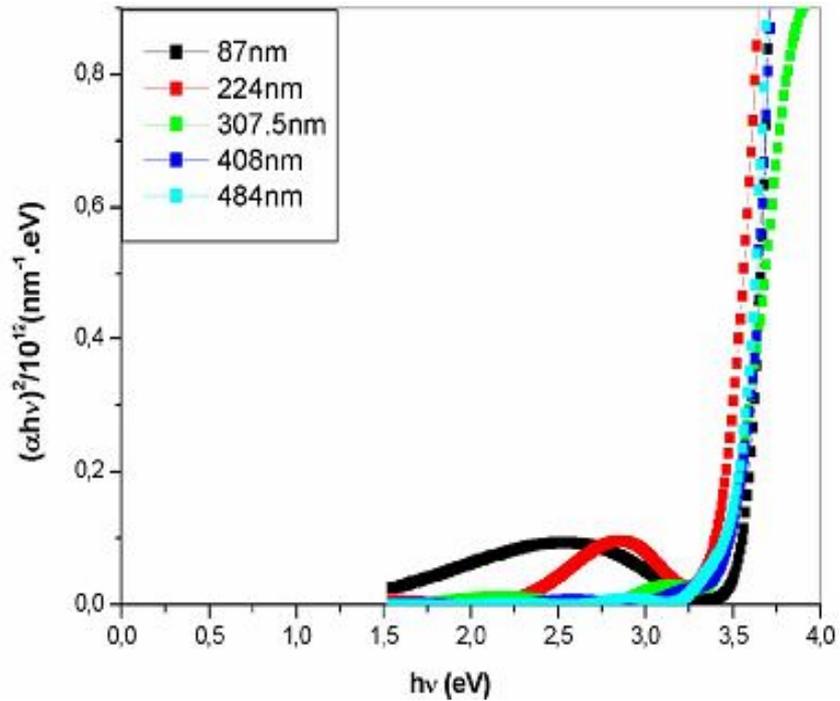


Figure 3.4: détermination du gap

Epaisseur (nm)	gap d'énergie (eV)	Transmission moyenne (%)
87	3.66	76.4
224	3.57	71.9
307.5	3.48	77.34
408	3.44	75.69
484	3.54	84.92

Table 3.2: valeurs du gap et de transmission moyenne correspondants à chaque épaisseur

Les valeurs du gap sont comprises entre : 3.44 et 3.66 eV .On remarque que ces valeurs sont plus grandes par rapport à la valeur du gap du TiO₂ massif.

III.1.2.2 Calcul de l'indice de réfraction:

Le calcul de l'indice de réfraction est basé sur la méthode de Swanpoel (chapitre II), les valeurs de l'indice de réfraction correspondants à chaque épaisseur sont présentées dans le tableau ci-dessous:

Epaisseur (nm)	Indice de réfraction
87	--
224	--
307.5	2.34
408	2.28
484	2.11

Table3.3: valeurs de l'indice de réfraction pour chaque épaisseur

D'après ces résultats on peut constater que la valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'accroissement de l'épaisseur. La variation de l'indice de réfraction du dépôt peut être reliée à la porosité du film en se basant sur la relation suivante:

$$p = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) * 100 \% [36]$$

Avec :

n: l'indice de réfraction du film.

n_d: l'indice de réfraction du matériau sans pores $n_d = 2.52$ [53].

Les valeurs de la porosité sont : 16.35%, 21.53% et 35.48% pour les épaisseurs: 307.5nm, 408 nm et 484 nm respectivement.

On observe que la porosité des dépôts augmente avec l'accroissement de l'épaisseur.

III.2 Les couches mince d'oxyde de titane dopé en fer:

III.2.1 Propriétés structurales:

III.2.1.1 Evaluation de la concentration du fer:

La concentration du fer a été déterminée à partir de la spectroscopie des rayons X dispersive en énergie. La figure 3.5 présente un exemple d'un spectre EDX. La concentration du fer et l'emplacement des lingots sur la cible sont présentés dans la table 3.4.

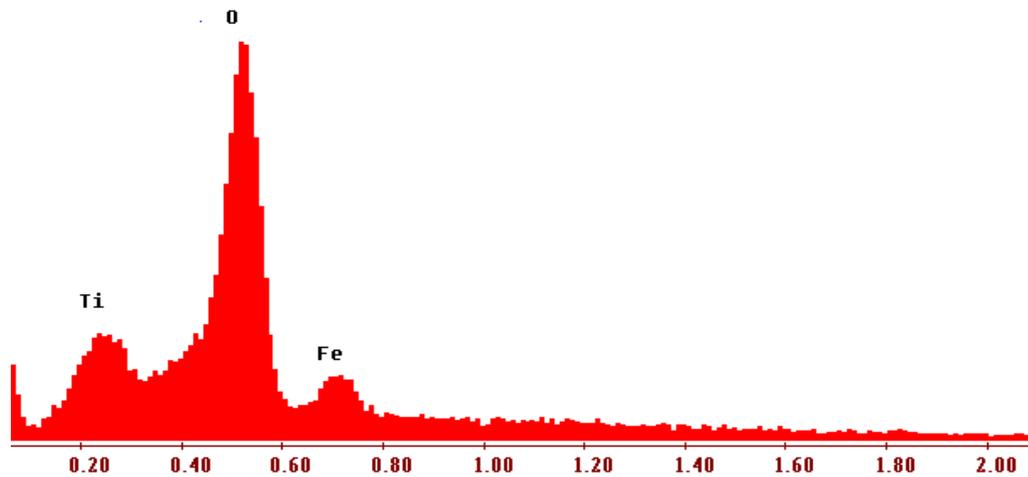


Figure 3.5: spectre EDS d'une couche mince TiO_2 dopée en fer

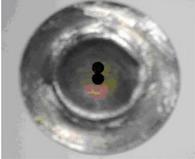
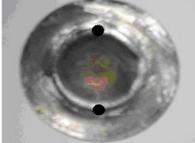
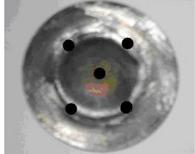
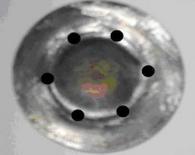
Configuration de la cible	Concentration de fer
	9.35%
	23.35%
	31.95%
	35.24%

Table 3.4: concentration de fer correspondant a chaque configuration de la cible

III.2.1.2 Résultats de la diffraction des rayons X:

Cette étude a pour but de préciser la structure des films minces et de mesurer la taille des cristallites. Les conditions de mesure ont été présentées dans le deuxième chapitre. Les spectres DRX des films mince $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ avec différentes concentration de fer sont présentés ci-dessous:

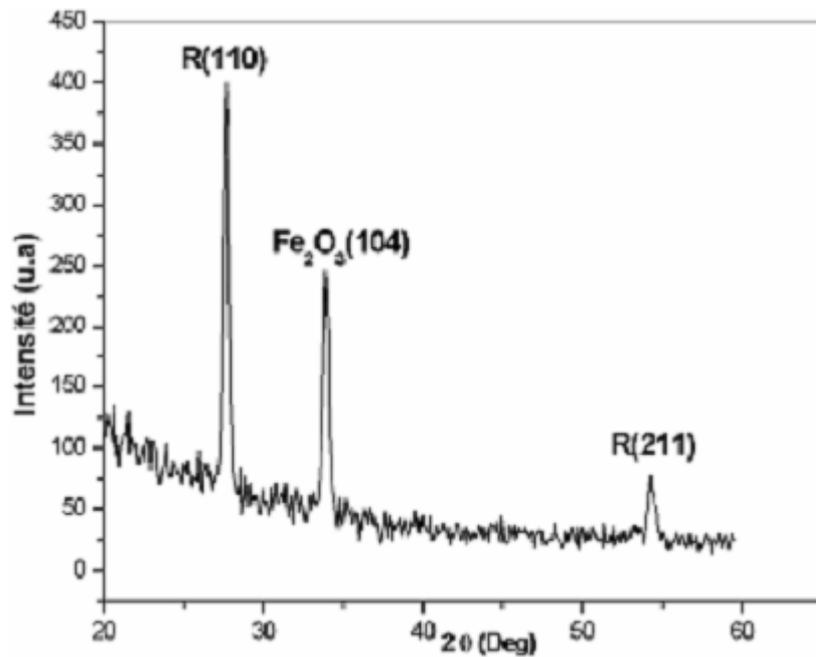


Figure3.6: spectre DRX d'une couche mince $\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (9.35at%)

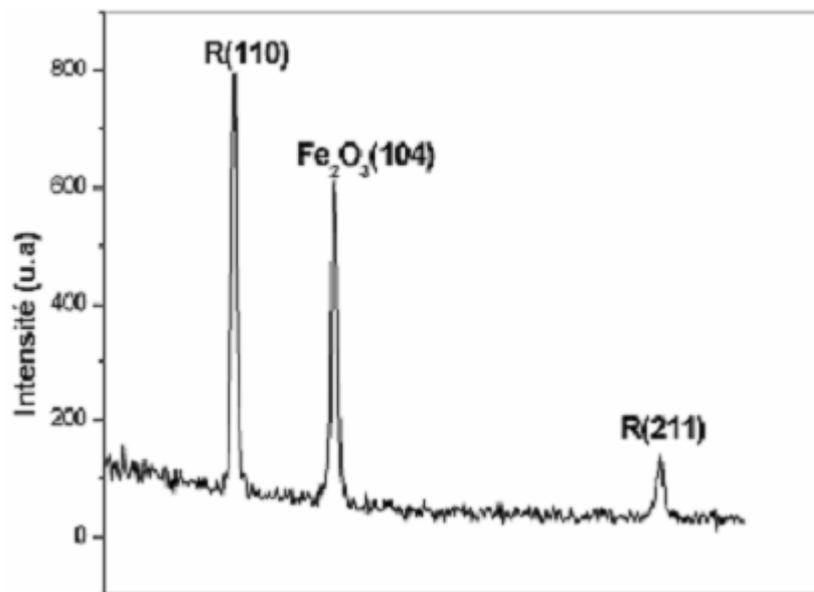


Figure3.7: spectre DRX d'une couche mince $\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (23.35%)

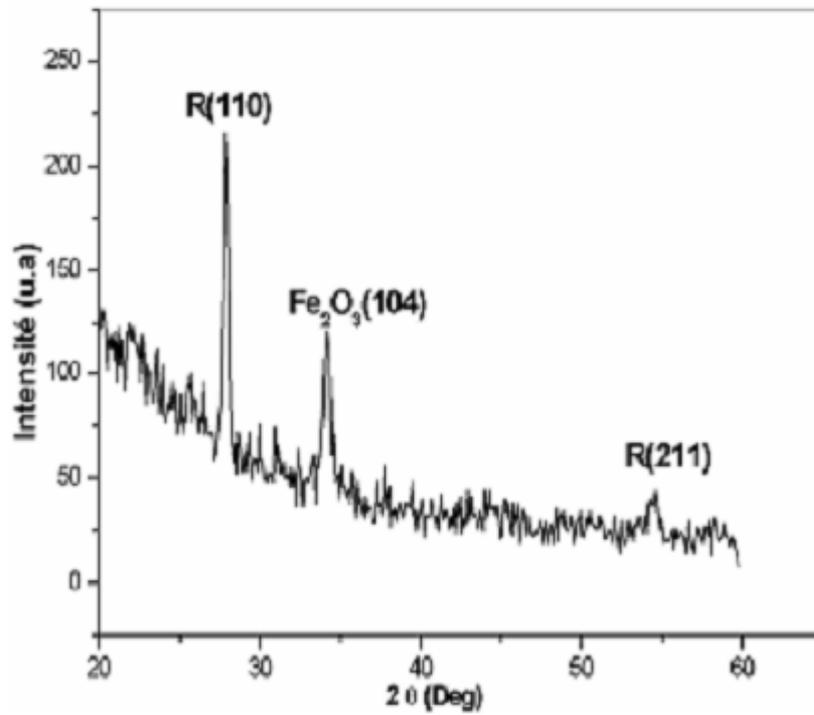


Figure3.8: spectre DRX d'une couche mince TiO₂-Fe₂O₃ (31.95%)

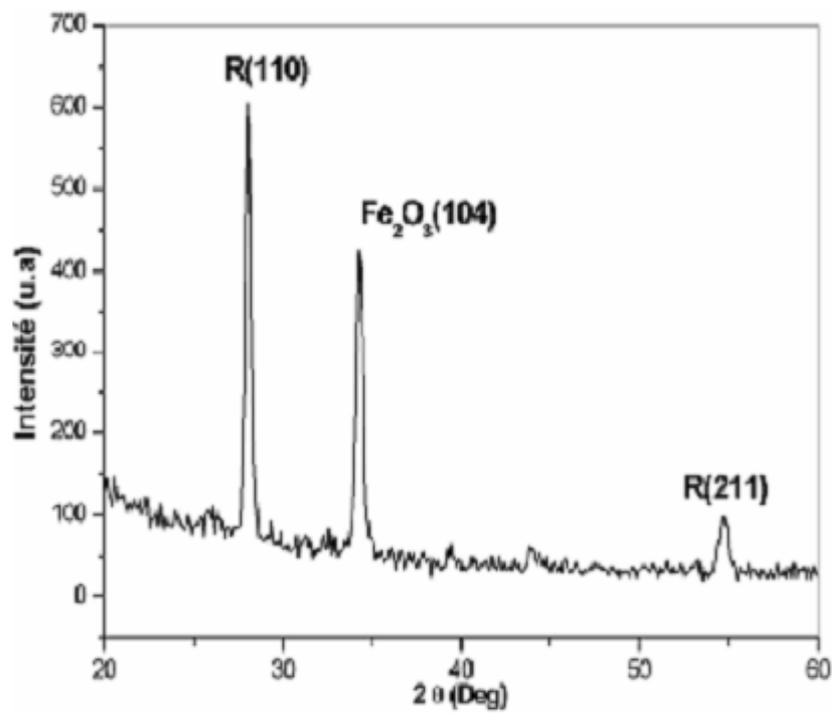


Figure3.9: spectre DRX d'une couche mince TiO₂-Fe₂O₃ (35.24%)

À partir des spectres DRX des films $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, on peut constater la présence de trois pics intenses pour toutes les concentrations de fer.

Ces pics correspondent aux plans : (110), (210) de la phase rutile et le plan (104) de la phase oxyde de fer hématite Fe_2O_3 . On remarque que la phase rutile présente une structure polycristalline.

On peut donc dire que l'oxydation thermique des films minces métalliques TiFe conduit à la formation d'un composite $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Calcul de la taille des grains:

La table 3.5 présente les valeurs de la taille des grains des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes concentrations de fer.

structure Concentration de fer (at%)	Rutile (nm)	Fe_2O_3 (nm)
9.35	27.1	26.9
23.35	28.1	26.7
31.95	30.1	22.1
35.24	29.5	25.7

La table 3.5: variation de la taille des grains en fonction de la concentration de fer

À partir de ce tableau on peut voir que la taille de grains ne change pas pratiquement avec la variation de la concentration de fer.

III.2.1.3 Résultats de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS):

La spectroscopie RBS a été utilisée pour la détermination de l'épaisseur de nos dépôts. La figure 3.10 représente les spectres RBS des films minces $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes concentrations de fer déposés sur des substrats de silicium.

Les épaisseurs des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ correspondants à chaque concentration sont regroupées dans la table 3.6.

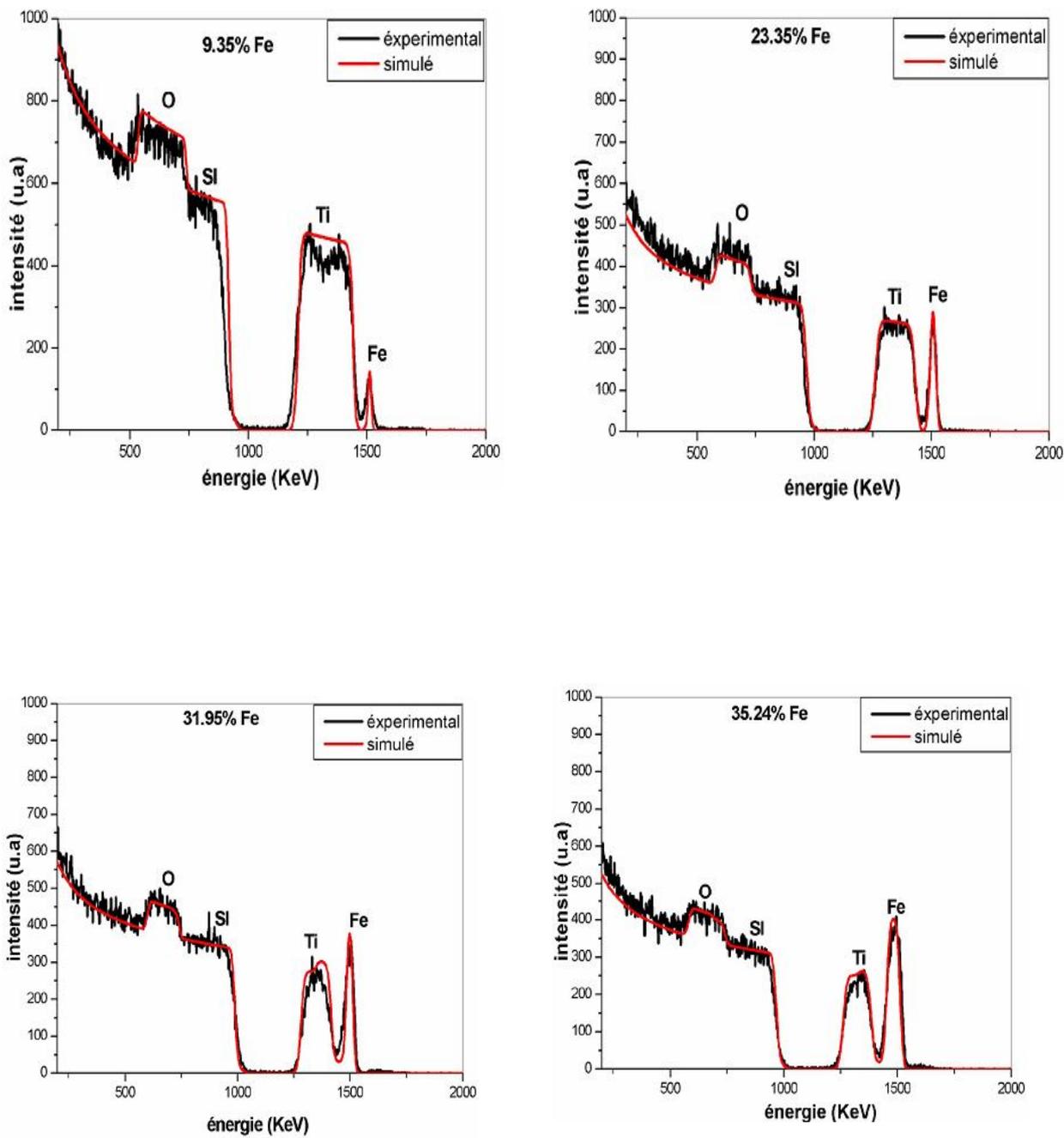


Figure 3.10: spectres RBS des films minces $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes concentrations de fer

Concentration de fer (at%)	épaisseur (nm)
9.35	390.6
23.35	375.4
31.95	292
35.24	387

Table 3.6: les valeurs d'épaisseurs des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ correspondantes à chaque concentration de fer

A partir des spectres RBS des couches minces $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec différentes concentrations de fer, on remarque la présence de quatre pics principales qui correspondent aux éléments : fer, titane, oxygène et silicium.

On remarque que l'intensité du pic de fer augmente avec l'augmentation de la quantité de fer présente dans le dépôt.

III.2.1.4 Microscopie électronique à balayage:

Pour étudier l'évolution de la morphologie de surface de nos dépôts avec la variation de la concentration de fer, on s'est servie de la microscopie électronique à balayage. Les image MEB des films $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ sont présentées ci-dessous:

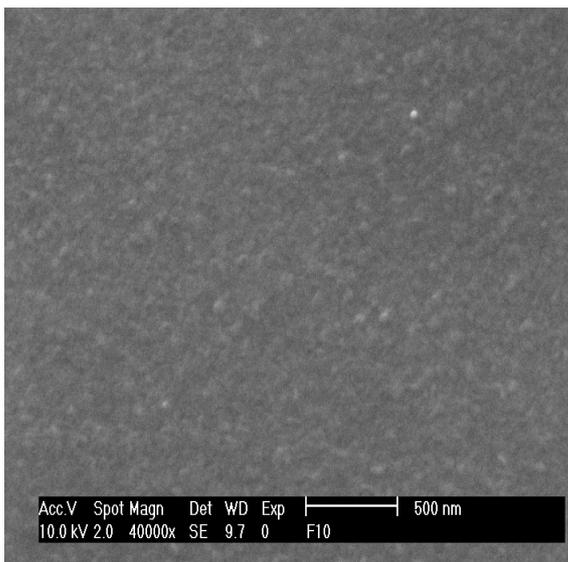


Figure3.11: micrographie du dépôt $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe:9.35%)

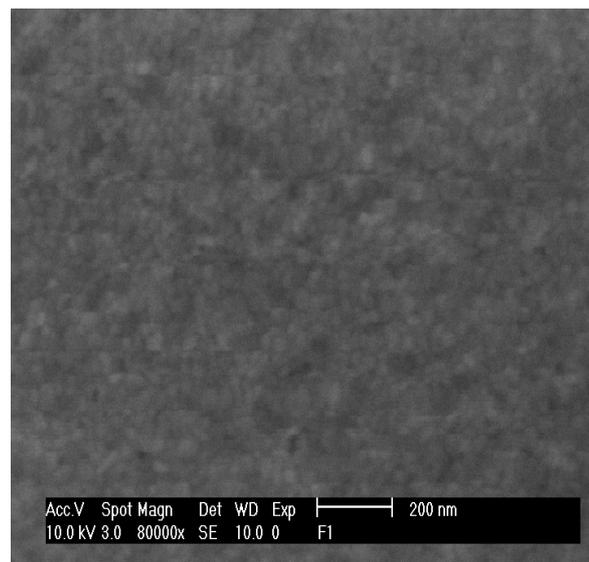


Figure3.12: micrographie du dépôt $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe:23.35%)

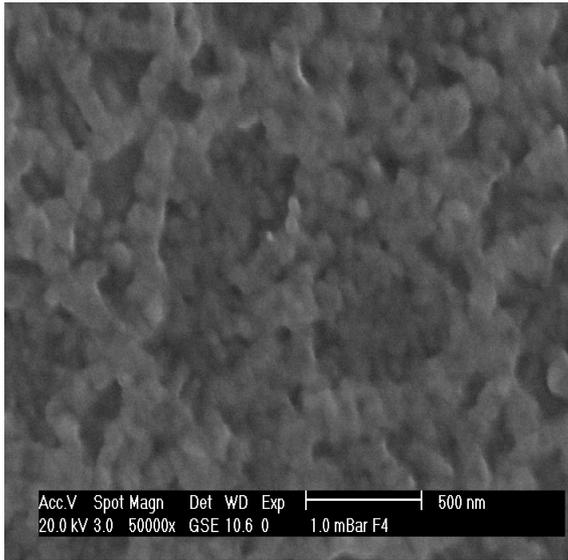


Figure 3.13: micrographie du dépôt
TiO₂-Fe₂O₃ (Fe:31.95%)

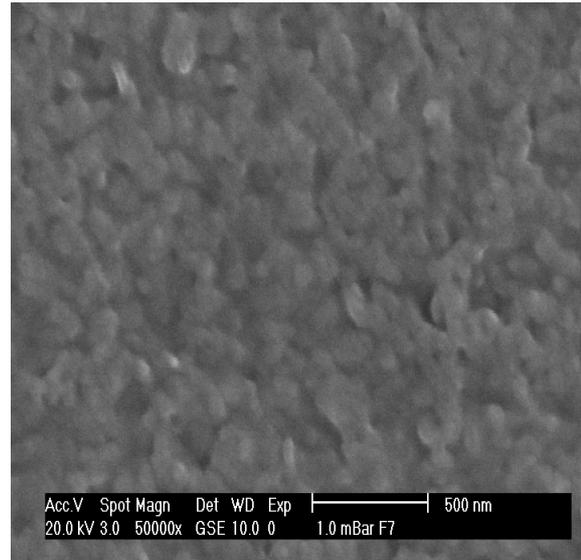


Figure 3.14: micrographie du dépôt
TiO₂-Fe₂O₃ (FE:35.24%)

À partir de ces micrographes on observe que la surface du dépôt TiO₂-Fe₂O₃ avec la faible concentration de fer présente une morphologie dense et lisse. On remarque qu'avec l'augmentation de la concentration du fer, la surface de nos dépôts devient plus rugueuse et présente une morphologie relativement poreuse.

III.2.2 Propriétés optiques:

III.2.2.1 Spectrophotométrie uv-visible:

L'étude des propriétés optiques des films minces TiO₂-Fe₂O₃ se fait de la même manière suivie dans le cas des couches minces TiO₂ non dopé. Les spectres de transmission et d'absorption des dépôts TiO₂-Fe₂O₃ avec différentes concentrations de fer sont illustrés dans la figure 3.15 et 3.16.

À partir de la figure 3.15 on peut remarquer la présence d'un déplacement important du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde qui s'accompagne avec l'augmentation de la concentration du fer. Ce déplacement est dû à la diminution du gap optique suite à la formation de la phase oxyde de fer.

On constate aussi la présence d'un accroissement de l'absorption dans le visible avec l'augmentation de la concentration de fer.

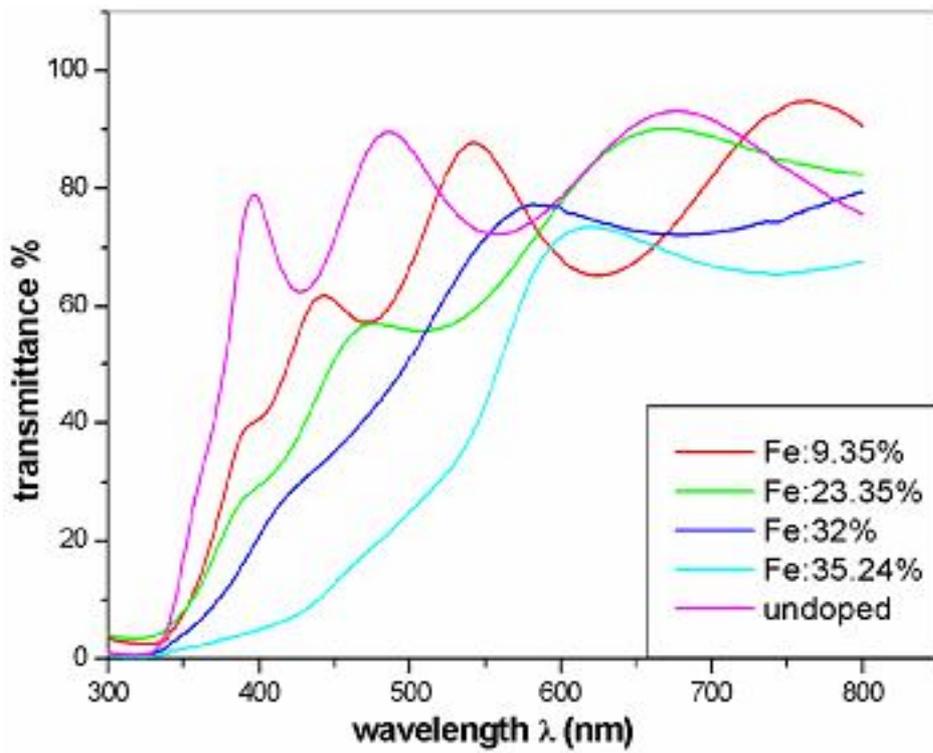


Figure 3.15: spectres de transmission des films TiO₂-Fe₂O₃

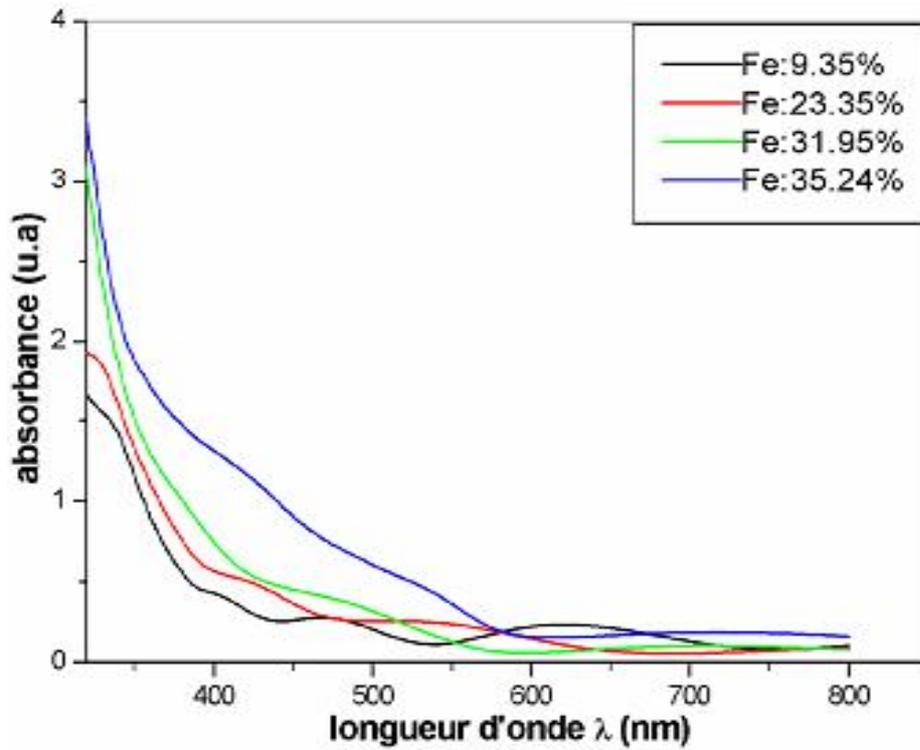


Figure 3.16: spectres d'absorption des films TiO₂-Fe₂O₃

III.2.2.2 Calcul du gap:

À partir des spectres de transmission, et en se basant sur la formule de Tauc les valeurs du gap sont déterminées pour chaque dépôt en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure 3.17). Les valeurs du gap en fonction de la concentration du fer sont regroupées dans la table 3.7.

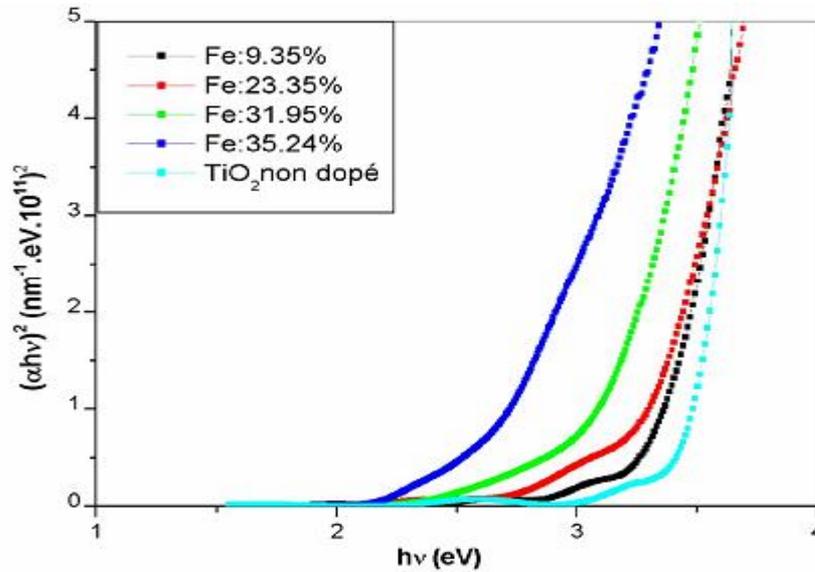


Figure 3.17: variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ avec différentes concentrations de fer

Concentration de fer (at%)	Valeur du gap(eV)
0	3.44
9.35	3.36
23.35	3.27
31.95	3.09
35.24	2.55

La table 3.7: variation du gap en fonction de la concentration de fer

On constate que le gap d'énergie diminue de 3.44 à 2.55 eV avec l'augmentation de la concentration du fer de 0 at % jusqu'à 35.24 at %. Cela est attribué à la formation de la phase d'oxyde de fer et à l'accroissement de la fraction massique de cette phase avec l'augmentation de la concentration de fer, puisque l'oxyde de fer Fe_2O_3 est un semiconducteur qui possède un gap égale à 2.2 eV [54].

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces à base de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparées par l'oxydation thermique sous air des dépôts métalliques de titanes déposés par la pulvérisation radiofréquence à effet magnétron. Le but de ce travail était l'étude de l'effet de l'épaisseur et la concentration du fer sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de titane, pour cela on a élaboré deux séries d'échantillons: la première de cinq échantillons de différentes épaisseurs, la deuxième comprend quatre échantillons avec différentes concentrations de fer.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation nos échantillons : la diffraction des rayons X, la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation structurale et la spectrophotométrie UV-VISIBLE pour l'étude des propriétés optiques.

L'étude des propriétés optiques des films minces TiO_2 a montrée que ces derniers présentent une grande transparence dans le domaine de la lumière visible avec un gap d'énergie qui varie de : 3.44 eV jusqu'à 3.66 eV. Le calcul de l'indice de réfraction montre que ce dernier diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

En ce qui concerne les couches minces $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, l'étude par DRX a permis d'observer la présence des deux phases : TiO_2 rutile et oxyde de fer hématite on a donc un composite $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La surface des films $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente une morphologie dense et lisse qui devient rugueuse avec l'augmentation de la concentration du fer.

L'étude par spectrophotométrie uv-visible a révélée la présence d'un déplacement du seuil d'absorption avec l'augmentation de la concentration du fer vers les grandes longueurs d'onde. Le calcul du gap a montré qu'il diminue avec l'augmentation de la concentration du fer.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que l'oxydation thermique sous air des films métalliques TiFe est une simple méthode qui permet l'élaboration des couche minces $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ même à des températures de recuit relativement faible tels que 520 °C.

تحضير ودراسة شرائح رقيقة كرات مفعول الحث TiO₂-Fe₂O₃ الضوئي أساسها

ملخص :

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير ودراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد التيتانيوم المحضرة عن طريق الأكسدة الحرارية لشرائح معدنية من التيتانيوم المحصل عليها بتقنية الرش المغناطيسي العالي التردد. تنقسم الدراسة إلى جزئين :

الجزء الأول يخص دراسة تأثير سمك شرائح أكسيد التيتانيوم على الخواص البنيوية والضوئية .

أما الجزء الثاني فيتعلق بدراسة تأثير نسبة الحديد على الخصائص البنيوية للشرائح TiO₂:Fe والضوئية

لهذا الغرض استعملنا عدة تقنيات :

لدراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة

. تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX)

. المجهر الالكتروني الماسح MEB بالإضافة إلى تقنية RBS.

لدراسة الخصائص الضوئية استعملنا مطيافية UV-Vis

تحليل شرائح TiO₂:Fe : اثبت وجود طورين TiO₂-Fe₂O₃ من خلال دراسة الخصائص الضوئية وجدنا أن عرض العصابة الممنوعة بالنسبة (TiO₂) محصور بين 3.44 و 3.66 . للشرائح وجدنا أن عرض عصابة الطاقة يتناقص مع زيادة تركيز الحديد بالنسبة لعينات (TiO₂ :Fe)

الكلمات الكالفة: الشرائح الرقيقة، الرش المغناطيسي عالي
TiO₂-Fe₂O₃ التردد.

Elaboration and study of photocatalytic TiO₂ – Fe₂O₃ based thin films

Abstract

This thesis has for object the elaboration and the study of the properties of titanium dioxide thin films prepared by the thermal oxidation of RF magnetron sputtered films.

The study was split into two parts. The first deals with the effect of thickness on structural and optical properties of titanium dioxide thin films, the second part is devoted to the study of the variation of iron concentration effect on structural and optical properties of TiO₂:Fe thin films.

Several analysis techniques have been used to characterize our samples. They are essentially divided in two categories: Structural analysis includes x-ray diffraction, scanning electron microscopy and Rutherford backscattering spectroscopy. Optical study was based on UV-Visible spectrometry.

From XRD Analysis It can be seen that all the TiO₂:Fe films with different iron concentration present two phases: rutile and hematite iron oxide.

From of the optical characterization results we have found that optical band gap values for TiO₂ films with different thicknesses vary from 3.44 to 3.66 eV. For TiO₂-Fe₂O₃ films it was found that the optical band gap decreases with iron concentration increasing.

Key Words: *TiO₂, TiO₂-Fe₂O₃, thin films, RF magnetron Sputtering, thermal oxidation, structural Properties, optical properties.*

Résumé

Ce mémoire a pour objet l'élaboration et l'étude des propriétés de films minces à base de TiO₂-Fe₂O₃ élaborés par l'oxydation thermique sous air des dépôts métalliques TiFe déposés par la pulvérisation radiofréquence à effet magnétron. L'étude a été scindée en deux parties. La première partie porte sur l'effet de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane sur les propriétés optiques. La seconde partie décrit l'effet de la variation de la concentration du fer incorporé dans le TiO₂.

Différentes techniques d'analyses ont été mises en œuvre pour caractériser les couches minces de TiO₂. Elles sont essentiellement divisées en deux catégories: L'analyse structurale comprend la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation optique est basée principalement sur la spectrophotométrie UV-VISIBLE.

Les résultats montrent que les films minces TiO₂:Fe se caractérisent par la présence de deux phases: la phase TiO₂ rutile et la phase d'oxyde de fer hématite on a donc un composite TiO₂-Fe₂O₃.

Les résultats de la caractérisation optique montrent que le gap d'énergie varie entre 3.44 et 3.66 eV pour les dépôts TiO₂ et diminue avec l'augmentation de la concentration du fer dans le cas des films TiO₂-Fe₂O₃.

Mots Clés : *TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂, couche mince, pulvérisation, oxydation thermique, Propriétés structurales, Propriétés optiques*