

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 PRESENTE POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE MAGISTER
EN SCIENCES DES MATERIAUX

Option : Semiconducteurs

THEME :

Synthèse de films TiO_2 et étude structurale et optique

Présenté par :

Yacine Bouachiba

Devant le Jury :

Président :	K. Mirouh	Prof Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	A. Bouabellou	Prof Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	S. Achour	Prof Université Mentouri-Constantine
	M. Mahtali	M.C. Université Mentouri-Constantine

Soutenu le / /2010

Remerciement

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, Monsieur le professeur, A. Bouabellou pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je le remercie merci pour son soutien et la confiance qu'il a manifesté tout au long de ce travail et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire Couches Mince-Interfaces (LCMI).

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur K. Mirouh, Professeur à l'université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs S. Achour et M. Mahtali respectivement professeur et maître de conférence à l'université de Constantine pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur le prof.K. Boukheddaden de l'université de versaille (France) pour les mesures d'ellipsométrie et de AFM, Monsieur C. Benazzouz maître de recherche au CRNA. Alger pour l'analyse RBS.

Je suis particulièrement reconnaissant à mon ami F. Hanine pour son aide précieuse et pour su me communiquer sa passion pour la recherche scientifique.

Enfin, je dois remercier mes proches qui m'ont toujours encouragée surtout mes parents. Je n'oublie pas non plus mes amis avec lesquels j'ai partagé des moments de détente. Mon séjour au laboratoire m'a permis de me faire plusieurs amis qui ont contribué d'une façon ou une autre à la réalisation de ce travail. Je remercie spécialement Foued, Adel, Mourad, Tarek, Fayssal, Boukemis et bien sur Ramzi.

Sommaire

Introduction générale.....	5
<u>CHAPITRE I</u> : Généralités sur le TiO ₂ et la voie Sol-Gel.....	8
I. Dioxyde de Titane.....	9
I. 1 La phase rutile.....	11
I. 2 La phase anatase.....	13
I. 3 La phase brookite.....	14
I. 4 Les applications du TiO ₂	16
I. 4.1 Systèmes photocatalytiques.....	16
I. 4.2 Les phénomènes "super-hydrophilie".....	18
I. 4.3 Les guides d'ondes.....	19
I. 4.4 Les cellules électrochromes.....	20
I. 4.5 Les cellules solaires à colorant	21
I. 5 Généralités sur la méthode Sol-Gel.....	23
I. 5.1 Introduction.....	23
I. 5.2 Différentes étapes des procédés Sol-Gel.....	24
I. 5.3 Préparation de la solution de dépôt.....	24
I. 5.3.1 Mécanismes réactionnels.....	24
a) L'hydrolyse.....	25
b) La condensation.....	25
I. 5.3.2 Stabilisation du Sol.....	26
a) Ajout d'additifs chimiques.....	26
b) Introduction de catalyseurs acides.....	27
I. 5.3.3 La transition sol-gel.....	27
I. 5.4 Influence des différents paramètres sur la couche mince de TiO ₂	28
I. 5.4.1 Paramètres influant sur la microstructure de la couche.....	29
I. 5.4.2 Paramètres influant sur la cinétique des réactions.....	30
a) La température.....	30
b) Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....	30
c) Le solvant.....	30
d) Le pH du sol (choix du catalyseur).....	31

I. 5.5 Influence du séchage.....	32
a) Xérogel	32
b) Aérogel	32
I. 5.6 Dépôt de couches minces par voie sol-gel	32
I. 5.6.1 Différentes méthodes de dépôt de couches minces	33
a) Méthode de centrifugation ou spin coating	33
b) Méthode de trempage ou dip-coating	34
c) Autres méthodes	36
I. 5.6.2 Choix des substrats	37
a) Les lames de verre	38
b) les lames de pyrex	38
c) Les lames de silice pure	38
d) Le silicium monocristallin (100).....	38
I. 5.7 Traitement thermique	38
I. 5.7.1 le séchage des couches minces	39
I. 5.7.2 le recuit des couches minces	40
<u>CHAPITREII :</u> Procédures expérimentales.....	41
II. Procédures expérimentales.....	42
II. 1 Préparation de la solution de trempage	42
II. 2 Fabrication des couches minces.....	44
II. 3 Méthode d'analyse des couches minces TiO ₂	46
1. La diffraction des rayons X	46
2. La microscopie à force atomique (AFM)	46
3. La rétrodiffusion Rutherford d'ions (RBS)	48
4. L'ellipsométrie spectroscopique UVISEL	49
5. La spectroscopie UV Visible	53
<u>CHAPITREIII :</u> Résultats et discussions.....	54
I. Propriétés structurales.....	55
1. Diffraction des rayons X.....	55
a) Les échantillons 5 couches.....	55
b) Les échantillons monocouches.....	57

2. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM)	62
a) Les échantillons 5 couches.....	62
b) Les échantillons monocouches.....	66
3. Résultats de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	68
II. Propriétés optiques.....	70
1. L'ellipsométrie spectroscopique UVISEL.	70
a) Indices optiques	70
b) Densité de Remplissage	74
c) Porosité volumique	75
2. Analyse des spectres UV	76
III. Propriétés électriques.....	79
III.1 Propriétés électroniques.....	79
a) Absorption et gap électronique.....	79
b) Conductivité optique.....	81
III.2. Propriétés diélectriques.....	82
 Conclusion générale.....	 85
 Bibliographie.....	 88

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail a porté sur l'élaboration de l'oxyde de titane TiO_2 en couches minces. Nous avons étudié l'effet de la variation de la température sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces TiO_2 .

L'étude de la matière sous forme des couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Les matériaux TCO à l'instar de TiO_2 sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont à la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par le procédé Sol-Gel de couches minces à base de TiO_2 anatase. Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé Sol-Gel est une méthode relativement récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Les avantages inhérents à la chimie Sol-Gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stoechiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé Sol-Gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se fait dans la solution, et il est donc très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. Les réactions Sol-Gel prennent place à température ambiante. Des traitements thermiques sont généralement effectués après formation de la couche mince pour densifier et pyrolyser les impuretés résiduelles. Enfin, un des aspects intéressants pratiques du procédé Sol-Gel tient au fait que la méthode ne nécessite pas d'équipements lourds. Pour la production de solutions sources à l'échelle du laboratoire, seuls un bécher, un agitateur magnétique et une plaque chauffante permettant l'agitation sont nécessaires. Pour déposer une couche mince, il faut rajouter à cet équipement de base un appareil de trempe (dip-coating) et éventuellement un four. Comparé aux méthodes de dépôt sous vide, l'investissement est négligeable.

En plus de l'introduction et la conclusion, le présent manuscrit est constitué de trois chapitres.

Introduction générale

Dans le premier chapitre nous développons une étude détaillée sur l'oxyde de titane, ses caractéristiques et ses applications dans la vie quotidienne, ainsi qu'une analyse détaillée de la méthode Sol- Gel et les étapes de formation de la couche mince.

Dans le second chapitre nous présentons la méthode de préparation des couches minces d'oxyde de titane, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

Enfin, le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leurs interprétations.

CHAPITRE I :
Généralités sur le TiO_2
et la voie Sol-Gel

I. Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il a un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) [1] ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure 1) [2].

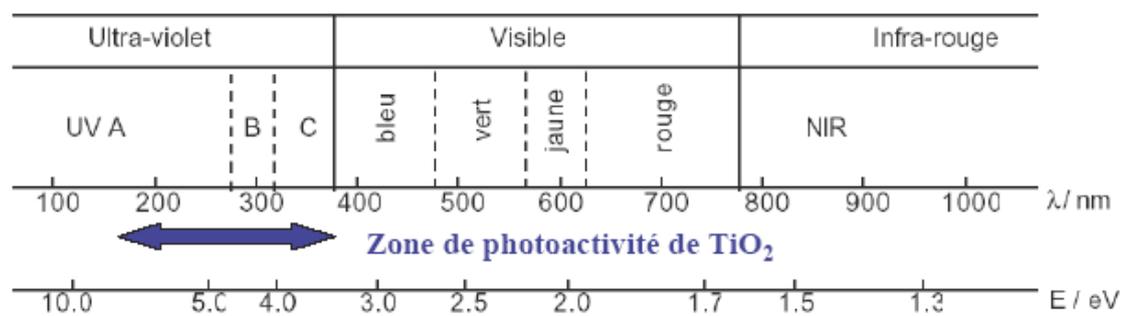


Figure 1. Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les rayonnements UV grâce à ses propriétés optiques. Il est aussi très utilisé en catalyse hétérogène, comme photocatalyseur [3-6] dans les cellules solaires pour la production d'énergie électrique [7-10] et la production d'hydrogène, comme détecteur de gaz [11], pigment blanc (dans les peintures et les cosmétiques), couche protectrice à la corrosion [12] et dans les composants électroniques [13, 14]. Il peut aussi trouver des applications dans les films électrochromes [15, 16] et dans les batteries à base de Lithium, les guides d'onde [17] et dans les systèmes anti-réflexion [18, 19] les produits pharmaceutiques, les encres d'imprimerie, les matières plastiques, les matériaux de constructions. De plus, le dioxyde de titane est biodégradable, biocompatible, chimiquement inerte et est très peu cher.

Les propriétés photoélectriques et photochimiques sont les plus intéressantes. Leurs applications peuvent être dans la purification des effluents liquides, la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO₂ [20] (par exemple dans les hôpitaux) et l'utilisation de dépôts autonettoyants sur les vitres de voitures ou d'immeubles [21]. Aujourd'hui, la consommation annuelle de dioxyde de titane dépasse les quatre millions de tonnes (Mt).

En effet, la demande n'a pratiquement pas cessé d'augmenter de 1.6 Mt en 1970 à 4 Mt en 2002 [2].

Le tableau 1 donne une comparaison de TiO₂ avec les principaux solides étudiés à travers les valeurs de potentiels de la bande de valence (B.V.), la bande de conduction (B.C.). L'énergie de gap et la longueur d'onde permettent d'activer le semi-conducteur.

Le tableau 2 donne une comparaison de l'indice de réfraction de TiO₂ avec d'autres matériaux [22].

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	L'onguer d'onde (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Tableau 1 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs

(En solution aqueuse à pH=1).

Poudre blanche	Indice de réfraction
TiO ₂ rutile	2.75
TiO ₂ anatase	2.57
Diamant	2.45
Oxyde de Zirconium	2.40
Oxyde d'antimoine	2.30
Oxyde de Zinc	2.02
Lithopone	1.84
Sulfate de Baryum	1.64
Carbonate de Calcium	1.57

Tableau 2 : Comparaison de l'indice de réfraction de TiO₂ avec d'autres matériaux.

Le dioxyde de Titane TiO₂ existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite. Néanmoins, dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées [23]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et le rutile pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

I.1. La phase rutile :

La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) (figure 2) [24]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de TiO₂ quand la

la taille des nano particules dépasse 35 nm [25]. Lorsqu'il est stoechiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions, des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stoechiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont créées, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [26]. Le tableau 3 résume les caractéristiques de rutile [2, 22, 24, 25] :

Les paramètres de maille (Å°)	$a=b=4.587$ $c=2.954$
La densité (g.cm^{-3})	4.20 à 5.60
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5
Coordinance : Z	2
Capacité calorifique C_p (J/Kg.K)	18225
Conductivité thermique (W/mK)	2.5 à 5.0
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1830 à 1850

Tableau 3 : Quelques propriétés de rutile.

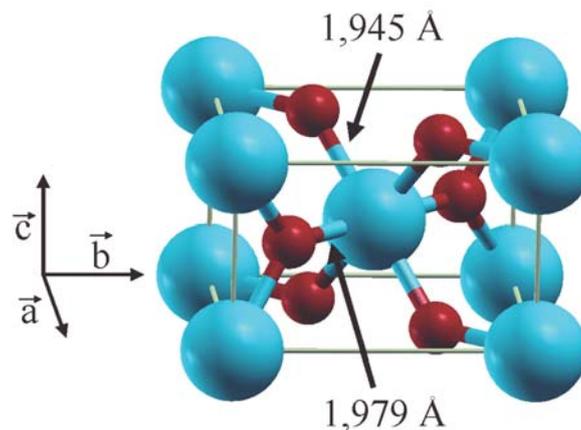


Figure 2. Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).

I.2. La phase anatase :

La maille élémentaire est également tétragonale, mais la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile (figure 3) [24]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [2, 27]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [28]. Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduire. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000°C [29-31].

L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile telle que la dureté et la densité. De plus on peut aussi le considérer comme un semi conducteur de type 'n' [32].

Le tableau 4 regroupe quelques propriétés de l'anatase [2, 22, 24, 25] :

Les paramètres de maille (Å)	a=b=3.782 c=9.502
La densité (g.cm ⁻³)	3.82 à 3.97
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	4
La couleur	Brune ou noire, également jaune et bleue
La liaison Ti-O (en Å)	1.933 à 1.978

Tableau 4 : Quelques propriétés de la phase d'anatase.

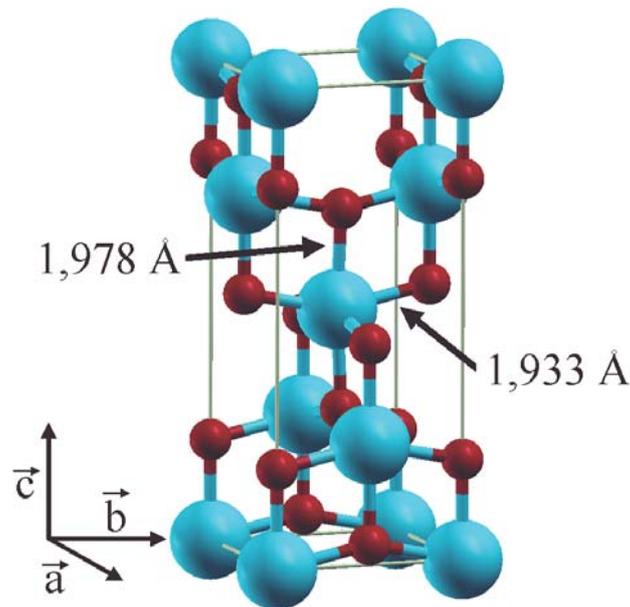


Figure 3. Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge).

I.3. la phase brookite :

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe (figure 4) [25]. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile.

Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant. En effet, parmi les phases de TiO_2 les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et d'étudier ses propriétés sont limités [33,34].

Le brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [35].

On peut trouver quelques propriétés de cette structure dans le tableau 5 [2, 22, 24, 25] :

Les paramètres de maille (Å°)	a=5.4558, b=9.1819 c=5.1429
La densité (g.cm^{-3})	4.17
La masse moléculaire	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	8
La couleur	Brune foncée ou noir verdâtre
La liaison Ti-O (en Å°)	1.9
L'indice de réfraction	2.586
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1825

Tableau 5 : Quelques propriétés de brookite.

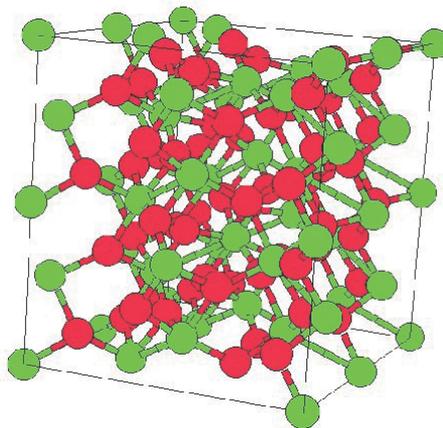


Figure 4. Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en vert, O en rouge).

I.4. Les applications du TiO₂ :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes. Donc dans les applications on se contente surtout de ses utilisations dans les systèmes photocatalytiques, les phénomènes "super-hydrophilie", les cellules solaires à colorant, les guides d'ondes et les systèmes électrochromes.

I.4.1. Systèmes photocatalytiques :

Sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [36], durant les années 70, sur le comportement photo-électrochimique d'oxydes métalliques à large bande gap et après les travaux de Frank et Bard [37] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, la technologie photocatalytique a connu vraiment un grand essor.

Depuis ces dernières années, la recherche sur la photocatalyse est devenue un domaine très étudié, avec le souci grandissant de la protection de l'environnement, plus particulièrement l'eau et l'air.

TiO₂ dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [38] et la purification d'effluents liquides et gazeux [39,40]. Ces phénomènes sont basés sur l'opération photocatalytique qui est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur (C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activé par élévation thermique). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e⁻ / h⁺) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique où ces paires réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO₂.

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électrons (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électrons (réducteur), ce qui permet l'initiation des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives comme les groupes hydroxyles et les super oxydes [41,42]. Donc ces espèces avec l'oxydation directe par les trous et la réduction par les électrons libres de la bande de conduction sont responsables de l'élimination des polluants. La figure 5 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, en l'occurrence TiO₂.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [43]. D'autres auteurs ont suggéré que la taille des grains de l'anatase est petite par rapport au rutile, donc une surface spécifique grande [44]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [38].

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron. Cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde, ce qui explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%, alors pour se franchir ce problème on a recours à utiliser des dopants qui fonctionnent comme accepteurs des électrons [45].

Des matériaux pouvant fonctionner dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible [46]. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides, car l'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO₂. En effet, le coût induit par la séparation et la filtration rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.

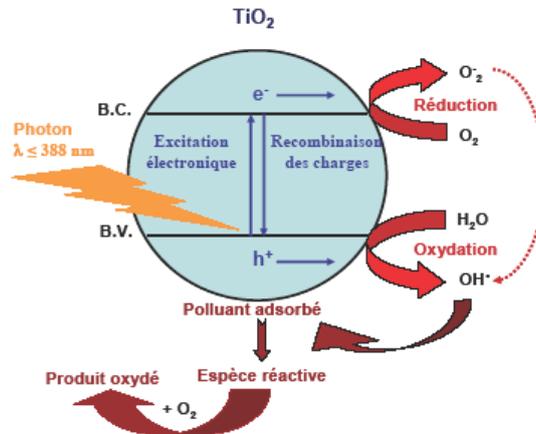


Figure 5. Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.

I.4.2. Les phénomènes "super-hydrophilie" :

Il existe un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur TiO_2 . Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or, quand la surface du TiO_2 est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente.

Shu Song et al [47] interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface, vu aux effets des phénomènes capillaires. Tandis que M. Takeuchi et al [48] suggèrent qu'il s'agit de la présence des vacants d'oxygène (dans leur travail les sites d'oxygène non occupés sont créés par bombardement ionique) qui agissent comme des centres de recombinaison réduisant l'élément de titane de l'état Ti^{+4} à l'état Ti^{+3} . Ce résultat est compatible avec les travaux de Sunil Dutta Sharma et al [49]. Dans certaines conditions, on peut améliorer le phénomène "super-hydrophilie" par l'exploitation de ces paramètres et en même temps sans oublier l'effet photocatalytique et les groupes hydroxyles (sous illumination UV) et surtout les dopants.

I.4.3. Les guides d'ondes :

L'optique intégrée, et plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces (surtout dopées terre rare). Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe. Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint [50]. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice n_c . Ce milieu de coeur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (d'indice $n_g < n_c$) de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (figure 6a). Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (figure 6b) et dans deux directions avec un guide confiné (figure 6c).

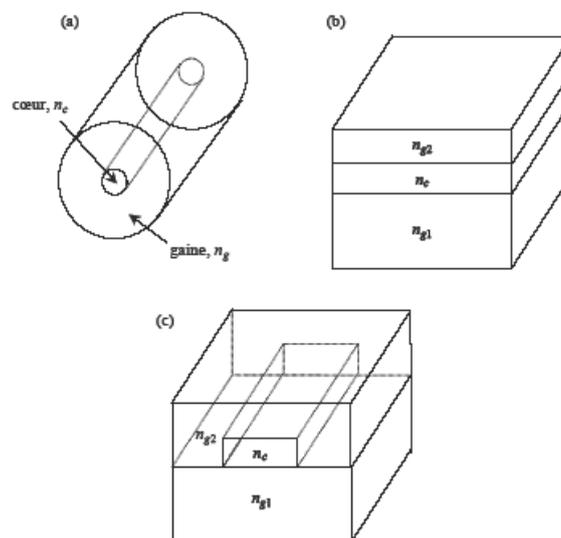


Figure 6. Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

I.4.4. Les cellules électrochromes :

Depuis quelques décennies, les oeuvres architecturales intègrent des baies vitrées en grand nombre et sur des surfaces toujours plus importantes. Des exemples de constructions contemporaines, telles que la Pyramide du Louvre, l'Arche de la Défense, la Grande Bibliothèque de France ou, plus couramment, les façades des grands immeubles reflètent bien cette évolution. Ces grandes interfaces entre l'Homme et son environnement sont esthétiques et pratiques mais ne permettent pas de gérer les apports solaires. A une époque où l'économie d'énergie est un mot d'ordre général, il convient de réguler les échanges énergétiques ayant lieu à cette interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques où les dispositifs électrochromes [51] s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie.

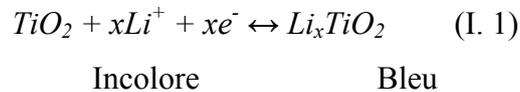
Un matériau électrochrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électrochrome sont constitués d'un empilement de couches minces dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique. Cet empilement est composé de cinq couches minces (figure 7) :

- a) TCE : une électrode conductrice électronique transparente.
- b) EC : Une couche électrochrome, à conduction mixte (électronique et ionique), à base d'un oxyde métallique comme le TiO_2 .
- c) CI : Un conducteur ionique, isolant électronique.
- d) CE : Une couche électrochrome à conduction mixte, appelée contre-électrode ou couche accumulatrice d'ions.
- e) TCE : une électrode conductrice électronique transparente.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices transparentes et le circuit électrique extérieur. Les ions mobiles (Li^+ , H^+ ou Na^+) sont insérés dans une des couches électrochrome lors de l'assemblage du dispositif et migrent, sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via le conducteur ionique menant à la coloration de la couche (la décoloration dans le cas de la désinsertion). Donc, la variation de la réponse optique est fonction de l'état de charge et modifiable réversiblement en fonction

de la tension appliquée.

La réaction d'oxydo-réduction, expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, s'écrit selon l'équation suivante [52] :



Les propriétés des matériaux électrochromes dépendent des paramètres suivants [53] : nombre des sites d'insertions actifs, l'épaisseur du film (électrode), la porosité, la taille des grains, la nature de la phase (l'anatase pour le TiO₂), le taux de cristallinité et même le teneur en eau. Ces différents paramètres sont contrôlés par les conditions d'élaboration des matériaux.

Les systèmes électrochromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente (dispositifs à cristaux liquides).

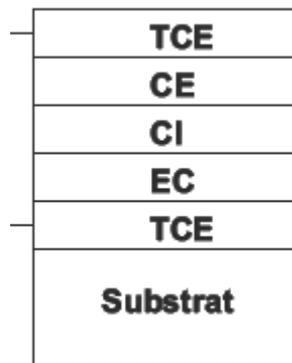


Figure 7. Schéma d'un dispositif électrochrome.

I.4.5. Les cellules solaires à colorant :

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [54], le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium [55].

L'absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l'absorption d'un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies généralement un complexe

organique [56], peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sien du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-electrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé (figure8).

La phase anatase de TiO_2 , dont la structure nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant [57].

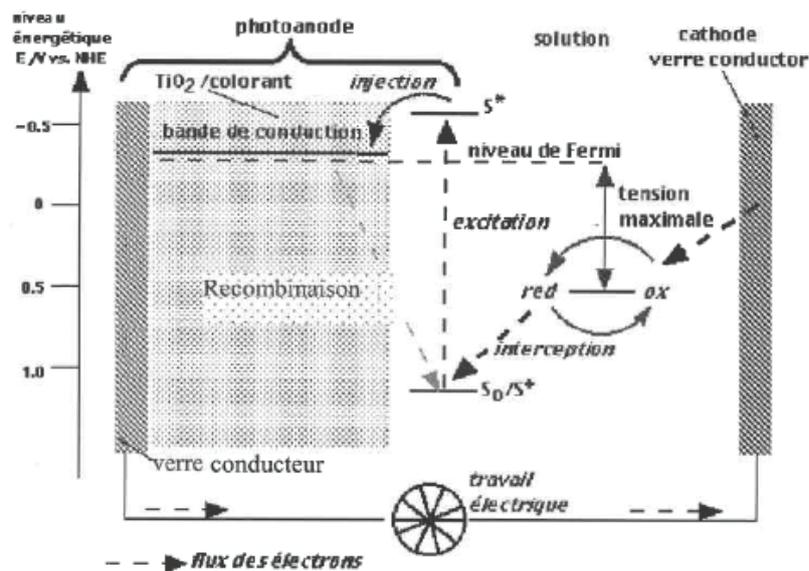


Figure 8. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

I.5. Généralité sur la voie Sol-Gel :

Dans cette partie, nous décrivons les principes de base qui ont servi à l'élaboration par voie Sol-Gel des couches minces de l'oxyde de titane.

I.5.1. Introduction :

Le procédé Sol-Gel est apparu un peu avant le 20ème 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 des couches minces d'oxydes [58], les monolithes et les fibres (figure 9). Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé [59]. Il donne aussi la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur, de déposer des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération, ou des multi-composants en une seule opération. On peut déposer aussi les couches sur des grandes surfaces aussi bien que sur des petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leur microstructure.

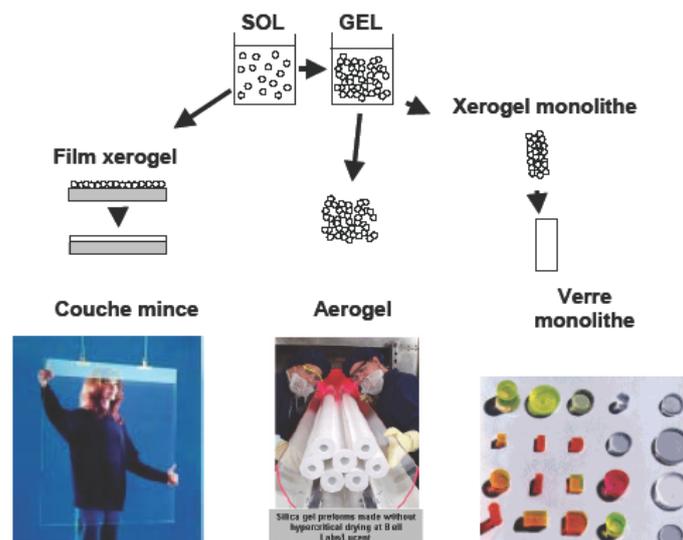


Figure 9. Les possibilités de la voie chimique Sol-Gel.

Le principe de base du procédé 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 (le Gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [60].

I.5.2. Les différentes étapes des procédés Sol-Gel :

Le principe de la voie Sol-Gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film Sol-Gel s'effectue en trois étapes :

- La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxyde métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

I.5.3. Préparation de la solution de déposition :

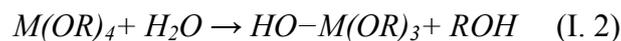
La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix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

I.5.3.1. Mécanismes réactionnels :

Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes qui sont des précurseurs organométalliques, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles en présence de l'acide comme catalyseur [61], puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

a) L'hydrolyse :

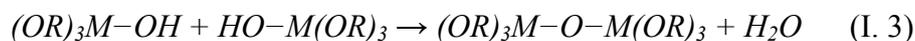
Les précurseurs décrits précédemment sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions Sol-Gel. Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alkoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alkoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction :



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH. L'alkoxyde peut également rester partiellement hydrolysé.

b) La condensation :

Ces molécules hydrolysées (partiellement ou totalement) peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool :



Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation.

Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur la figure 10 : (a) dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal de la molécule MOR (addition nucléophile); (b) puis il s'opère un transfert de proton H⁺ dans l'état de transition de l'oxygène nucléophile jusqu'à l'oxygène du groupe MOR; (c) enfin le groupe HOR « protoné » ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et le monomère XOM est formé. Donc, Si X est un atome de métal, la réaction est une condensation, et si X est un proton H⁺ la réaction est une hydrolyse.

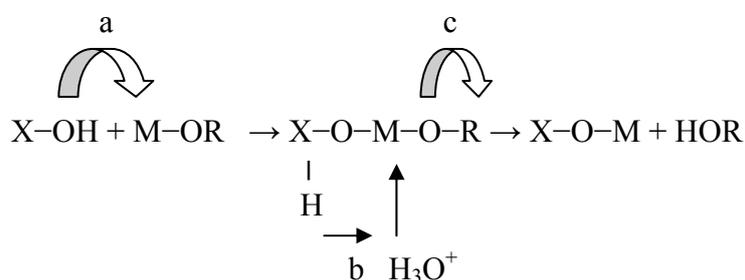


Figure 10. Réaction de substitution nucléophile.

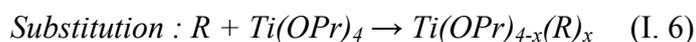
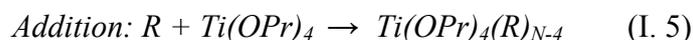
Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réactions de poly-condensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques, autrement dit chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de métal et un réseau d'oxyde se forme.

I.5.3.2. Stabilisation du Sol :

En l'absence de précaution particulière, les alkoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches minces optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétraisopropyl orthotitanate (iosopropoxide de titane) ou bien le TIPT est un des précurseurs alkoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et l'introduction de catalyseurs.

a) Ajout d'additifs chimiques :

Ils permettent de modifier la coordination du titane. Dans les alkoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions :



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alkoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits. Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent :

- les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour le TIPT [62]. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification.
- les ligands non hydrolysables : ils ne peuvent être éliminés que par pyrolyse lors du traitement thermique final. L'acétylacétone (acac) est un bon agent de stabilisation du TIPT.

b) Introduction de catalyseurs acides :

L'introduction d'acides dans la solution est un moyen efficace de contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les acides permettent de « protoner » les groupes alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de réactions en supprimant la nécessité d'avoir un transfert de proton dans l'état de transition (mécanisme (b) de la figure 10).

I.5.3.3. la transition Sol-Gel :

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques les plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de Coulomb) [63]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentés schématiquement sur la figure 11 en fonction du

temps. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [64]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

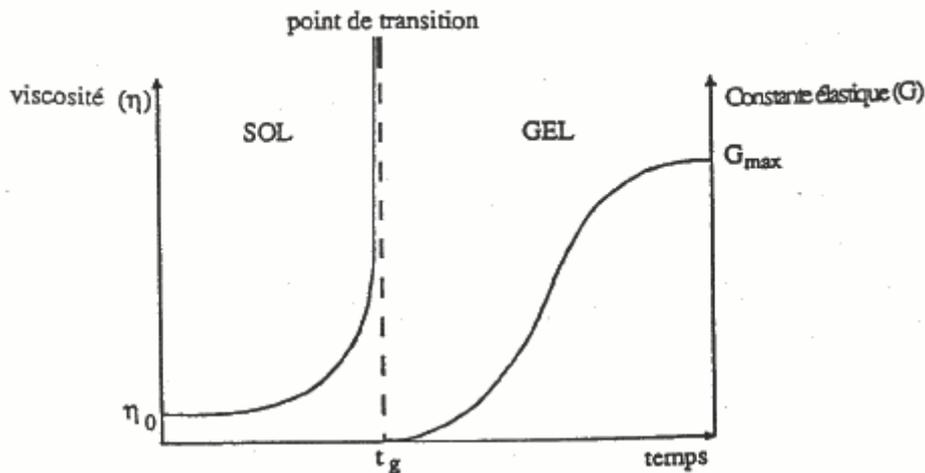


Figure 11. Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition Sol-Gel est atteinte.

1.5.4. L'influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO_2 :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre cinq forces qui régissent l'épaisseur de la couche.

- Résistance de viscosité.
- Force de gravité.
- Force résultante des tensions superficielles.
- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- Gradient des tensions superficielles.

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit à cause de l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol. D'autre part il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entraînées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain.

Elle se concentre encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore.

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{I. 7})$$

θ est l'angle de contact du ménisque de recul, r est la taille du pore et γ est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide.

Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée. Pourtant en dessus de stagnation, tous les éléments de la couche se meuvent vers le haut de sorte que toutes les espèces inorganiques entraînées qui dépassent le point de stagnation s'incorporent dans la couche finale composée.

I.5.4.1. Paramètres influant sur la microstructure de la couche :

On remarque que la structure de la couche finale dépendra de la compétition entre les processus tendant à rendre compact la structure, processus tels que l'évaporation et la pression capillaire, et ceux tendant à la rendre rigide, tels que les réactions de condensation et le processus d'agrégation. Il est difficile de rendre compacte une structure déjà devenue rigide.

L'hydrolyse requiert suffisamment d'eau pour qu'elle se produise avec les groupes alkyl de l'alkoxyde. La quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse a une influence non seulement sur la solution mais aussi sur la nature de l'oxyde obtenu. Parfois, aucune réaction de condensation n'a lieu en présence d'un excès d'eau. En général, la conséquence de cet excès est un enrichissement de l'eau aux environs de la ligne de séchage due à l'évaporation préférentielle et au flux causé par le gradient des tensions superficielles. Cet enrichissement cause une augmentation correspondante dans la pression capillaire durant la dernière période de séchage lorsque le ménisque liquide-vapeur recule à l'intérieur de la couche.

Une augmentation dans la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation ait lieu à la surface extérieure de la couche, plus une couche est épaisse, plus le temps de séchage, le temps de vieillissement ainsi que le temps pour ordonner les sols répulsifs sont longs. Une autre conséquence est de faire apparaître une force de cisaillement aux environs de la ligne de séchage qui aligne les particules mutuellement répulsives dans les plans à empilement maximum orientés parallèlement à la surface du substrat.

Un temps de séchage plus long favorise le processus de réarrangement des particules répulsives tandis que, pour des sols réactifs, il cause le raidissement de la structure, menant à une structure plus poreuse. Dans les deux cas, la vitesse de retrait peut être mise à profit pour ajuster la porosité de la couche déposée. Il a été également observé, pour toutes les particules répulsives, une augmentation monotone de l'indice de réfraction lorsque la vitesse de retrait augmente, tandis que pour les sols réactifs on obtient le contraire.

I.5.4.2. Paramètres influant sur la cinétique des réactions :

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-Gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

a) La température :

C'est le premier paramètre à considérer qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

b) Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [65].

c) Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau, et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun.

Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand $-\text{OR}$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [66].

d) Le pH du sol (choix du catalyseur):

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique (figure 12). La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [67].

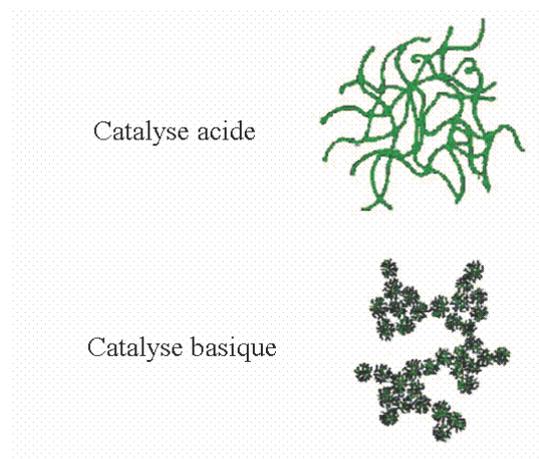


Figure 12. L'influence de catalyseur sur la forme des amas.

I.5.5. Influence de séchage :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-Gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-Gel poreux.

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

a) Xérogel :

C'est un séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un Xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du Xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

b) Aérogel :

C'est un séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

I.5.6. Dépôt de couches minces par voie Sol-Gel :

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition Sol-Gel, décrite ci-dessus, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et 1µm. Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé qui sera détaillé ci-dessous.

L'élaboration de couches minces par la voie Sol-Gel, permet la fabrication de films protecteurs, de films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs), de films antireflets. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné.

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

I.5.6.1. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces :

a) La méthode centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure 13 :

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

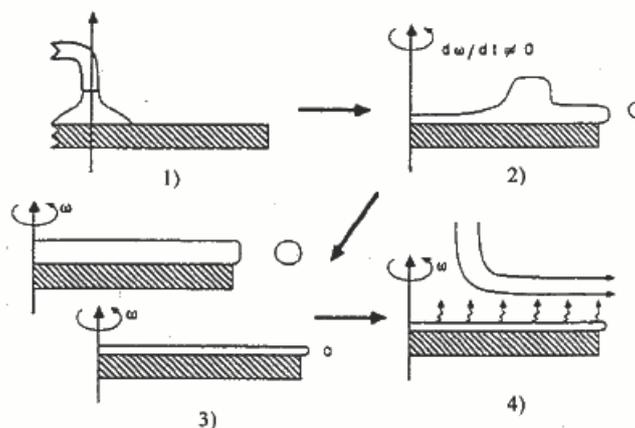


Figure 13. Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [68]. L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 8})$$

où :

- c une constante
- e la vitesse d'évaporation
- η la viscosité de la solution
- ω la vitesse de rotation
- ρ la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

b) La méthode de trempage ou dip-coating :

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure 14).

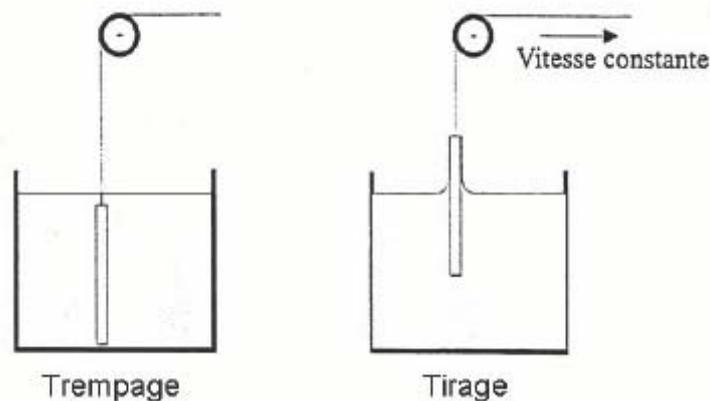


Figure 14. Dépôt de couches minces par trempage-tirage : le substrat est immergé dans la solution puis remonté à vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La figure 15 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

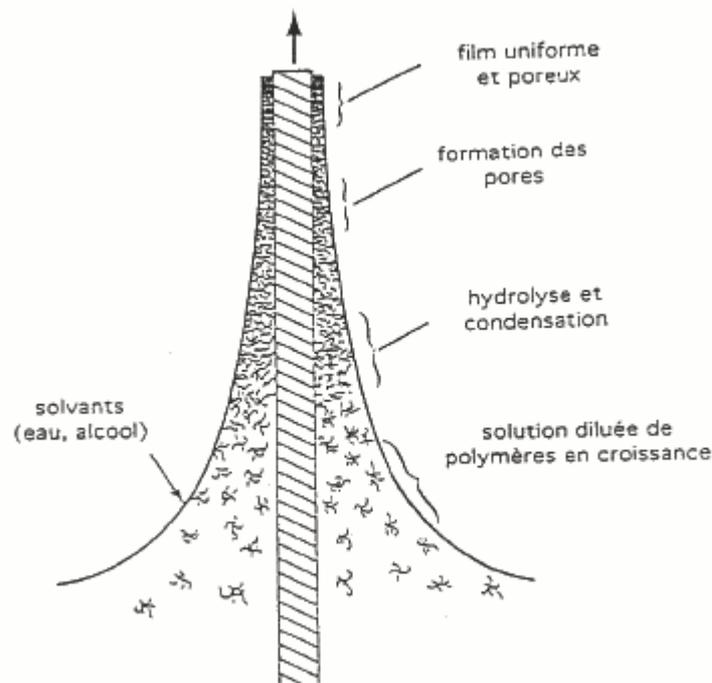


Figure 15. Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage.

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée de la couche déposée. Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h = c \left(\frac{\eta v_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 9})$$

où v_0 est la vitesse de tirage, ρ la densité, g la constante de gravité et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens [69].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé Sol-Gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} , et on obtient alors [70]:

$$h = 0.94 \left(\frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \rho g^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{I. 10})$$

Dans ce cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. De ces relations, on peut conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, on peut élaborer de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

c) Autres méthodes :

- L'enduction laminaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [71] (figure 16). Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

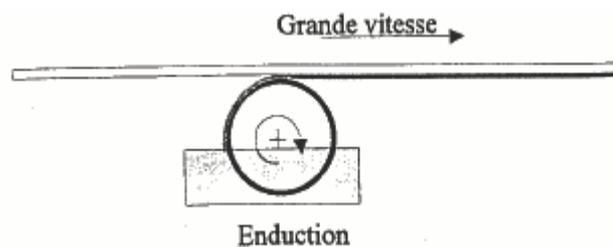


Figure 16. Dépôt de couches minces : enduction laminaire

- L'aérosol-gel :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (figure 17). Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant, son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

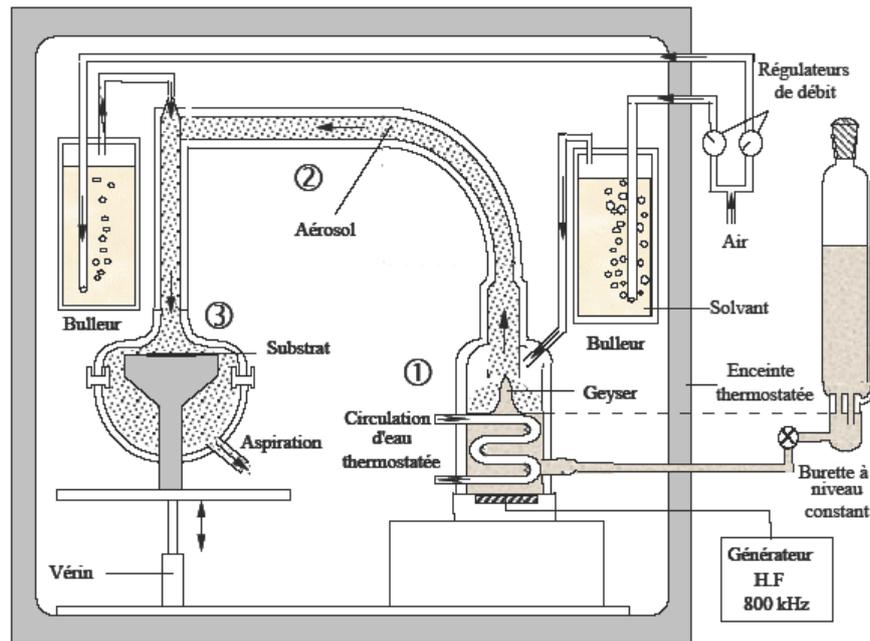


Figure 17. Représentation schématique en coupe du réacteur aérosol-gel.

I.5.6.2. Choix des substrats :

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance. Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

a) Les lames de verre :

Ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût. Leur indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

b) Les lames de pyrex :

Les lames de pyrex sont les substrats transparents les plus utilisés. Le pyrex est un verre borosilicaté, et sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

c) Les lames de silice pure :

Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457 toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm.

d) Le silicium polycristallin :

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats sont complètement opaques dans le domaine visible, et leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée dans ce domaine de longueur d'onde.

I.5.7. Traitement thermique :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit (figure 18). Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés. C'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme

de température et sur des durées variables.

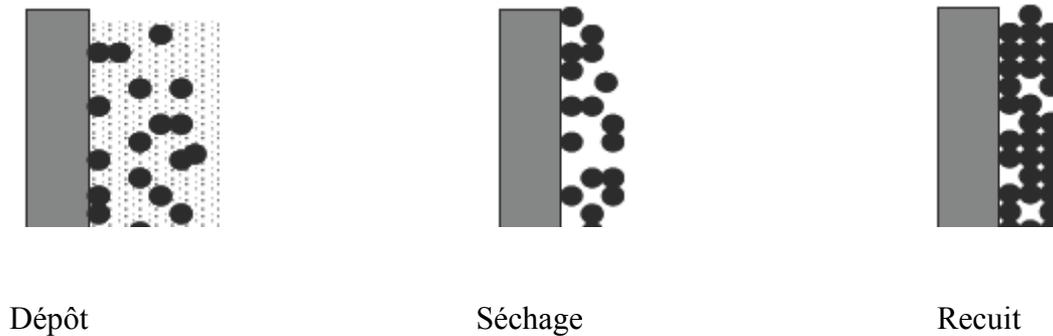


Figure 18. Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

I.5.7.1. Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la figure 19. Les forces capillaires sont données par l'équation (I. 7).

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa [72], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

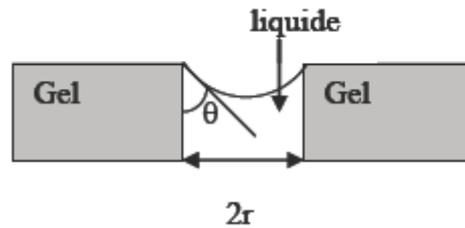


Figure 19. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

I.5.7.2. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique, ou recuit, est séparé de la phase de séchage. Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

Chapitre II :

Procédures expérimentales

II. Procédures expérimentales :

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane, obtenues par la méthode Sol-Gel à partir de l'isopropoxide de titane. Nous étudions en particulier les caractéristiques, optiques structurales, et électriques de ces couches. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de TiO_2 de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de TiO_2 reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous évaluons l'influence de certains paramètres expérimentaux comme la température de recuit.

II.1. Préparation de la solution de trempage :

La solution est préparée sous une hotte aspirante. En effet, certains sols peuvent être nocifs à cause de la nature toxique des précurseurs chimiques ou celles des autres produits rentrant dans la composition de la solution. La hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO_2 a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane à 97% produit par ALDRICH : $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, [73,74], de l'isopropanol : $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ afin de diluer le composé précédent, de l'acide acétique: CH_3COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Et enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux (figure 20). Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution (en pourcentage atomique) avec l'élément du cobalt (0%, 3%, 7%) on a utilisé un précurseur adéquat : Cobalt (II) acétate tetrahydrate, 98+%, on peut l'ajouter directement avant le méthanol.

Lorsqu'une lame de verre (substrat de Si polycristalin) soigneusement lavée et séchée est trempée dans cette solution claire et ensuite retirée de celle-ci à une vitesse de 12 cm/ mn, elle se recouvre d'une couche mince de couleur blanchâtre.

Une procédure monocouche et multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final (1 couche, 5 couches). Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 30 min. Le dépôt multicouche final préparé sur lames de verres a été traité pendant 1h à une température comprise entre 100 et 500°C , tandis que le dépôt monocouche préparé sur lames de verres et substrat en Si polycristalin a été traité pendant 2 h à 500°C aux différents taux de dopage en cobalt : 0%, 3%, 7% Co.

L'épaisseur des couches minces a été calculée à partir de l'ellipsométrie spectroscopique. Pour les échantillons multicouches l'épaisseur est de l'ordre de 370 nm et pour les échantillons monocouche, elle est de l'ordre de 90 nm.

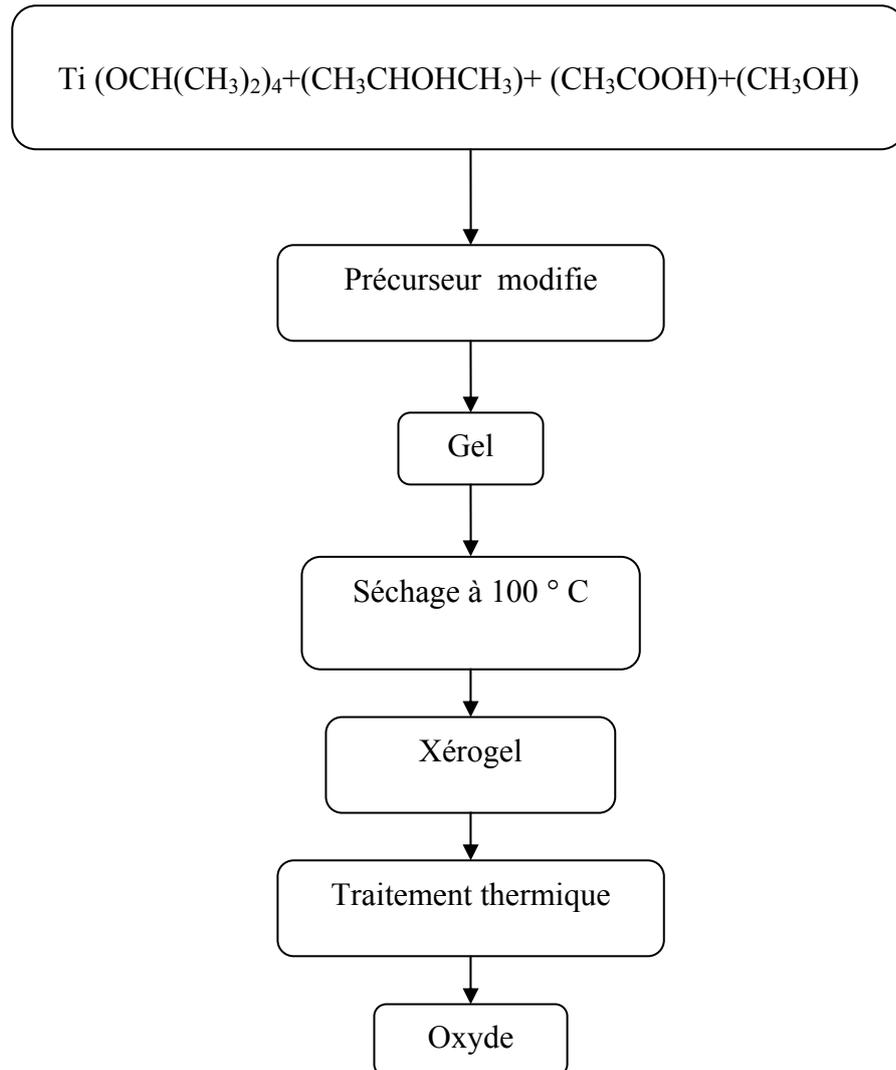


Figure 20. Le processus de la fabrication des couches minces de TiO₂.

II.2. Fabrication des couches minces :

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les équipements utilisés dans d'une part l'élaboration et, d'autre part, l'analyse des couches minces ainsi élaborées. D'abord, on présentera de façon plus ou moins détaillée les moyens techniques permettant l'élaboration des couches minces par la méthode de trempage tirage, puis nous seront présentées les différentes méthodes de caractérisation des couches minces obtenues.

Le dépôt des couches minces de TiO_2 par la voie Sol-Gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage conçu et réalisé au sein du laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université Mentouri Constantine. L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution l'échantillon, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet éventuellement l'injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 30 minutes à $100\text{ }^\circ\text{C}$ après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

Une photographie du dispositif de tirage est donnée par la figure 21. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la figure 22 : Le substrat est situé au dessus du récipient contenant la solution (1). Puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes nécessaires à la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4-7). Le film mince TiO_2 est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (8).

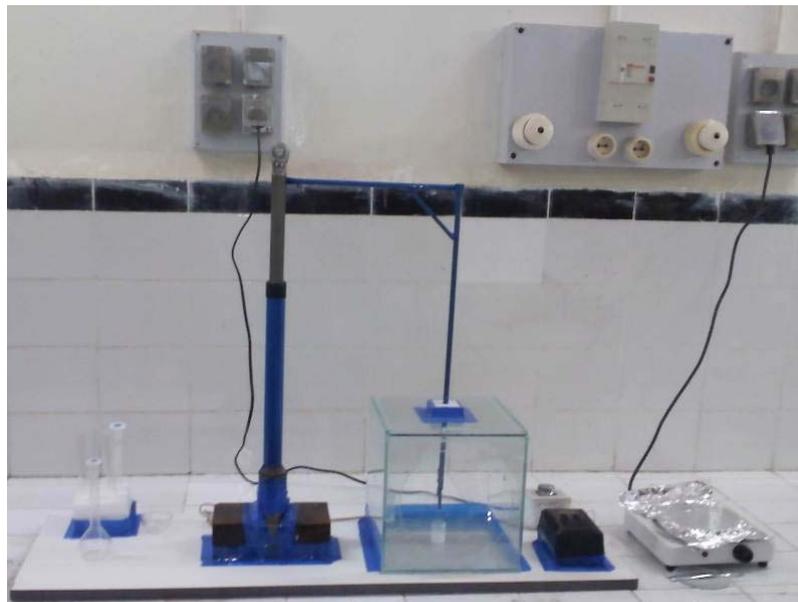


Figure 21. Dispositif expérimental de tirage des couches fabriquées.

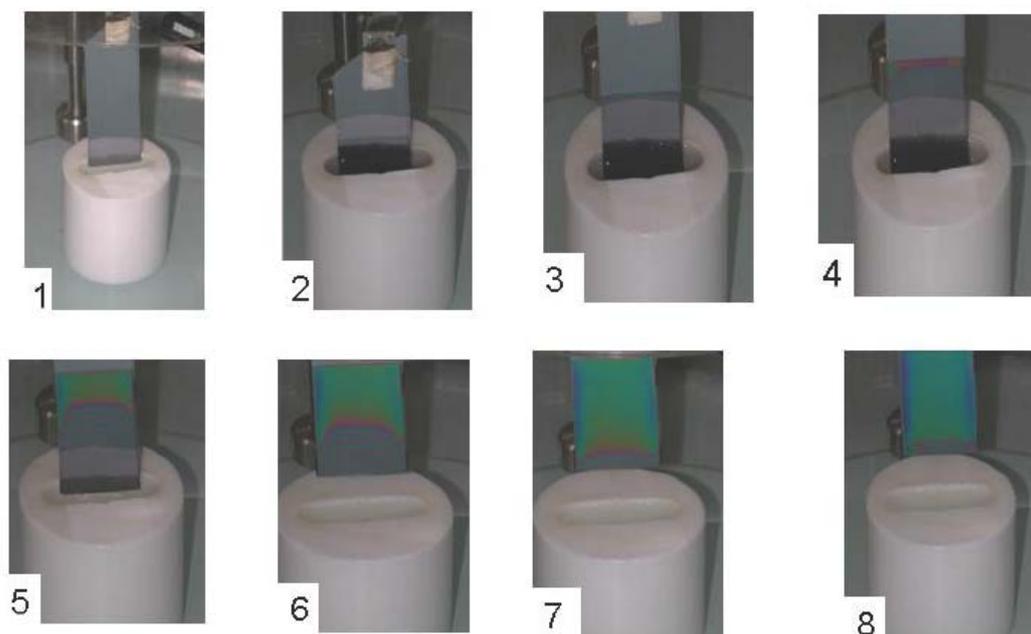


Figure 22. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

II.3. Méthode d'analyse des couches minces TiO₂:

Après avoir élaboré les couches minces de TiO₂, il est ensuite procédé à leur caractérisation structurale, microstructurale et optique. La diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), l'ellipsométrie spectroscopique (ES) et Spectrophotométrie UV-Visible sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

1. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet d'identifier non seulement les phases cristallines présentes dans le matériau, mais aussi, dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat.

Nous avons utilisé la configuration $\theta/2 \theta$. Dans cette configuration, la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre les plans (hkl) , θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plan avec la direction du faisceau incident et λ la longueur d'onde des rayons X.

Le détecteur mobile est placé selon un angle 2θ avec le faisceau incident. Il détecte les pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines.

Pour nos mesures expérimentales, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D5005 avec la radiation $K\alpha_1$ de l'anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu} (K \alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions de travail sont $U=40\text{KV}$ et $I= 30\text{mA}$.

2. Microscopie à force atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent

entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (figure 23). Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms, pour Root mean square, avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (\text{II. 3})$$

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

Nos mesures ont été effectuées avec le mode de fonctionnement dit " tapping ". C'est un mode résonant non-linéaire qui intervient lorsque la pointe vibre très près de la surface [3].

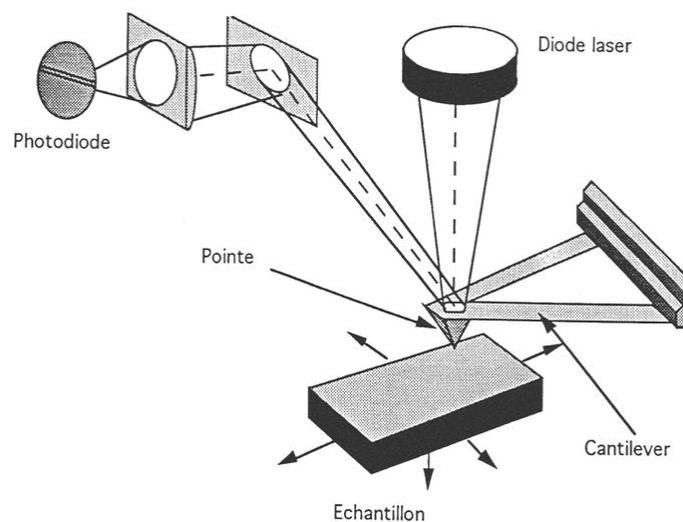


Figure 23. Schéma de principe du microscope à force atomique.

3. La rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) :

La technique d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est basée sur la diffusion élastique d'une particule sur un noyau cible. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau monoénergétique d'ions légers monoionisés, le plus souvent $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$, accélérés entre 0,6 et 3,5 MeV. Une partie de ces particules incidentes est diffusée élastiquement par les atomes de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique par interactions avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis diffusent à leur tour sur les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs dans l'échantillon (figure 24) avant de ressortir, éventuellement, du matériau et d'être détectées.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et de relier l'énergie initiale de la particule incidente à l'énergie cinétique de cette même particule après diffusion sur un noyau cible en surface de l'échantillon analysé. L'énergie cinétique après diffusion en surface E_c est égale au produit du facteur cinématique K par l'énergie de la particule incidente E_0 :

$$E_c = K E_0 \quad (\text{II. 4})$$

$$\text{avec } K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (\text{II.5})$$

où :

- m_1 et m_2 sont les masses atomiques respectivement de la particule incidente et de l'atome cible.

- θ est l'angle de diffusion.

Pour un faisceau de particules donné et une géométrie de détection fixée, le facteur cinématique K ne dépend que de la masse de l'atome cible (K est proche de 1 pour des atomes lourds et inférieur à 1 pour des atomes légers). Ainsi, après le calcul des facteurs cinématiques et l'étalonnage en énergie de la chaîne d'acquisition électronique, il est possible d'attribuer à un élément particulier une marche ou un pic apparaissant sur un spectre énergétique.

Le faisceau de particules délivré par un accélérateur Van de Graaf est constitué d'ions He^+ accélérés à 2 MeV.

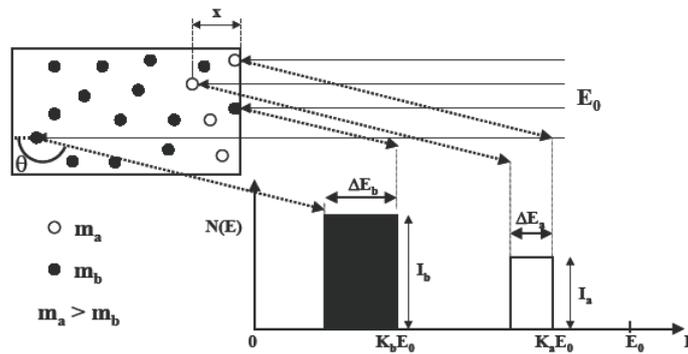


Figure 24. Principe de la technique RBS et son spectre énergétique schématisé pour un matériau composé de deux types d'atomes.

4. L'ellipsométrie spectroscopique UVISEL :

Cette méthode de caractérisation optique est fondée sur l'analyse du changement de polarisation d'une lumière incidente monochromatique polarisée lors de la réflexion sur la surface de l'échantillon. En changeant la polarisation du faisceau incident et en déterminant la position de l'analyseur (placé devant le détecteur du faisceau réfléchi) qui annule le signal, on peut déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche mince (connaissant l'indice et le coefficient d'absorption k du substrat).

Une onde plane arrivant sur une surface plane se décompose en deux parties : une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie de l'onde est réfléchie par cette surface. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut donc se décomposer suivant deux axes (figures 25 et 26).

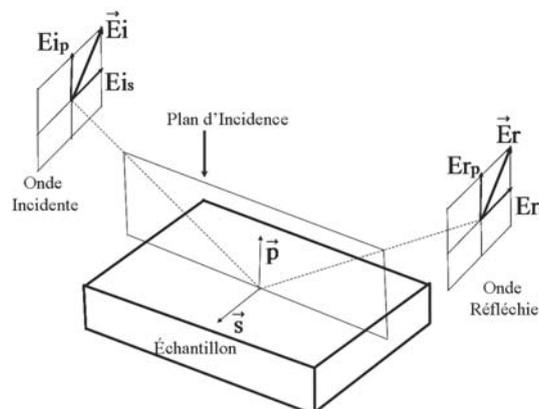


Figure 25. Réflexion à la surface de l'échantillon, d'une onde lumineuse polarisée rectilignement.

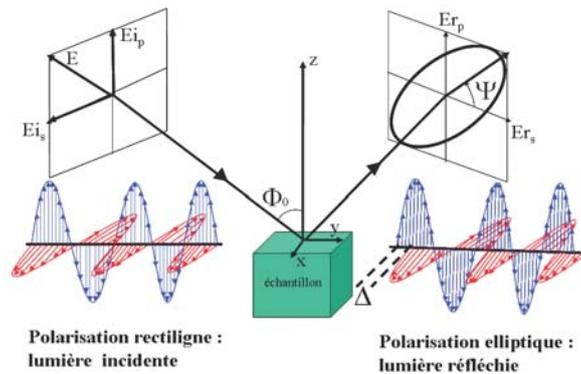


Figure 26. Lumière réfléchi de polarisation elliptique et paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .

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

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

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

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |\tilde{r}_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{II. 6})$$

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

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

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |\tilde{r}_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{II.7})$$

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

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

Connaître ce rapport permet de remonter, en utilisant soit des spectres de références, soit en utilisant des modèles de dispersion, à différentes grandeurs physiques telles que l'indice optique, le coefficient d'absorption, la fonction diélectrique complexe, et autres.

Ce rapport permet également de déterminer l'épaisseur d'une couche dans un film mince mono ou multicouche, ou également certaines propriétés structurales telles que la porosité, le caractère amorphe ou le degré de cristallisation de la couche.

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

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{E}_p}{\tilde{E}_s} = \tan \Psi \times e^{i\Delta} \quad (\text{II. 8})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

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

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

après réflexion à travers la surface de l'échantillon.

L'angle Δ est le déphasage entre les composantes E_p et E_s après réflexion sur l'échantillon, tel que $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

L'angle d'incidence Φ_0 est défini par l'axe du faisceau incident venant de la source et la normale à la surface de l'échantillon (figure 27).

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

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

L'UVISEL utilisé couvre une partie de l'UV, toute la gamme du visible et une partie de l'infrarouge.

Les figures 27 et 28 montrent les différents éléments constitutifs et le schéma de principe de l'UVISEL.

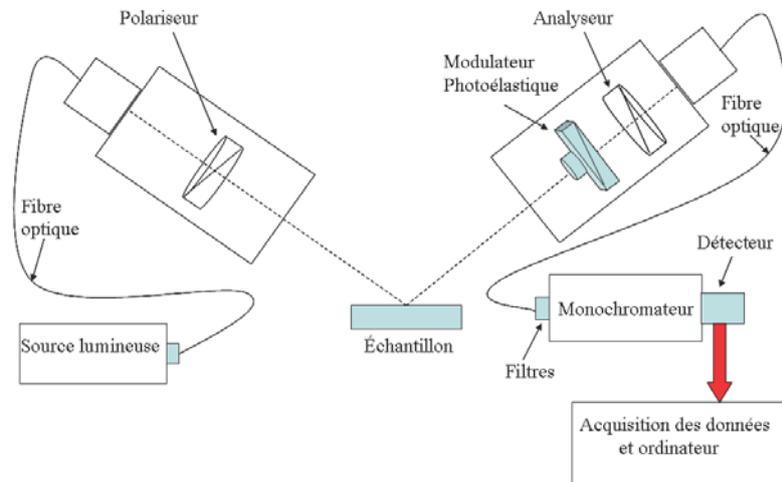


Figure 27. Configuration de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

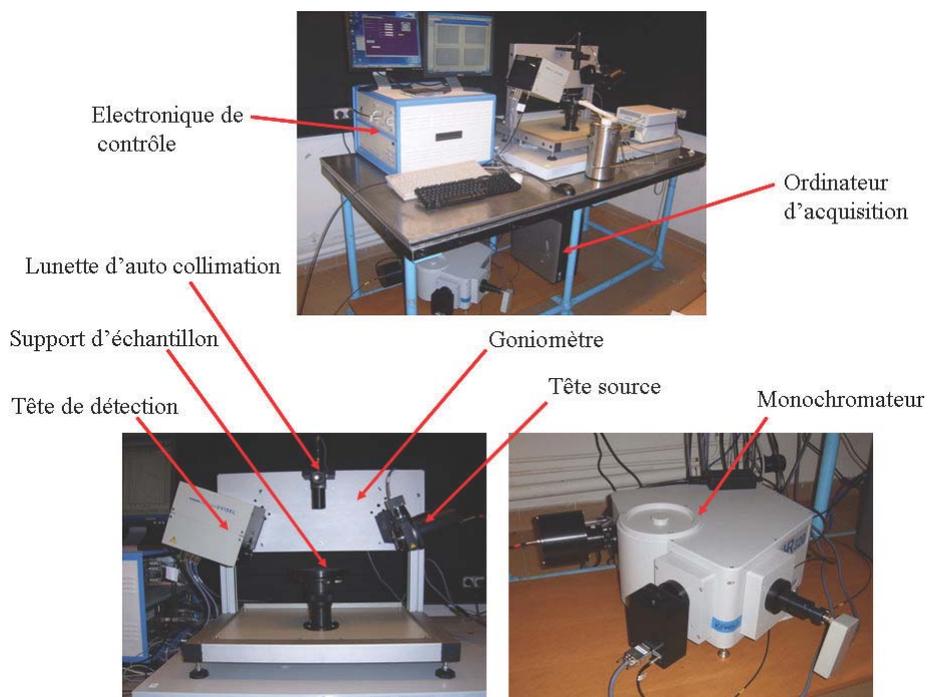


Figure 28. Ellipsomètre spectroscopique UVISEL à modulation de phase.

5. Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres de transmittance UV – visible, mesurés dans les échantillons relatifs à cette étude, sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHUMADZU (UV3101PC) au niveau de notre laboratoire. Il est piloté par un ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en quartz .Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

CHAPITRE III:

Résultats et discussions

I. Propriétés structurales:**1. Diffraction des rayons X :****a) Les échantillons 5 couches :**

Les figures 29 et 30 montrent respectivement les spectres de diffraction des rayons X des échantillons, formés de 5 couches et préparés sur lames de verre (5-TiO₂/verre), non recuits et recuits à des températures égales à 300, 400, 500°C.

D'après la figure 29, il est évident que la structure obtenue avant le recuit est amorphe. Après le traitement thermique (figure 30), et à partir de la température 300°C on constate l'apparition d'une raie caractéristique des couches minces de l'oxyde de titane à $2\theta = 25,36^\circ$. C'est le pic qui correspond au plan (101). Il est attribué à la présence de la phase anatase de l'oxyde de titane [75,76]. La structure cristalline de cette phase est tétragonal ayant les paramètres de maille : $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.502 \text{ \AA}$.

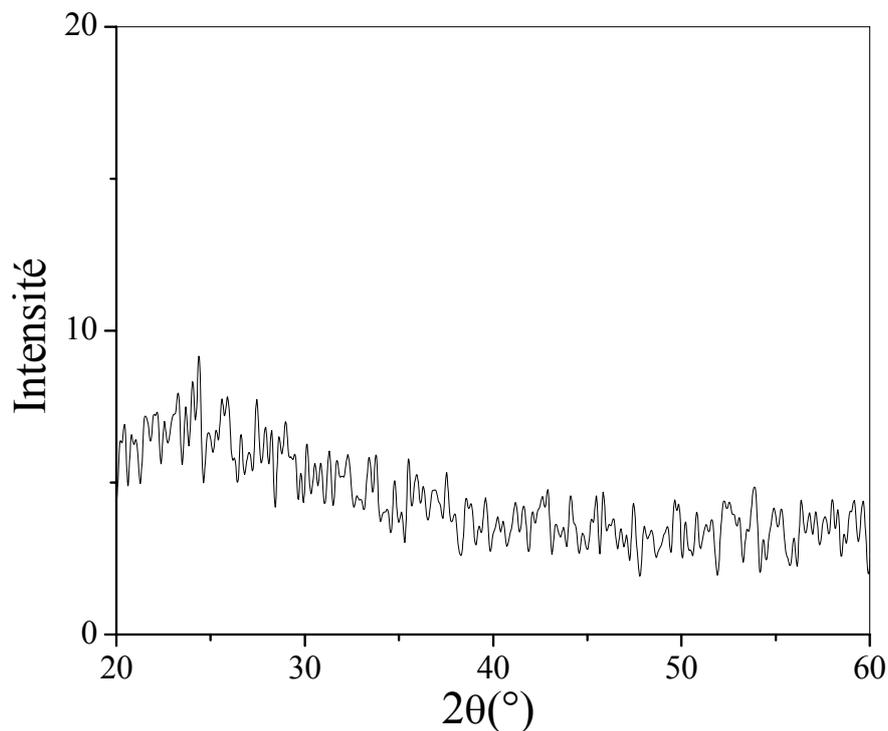
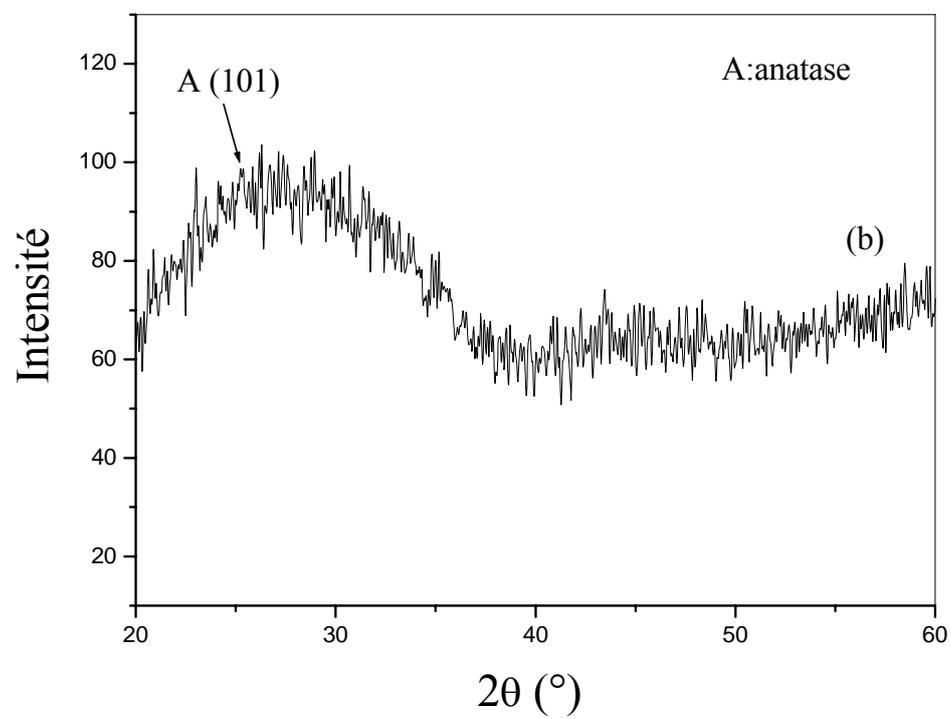
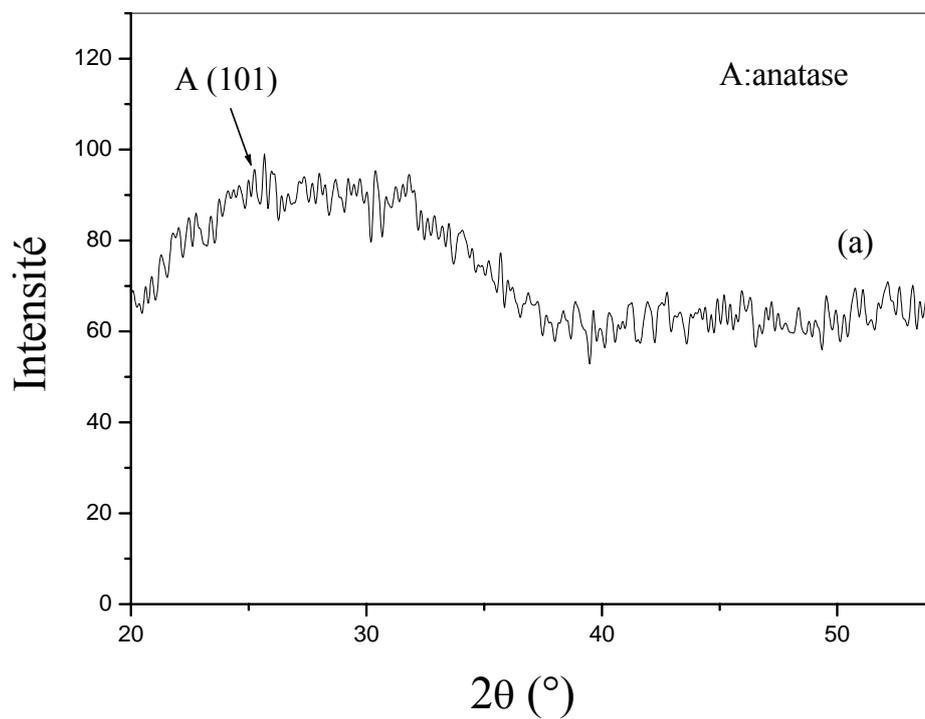


Figure 29. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon (5 couches) non recuit.



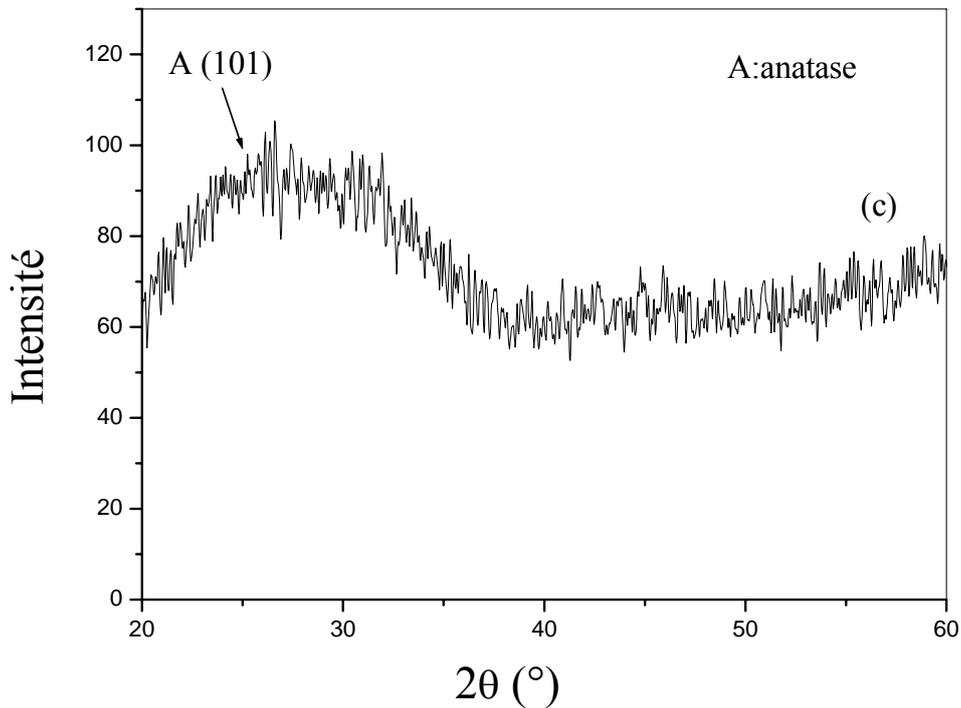


Figure 30. Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons (5 couches) recuits : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C.

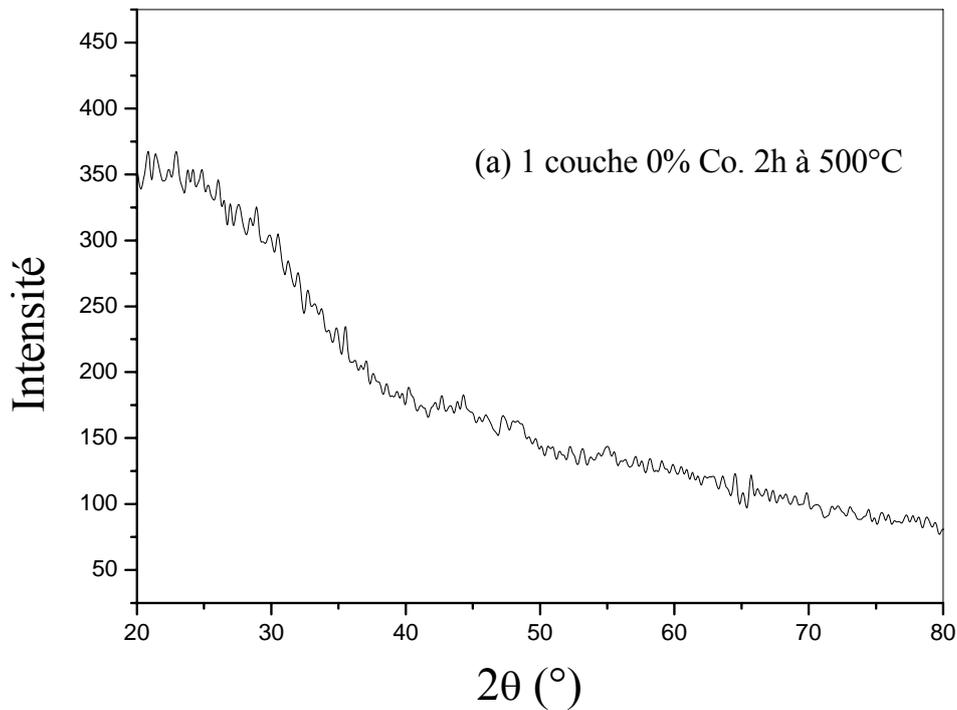
b) Les échantillons monocouches :

Les figures : 31, 32 illustrent les diagrammes de diffraction des rayons x, des échantillons monocouches préparés sur lames de verre (1-TiO₂/verre) et sur des substrats de Si polycristallins (1-TiO₂/SP), recuits à 500°C pendant 2h et dopés au cobalt : 0%, 3%, 7% at. A partir de la figure 31 (1-TiO₂/verre) on constate que l'échantillon non dopé est amorphe mais celui qui est dopé à 3% Co montre un pic à $2\theta=25.36^\circ$ correspondant à la phase anatase avec le plan (101). Avec l'élévation du taux de dopage à 7%, nous observons la diminution de l'intensité du pic anatase (101). Cette diminution d'intensité des pics nous conduit à déduire que la proportion de la phase anatase est diminuée. Au fur et à mesure que nous augmentons le dopage, nous remarquons l'apparition de la raie $2\theta=31.7^\circ$ qui correspond au plan (211) de la phase brookite. Cette structure est orthorhombique, de paramètre $a=9.184\text{Å}$, $b=5.447\text{Å}$, $c=5.145\text{Å}$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les travaux de Chiaki et al [77], où ils ont trouvé un mélange brookite-anatase. D'autre part, les échantillons 1-TiO₂/SP (figure 32) sont un mélange de la phase anatase et rutile [78]. Dans l'échantillon (a) non dopé on constate seulement l'apparition de la phase d'anatase correspondant au plan (101).

En dopant l'échantillon à 3% Co, nous remarquons d'une part que l'intensité du pic (101) augmente. D'autre part on constate l'apparition d'autres phases correspondantes aux plans anatase (105) (à $2\theta=53^{\circ}.60$) et aux plans rutile : (110), (220), (002) et (112) avec les raies respectivement $2\theta= 28^{\circ}.75, 56^{\circ}.28, 62^{\circ}.2, 70^{\circ}.2$.

Dans l'échantillon (c) dopé à 7% Co nous n'observons pas des raies caractéristiques de la phase rutile, en plus de cela l'intensité en pic de la phase anatase a diminuée par rapport à celle de 0% et 3%.

Donc nous pouvons conclure qu'au lieu d'augmenter la température pour l'obtention de la phase Rutile (800°C) nous pouvons l'obtenir à des basses températures, tout en dopant et en utilisant des substrats en Si.



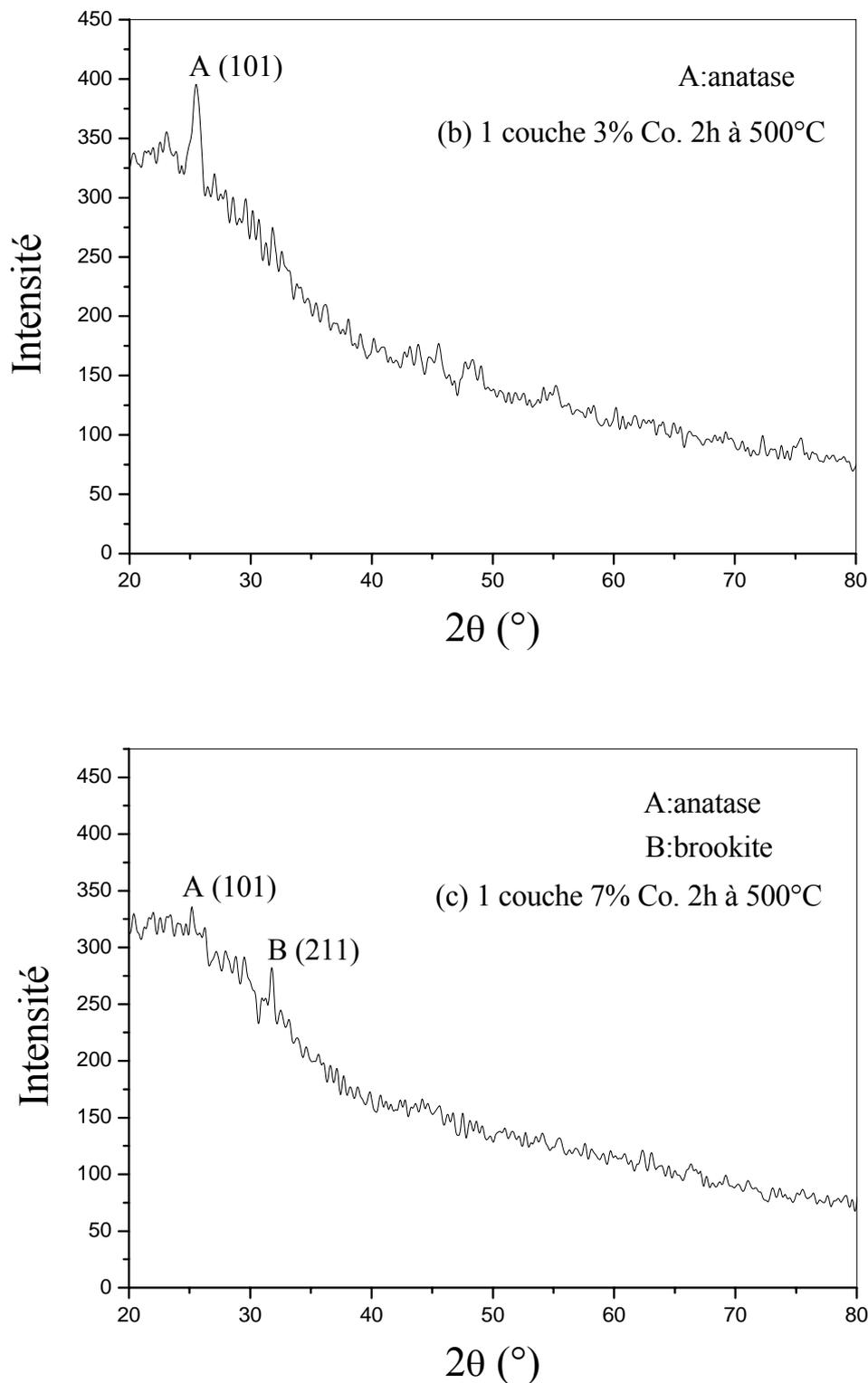
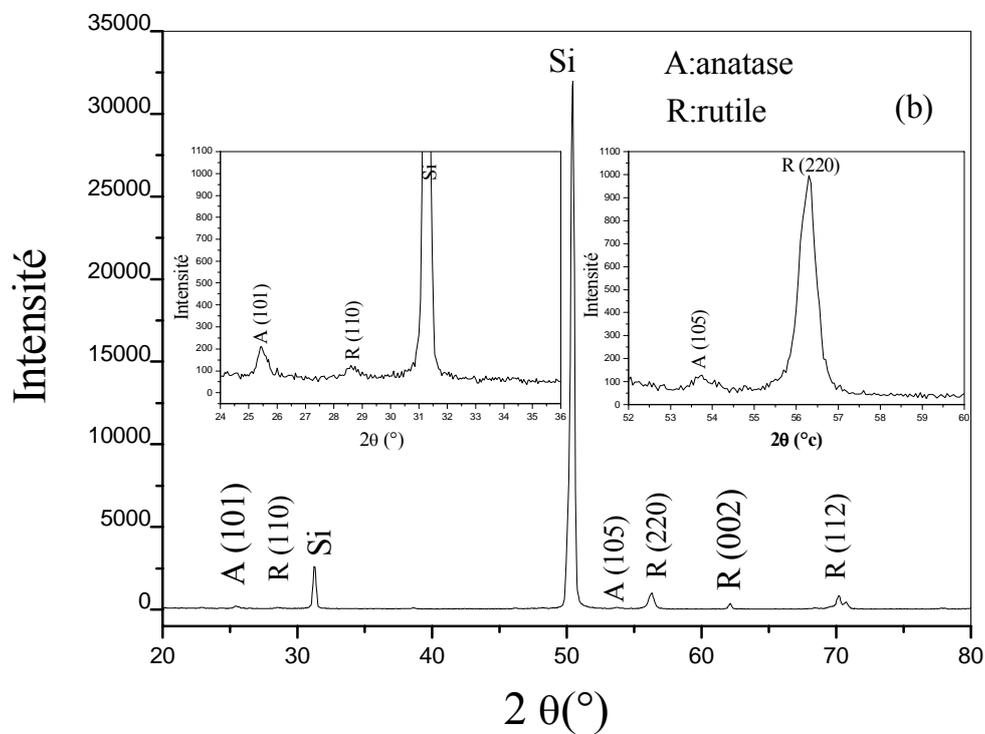
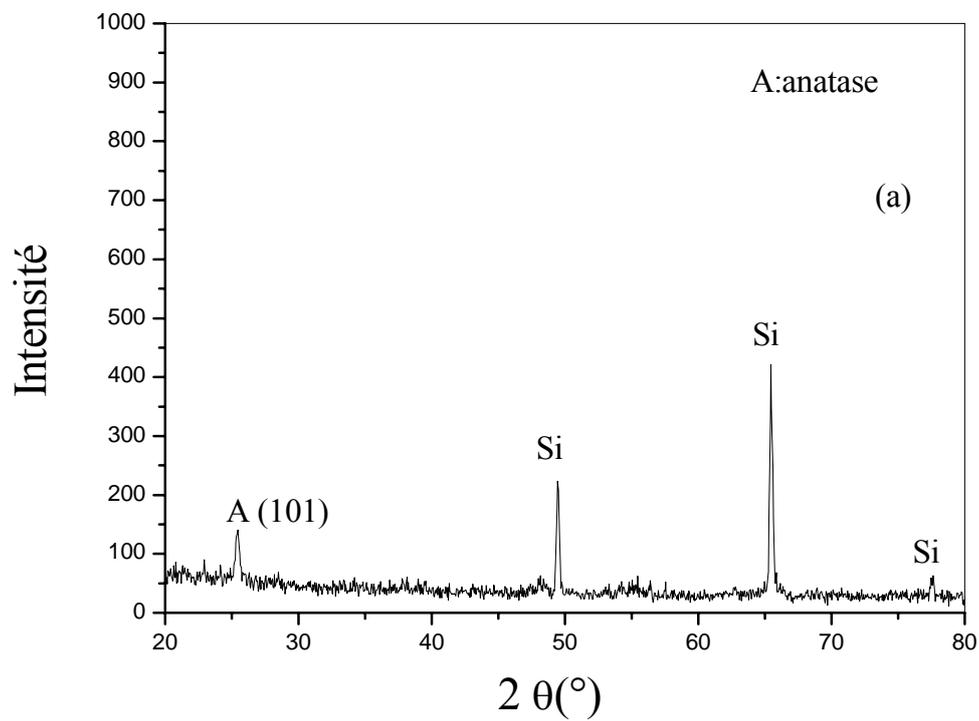


Figure 31. Diagramme de diffraction des Rayons X des échantillons 1 couche / lames de verre recuits à 500°C pendant 2h et dopés au Co : (a) 0% Co, (b) 3% Co, (c) 7% Co.



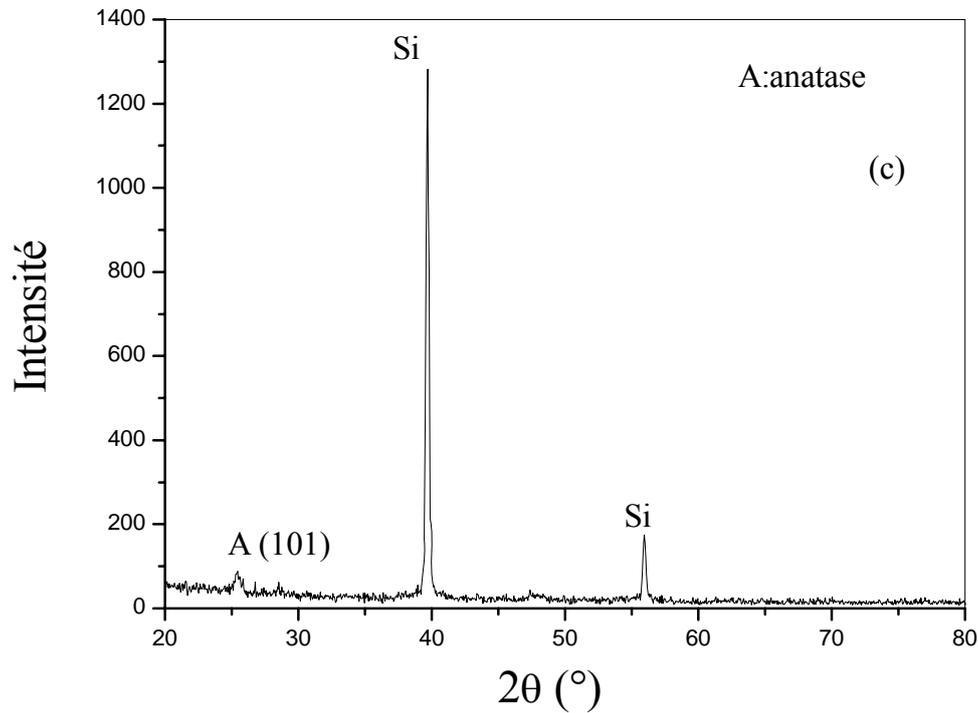


Figure 31. Diagramme de diffraction des Rayons X des échantillons 1 couche / Si recuits à 500°C pendant 2h et dopés au Co : (a) 0% Co, (b) 3% Co, (c) 7% Co.

2. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM) :

a) Les échantillons 5 couches :

L'état de la surface des films 5-TiO₂/verre a été observé par la microscopie AFM. La figure 31 montre la morphologie des films, en trois dimensions associée aux différentes températures de recuit. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à 10µm x 7µm. L'observation de la figure met en évidence la présence d'une surface poreuse.

Les figures 32 et 33 montrent l'évolution de la taille des grains et de la rugosité moyenne (Rms) respectivement avec le traitement thermique.

D'après la figure 32, on constate que l'augmentation de la température du recuit thermique fait augmenter la taille des grains : la taille moyenne passe de 62 nm pour l'échantillon non traité à une taille moyenne de 66 nm pour l'échantillon traité à T=100°C. Pour l'échantillon traité à T=300°C, la taille moyenne des grains est environ 90 nm. Pour l'échantillon préparé à T=400°C, nous observons une taille moyenne des grains de l'ordre de 115 nm.

Enfin, pour l'échantillon préparé à 500°C, la taille des grains est plus grande ; elle est de l'ordre de 127 nm.

Cette évolution peut s'expliquer par la coalescence des nodules entre eux avec l'élévation de la température de recuit thermique. Ce dernier a également un impact évident sur l'état de surface des échantillons. En effet, la rugosité (Rms) (l'équation II. 3) augmente avec la température de recuit (figure 33), passant de 4.2 nm pour l'échantillon non recuit, à plus de 5 nm pour un échantillon traité à 100°C. La rugosité prend une valeur égale à 7 nm pour 300°C, et puis la valeur 9 nm pour T=400°C. Comme le montre les observations AFM, la rugosité varie légèrement suite au recuit effectué à 500°C et prend la valeur de 10 nm.

Néanmoins, ces valeurs restent relativement fortes et montrent la qualité de l'état de surface de ce type d'échantillons. Même si une cristallisation de la phase anatase est obtenue dès 300°C, la croissance des grains pour des températures élevées conduit à une augmentation de la rugosité, comme cela a déjà mentionné dans la littérature [79-81].

Cette différence constatée dans l'état de surface des couches TiO₂ semble être cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la température : une rugosité plus élevée (une taille des grains plus importante) est souvent associée à une meilleure cristallisation.

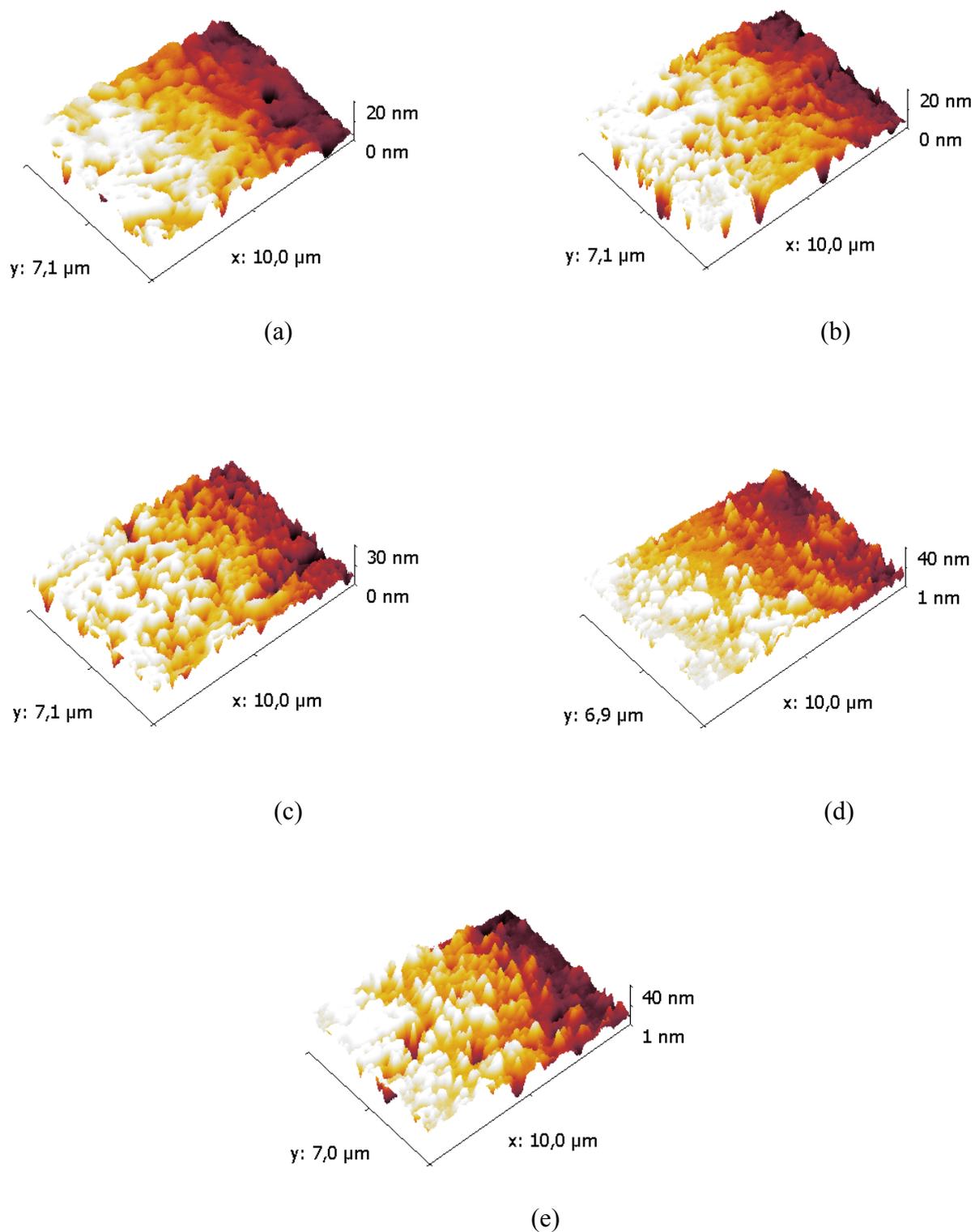


Figure 31. Morphologie des films de TiO_2 , en trois dimensions : (a) non traité, (b) 100°C , (c) 300°C , (d) 400°C , (e) 500°C .

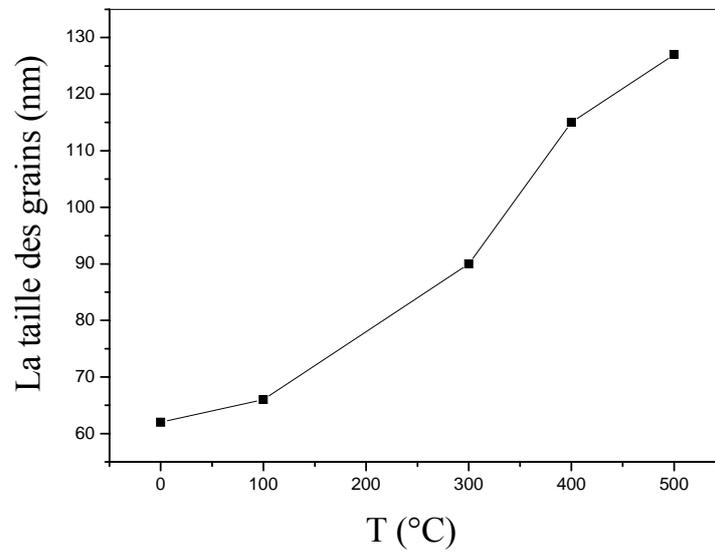


Figure 32. Evolution de la taille des grains en fonction de la température du traitement thermique.

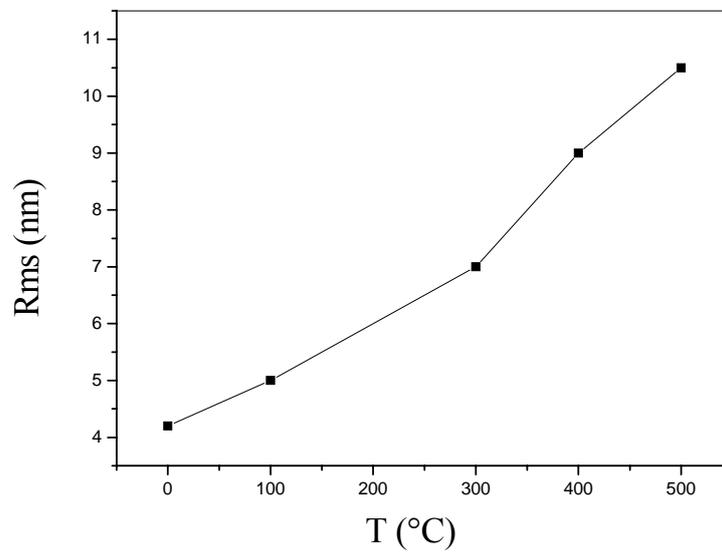


Figure 33. Evolution de la rugosité moyenne en fonction de la température du traitement thermique.

b) Les échantillons monocouches :

La figure 34 montre la morphologie des films 1-TiO₂/verre, en deux et trois dimensions aux différents taux de dopage en cobalt : 0%, 3%, 7% at. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à 2.34 µm x 2.34 µm. L'observation de la surface met en évidence la présence de gros grains avec des contours nettement marqués.

La figure 35 regroupe les valeurs de la rugosité moyenne (Rms) en fonction de dopage en cobalt.

Dans l'échantillon non dopé (0% Co), on constate que les grains prennent une forme pyramidale avec une surface poreuse. La valeur de la rugosité moyenne (Rms) est de l'ordre de: 6.26 nm.

Dans l'échantillon dopé au 3% Co, la forme des grains à son tour est pyramidale mais avec une structure plus ou moins compacte. D'autre part on constate une augmentation considérable dans la valeur de la rugosité moyenne : Rms=16.2 nm. Cela se traduit par une amélioration dans la cristallinité, comme a déjà mentionné précédemment.

En fin, en augmentant le dopage du cobalt à 7%, on constate toujours la même forme pyramidale et la surface poreuse. La valeur de la rugosité est semblable à celle de l'échantillon non dopé (0% Co) : Rms=6.25 nm.

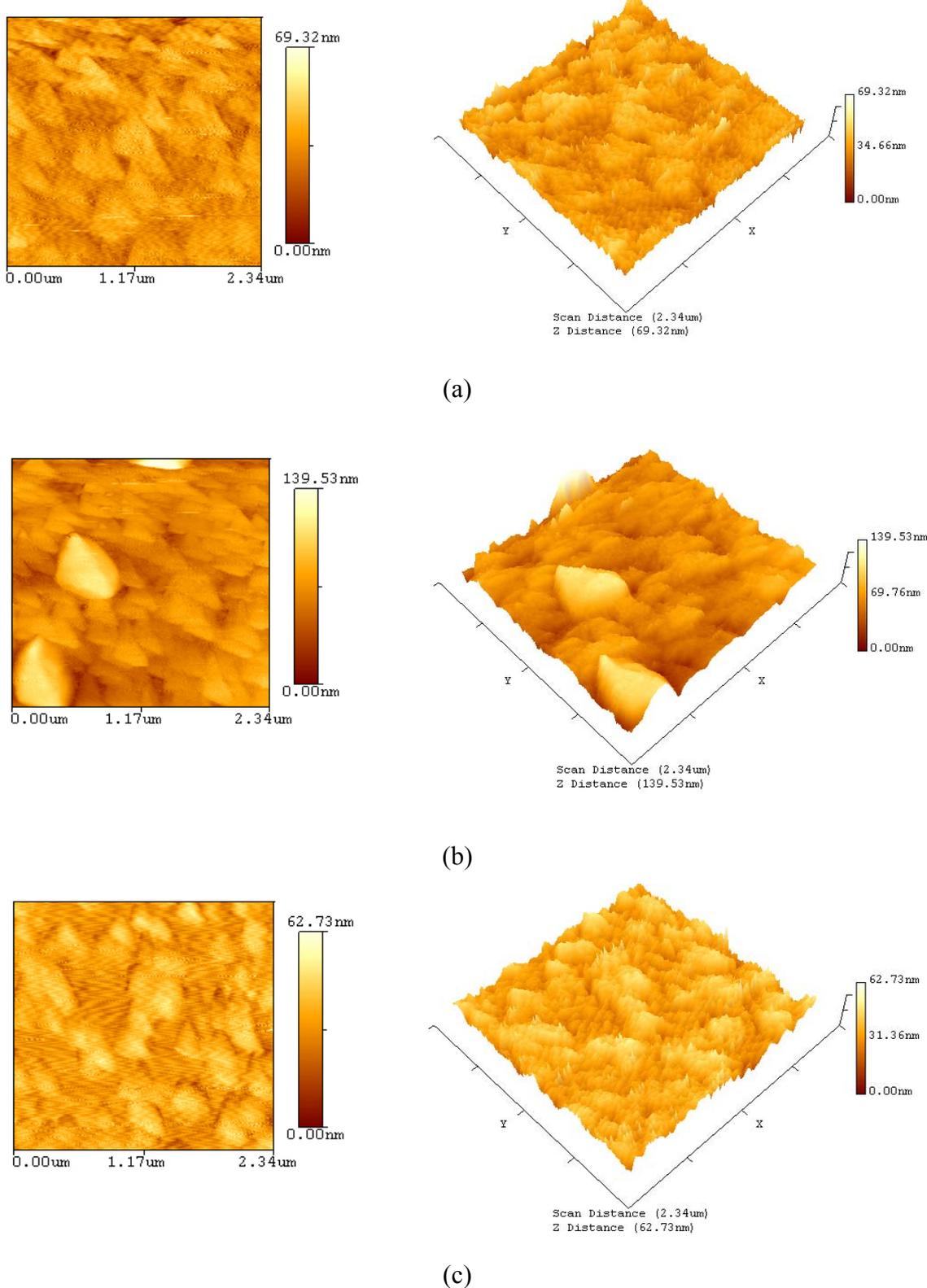


Figure 34. La morphologie des films, en deux et trois dimensions aux différents taux du dopage : (a) 0% Co, (b) 3% Co, (c) 7 % Co.

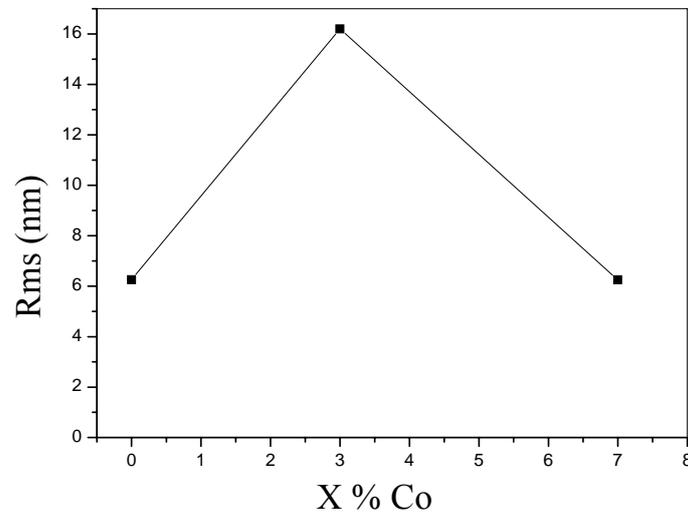


Figure 35. La rugosité moyenne (Rms) en fonction de dopage en cobalt.

3. Résultats de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford :

On se limite uniquement aux échantillons 5-TiO₂/verre traités à 100, 300, 400 et 500°C, et l'échantillon non traité (référentiel).

La figure 36 représente les spectres RBS des couches minces d'oxyde de titane associées aux différentes températures de recuit. Dans ces spectres apparaissent les pics caractéristiques de chaque élément présent dans le film mince étudié et dans le substrat. Il est facile de remarquer la présence de trois pics principaux qui correspondent aux éléments : titane, oxygène et silicium.

Puisque le titane (Ti) est l'élément le plus lourd, son pic caractéristique correspond à la plus grande valeur de l'énergie des particules rétrodiffusées, c'est-à-dire du côté des hautes énergies du spectre RBS correspondant.

On remarque aussi que l'intensité du pic de titane augmente avec la température de recuit ; faible pour l'échantillon non recuit et plus importante dans l'échantillon recuit à 500°C. Cette augmentation de l'intensité du pic associé à Ti est attribuée à une migration de cet élément chimique vers la surface de TiO₂ sous l'effet du recuit. Le traitement thermique est à l'origine de cette migration qui est évidemment activée thermiquement [82].

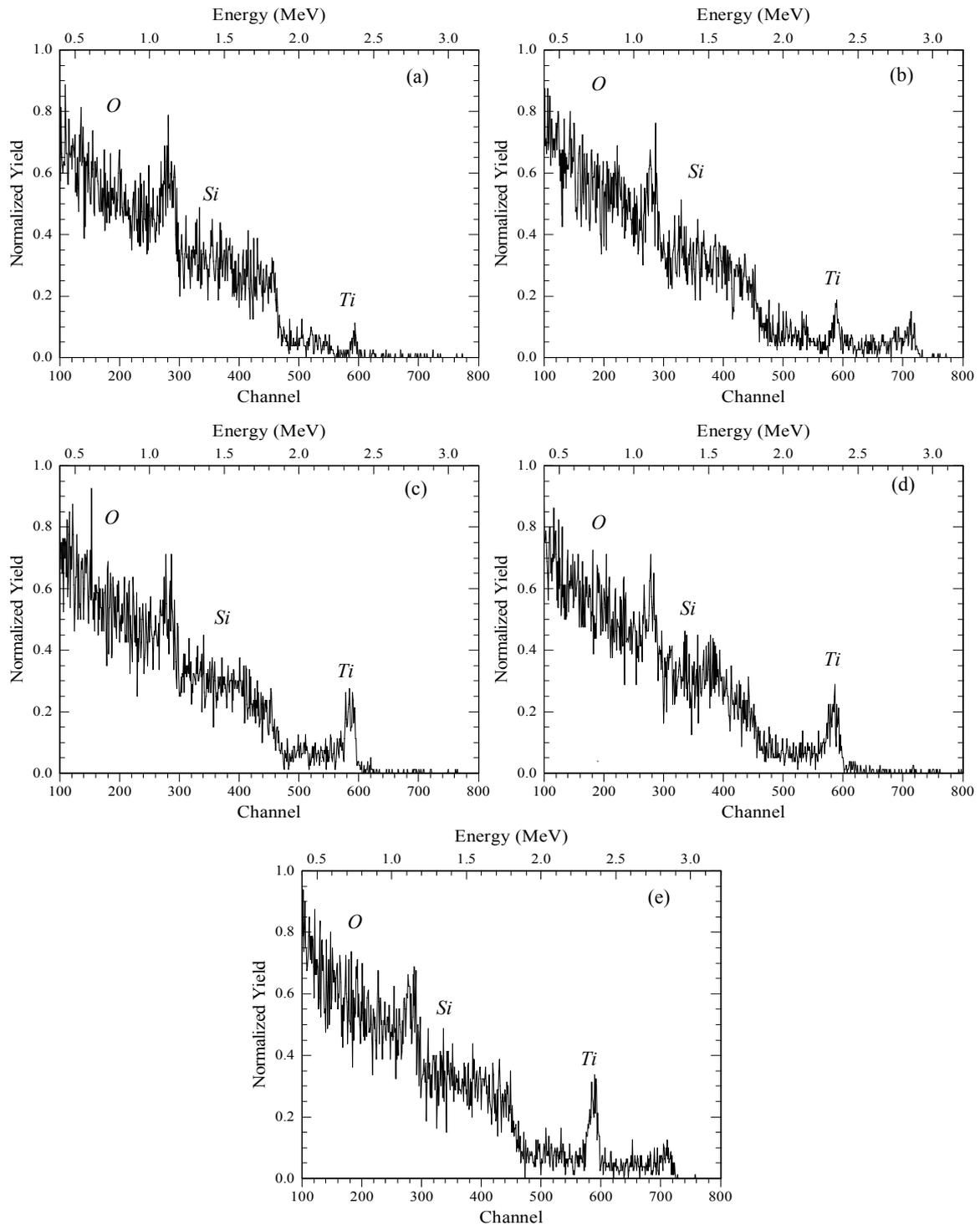


Figure 36. Spectres RBS des couches minces d'oxyde de titane associées à différentes températures de recuit : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C.

II. Propriétés optiques :

Dans cette partie, on se limite uniquement aux échantillons 5-TiO₂/verre traités à 100, 300, 400 et 500°C, et l'échantillon non traité (référentiel).

1. L'ellipsomètre spectroscopique UVISEL :

L'ellipsométrie consiste à envoyer un faisceau lumineux polarisé en incidence oblique et à analyser après l'interaction avec l'échantillon.

A partir de la mesure du rapport ρ (équation II. 8), la pseudo-fonction de l'indice complexe de l'échantillon définie par la formule ci-dessous est déduite en utilisant un modèle multicouche [83]:

$$\varepsilon = \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 = (n + ik)^2 \quad (\text{I. 1})$$

ε , φ , n , k représentent respectivement la permittivité électrique, l'angle d'incidence, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.

Dans le cadre de l'ellipsométrie à modulation de phase, les angles ellipsométriques (Ψ et Δ) sont déterminés à partir des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c qui sont données par :

$$I_s = \sin^2 \Psi \sin \Delta \quad (\text{III. 2})$$

$$I_c = \sin^2 \Psi \cos \Delta \quad (\text{III. 3})$$

a) Indices optiques :

L'évolution des indices optiques n , k des échantillons 5-TiO₂/verre en fonction de l'énergie optique et la longueur d'onde est montrée sur les figures 37 et 38 respectivement.

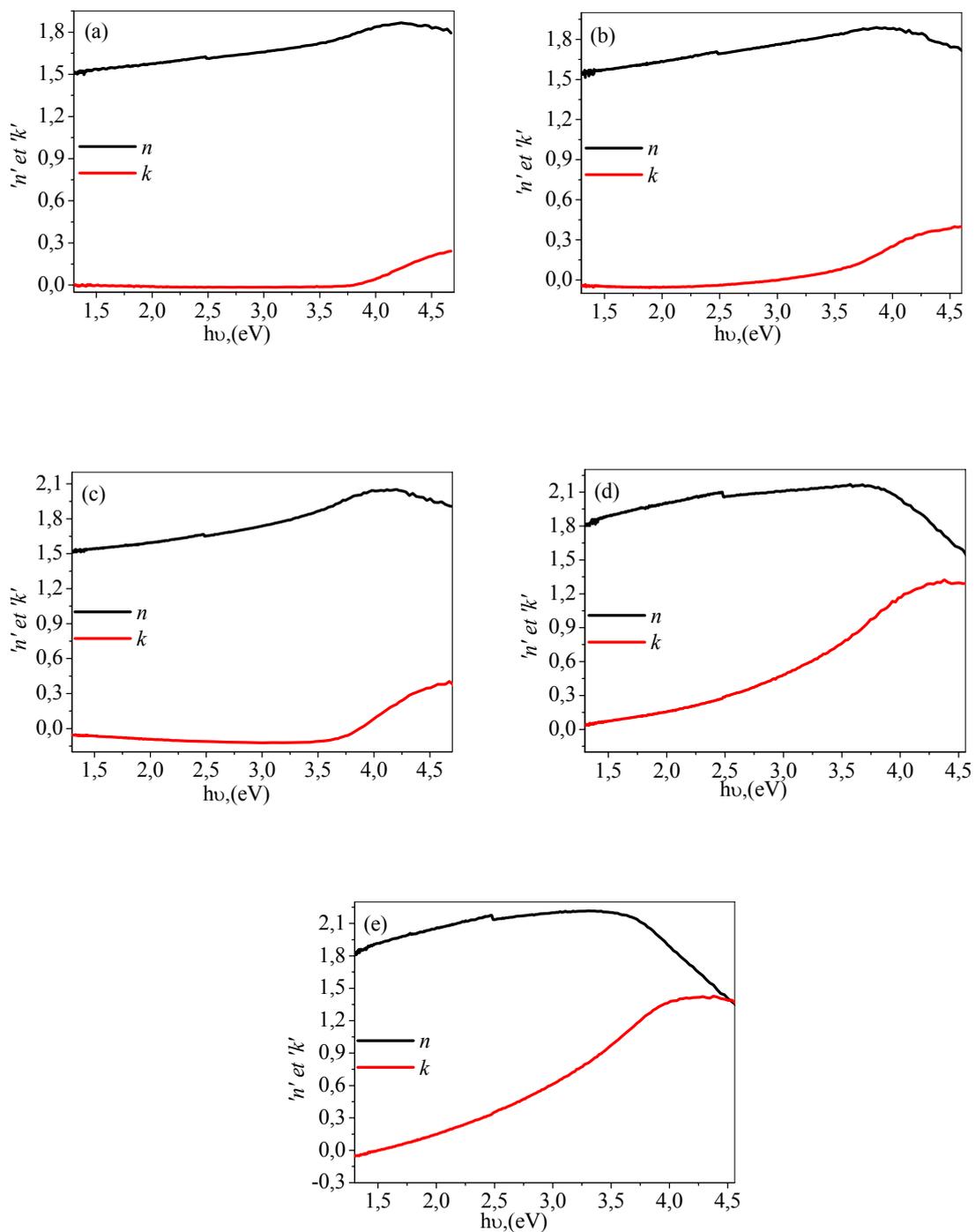


Figure 37. Indices optiques de TiO_2 en fonction de l'énergie, obtenues par SE : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C.

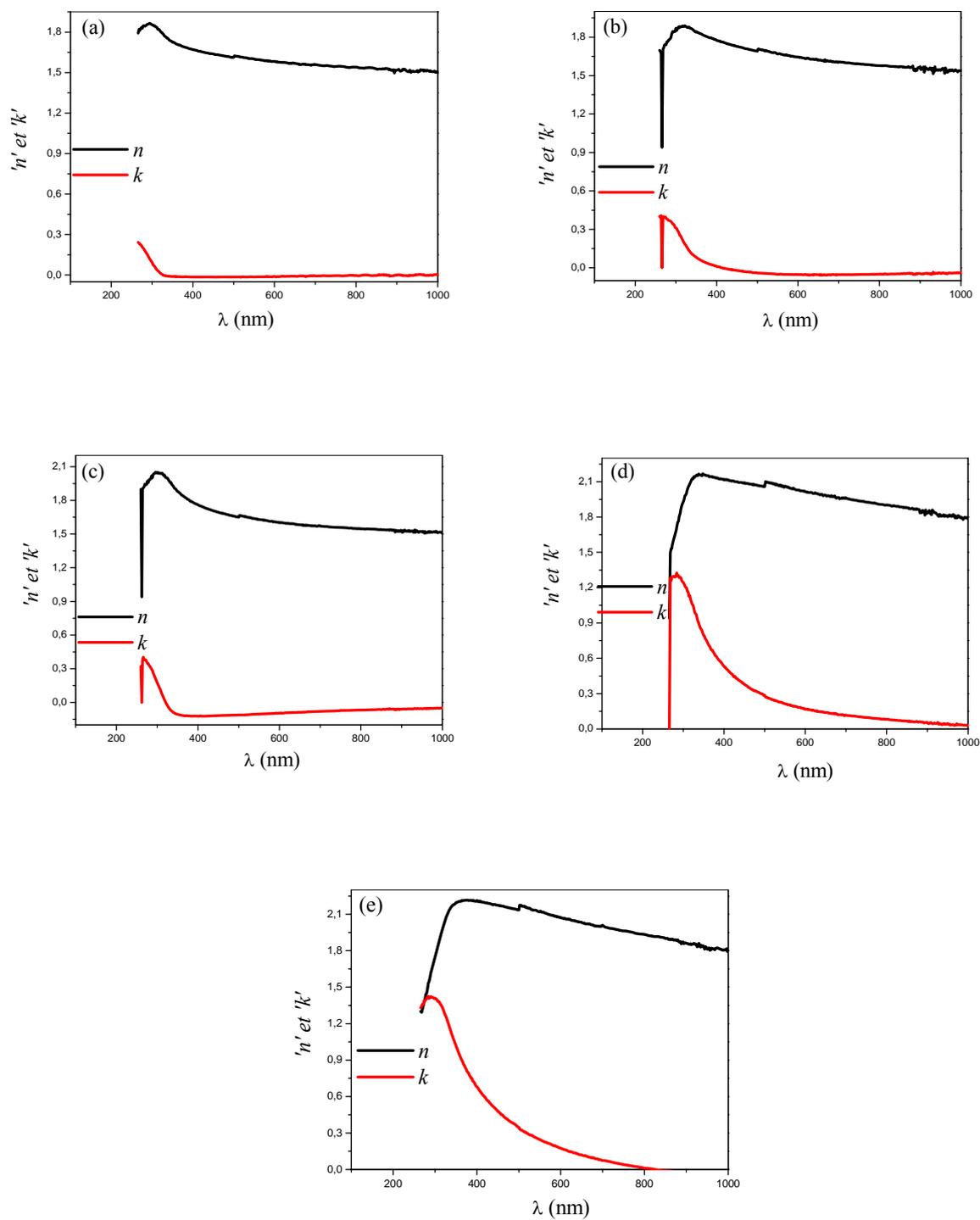


Figure 38. Indices optiques de TiO_2 en fonction de longueur d'onde, obtenues par SE : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C.

L'évolution des pics des indices optiques (correspondant aux énergies de résonance) des échantillons 5-couches de TiO_2 en fonction de la température de recuit est montrée sur la figure 39.

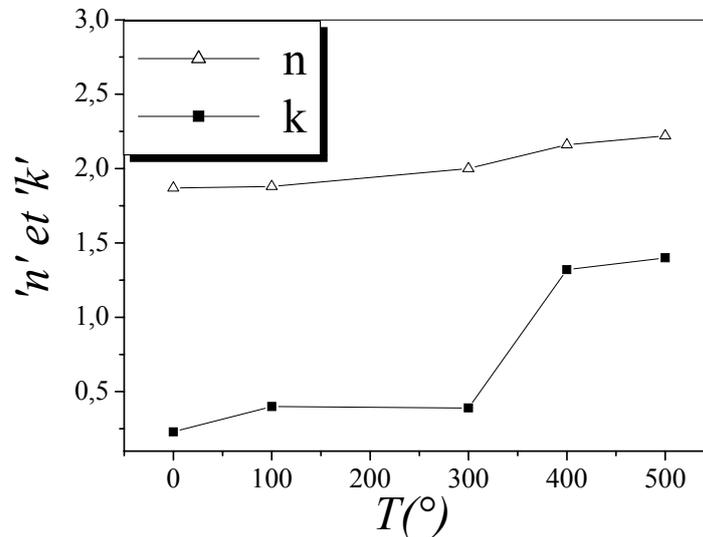


Figure 39. Variation des pics n et k en fonction de la température de recuit.

Les mesures expérimentales (figure 39) montrent une augmentation remarquable des valeurs des pics des indices optiques avec l'élévation de la température de recuit. Pour la couche est non traité, l'indice de réfraction est égal à 1,85. Après recuit thermique effectué sur l'échantillon à 100°C , l'indice de réfraction varie très faiblement $n=1.87$. Par contre, il atteint la valeur de 2 pour $T=300^{\circ}\text{C}$. Rappelons que les échantillons non traités et traités à 100°C sont amorphes, tandis que l'échantillon traité à 300°C est au début de cristallisation. Il est évident que les films non traité et traité à 100°C possèdent une valeur faible de l'indice de réfraction. Il est connu, dans les méthodes Sol-Gel, que les éléments organiques (ne s'étant pas encore évaporés) ont une influence considérable sur la cristallinité et les propriétés optiques des films d'oxyde de titane [84]. Le traitement thermique à $T=400^{\circ}\text{C}$ provoque une augmentation de l'indice qui atteint une valeur de l'ordre de 2,16. Le traitement à $T=500^{\circ}\text{C}$ induit un léger accroissement de l'indice, $n=2.20$. Donc, ces échantillons, traités entre 300 et 500°C sont alors parfaitement cristallisés. Il faut aussi noter que la réponse ellipsométrique du phénomène de réfraction est sensible à la rugosité de surface. De ce fait, la variation de la température durant les traitements thermiques entraîne des contraintes mécaniques sur la surface dont le rôle serait probablement de relaxer la surface. Ceci affecte la rugosité qui, à

son tour, affecte la réponse ellipsométrique de l'indice de réfraction.

Pour le coefficient d'absorption k , on observe une faible augmentation dans les échantillons non traité et traité à 100 et à 300°C (k prend des valeurs faibles). Mais à partir de 300°C, on constate une variation brutale dans l'évolution des valeurs de k . Ceci peut être due au fait que tous les éléments volatiles ont disparu à 300-350 °C.

b) Densité de remplissage :

La densité de remplissage est donnée par la relation suivante [85]:

$$P = \left(\frac{\rho_f}{\rho_b} \right) = \left(\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right) \left(\frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \quad (\text{III. 4})$$

ρ_f , et ρ_b sont les densités de matériau en film mince et massif respectivement, n_f et n_b sont les indices de matériau en film mince et massif respectivement (dans le cas de TiO_2 , n_f est la valeur correspondante au pic, et n_b est la valeur correspondante au matériau massif, et est estimée égale à 2.57).

La figure 40 montre une augmentation linéaire de la densité de remplissage des films fabriqués avec l'élévation de la température (c'est à dire la densité augmente avec l'indice de réfraction). Ceci se traduit par le fait que la densification des films tend au fur et à mesure à augmenter.

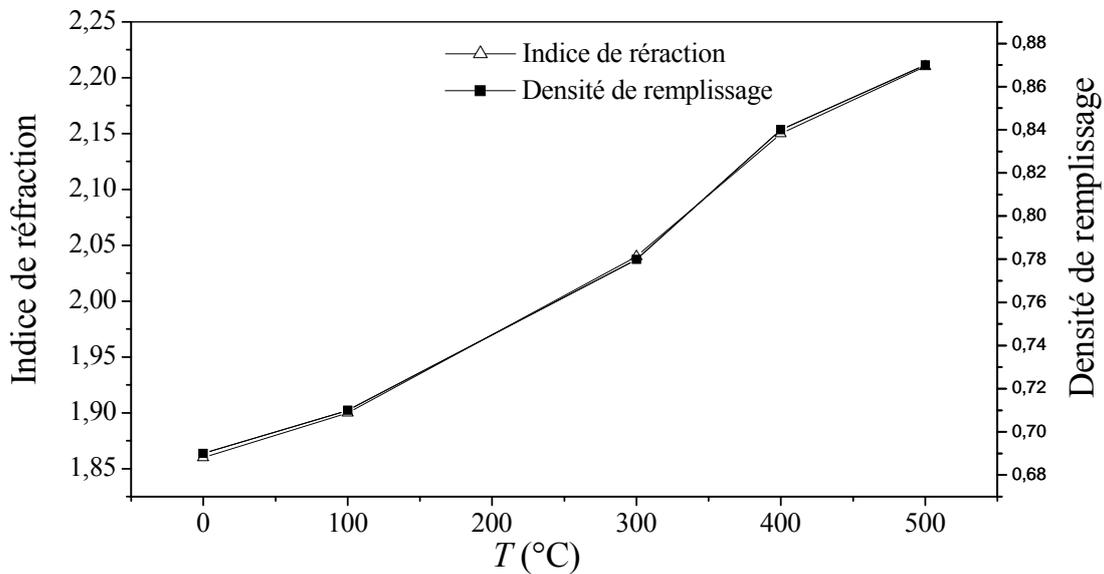


Figure 40. Variation de la densité de remplissage et de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

c) Porosité volumique :

Une estimation de la porosité volumique V_p peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction n_f de la couche et de la valeur de l'indice n_b du matériau massif (à partir de la densité de remplissage) en utilisant la relation de Lorenz -Lorentz [86] :

$$V_p = 1 - P \quad (\text{III. 5})$$

D'après la figure 41, La porosité volumique V_p montre une variation linéaire en fonction de la température. Le comportement de ce paramètre est certainement une conséquence directe du changement structural qui a eu lieu sous l'effet des températures de recuit élevées. Par conséquent, On constate que l'indice de réfraction varie d'une manière inversement proportionnelle à la porosité de la couche. Nous supposons donc que les variations de l'indice de réfraction reflètent une variation significative du degré de densification des couches. Les couches traitées à 400 et à 500°C sont mieux densifiées que celles non traitées et traitées à 100 et 300 °C. Il est évident que les mesures obtenues pour les deux températures 400 et 500°C (les valeurs de la porosité sont 16% et 14% respectivement) illustrent une réelle

compétition entre la densification et la cristallisation qui s'opère lors du traitement thermique (les valeurs de n sont 2.16 et 2.20 pour $T= 400$ et 500°C respectivement). Ceci illustre donc que la densification est partiellement inhibée par la cristallisation de la couche. Ceci suggère une densification plus faible due à une cristallisation prématurée de la couche pendant le recuit.

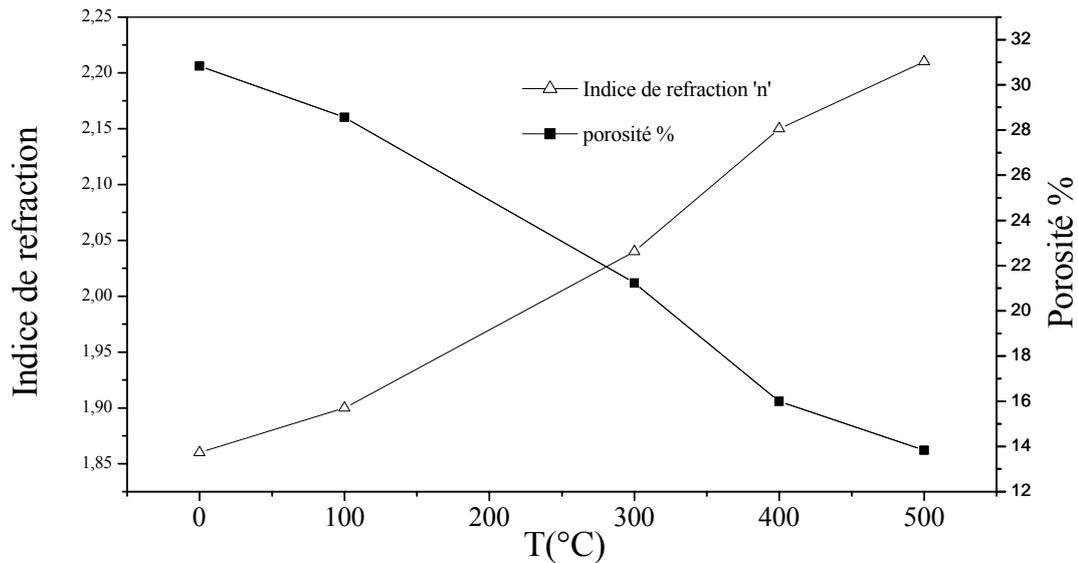


Figure 41. La variation de La densité de remplissage, et l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit.

2. Analyse des spectres UV :

Les mesures optiques consistent à tracer les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane obtenues à différentes températures de recuit allant de 100 à 500°C ainsi que de l'échantillon non traité et suivant un dépôt de 5 couches successives .

La figure 41 présente les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : l'échantillon de référence non traité et les couches traitées à des températures de recuit allant de 100 à 500°C . Ces spectres montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Les calculs ont permis d'obtenir un coefficient de transmission moyen compris entre 60% et 75% pour $\lambda \geq 350 \text{ nm}$.

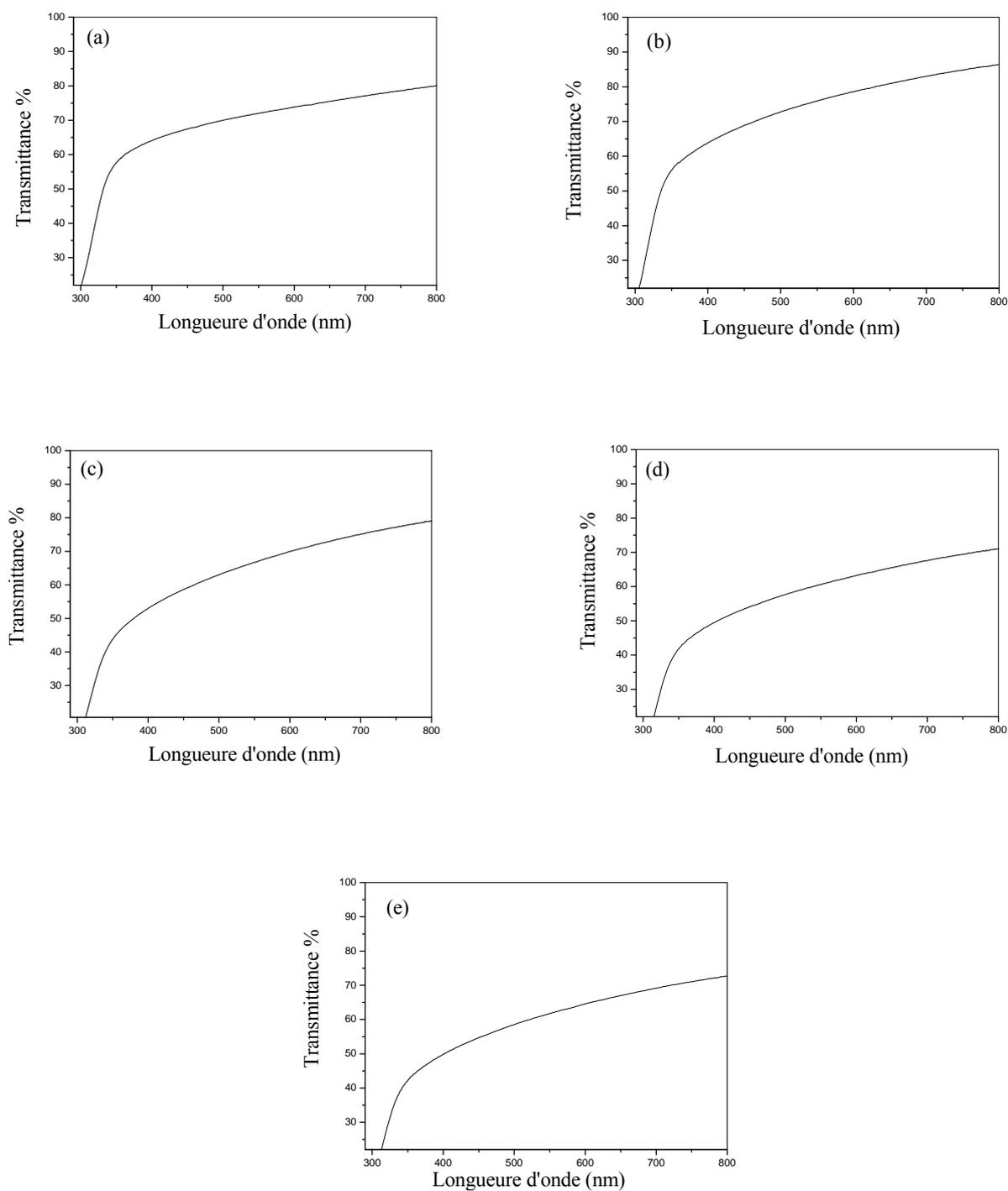


Figure 42. Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C.

La figure 43 (spectres superposés) montre que la transmittance des couches minces d'oxyde de titane diminue en fonction de la température de recuit [87] et que, en même temps, elle se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Cela peut être attribué d'une part au changement structural et à l'augmentation de la taille des grains et, d'une part, d'une façon significative à l'accroissement des valeurs de coefficient d'extinction K avec l'élévation de la température. Sur cette figure, on constate que les spectres des couches minces non traités et traités à 100°C sont très proches. Pour les spectres associés aux films traités à 400 et à 500°C on trouve un comportement analogue au cas précédent. De tels résultats peuvent se confondre avec les valeurs très proches des indices optiques (n et k) obtenus à partir des mesures d'ellipsométrie. On conclut donc que l'ensemble des mesures de la transmittance est en accord avec les mesures ellipsométriques.

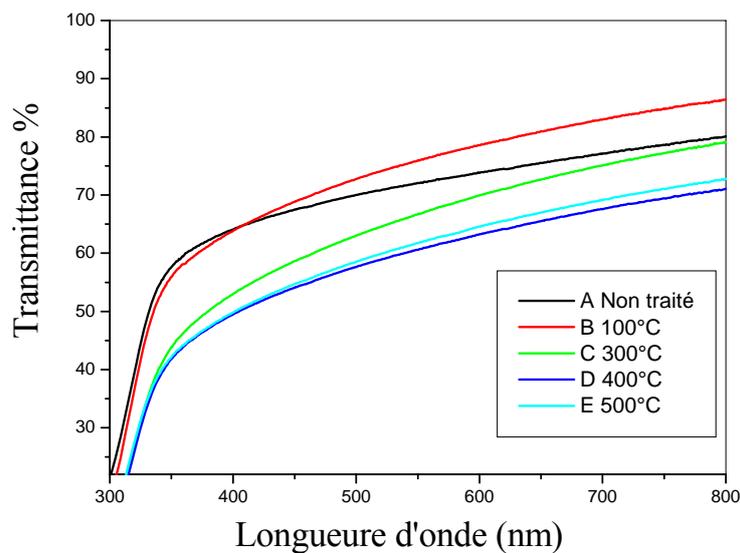


Figure 43. Comparaison des spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane.

III. Propriétés électriques :

Dans cette partie, on se limite uniquement aux échantillons 5-TiO₂/verre traités à 100, 300, 400 et 500°C, et l'échantillon non traité (référéntiel).

III.1 Propriétés électroniques :**a) Absorption et gap électronique :**

L'énergie de gap des films minces de TiO₂ a été obtenue grâce à des mesures d'absorption. A partir des valeurs du coefficient d'extinction k , il est possible d'extraire le coefficient d'absorption α , suivant la relation :

$$\alpha = (4\pi k / \lambda) \quad (\text{III. 6})$$

D'après le modèle de Tauc, la variation du coefficient d'absorption peut se diviser en deux régions distinctes:

I. Une région de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cette région correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda=350 \text{ nm}$.

II. Une région de faible absorption ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle l'absorption est due aux défauts et impuretés présents dans le film.

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

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III. 7})$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont 1/2 pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée. D'après les calculs de structure électronique, TiO₂ possède un gap indirect de 3.2 eV, donc $m = 2$. En traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de E , la courbe doit donc présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur de gap du matériau. La figure 44 présente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces de TiO₂, non traitées et traitées à différentes températures de recuit.

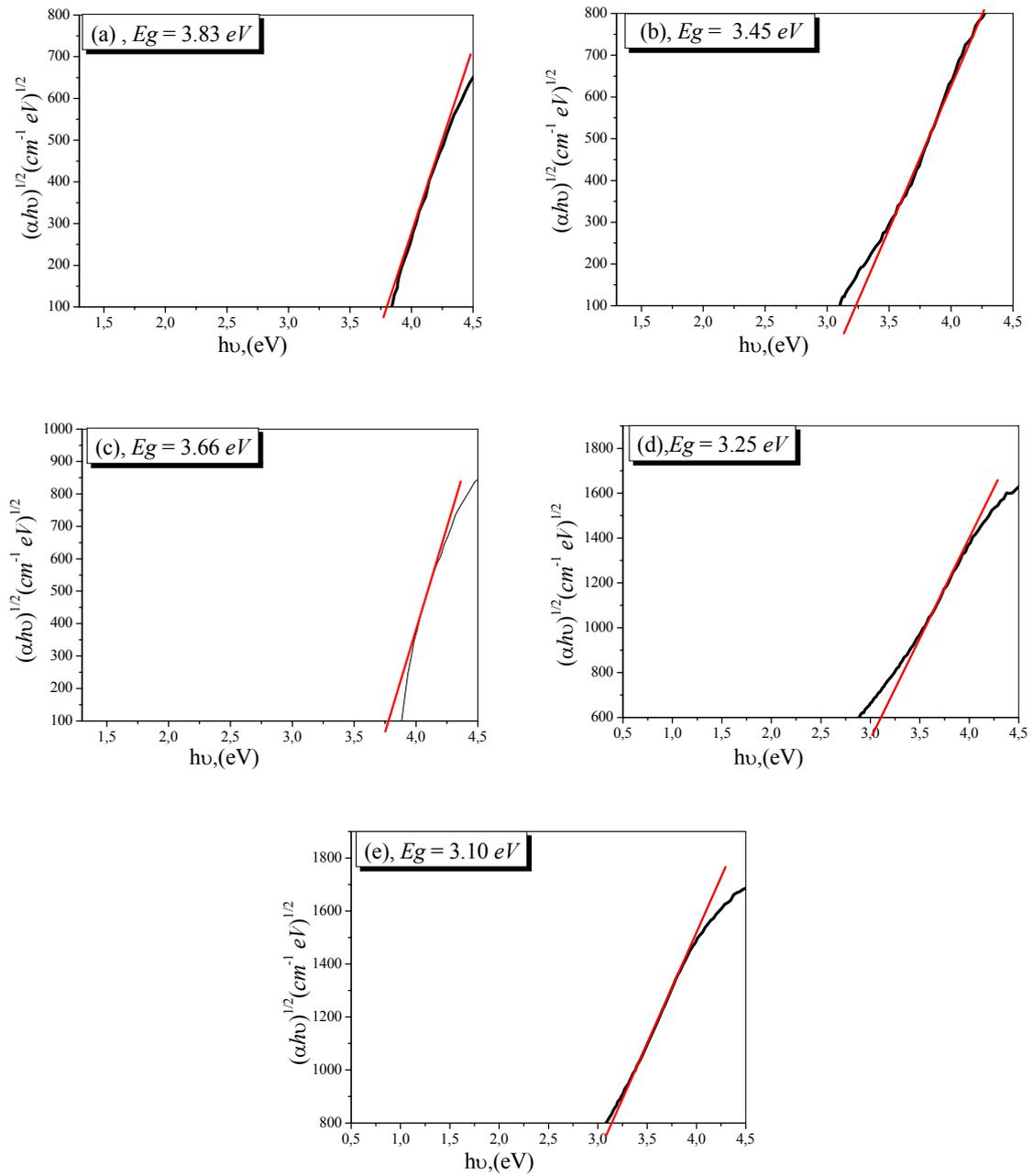


Figure 44. Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces de TiO_2 : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C (d), 400°C, 500°C.

La figure 45 donne la variation du gap optique E_g en fonction de la température de recuit. Cependant, avec l'élévation de la température du substrat, le gap optique diminue de 3.8 à 3.66 eV. Ceci peut être dû à la disparition complète des éléments volatiles à partir de 350 °C. En revanche, une légère diminution a été constatée à 500 °C ($E_g = 3.10$ eV), par comparaison avec le film recuit à 400 °C ($E_g = 3.25$ eV). On pourrait donc interpréter les deux valeurs précédentes par le fait que la transition a atteint sa limite de la phase d'anatase. Les valeurs de E_g (à 500°C) sont similaires à celles rapportées dans la littérature pour des couches minces de TiO_2 préparées par CVD, par pulvérisation cathodique, par spin coating ou encore par PLD.

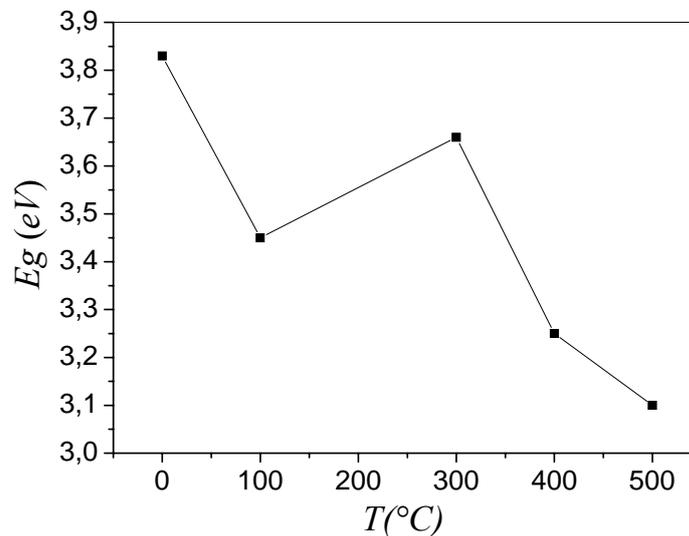


Figure 45. Variation du gap optique E_g en fonction de la température de recuit.

b) Conductivité optique :

Le coefficient d'absorption α peut être utilisé pour calculer la conductivité optique σ_{opt} suivant la relation [89] :

$$\sigma_{opt} = (\alpha nc / 4\pi) \quad (\text{III. 8})$$

α est le coefficient d'absorption, n l'indice de réfraction et c la vitesse de lumière. La figure 46 présente la variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie à $T=500^\circ\text{C}$.

On constate que σ_{opt} augmente avec l'élévation de l'énergie du photon. Ce fait peut être attribué à la haute absorbance des films minces de TiO_2 et, donc aux électrons excités par l'énergie du photon [90].

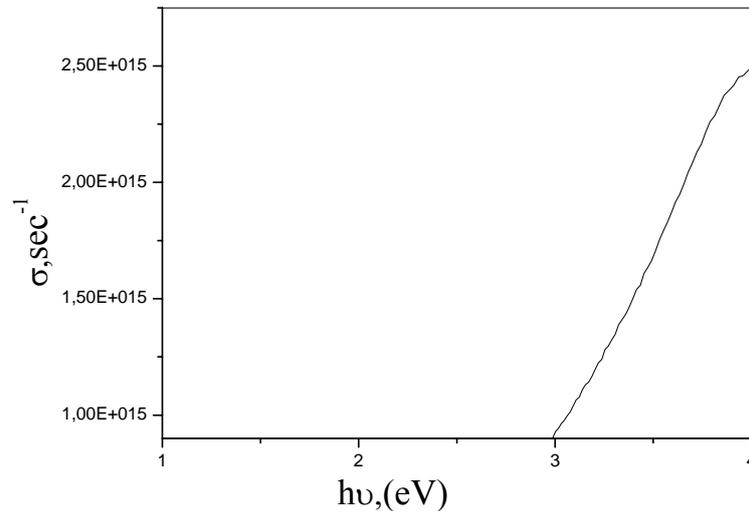


Figure 46. Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie à $T=500^\circ\text{C}$

III.2. Propriétés diélectriques :

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

$$\varepsilon = \varepsilon(\text{Re}) + i\varepsilon(\text{Im}) \quad (\text{III. 9})$$

La partie réelle $\varepsilon(\text{Re})$ liée à la dispersion du champ électrique dans le matériau (vitesse de l'onde dans le matériau) ; la partie imaginaire $\varepsilon(\text{Im})$ étant liée au phénomène d'absorption du champ électromagnétique par le matériau (perte diélectrique).

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

$$\varepsilon(\text{Re}) = n^2 - k^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon(\text{Im}) = 2nk \quad (\text{III. 10})$$

Les spectres de $\epsilon(\text{Re})$ et $\epsilon(\text{Im})$ en fonction de l'énergie sont montrés dans la figure 47. Les valeurs de la permittivité (les pics) augmentent très nettement avec l'élévation de la température : elles sont d'autant plus élevées que l'on se rapproche de la cristallinité [91]. Les spectres des échantillons non traités et traités à 100° et à 300°C montrent que les valeurs (les pics) de la constante diélectrique réelle sont supérieures à celles de la constante imaginaire. Par contre, à partir de 400°C c'est l'inverse qui se produit. Autrement dit, les valeurs de la constante diélectrique imaginaire sont supérieures à celles de la constante réelle, ce qui peut être attribué à la variation brutale du coefficient d'extinction k et, donc, aux phénomènes des pertes électriques. L'élévation de la température provoque la vibration du réseau cristallin, ce qui conduit à un changement structural.

A ce changement structural est associée une absorption d'énergie électromagnétique qui se traduit par un maximum de $\epsilon(\text{Im})$ à haute énergie (à haute fréquence). Il s'agit alors de véritables pertes électriques qui sont inévitables et contribuent grandement aux pertes totales à haute fréquence pour tout matériau isolant.

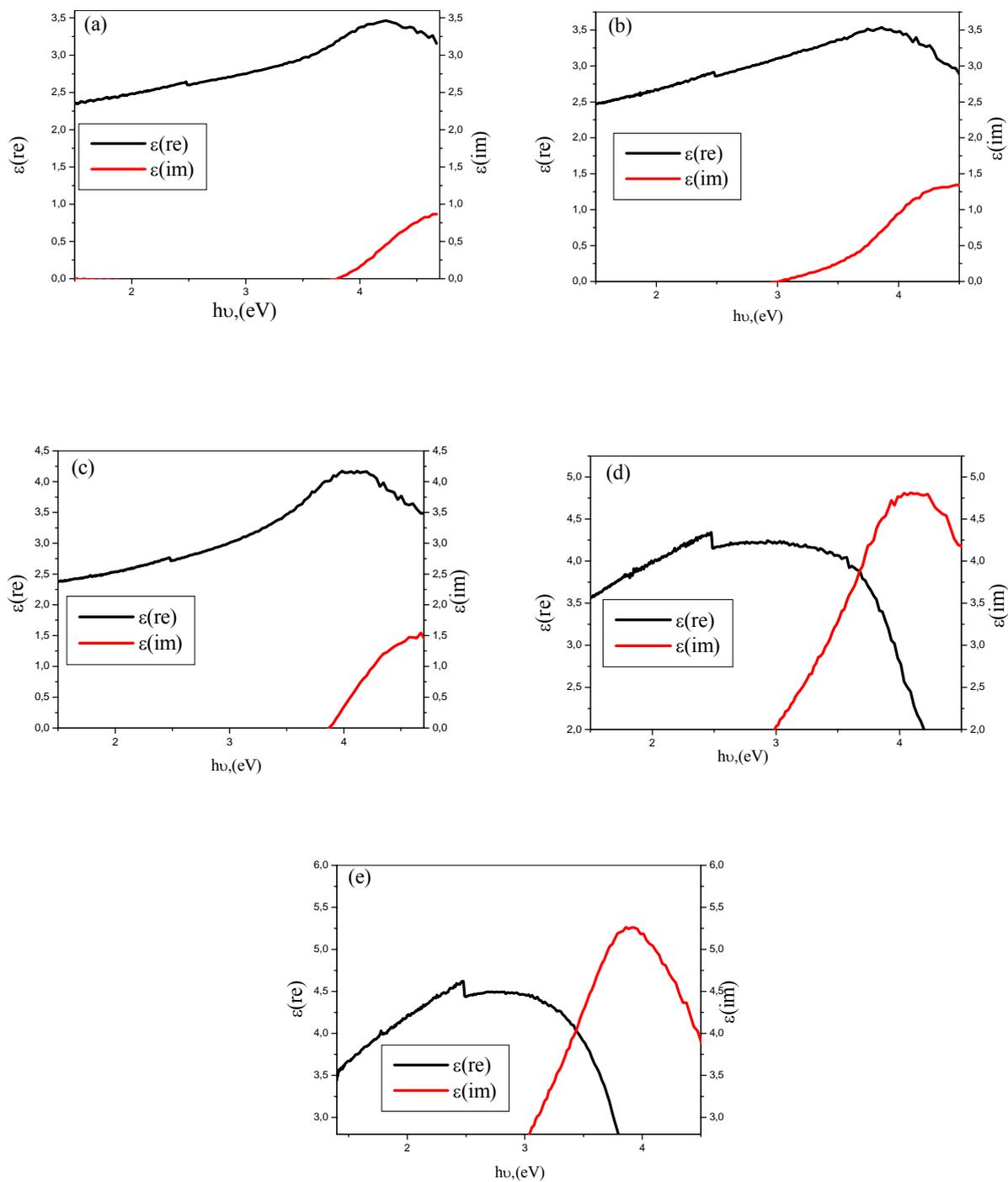


Figure 47. Spectres de $\epsilon(\text{Re})$ et $\epsilon(\text{Im})$ en fonction de l'énergie : (a) non traité, (b) 100°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C.

Conclusion générale

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de TiO_2 élaborés par voie Sol-Gel dip coating. On a étudié l'effet de la température et du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de titane. Pour cela on a préparé deux séries d'échantillons : une série d'échantillons 5 couches préparés sur lames de verre ($5\text{-TiO}_2/\text{verre}$) à différentes températures de recuit et autre série d'échantillons monocouches préparés sur lames de verre ($1\text{-TiO}_2/\text{verre}$) et substrats de Si polycristallin ($1\text{-TiO}_2/\text{SP}$) aux différent taux de dopage en cobalt.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la microscopie à force atomique (AFM) pour la caractérisation structurales, la spectroscopie ellipsométrique et la spectroscopie UV-VISIBLE en transmission pour l'étude des propriétés optiques.

Pour les échantillons $5\text{-TiO}_2/\text{verre}$, Les analyses par diffraction des rayons X montrent que l'échantillon non recuit est amorphe et après un traitement thermique, à la température de 300°C , les couches minces de TiO_2 cristallisent dans une structure anatase. La technique AFM révèle, que la taille des grains et la rugosité quadratique moyenne des échantillons augmentent avec l'élévation de la température de recuit. La spectroscopie RBS montre que l'intensité du signal énergétique de l'élément de Ti augmente avec le recuit, cela prouve que ce recuit provoque la migration des atomes de Ti vers la surface de l'échantillon.

Pour les échantillons $1\text{-TiO}_2/\text{verre}$ dopés au cobalt, les analyses par diffraction X montrent que l'échantillon non dopé est amorphe mais celui qui est dopé à 3% Co présente un pic correspondant à la phase anatase (101). Avec l'augmentation du taux de dopage à 7%, nous observons la diminution de l'intensité du pic anatase (101) et l'apparition de la phase brookite (211). La technique AFM montre, que les échantillons dopés à 0% et 7% Co présentent une morphologie des grains pyramidale avec une surface poreuse et des valeurs des rugosités (Rms) très proches. Pour l'échantillon dopé à 3% Co la morphologie de la surface est relativement compacte avec des grains pyramidaux, mais la valeur de la rugosité est nettement plus élevée par rapport à celle des échantillons dopés à 0% et 7% Co. Pour les échantillons $1\text{-TiO}_2/\text{SP}$ polycristallin, on constate seulement l'apparition de la phase anatase correspondant au plan (101) dans l'échantillon non dopé. En dopant l'échantillon à 3% Co,

nous remarquons d'une part que, l'intensité du pic (101) augmente, d'autre part, on constate l'apparition d'autres pics correspondants à la phase anatase et rutile. Dans l'échantillon dopé à 7% Co, on constate seulement la présence du pic de la phase anatase (101).

Pour étudier les propriétés optiques et électroniques on s'est contenté seulement par les échantillons 5-TiO₂/verre.

L'étude des propriétés optiques des films minces TiO₂ a montré que ces derniers sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Aussi; La transmission diminue avec l'élévation de la température. L'étude a montré que l'indice de réfraction et la densité de remplissage augmentent avec l'élévation de la température, alors que la porosité volumique diminue.

En ce qui concerne les propriétés électriques, l'étude a montré que le gap d'énergie diminue avec l'élévation de la température du recuit et que la conductivité optique augmente avec l'élévation de l'énergie du photon. S'agissant des constantes diélectriques (ϵ (Re), ϵ (Im)), leurs valeurs croissent avec l'élévation de la température. Les valeurs des pics de ϵ (Re) restent supérieures à celles de ϵ (Im) jusqu'à la température 300°C, et au delà de cette température il se produit l'inverse.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) p. 3776.
- [2] Florence BOSC, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [3] Shicheng Zhang, Zhijian Zheng, Jinhe Wang, Jianmin Chen, Chemosphere 65 (2006) p.2282.
- [4] P. Evans, T. English, D. Hammond, M.E. Pemble, D. W. Sheel, Applied Catalysis A: General 321 (2007) p. 140.
- [5] Yongfa Zhu, Li Zhang, Wenqing Yao, Lili Cao, Applied Surface Science 158 (2000) p.32.
- [6] Weizhong Jiang, Ying Wang, Lixia Gu, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) p. 4191.
- [7] Xiao Tang, Jueshi Qian, Zhi Wang , Hua Wangb, Qing Feng , Gaobin Liua, Journal of Colloid and Interface Science 330 (2009) p. 386.
- [8] Yasuhiro Tachibana, Hitomi Y. Akiyama, Susumu Kuwabata, Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (2007) p.201.
- [9] Youl-Moon Sung, Hee-Je Kim, Thin Solid Films 515 (2007) p. 4996.
- [10] Sambandam Anandan, Current Applied Physics 8 (2008) p. 99.
- [11] E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Applied Surface Science 247 (2005) p. 429.
- [12] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, Applied Surface Science 252 (2005) p. 1107.
- [13] S. Rajagopalanc, A.K. Tyagi, Applied Surface Science 187 (2002) p. 297.
- [14] Wenli Yang, Colin A. Wolden, Thin Solid Films 515 (2006) p. 1708.
- [15] P.S. Patil, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Sadale, Applied Surface Science 250 (2005) p. 117.
- [16] Zhongchun Wang, Xingfang Hu, Thin Solid Films 352 (1999) p. 62.
- [17] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Materials 30 (2007) p. 645.
- [18] Sang-Hun Jeong, Jae-Keun Kim, Bong-Soo Kim, Seok-Ho Shim, Byung-Teak Lee, Vacuum 76 (2004) p. 507.
- [19] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomuraa, M. Fukawa, K. Sato, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) p. 2867.

- [20] T.C. Cheng , C.Y. Chang , C.I. Chang , C.J. Hwang , H.C. Hsu , D.Y. Wang , K.S. Yao, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) p. 925.
- [21] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International* 34 (2008) p. 1067.
- [22] D'Ans J, Ten Bruggengate P, Eucken A, Joos G, Roth W.A, *Landolt-Börnstein* 6 II/8, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [23] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) p. 515.
- [24] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [25] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [26] Yi-Mu Lee, Cheng-Hsing Hsu, Hung-Wei Chen, *Applied Surface Science* (2008).
- [27] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) p.6716.
- [28] R. J. G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, (1968).
- [29] S. Vives, C. Meunier, *Ceramics International* 34 (2008) p. 37.
- [30] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Thin Solid Films* 515 (2006) p. 674.
- [31] Lei Miao, Sakae Tanemura, Shoichi Toh, Kenji Kaneko, Masaki Tanemura, *Applied Surface Science* 238 (2004) p.175.
- [32] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) p. 912.
- [33] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, T. Ishigaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) p.1358.
- [34] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* 59 (2005) p. 3820.
- [35] Y. Hu, H. Tsai, C. Huand, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) p. 291.
- [36] Fujishima, A. Konda, *K. Nature*, 37 (1972) p. 238.
- [37] Frank, S. N. Bard, *A. J. J. Phys. Chem.* 81 (1977) p. 1484.
- [38] LIU Yue, WANG Hai-qiang, WU Zhong-biao, *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) p. 1505.
- [39] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, *Applied Surface Science* 195 (2002) p. 53.
- [40] Florence Bosc, David Edwards, Nicolas Keller, Valerie Keller, Andre Ayrat, *Thin Solid Films* 495 (2006) p. 272.
- [41] Jiaguo Yu , Huogen Yu , C.H. Ao , S.C. Lee , Jimmy C. Yu , Wingkei Ho, *Thin Solid Films* 496 (2006) p. 273.

- [42] Weizhong Jiang, Ying Wang, Lixia Gu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) p. 4191.
- [43] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) p. 178.
- [44] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Journal of Crystal Growth* 237–239 (2002) p. 574.
- [45] Sunil Dutta Sharma , Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) p. 40.
- [46] Hong Shen , Lan Mi , Peng Xu , Weidian Shen , Pei-Nan Wang, *Applied Surface Science* 253 (2007) p. 7024.
- [47] Shu Song, Liqiang Jing , Shudan Li, Honggang Fu , Yunbo Luan, *Materials Letters* 62 (2008) p. 3503.
- [48] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) p. 259.
- [49] Sunil Dutta Sharma , Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) p. 40.
- [50] Bahtat A, Bouderbala M, Bahtat M, Bouazaoui M, Mugnier J, Druetta M., *Thin Solid Films* 323 (1998) p. 59.
- [51] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics* 176 (2005) p.2285.
- [52] Amita Verma, S.A. Agnihotry, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p. 2701.
- [53] Amita Verma, M. Kar, S.A. Agnihotry, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) p. 1305.
- [54] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 335 (1991) p. 737.
- [55] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh ,S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) p. 2867.
- [56] Bao-Qi Liu, Xiao-Peng Zhao, Wei Luo, *Dyes and Pigments* 76 (2008) p. 327.
- [57] Xiao Tang , Jueshi Qian , Zhi Wang , Hua Wang, Qing Feng , Gaobin Liua, *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2009) p.386.
- [58] L.F. Francis, *Sol-Gel methods for oxide coatings, Internet. and Ceram. Coat.* 2 (1999) p. 31.
- [59] C.J. Brinker, and G.W. Scherer, *Sol-Gel science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic press, San Diego (1990).
- [60] Romain Bachelet, these doctorat, Limoges (2006).

- [61] P. Chrysicopoulou, D. Davazoclo, Chr.Trapalis, G.Cordas, *Thin Solid Films*.323 (1998) p. 188.
- [62] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, *The chemistry of the Sol-Gel process, Solid State Ionics* 32-33 (1989) p. 633.
- [63] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [64] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) p.859.
- [65] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) p. 65.
- [66] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-Gel processing ceramic films, Chemistry* 43 (1989) p. 298.
- [67] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: *J. Non-Crystalline Solids* 87 (1986) p. 185.
- [68] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) p. 3993.
- [69] G.W. Sherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) p.3.
- [70] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences* 29, (1974) p. 389.
- [71] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [72] A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [73] Wenfeng Shanguan, Akira Yoshida, Mingxia Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003) p. 433.
- [74] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, *Ceramics International* 34 (2008) p. 1067.
- [75] Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu, Ruey-Long Lee, Yi-Shiang Lee. *Applied Surface Science* 229 (2004) p. 140.
- [76] K. S. Yao , T.C. Cheng, S.J. Li, L.Y. Yang , K. C. Tzeng, C. Y. Chang, Y. Kod, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) p. 922.
- [77] Chiaki Ohara, Teruhisa Hongo, Atsushi Yamazaki, Toshio Nagoya. *Applied Surface Science* 254 (2008) 6619–6622.
- [78] Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu. *Applied Surface Science* 218 (2003) 97–105.
- [79] Oja, A. Mere a, M. Krunks, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Thin Solid Films* 515 (2006) p. 674.
- [80] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics* 176 (2005) p.2285.
- [81] R. Garcia and R. Perez, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) p. 197.

- [82] Kaïs DAOUDI, thèse de doctorat, Lyon (2003).
- [83] Young Ran Park, Kwang Joo Kim, Thin Solid Films 484 (2005) p. 34.
- [84] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, Polyhedron 17 (1998) p. 3131.
- [85] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (2008) p. 3776.
- [86] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon, New York, (1975) p. 85.
- [87] Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu, Applied Surface Science 218 (2003) p. 97.
- [88] L. Miao, P. JIN, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemua, Applied Surface Science 212-213 (2003) p. 255.
- [89] M. M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, Applied Surface Science 252 (2006) p. 8163.
- [90] F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali, I. Yilmaz, Opt. Mater. 27 (2005) p. 1366.
- [91] Young Ran Park, Kwang Joo Kim, Thin Solid Films 484 (2005) p. 34.

تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان ودراستها من الناحية البنيوية والضوئية

ملخص

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان فوق مساند من الزجاج (1-TiO₂/verre, 5-TiO₂/verre) والسيليسيوم المتعدد البلورات (1-TiO₂/SP) باستعمال طريقة سائل-جامد. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية من خلال التغيير في عامل الحرارة بالنسبة للعينات 5-TiO₂/verre و عامل النطعيم بعنصر الكوبالت بالنسبة للعينات 1-TiO₂/verre، 1-TiO₂/SP. لدراسة خصائص هذه العينات تم استعمال محرف الأشعة السينية، مطياف الارتداد لريدار فورد، مجهر القوى الدرية، المطياف الاهليجي، و أخيرا مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. فيما يخص العينات 5-TiO₂/verre بينت أطياف الأشعة السينية أن العينة الغير معالجة حراريا ذات بنية عشوائية أما بعد المعالجة الحرارية وابتداء من درجة الحرارة 300°م فالبنية تتحول إلى بلورية من نوع اناطاس. حجم الحبيبات والخشونة المتوسطة يتزايدان مع الرفع في درجة الحرارة. اما بالنسبة للعينات 1-TiO₂/verre فان العينة الغير مطعمة ذات بنية عشوائية لكن بعد النطعيم بالقيمة Co 3% تتحول إلى بنية بلورية من نوع اناطاس. بين مجهر القوى الدرية ان مرفولوجية السطح للعينتين Co 0%، 7% هي فراغية مع حبيبات هرمية الشكل. بينما العينة المطعمة بالقيمة Co 3% هي ذات بنية متراسة لكن مع نفس الشكل الهرمي للحبيبات. بالنسبة للعينات 1-TiO₂/SP نلاحظ ظهور الطور اناطاس عند العينتين Co 0%، 7% وكذلك ظهور خليط من الاطوار اناطاس-ريتيل عند قيمة النطعيم Co 3%. العينات 5-TiO₂/verre تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمة في المجال الفوق البنفسجي ومن جهة أخرى فان شدة الانبعاث وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان مع الرفع في المعالجة الحرارية. قيم قرينة الانكسار وكثافة الحشو تتزايد مع الرفع في درجة الحرارة بالتوازي مع ذلك فان نسبة الفجوات تتناقص. القيم الحقيقية والتخليبية لثابت العزل الكهربائي تتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة أثناء المعالجة الحرارية.

الكلمات المفتاحية : اناطاس، المعالجة الحرارية، النطعيم، قرينة الانكسار، طاقة النطاق الممنوع، المطياف الاهليجي.

TiO₂ thin films synthesis and optical and structural study.

Abstract:

TiO₂ thin films were prepared on glass and Si polycrystalline substrates (1-TiO₂/glass, 5-TiO₂/glass, and 1-TiO₂/SP) by Sol-Gel method. The structural, optical and electrical properties of the samples were analyzed at various annealing temperatures, varying from 100 until 500°C for 5-TiO₂/glass samples and by varying the rate of cobalt doping (0%, 3% and 7%) for the samples 1-TiO₂/glass and 1-TiO₂/SP. The samples were characterized by mean of: x-ray diffraction (XRD), retrodiffusion Rutherford spectroscopy (RBS), atomic force microscopy (AFM), ellipsometric spectroscopy and UV-VISIBLE spectroscopy. For the series of samples 5-TiO₂/glass, the XRD patterns show that the as deposited sample is amorphous and it crystallizes to anatase phase starting from 300°C. The mean grains size and the roughness of the samples increase with increasing in annealing temperatures. For the series 1-TiO₂/glass the un-doped sample is amorphous and it crystallizes to anatase phase starting from a doping of 3% Co. AFM study shows that the surface morphology of the samples doped with 0% and 7% Co is porous with pyramidal grains, while the sample doped with 3% Co, surface is more compact with such pyramidal grains and a considerably high roughness value. For the samples 1-TiO₂/SP we note the appearance of the anatase phase at 0% and 7% Co and also, the appearance of an anatase-rutile mixture at 3% Co. 5-TiO₂/glass thin films are transparent in the visible and opaque in UV, as well as the transmission and the calculated optical band gap decrease with increasing in temperature. The values of refractive index and packing density increase with increasing in temperature, in parallel the porosity decreases. The values of dielectric constants dielectric (ϵ (Re), ϵ (Im)), increase with increasing in annealing temperatures.

Keys words: Anatse, Annealing temperature, Doping, Refractive index, Optical band gap, Ellipsometry.

Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique.

Résumé :

Les couches minces de TiO₂ ont été préparées sur des substrats en verre (1-TiO₂/verre, 5-TiO₂/verre) et en Si polycristallin (1-TiO₂/SP) par la méthode Sol-Gel. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons ont été analysées en fonction de la température de recuit dans l'intervalle de température 100-500°C pour les échantillons 5-TiO₂/verre et en variant le taux de dopage en cobalt (0%, 3% et 7%) pour les échantillons 1-TiO₂/verre et 1-TiO₂/SP. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie rétrodiffusion Rutherford (RBS), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie ellipsométrique et la spectroscopie UV-VISIBLE. Pour la série d'échantillons 5-TiO₂/verre les spectres de DRX montrent que l'échantillon non recuit est amorphe et il se cristallise en phase anatase à partir de 300°C. La taille des grains et la rugosité moyenne des échantillons augmentent avec l'élévation de la température de recuit. Pour la série 1-TiO₂/verre l'échantillon non dopé est amorphe et qu'il cristallise en phase anatase à partir d'un dopage de 3% en Co. L'étude AFM montre que la morphologie de la surface des échantillons dopés à 0% et 7% Co est poreuse avec des grains pyramidaux, tandis que pour l'échantillon dopé à 3% Co, la surface est plus compacte avec des grains aussi pyramidaux et une valeur de rugosité considérablement élevée. Pour les échantillons 1-TiO₂/SP on constate l'apparition de la phase anatase à 0% et 7% Co et aussi, l'apparition d'un mélange anatase-rutile à 3% Co. Les films minces de 5-TiO₂/verre sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmission et le gap optique calculé diminuent aussi avec l'élévation de la température. Les valeurs de l'indice de réfraction et la densité de remplissage augmentent avec l'élévation de la température de recuit, et en même temps la porosité volumique diminue. Les valeurs des constantes diélectriques (ϵ (Re), ϵ (Im)), augmentent avec l'élévation de la température.

Mots clés : Anatase, Traitement thermique, Dopage, Indice de réfraction, Gap optique, Ellipsometrie.