

République Algérienne Démocratique et Populaire

*Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*

Université Mentouri - Constantine

*Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique*

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme

de

Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semiconducteur

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂

Par : *ZAHIA DAAS*

Soutenu le : ... / ... / 2010

devant le Jury :

| | | | |
|---------------------|----------------------|--------------|--------------------------|
| Président : | A. BOUABELLOU | Prof. | Univ. Constantine |
| Rapporteur : | M. MAHTALI | M.C.A | Univ. Constantine |
| Examineurs : | S. ACHOUR | Prof. | Univ. Constantine |
| | S. BOUDJADAR | M.C.A | Univ. Constantine |

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, Monsieur M. Mahtali, Maître de Conférences à l'université de Constantine, 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 beaucoup pour son soutien et la confiance qu'il n'a pas cessé de me témoigner tout au long de ce travail et pour m'avoir accueilli dans le laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI).

Je tiens à exprimer également toute ma gratitude à Monsieur M. Bouabellou, Professeur à l'université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire de magister et pour m'avoir accueilli dans le laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) qu'il dirige en ce moment.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur S. Achour, Professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et examiner ce travail.

De même que je remercie Monsieur S. Boudjadar, Maître de Conférences à l'université de Constantine, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury et accepté d'examiner mon travail

Je suis particulièrement reconnaissante à mon collègue F. Hanini pour son aide précieuse et sa soif de communiquer sa passion pour la recherche scientifique.

Sans oublier bien sûr Y. Bouachiba pour son aide efficace et son précieux concours, surtout pour sa contribution à l'élaboration des échantillons.

Enfin, s'il y a bien quelqu'un à remercier plus que tout autre ces sont bien mes parents sans qui ce travail n'aurais jamais été mené à terme. Aussi, je leur dédie le fruit de mon travail et les remercie infiniment d'avoir été patients et pleins d'attention.

Sommaire

Introduction générale.....01

Chapitre I : Le dioxyde de Titane et la méthode Sol-Gel

I.1. L'oxyde de titane (TiO₂).....04

I.1.1. Propriétés structurales.....04

I.1.1.1. La structure anatase.....04

I.1.1.2. La structure brookite.....05

I.1.1.3. La structure rutile... ..06

I.1.2. Généralités sur les caractéristiques de TiO₂08

I.1.2.1. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂08

I.1.2.2. Synthèse du dioxyde de titane.....09

I.1.3. Propriétés du dioxyde de titane12

I.1.3.1. Propriétés pigmentaire12

I.1.3.2. Propriétés optiques et électroniques.....13

I.1.4. Les applications du dioxyde de titane.....15

I.1.4.1. La photochimie.....15

I.1.4.2. L'optique.....15

I.2. La méthode sol-gel.....16

I.2.1. principes physico-chimiques.....16

I.2.2. les précurseurs.....16

I.2.3 mécanismes réactionnels.....16

I.2.3.1. l'hydrolyse.....17

I.2.3.2. La condensation.....17

I.2.3.3. la transition sol-gel.....17

I.2.3.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....18

I.2.4. Différentes méthodes de dépôt de couches minces.....20

I.2.4.1. Spin-coating ou centrifugation20

I.2.4.2. Meniscus-coating ou enduction mammaire22

I.2.4.3. Dip-coating ou méthode de trempage-retrait23

| | |
|---|-----------|
| I.2.4.3.1. Préparation de la solution..... | 23 |
| I.2.4.3.2. Choix et préparation des substrats | 24 |
| I.2.4.3.3. Dépôt de films par dip-coating : | 24 |
| I.2.4.3.4. Séchage et traitements thermiques..... | 27 |
| I.2.5. L'influence de différents paramètres sur les couches minces..... | 29 |
| I.2.6. Paramètres influant sur la microstructure de la couche..... | 30 |
| I.2.7. Les autres méthodes de dépôt des couches | 31 |
| I.2.7.1. L'aérosol-gel | 31 |
| I.2.7.2. Le spray pyrolyse..... | 31 |
| I.2.7.3. La pulvérisation cathodique réactive..... | 31 |
| I.3. Le dopage du dioxyde de titane..... | 32 |
| I.3.1. Dopage cationique avec métaux de transition..... | 32 |
| I.3.2. Dopage anionique avec les non métaux..... | 32 |

Chapitre II : Procédures expérimentales

| | |
|--|-----------|
| II.1. Préparation de la solution de trempage | 34 |
| II.2. Fabrication des couches minces | 34 |
| II.3. Méthode d'analyse des couches minces TiO₂..... | 36 |
| II.3. 1. La diffraction des rayons X..... | 36 |
| II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM) | 37 |
| II.3.3. Spectroscopie UV-Visible | 39 |

CHAPITRE III : Résultats et discussions

| | |
|---|-----------|
| III.1. Caractérisation structurale..... | 41 |
| III.1.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X..... | 41 |
| III.1.1.1. Echantillons d'oxyde de titane non-dopés à 3 couches..... | 44 |
| III.1.1.2. Couches mince d'oxyde de titane dopé à l'indium | 44 |
| III.1.1.3. Détermination de la taille des grains..... | 46 |
| III.1.2. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM)..... | 48 |

| | |
|---|----|
| III.2. Propriétés optiques | 53 |
| III.2.1. Analyse des spectres UV des films non-dopés | 53 |
| III.2.1.1 Effet du recuit et la multiplicité des couches..... | 53 |
| III.2.1.2. Absorption et détermination du gap optique des films non-dopés..... | 56 |
| III.2.2. Analyse des spectres UV des films dopés | 59 |
| III.2.2.1 Effet de la variation de la teneur en indium..... | 59 |
| III.2.2.2. Absorption et détermination du gap optique des films dopés..... | 60 |
| III.2.3. Exploitation des spectres UV pour la détermination de l'indice de réfraction et la porosité | 61 |
| III.3. Propriétés électriques | 63 |
| III.3.1. Mesure de la conductivité..... | 64 |
| Conclusion générale..... | 68 |
| <u>Références</u> | 71 |

Introduction générale

Introduction générale

TiO₂ est un matériau unique en raison de ses propriétés souples qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, et notamment la photocatalyse, les revêtements antireflets [1], les guides d'ondes optiques [2], les cristaux photoniques [3], les dispositifs à base de structures métal / ferroélectrique / isolant / semi-conducteur [4].

Le dioxyde de titane cristallin (TiO₂) existe sous trois formes différentes: brookite, anatase et rutile. Parmi ces phases, l'anatase est sans doute la phase, du point de vue photocatalytique la plus active [5,6]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultraviolets, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [7]. C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO₂ vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift », en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale.

Cependant, les performances des couches minces d'une manière générale, et celles de TiO₂ en particulier, dans ces domaines d'application sont le plus souvent dictées par la nécessité d'un indice de réfraction de plus en plus élevé, un coefficient d'absorption le plus bas possible et une surface plus polie. Or, tout cela n'a été faisable qu'avec les avancées technologiques enregistrées dans le domaine du dépôt de couches minces par l'utilisation de plusieurs techniques physiques de dépôt telles que la pulvérisation réactive [8], l'évaporation par faisceau d'électrons [9] et le dépôt par arc [10,11].

Aussi, est-il devenu impératif de maîtriser les processus d'élaboration de tels matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres qui impriment au matériau fini ses propriétés.

En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés.

Parmi ces techniques de dépôt, Le procédé Sol-Gel nous a paru comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces la plus simple et la plus performante en termes de qualité de couches et de coût du prix de revient.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration de l'indium sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques des couches minces de TiO_2 obtenues par la voie Sol-Gel associé au procédé « dip-coating » (trempage-tirage). A cet effet, nous avons élaboré une série d'échantillons dopés à 0, 3 et 7% In déposés sur des substrats en verre et en silicium.

Les matériaux ainsi obtenus sont amorphes et nécessitent donc des traitements de recuit à des températures relativement élevées. Aussi, avons-nous effectué des recuits thermiques dans une gamme de température allant de 300 à 500°C. Cette limitation en température est dictée par le souci d'éviter le ramollissement du substrat.

Outre l'introduction générale, ce manuscrit comprend trois grandes parties. Le Chap. I est une revue générale des propriétés du dioxyde de titane et un appel détaillé de la méthode Sol-Gel. Le Chap. II est consacré à l'élaboration des échantillons et aux techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons. Enfin, le Chap. III porte sur les résultats obtenus et leurs discussions. Nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I

Le dioxyde de Titane
et
La méthode Sol-Gel

Chapitre I : Le dioxyde de titane et la méthode Sol-Gel

I.1. L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et a, dès lors, remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles

I.1.1. Propriétés structurales

I.1.1.1. La structure anatase.

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, aux environs de 800 °C, l'anatase se transformera automatiquement en rutile [12]. L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile telle que la dureté et la densité [13].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et celles du brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [14].

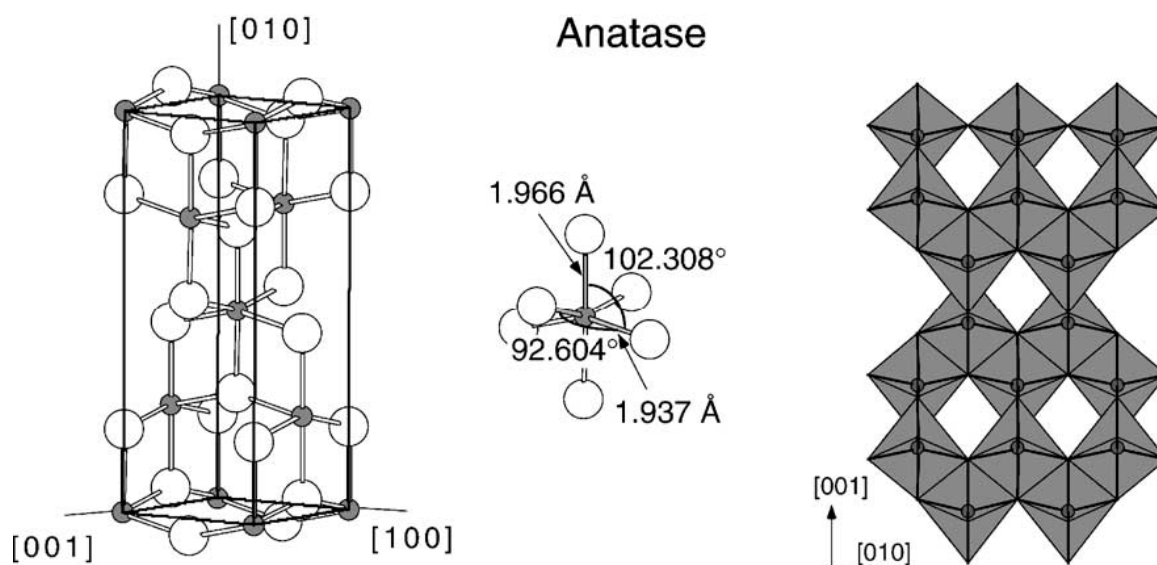


Fig. 1 : La structure cristalline de l'anatase.

I.1.1.2. La structure brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile, telles que : la couleur, la dureté et la densité Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne présente pas d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [15].

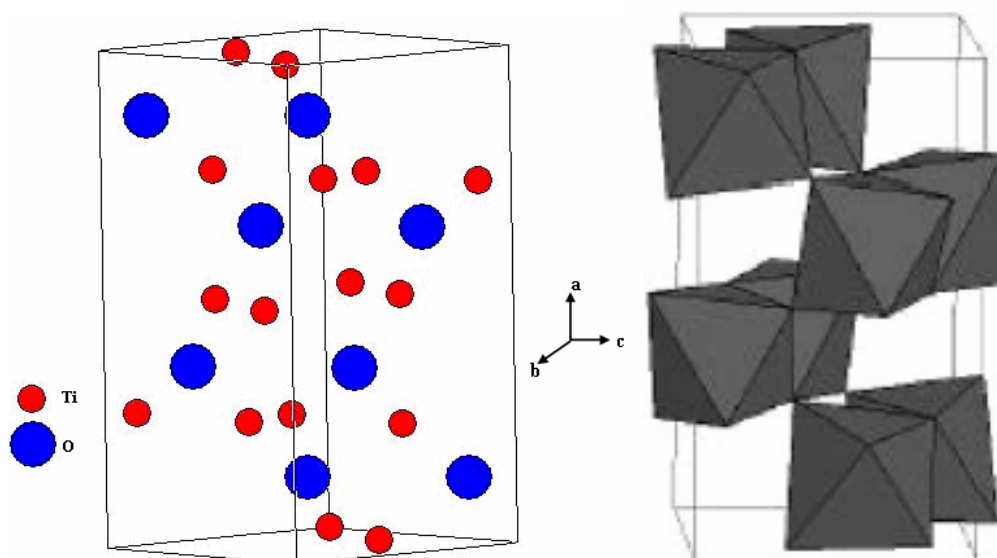


Fig. 2 : La structure cristalline de la brookite.

I.1.1.3. La structure rutile :

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , sa conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} .

La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,959 \text{ \AA}$ pour la liaison Ti-O , et de $2,96 \text{ \AA}$ et $3,57 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti . Cette phase présente des activités photovoltaïque et photo-catalytique intéressantes [16].

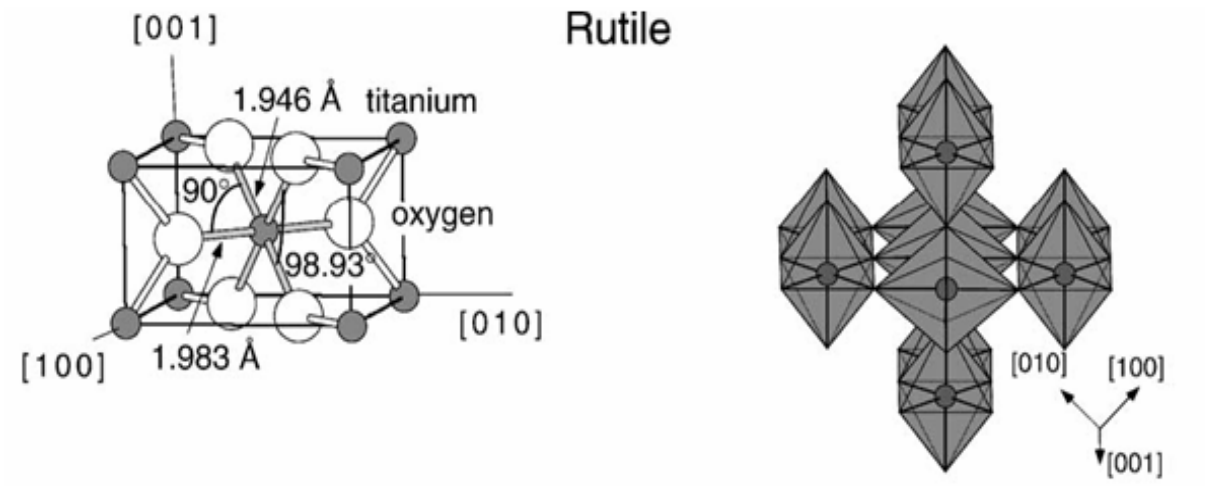


Fig. 3 : La structure cristalline du rutile.

I.1.2. Généralités sur les caractéristiques de TiO₂ :**I.1.2.1. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂ :**

Les **Tab. 1, 2 et 3** donnent les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane :

| propriétés | Anatase | rutile | brook ite |
|---|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Taille moyenne de cristal | 0.14 à 0.17 μm | 0.17 à 0.24 μm | / |
| Sous ton | bleu | Bleu à crème | Brun foncé au noir verdâtre |
| La masse volumique (g.cm^{-3}) | 3.84 | 4.26 | 4.17 |
| La masse moléculaire relative | 79.9 | 79.9 | 79.9 |
| dureté (échelles de mohs) | 5.5 à 6.0 | 5.5 à 6.5 | 5.5 à 6.0 |
| La liaison Ti- O(\AA) | 1.917 | 1.959 | 1.9 |
| La liaison Ti- Ti(\AA) | / | 2.96 | / |
| La structure | quadratique | quadratique | Orthorhombique |
| Les paramètres de maille (\AA) | a =b = 3.784 C = 9.514 | a = b = 4.549 C = 2.959 | a = 9.184 b = 5.447 C = 5.145 |

Tab. 1 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [17].

| | Fréquence (HZ) | Température (K) | Constante diélectrique |
|---------------------------------|----------------|-----------------|------------------------|
| Rutile, \perp à l'axe optique | 10^8 | 290-295 | 86 |
| Rutile, // à l'axe optique | - | 290-295 | 170 |
| Rutile, \perp à l'axe C | 10^4 | 298 | 160 |
| Rutile, le long de l'axe C | 10^7 | 303 | 100 |

Tab. 2: Constante diélectrique [18].

Le dioxyde de titane possède une faible conductivité électrique [19] et la largeur de la bande interdite est de 3,23 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile :

| La structure | N |
|--------------|-------|
| Rutile | 2,75 |
| Anatase | 2,57 |
| brookite | 2,586 |

Tab. 3 : Indice de réfraction [18].

I.1.2.2. Synthèse du dioxyde de titane

Les couches minces de dioxyde de titane peuvent être préparées par différentes méthodes de synthèse par voie sol-gel qui sont : dip-coating, spin-coating, meniscus-coating, l'aérosol-gel,

Néanmoins, le dépôt des couches minces par la méthode dip-coating est celle, qui est de plus en plus utilisée. Elle offre relativement beaucoup plus d'avantages que les autres méthodes.

Les propriétés de TiO_2 , sous forme de couches minces, dépendent fortement de sa phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par les techniques et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [20]. Lorsque des dopants métalliques sont utilisés, la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration ainsi que de sa distribution dans le réseau de TiO_2 [21].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de titane obtenues par le procédé sol-gel. Le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [22]. De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nano-particules, change la photo-activité de TiO_2 [23]. En dopant une couche mince de TiO_2 préparée par voie sol-gel, par des cations Mn^{2+} , Arroyo et *al* [24], ont constaté qu'à faible concentration du dopant, une partie du manganèse est ségréguée à la surface de la couche mince de TiO_2 , et l'apparition de la phase rutile se fera aux basses températures.

Seung Hun Ho et *al.* [25] ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photo-catalytique des couches minces de TiO_2 préparées par deux méthodes différentes : la méthode sol-gel (SGD) et par electron beam evaporation (EBE). Ils ont constaté que les films obtenus par electron beam evaporation possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par voie sol-gel possèdent d'excellentes propriétés photo-catalytiques. Ils ont attribué cette activité photo-catalytique à la porosité résiduelle des couches minces de TiO_2 , élaborées par la voie sol-gel, ainsi qu'à l'apparition de cations Ti^{3+} pendant le recuit thermique.

Nishide et *al.* [26] ont utilisé l'acide nitrique HNO_3 comme catalyseur pour préparer des films de TiO_2 par la voie sol-gel. Ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec l'élévation de la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de TiO_2 dépendent des conditions de recuit.

Nishide et Mizukami [27], ont étudié l'effet des ligands sur la phase cristalline et l'indice de réfraction des films de TiO_2 préparés par voie sol-gel, par utilisation d'un agent complexant. Ils ont rapporté qu'un ligand organique peut être employé pour contrôler la structure cristalline et les propriétés optiques des films. Kim et *al.* [28], ont étudié l'influence

de la température sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO_2 , ont utilisé le tétra-isopropoxide comme alkoxyde pour préparer des solutions de titane et des couches minces de TiO_2 dans leur procédé sol-gel. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit (**Fig. 4**).

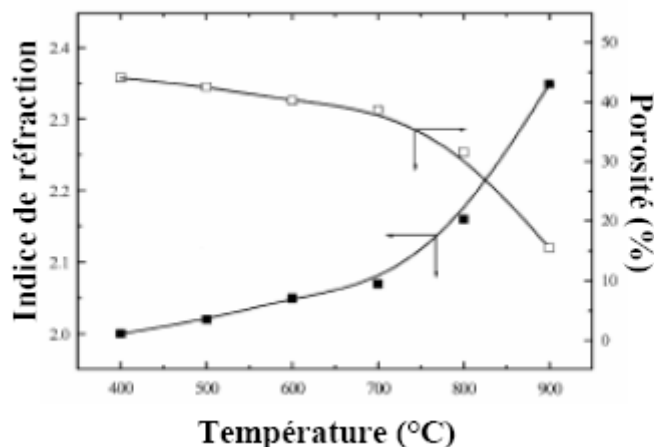


Fig. 4 : Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité des couches minces de TiO_2 [28].

Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et leurs mesures ont été faites pour une longueur d'onde de 550 nanomètres.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [29]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparé des couches minces de TiO_2 par voie sol-gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que la morphologie des phases ont été observées par microscopie électronique à balayage (Fig. 5).

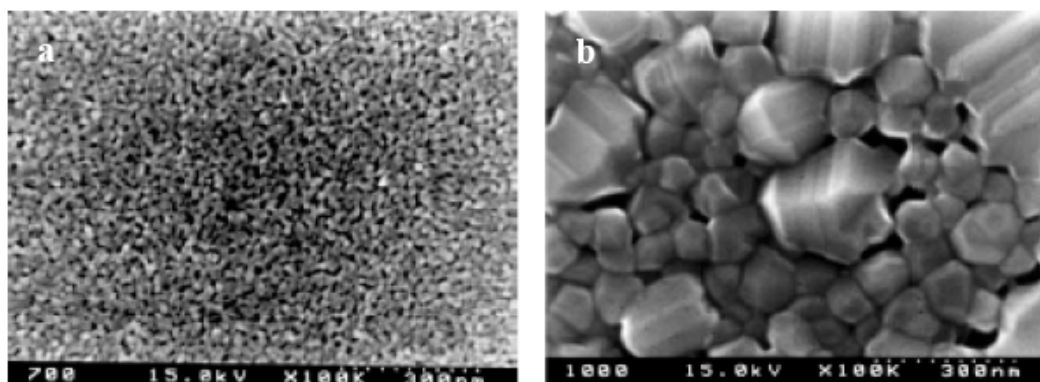


Fig. 5 : Evolution de la porosité et de la taille de grain en fonction de la température de recuit : 700 (a) et 1000 °C (b) [29].

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂. Wu et *al.* [30] ont montré que la taille des pores de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile.

Kumar et Zaspalis [31] ont étudié la transition de phase du TiO₂. Ils observent la transition anatase–rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température comprise entre 550 et 600 °C, alors que Lin et *al.* [32] ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700 °C pendant 30 heures

I.1.3. Propriétés du dioxyde de titane :

I.1.3.1. Propriétés pigmentaire :

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (**Fig. 6**), ce qui donne à l'oeil humain l'impression de la couleur blanche. Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques.

Pour obtenir un pouvoir colorant et réfléchissant convenable, les particules de TiO₂ doivent posséder une forme, une taille et une distribution granulométrique fine permettant une réflexion maximale de la lumière : le diamètre moyen des particules doit être compris entre 0,15 et 0,30 µm.

La dureté du dioxyde de titane ne permet pas d'obtenir les distribution granulométriques adéquates par simple broyage de gros cristaux, aussi est-ce la nucléation et la croissance de ces particules elles mêmes, dans des procédés de précipitation, qu'il faut contrôler ?

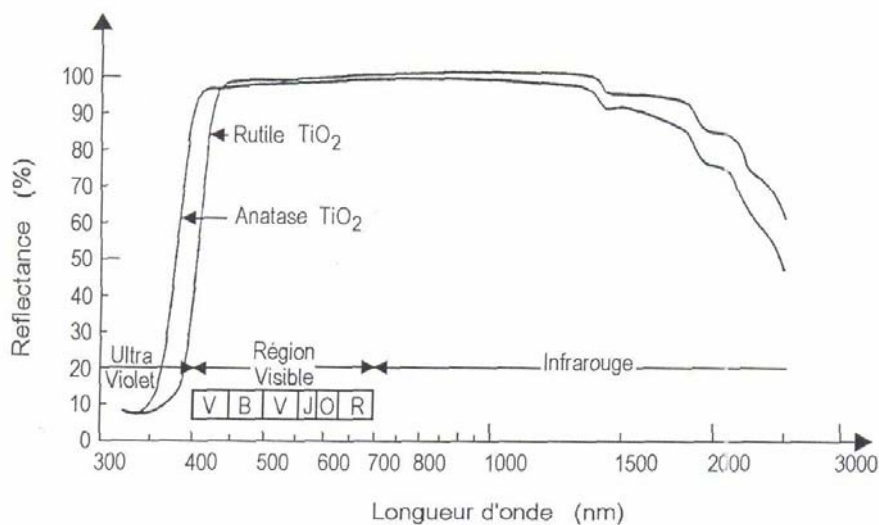


Fig. 6 : Réflectance du dioxyde de titane.

1.1.3.2. Propriétés optiques et électroniques

Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales e_g du titane et $2p$ de l'oxygène (**Fig 7**). La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales e_g et t_{2g} du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée

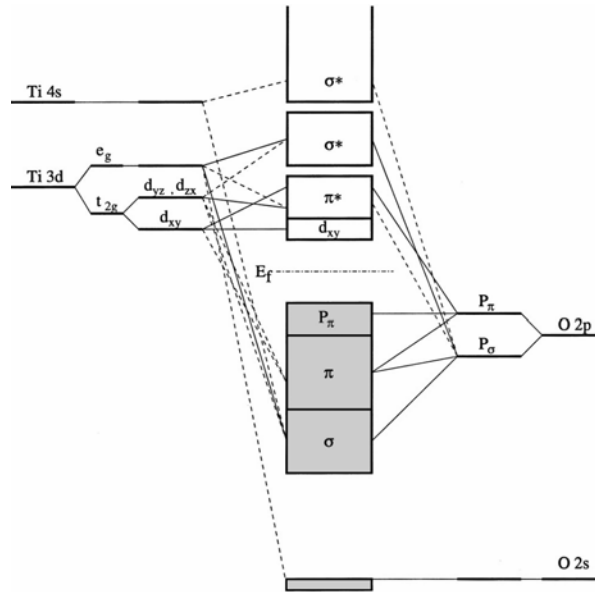


Fig. 7 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂.

Constructions des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [33].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes :

- pour une transition indirecte : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^2$ Si $h\nu > E_g$ (I-1)

- pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ Si $h\nu > E_g$ (I-2)

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes. Pour déterminer le coefficient d'absorption α , il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire α , à partir de la relation :

$$\alpha = 2303 \cdot \left(\frac{A\rho}{lc} \right) \quad (I-3)$$

où :

- A est l'absorbance de l'échantillon ;

- ρ est la masse volumique de l'anatase (3,89 kg/dm³)
- c est la masse volumique de l'anatase (3,89 kg/dm³) ;
- l est le chemin optique parcouru par le faisceau (en cm)

1.1.4. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

1.1.4.1. La photochimie

Le TiO₂ sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène [34] 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. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [35] et la synthèse de l'ammoniac [36]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [37], la photo-réduction de l'azote [38] et la purification d'effluents liquides et gazeux [39]. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂, générant ainsi un système oxydo-réducteur.

1.1.4.2. L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [40] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [41]. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique [42], la conversion de l'énergie solaire [43] et les capteurs de gaz [44].

I.2. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [45], l'électronique [46], les biomatériaux [47]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques [48]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Ce chapitre est premièrement consacré à la présentation des réactions physico-chimiques menant à l'assemblage des entités formant le gel, ce qui générera le matériau désiré. La seconde partie de ce chapitre, exposera les singularités des différentes techniques aboutissant à la formation de couches minces de qualité. Enfin, la dernière partie introduira les principales méthodes utilisées au laboratoire pour déterminer les paramètres physiques des couches élaborées, grâce au procédé sol-gel et les résultats obtenus.

I.2.1. principes physico-chimiques

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.2.2. les précurseurs

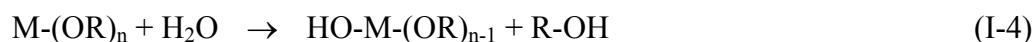
Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [49], c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

I.2.3 mécanismes réactionnels [50]

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

I.2.3.1. l'hydrolyse :

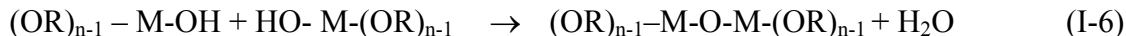
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyyles –OH :



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

I.2.3.2. la condensation :

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



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

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

I.2.3.3. la transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques 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) [51]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la **Fig. 8**, en fonction du temps : à 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 [52]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

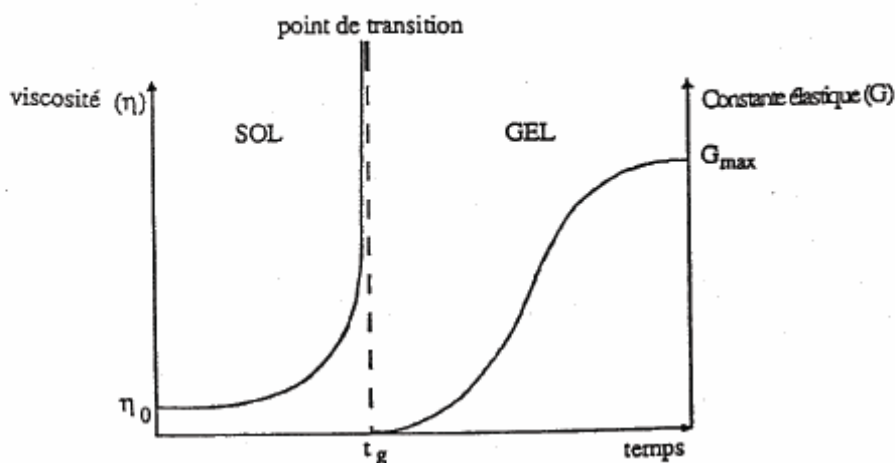


Fig. 8 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

I.2.3.4. Paramètres influençant 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 :

- La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration [53]: ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- Le solvant [54] : 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 -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.
- Le pH du sol (choix du catalyseur) [55] : étant donnés 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, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

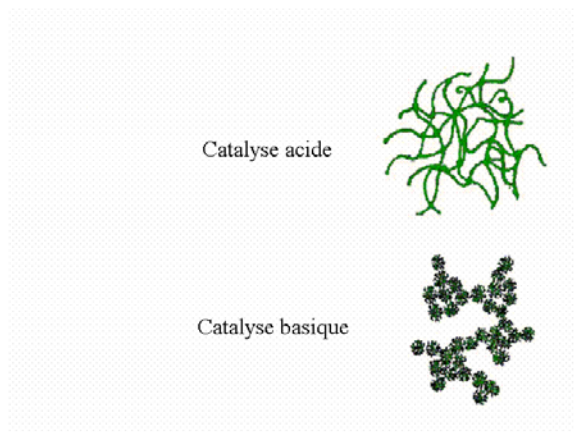


Fig. 9 : Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

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.

I.2.4. Différentes méthodes de dépôt de couches minces :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [56].

I.2.4.1. Spin-coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle 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 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la **Fig. 10** :

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 qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [57] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c. \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-7})$$

Avec :

- 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 connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

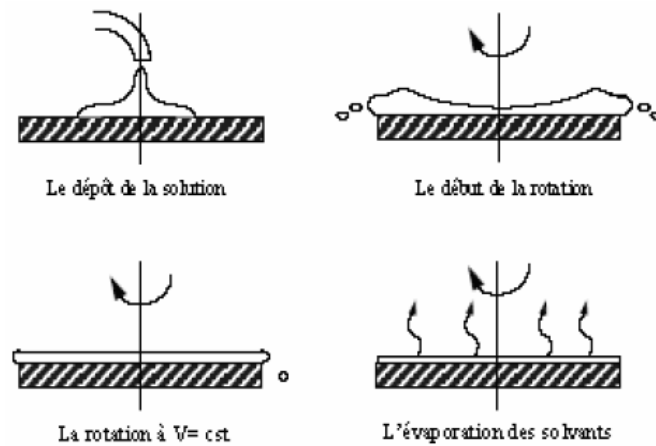


Fig. 10: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [57].

I.2.4.2. Meniscus-coating ou enduction mammaire :

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [58] (**Fig. 11**). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

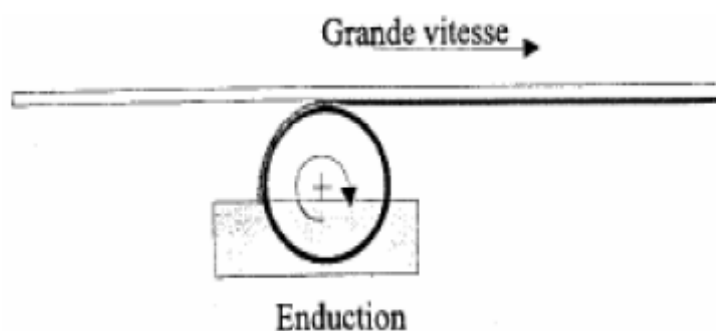


Fig. 11 Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [58].

I.2.4.3. Dip-coating ou méthode de trempage-retrait

La technique utilisée dans ce travail est appelée méthode de trempage–retrait ou “dip–coating”. Elle est bien maîtrisée au Laboratoire de Céramiques de l’Université Mentouri Constantine pour la fabrication de films de bonne qualité.

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [59], les cellules solaires [60], les systèmes photo–catalytiques [61], les systèmes électrochromes [62], les capteurs [63] et les guides d’onde [64].

Le procédé sol–gel offre la possibilité d’introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d’une manière très homogène sans phénomène d’agrégation [65]. Elle demande moins d’équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [66].

Le procédé sol–gel permet le dépôt de films de composition et d’épaisseurs différentes, et permet aussi l’utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Al, Verre, ITO et saphir ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n’utilise pas d’étape de broyage et de pressage de poudre.

La réalisation des films s’effectue en quatre étapes :

- a) Préparation de la solution de dépôt.
- b) Le choix et la préparation des substrats.
- c) Le dépôt du film par “dip–coating”.
- d) Le séchage et le traitement thermique.

Chacune de ces étapes est décrite ci-dessous :

I.2.4.3.1. Préparation de la solution

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.2.4.3.2. Choix et préparation des substrats :

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans le cadre de ce travail, plusieurs types de substrats ont été utilisés.

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 du recuit. Suivant l'étude qu'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 joue aussi un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

I.2.4.3.3. Dépôt de films :

Cette méthode (**Fig. 12**) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité comme en atteste les nombreux travaux effectués au Laboratoire de Céramiques de Constantine [67].

Le dispositif utilisé est composé d'un bécher contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du bécher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des micro-vagues au niveau du liquide.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la **Fig. 14**. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau

tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt [68].

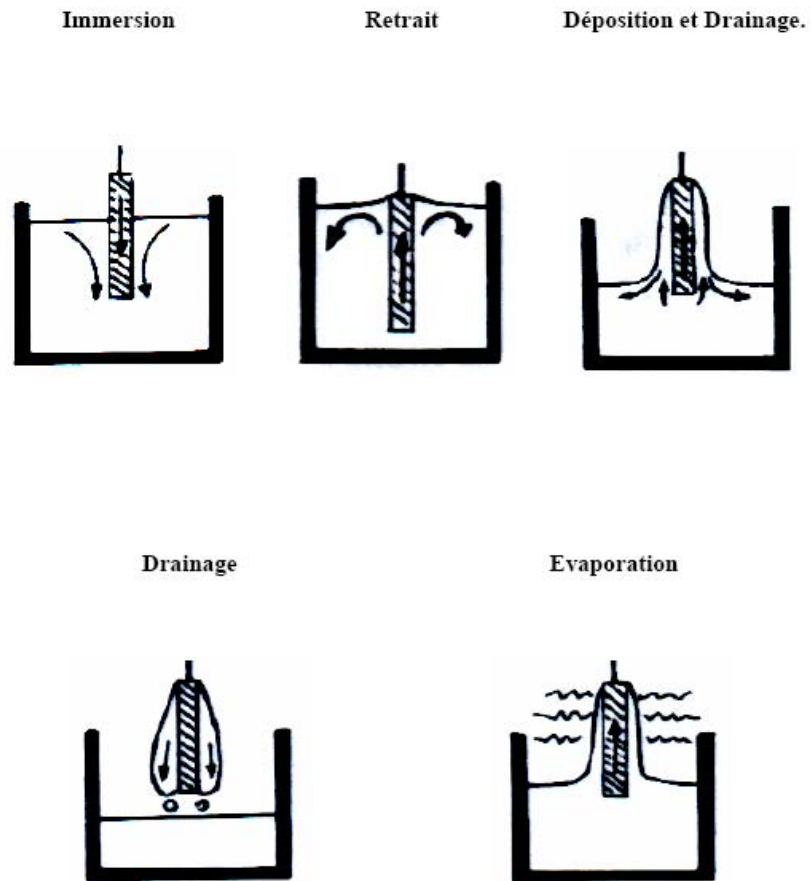


Fig. 12: Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.

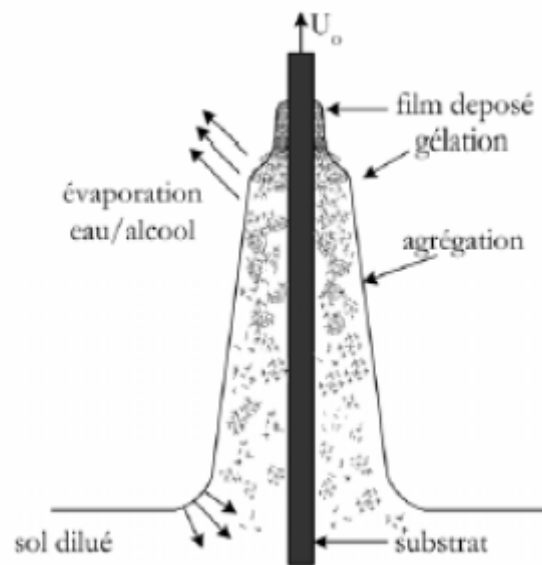


Fig. 13 : Le liquide déposé sur le substrat [80].

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [69]. La Fig. 14 en rappelle les principaux aspects.

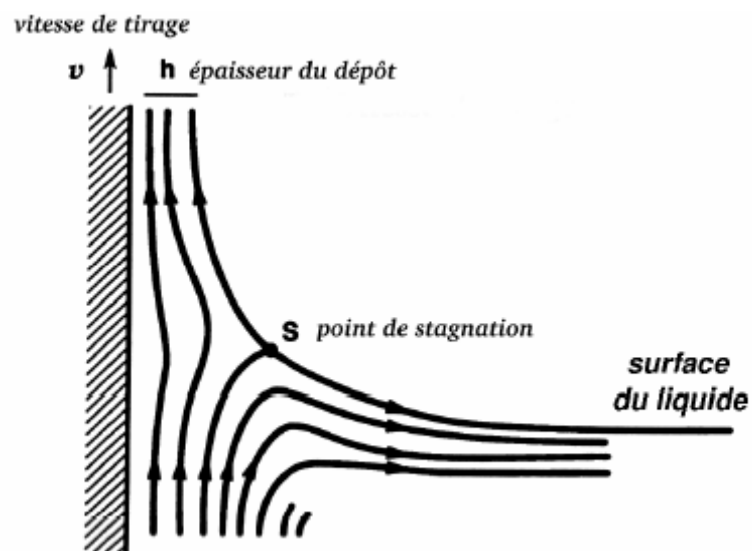


Fig. 14 : Aspect physique du dépôt du film par “dip-coating” [69].

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

I.2.4.3.4. Séchage et traitements thermiques :

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (**Fig. 15**).

Le séchage s'effectue à la température 100 °C pendant 30mn, 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 opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles.

Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

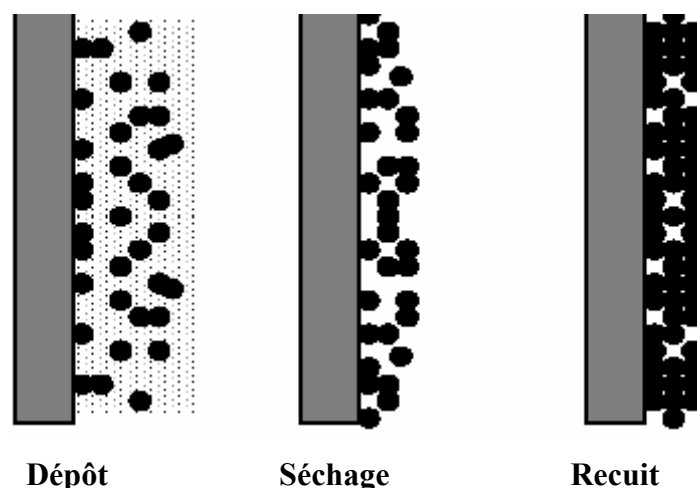


Fig. 15 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

a) Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_p induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la **Fig. 16**, où les forces capillaires sont données par la relation suivante [70] :

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{I-8})$$

Où :

- θ : est l'angle de mouillage
- γ : la tension superficielle du sol
- r : le rayon des pores.

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 [71], 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. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C et pendant un maintien de 30 min.

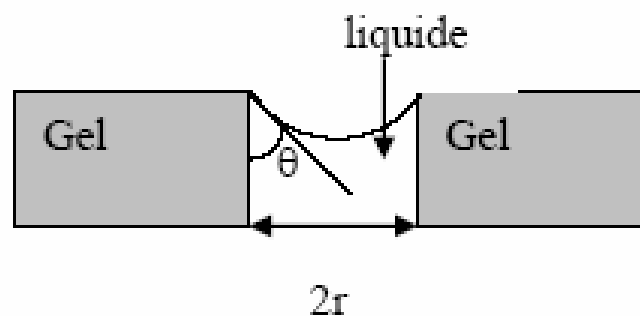


Fig. 16 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

b) Le traitement thermique des couches minces :

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or, toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [56]. C'est uniquement après 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 1400 °C.

I.2.5. L'influence de différents paramètres sur les couches minces :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre six forces qui régissent l'épaisseur de la couche [69].

- Résistance de la 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.
- Pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit due à 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. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la force capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur-liquide à l'intérieur du pore [72].

Durant la déposition, la forme du profil du fluide entraîné varie très peu grâce à la présence de la phase condensée, pourtant en dessus du point 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 déposée.

I.2.6. 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 compacte 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 dû 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 élévation de la vitesse de retrait mène à l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Du fait que l'évaporation a 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 est long.

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.

On a 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 [73].

I.2.7. Les autres méthodes de dépôt des couches :

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

I.2.7.1. L'aérosol-gel :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose (**Fig. 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

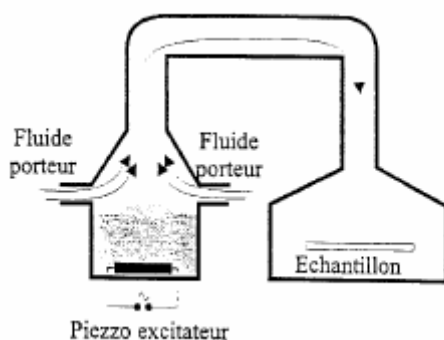


Fig. 17: Dépôt de couches minces : Aérosol-gel.

I.2.7.2. Le spray pyrolyse:

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

I.2.7.3. La pulvérisation cathodique réactive:

On introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive

I.3. Le dopage du dioxyde de titane

L'idée du dopage de TiO_2 est venue après la découverte du phénomène de la catalyse. En effet, il se trouve que parmi les polymorphes du TiO_2 , l'anatase est la phase la plus active photocatalytiquement [5,6]. Comme il a été signalé en introduction on sait que l'utilisation de cette activité se limite juste à 5% de la lumière du soleil par la présence en son sein de l'Ultraviolet. C'est au début des années 80 seulement qu'une deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela a été rendu possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO_2 vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift ». En introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [6] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO_2 .

I.3.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [74]; plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III) [75], Zirconium [76], Cérium [77], Manganèse, Chrome et Cobalt [78], Tungstène [79], Argent [80]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite [81], mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaisons des charges (électrons et trous) [82].

I.3.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [5] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [6], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage.

Les chercheurs en photocatalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs

études portant sur le dopage anionique du TiO_2 : Azote N- TiO_2 [83], carbone C- TiO_2 [6,84], soufre S- TiO_2 [85], fluor [86], et du chlore [87].

Chapitre II

La procédure
expérimentale

Chapitre 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'isopropoxyde 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 TiO₂ de qualité. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de TiO₂ 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 TiO₂ a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane à 97% produit par ALDRICH : Ti(OCH(CH₃)₂)₄ [86,87], de l'isopropanol : CH₃CHOHCH₃ afin de diluer le composé précédent, de l'acide acétique: CH₃COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Et enfin, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. Pour doper la solution (en pourcentage atomique) avec l'élément du indium (0%, 3%, 10%) on a utilisé un précurseur adéquat : indium (II) acétate tétrahydrate, 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, 3 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 2h 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 indium : 0%, 3%, 10% In.

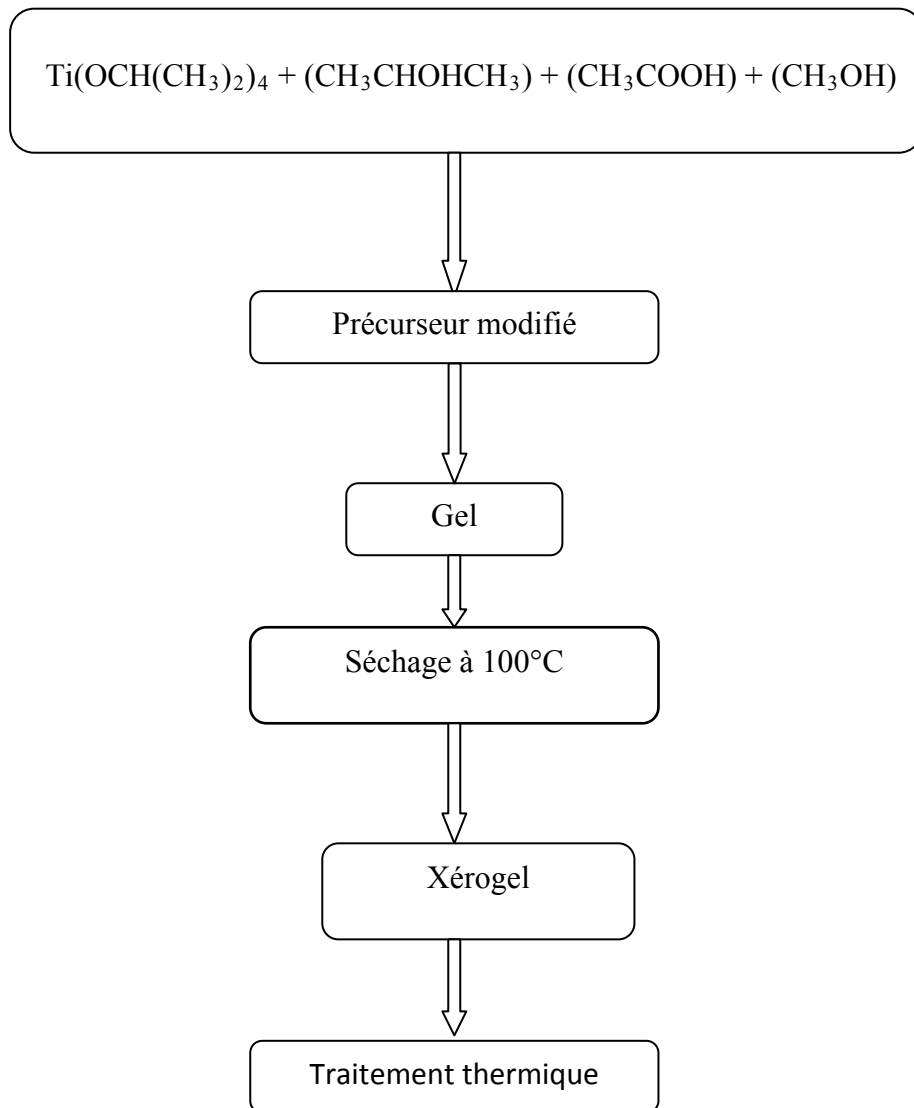


Fig. 18 Le protocole de fabrication des couches mince de TiO₂.

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 **Fig. 19**. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating se font comme suit : 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).

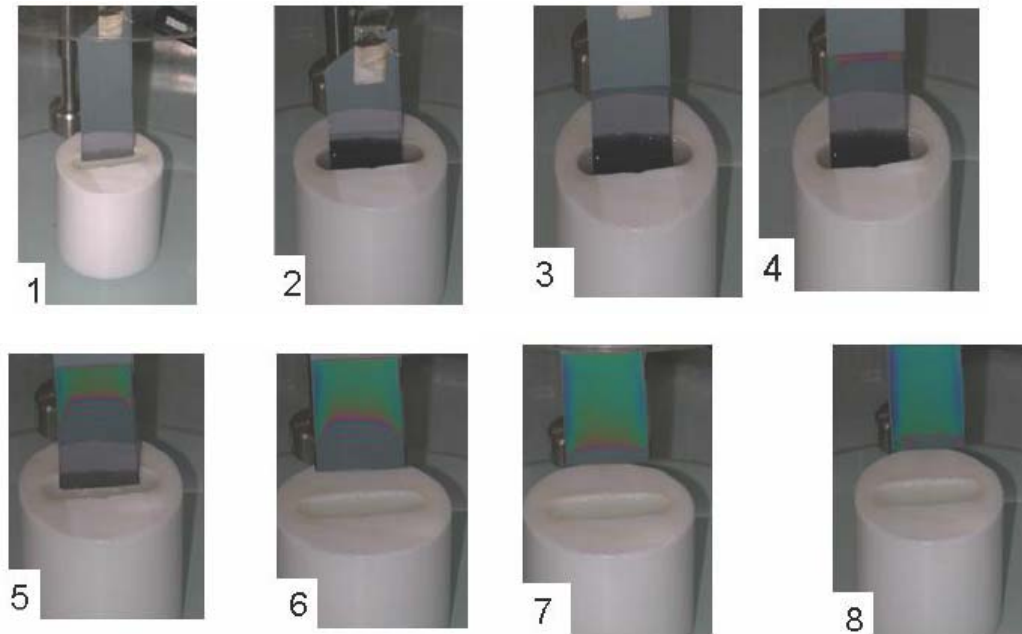


Fig. 19 Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage.

II.3. Méthode d'analyse des couches minces TiO_2 :

Après avoir élaboré les couches minces de TiO_2 , il est ensuite procédé à leur caractérisation structurale, microstructurale et optique. La diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectrophotométrie UV-Visible sont les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

II.3. 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 :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire 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 $I= 30\text{mA}$.

II.3.2. 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 (**Fig. 19**). 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 :

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

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.

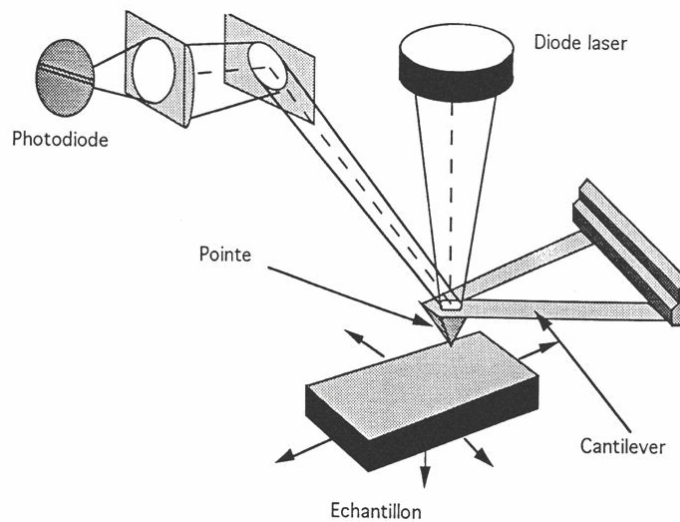


Fig. 19. Schéma de principe du microscope à force atomique.

ès diffusion en surface E_c est égale au produit du facteur cinématique K par l'énergie de la particule incidente E_0 :

$$E_c = K E_0 \quad (II. 3)$$

$$\text{avec } K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (II.4)$$

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.

II.3.5. 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

Chapitre III : Résultats et discussions

A travers ce chapitre, nous allons essayer de présenter et commenter les résultats obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe générale et la description ont été rapportés d'une manière détaillée au cours du chapitre qui vient d'être examiné.

Ceci va pouvoir nous amener à considérer un certain nombre de propriétés des couches minces de dioxyde de titane, TiO_2 , élaborées par la voie Sol-Gel et déposées au moyen de la technique dite « dip-coating ». Afin de pouvoir étudier l'influence du dopant choisi, à savoir l'élément indium, sur les propriétés structurales et optiques sur des couches minces élaborées nous avons choisi d'exposer et de commenter les résultats obtenus pour les couches minces non-dopées, qui vont certainement nous servir comme références, et ceux dopées qui permettent à leur, et sans aucun doute d'apprécier l'effet de l'ajout de l'In sur les propriétés de ces couches minces. De même, l'étude de l'effet de l'épaisseur des couches minces n'a été rendue possible que grâce à la multiplicité des couches déposées.

Afin, l'impact du traitement thermique a été pris en compte par des recuits à différentes températures.

III.1. Caractérisation structurale

III.1.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

III.1.1.1. Echantillons d'oxyde de titane non-dopés à 3 couches

Les **Fig. 25** et **26** montrent respectivement les spectres de diffraction des rayons X des échantillons, formés de 3 couches et préparés sur lames de verre, non recuits et recuits à des températures égales à 300, 400, 500°C.

D'après la **Fig. 25**, il apparaît à l'examen de ce spectre de diffraction X que, de toute évidence, la structure obtenue avant le recuit est amorphe. La **Fig. 26** représente le diagramme de diffraction X des échantillons formés de 3 couches traités à 300°C a), 400°C b) et 500° c). D'après ces diagrammes, l'ensemble des échantillons semble correspondre encore à une phase amorphe. Cependant, et indépendamment de notre volonté, nous n'avons pu réaliser de spectre de diffraction X dans les conditions de l'incidence rasante, seule moyen de vérifier, par delà l'existence du bruit de fond, s'il existe bel et bien un pic anatase correspondant à la raie (101), car de fortes présomptions nous laisse à penser qu'un tel pic a été signalé à la

position $2\theta = 25,36^\circ$ par différents auteurs [88,89], ce qui est tout à fait conforme aux données relevées sur les fichiers ASTM relatifs à ce composé. Pour une telle phase, la structure cristalline est tétragonale ayant les paramètres de maille suivants: $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ et $c = 9.502 \text{ \AA}$.

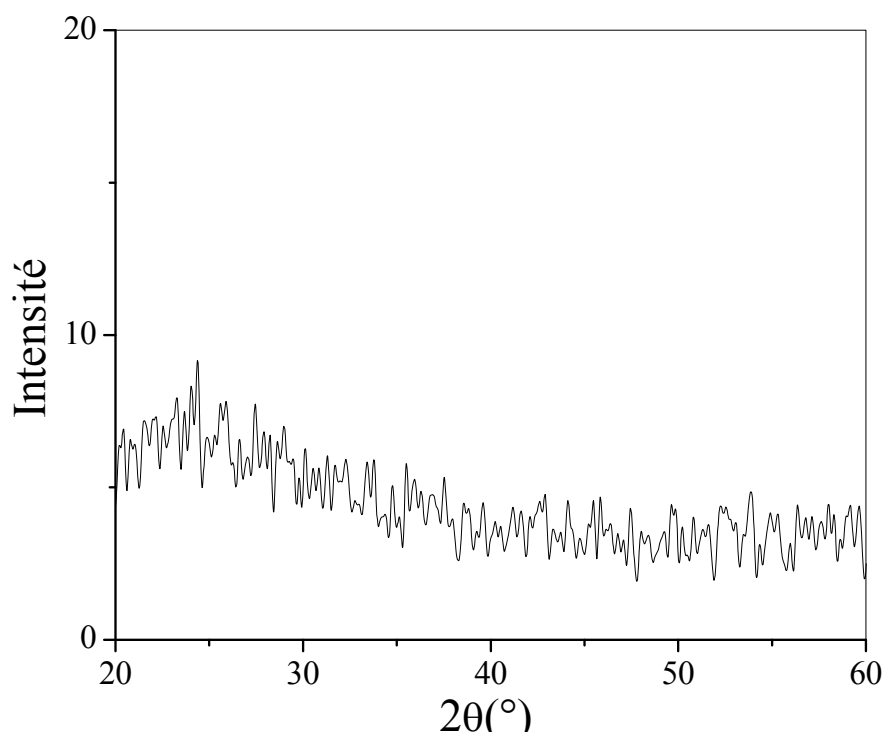
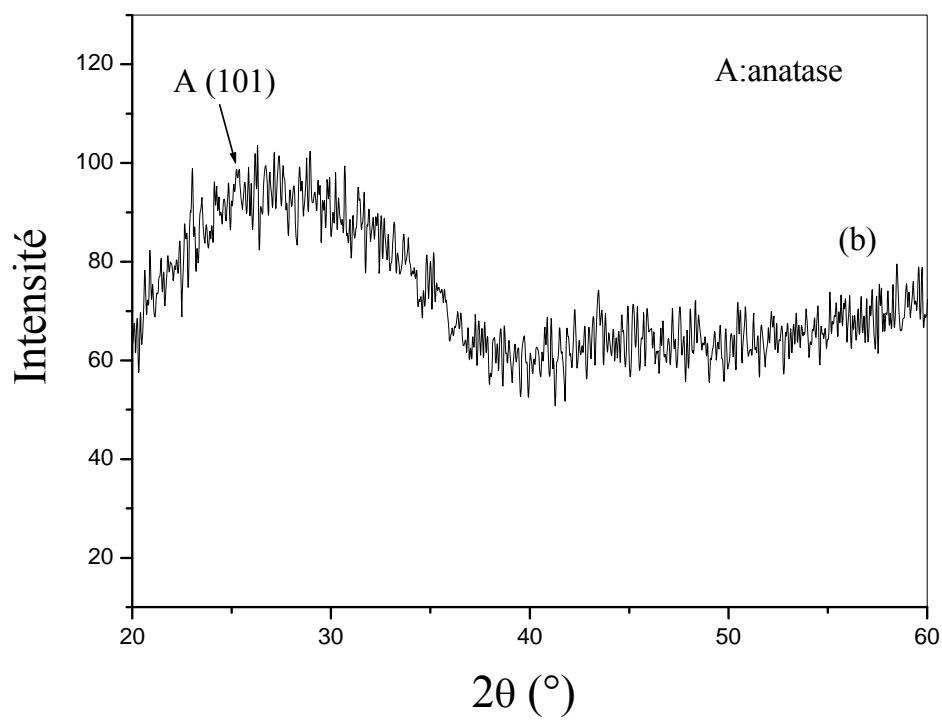
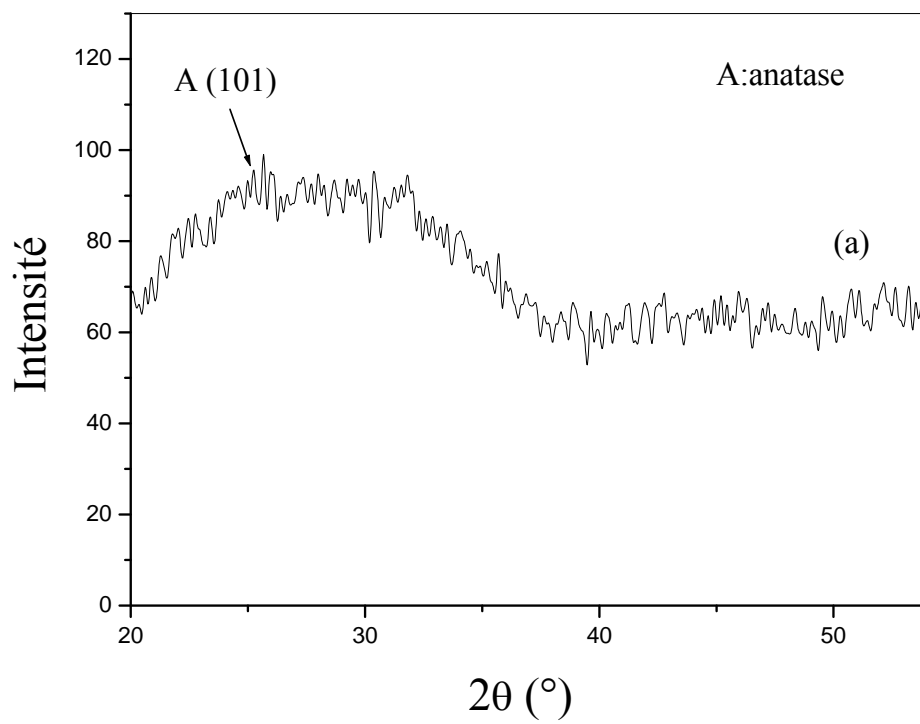
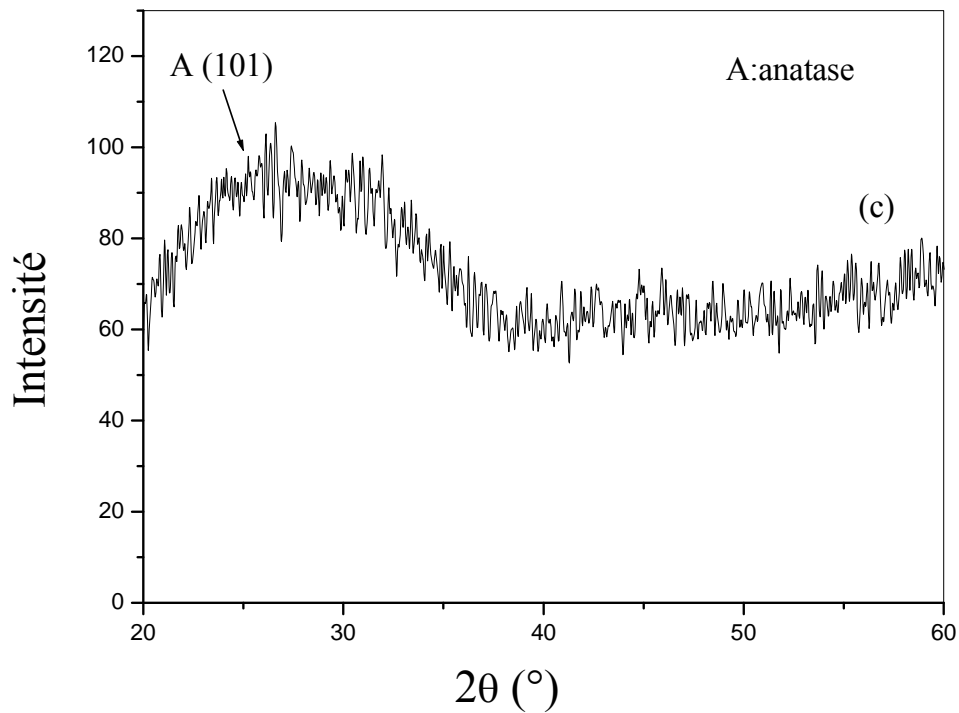


Fig. 25 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon (3couches) non recuit.





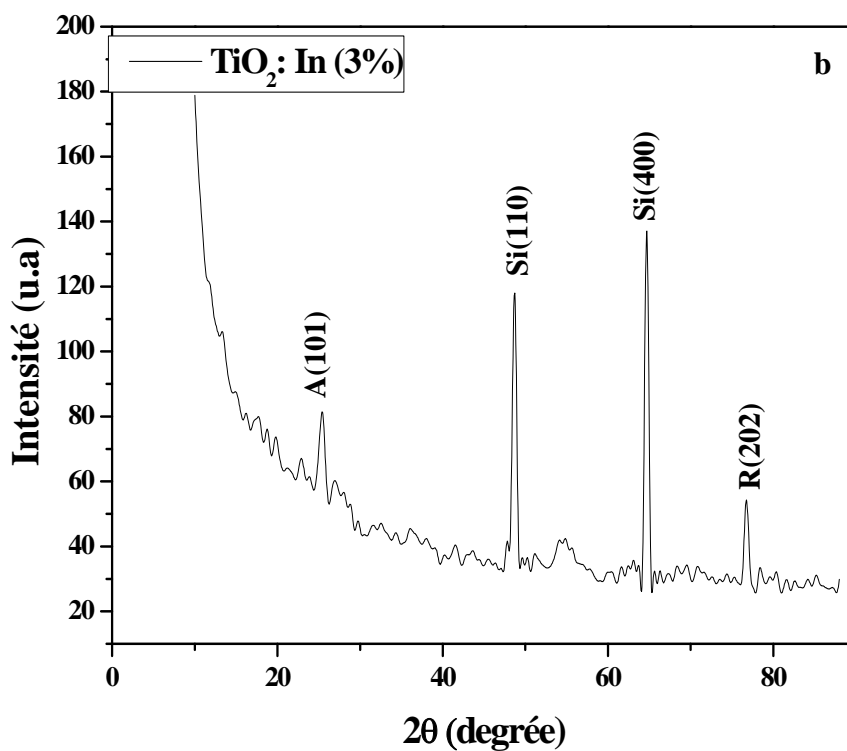
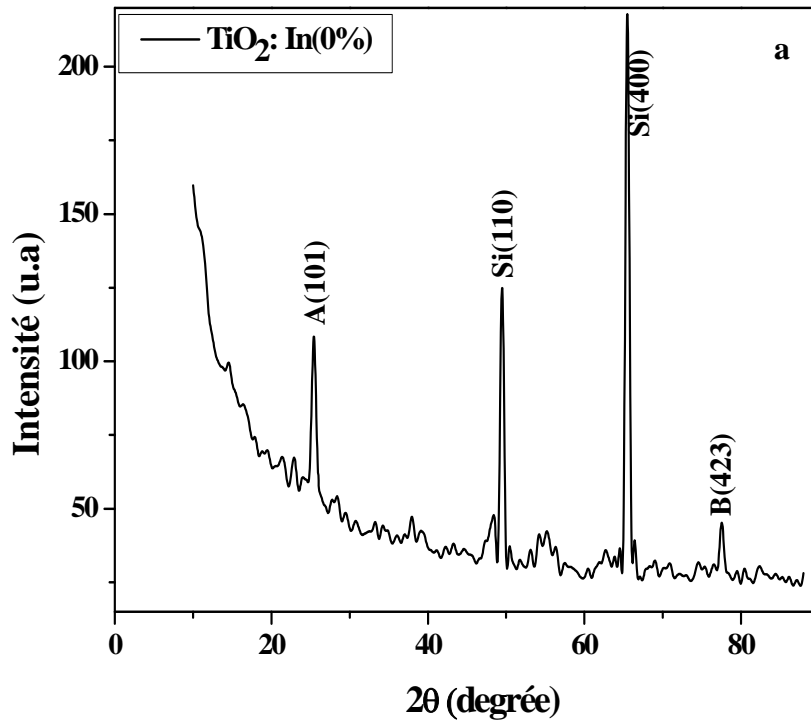
Tab. III.1. Taille des grains dans le cas de la phase anatase de films minces de TiO_2 dopés avec 0, 3 et 10% In.

III.1.1.2. Couches mince d'oxyde de titane dopé à l'indium :

Dans le but d'étudier l'effet d'une addition de l'indium sur les propriétés du dioxyde de titane, nous avons été amené à réaliser toujours par la méthode Sol-Gel une série de trois échantillons de TiO_2 dopé à l'indium avec des teneurs de 0%, 3%, 10% at. Ces échantillons ont été déposés sur des lames faites en silicium polycristallin, ensuite recuits pendant 2 heures à 500°C .

A l'examen des diagrammes de diffraction reportés sur la **Fig. 27**, il apparaît que l'échantillon non-dopé (0% In) présente un pic correspondant à la raie (101) de la phase anatase et un deuxième correspondant à la raie (423) de la phase brookite. Pour les échantillons dopés à 3% et 10% at., il y a lieu de constater la présence des deux phases anatase et rutile, la première représentée par la raie (101) et la seconde par la raie (202) pour l'échantillon dopé 3%at. In, alors que celui dopé 10%at. In conserve la raie (101) de l'anatase et comporte en plus la raie (211) du rutile. En plus de cela, nous remarquons la présence des raies (110) et (400) du substrat Si. Ceci montre bien une fois encore le rôle que joue ce dernier dans le dépouillement des spectres X surtout quand il s'agit d'un matériau amorphe tel que le verre dont le bruit de fond qu'il génère, constitue une véritable gêne pour suivre l'évolution

de la structure étudiée ou les différentes transformation qui s'opèrent entre les différentes phases en présences (anatase, brookite et rutile).



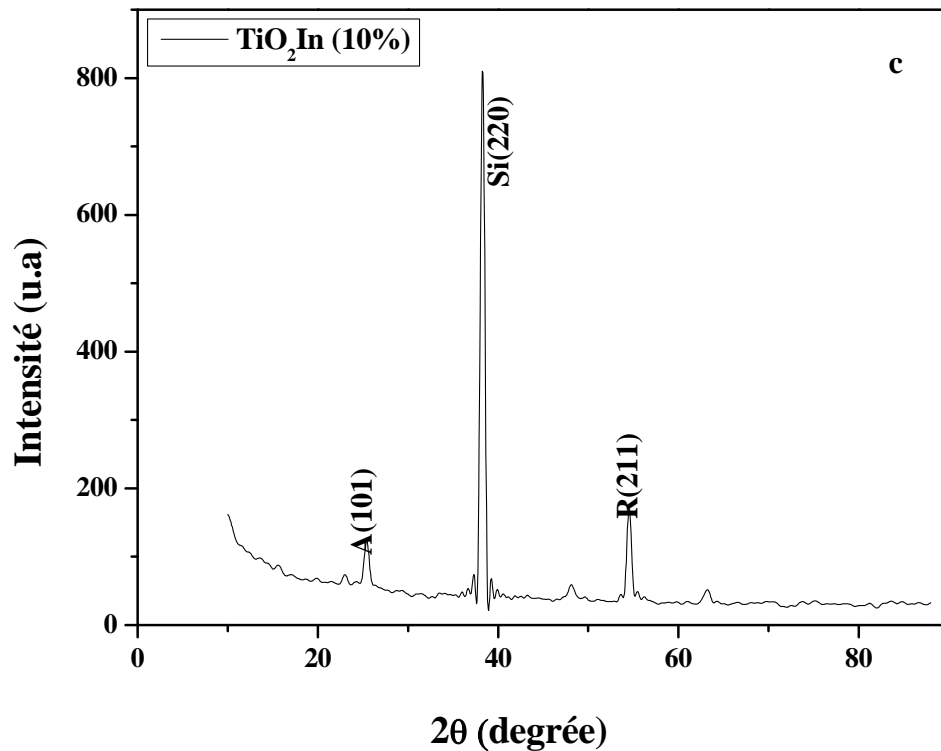


Fig. 27: spectre DRX d'une couche mince TiO_2 : a) 0% at. In, b) 3% at. In et c) 10% at. In. recuits à 500°C

III.1.1.3. Détermination de la taille des grains:

Les spectres de rayons réalisés sur les différents échantillons recuits pendant 2 heures pour des teneurs de 0, 3 et 10% at. In. ont que le recuit à 500°C sur un substrat de silicium amorphe permet de réaliser une bonne cristallisation de la phase amorphe puisqu'il possible de repérer le pic anatase sur l'échantillon à 0% at. In. De plus, un taux suffisant d'indium (>3% at.In) permet de provoquer la transition anatase-rutile. L'exploitation de ces spectres permet de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane dopé à l'indium.

La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [90].

$$D_{nm} = 0.94\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{III-1})$$

où D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic considéré. Les distances sont exprimées Å et les angles en radians.

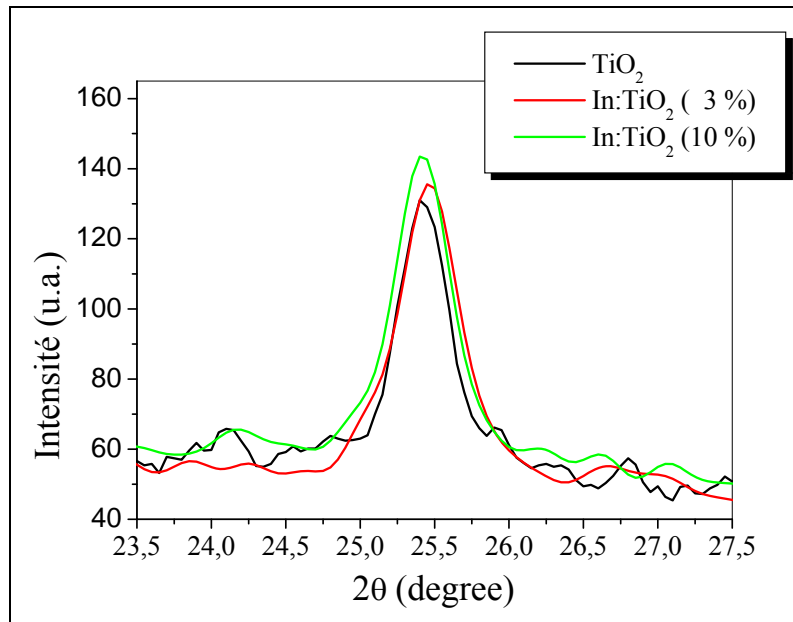


Fig. 28. Spectre de diffraction X de films minces TiO₂ dopés In et déposés sur un substrat de verre enregistré pour la seule raie anatase (101)

Le **Tab. 1** ci-dessous présente les différentes tailles calculées pour les trois teneurs d'indium

| TiO ₂ film | 2θ (°) | (hkl) | Avg. D (nm) |
|------------------------------|--------|-------|-------------|
| TiO ₂ | 25.40 | 101 | 20.35 |
| TiO ₂ -3 at.% In | 25.47 | 101 | 21.23 |
| TiO ₂ -10 at.% In | 25.42 | 101 | 23.72 |

Tab. III.1. Taille des grains dans le cas de la phase anatase de films minces de TiO₂ dopés avec 0, 3 et 10% In.

considérées dans le cas de la phase anatase pour la raie (101) qui apparaît pour toutes les compositions dans les films TiO₂ ayant une épaisseur d'environ 500nm. Nous constatons qu'il y a une augmentation de la taille des cristallites en fonction de la teneur d'In ajoutée. Ceci rend

bien compte de l'effet de l'indium sur la cristallisation des couches minces TiO_2 et du rôle de la température de recuit retenue (500°C), qui s'avère assez conséquente pour favoriser le grossissement du grain. Néanmoins, les résultats que nous avons pu déduire des spectres DRX pour les 3 compositions, ne constituent en fait qu'une appréciation partielle de l'état de surface de nos échantillons et reflètent beaucoup plus l'évolution du grain de la seule phase anatase qui est pratiquement la phase majoritaire puisqu'on s'est focalisé pour l'essentielle sur le pic anatase (101).

III.1.2. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM) :

L'état de la surface des films de TiO_2 déposés sur un substrat en verre a été caractérisé par la microscopie AFM. La **Fig. 29** montre les images AFM qui rendent compte de la morphologie et la rugosité des films, en trois dimensions, des échantillons TiO_2 . Ces examens ont été réalisés sur des surfaces au plus égal à $10\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$. L'observation des différentes figures montre bien qu'on est en présence d'une structure fortement poreuse et que dans la majorité des cas, les échantillons considérés possèdent une morphologie de type granulaire. Bien que l'état de surface ne soit pas tout à fait homogène au départ (**Fig. 29.a**), c'est dire le cas où l'échantillons, nous observons une modification profonde de l'état de surface des échantillons fortement dopés (10%at.In).

Le même composé non-dopé qui a été soumis à différents traitements de recuit [91] semble évolué d'une façon fondamentalement opposée à celle du composé dopé. Il s'ensuit que lorsque la température de recuit augmente, la taille des grains augmente fortement ainsi que la rugosité (**Fig. 30**). D'après cette dernière, on constate que l'augmentation de la température de 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 $T=100^\circ\text{C}$. Pour l'échantillon traité à $T=300^\circ\text{C}$, la taille moyenne des grains est environ 90 nm. Pour l'échantillon préparé à $T=400^\circ\text{C}$, 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, entre autre, par la coalescence des nodules entre eux et une meilleure cristallisation qui est généralement accompagnée d'un grossissement de grains avec l'élévation de la température de recuit.

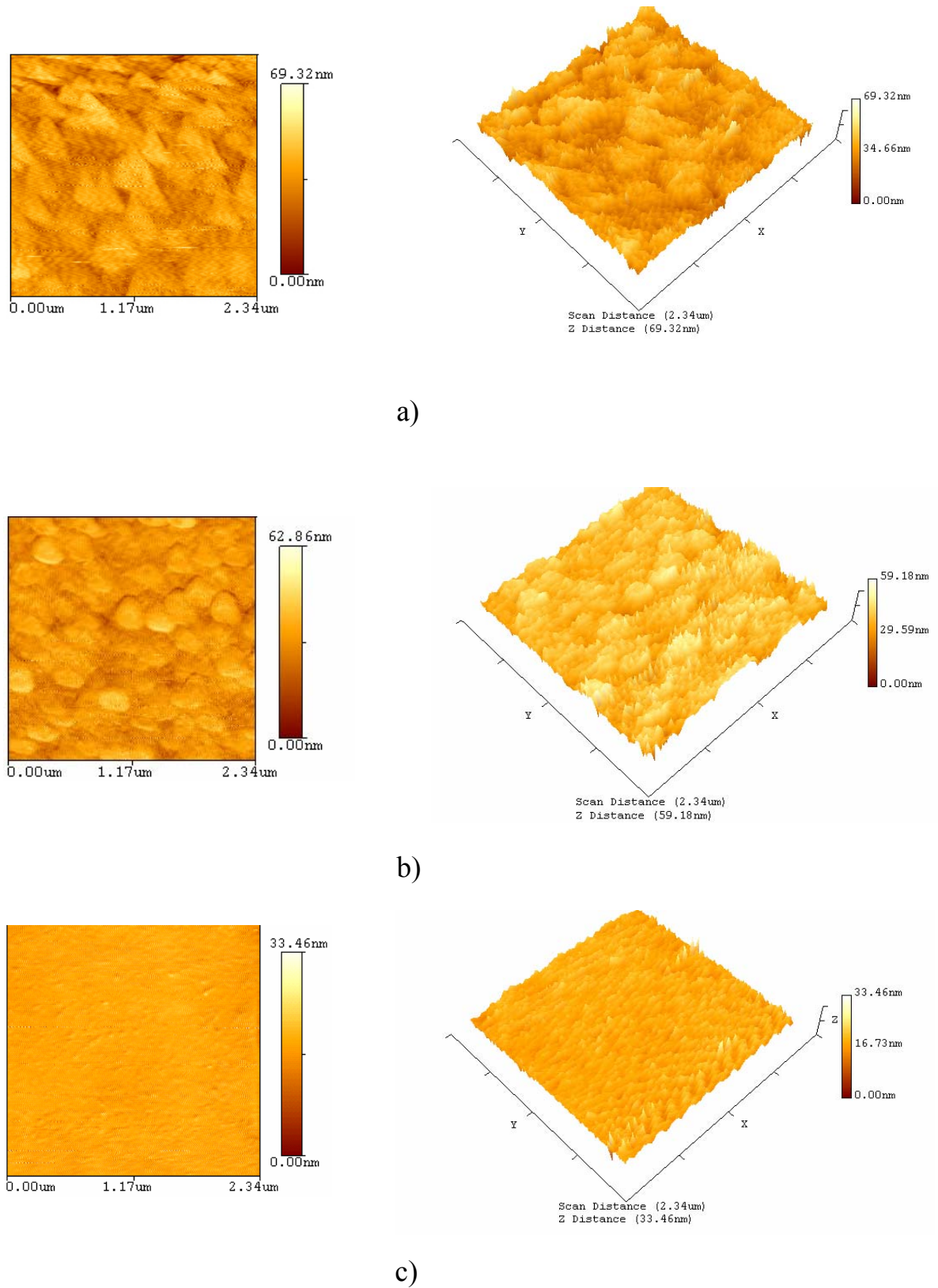


Fig. 29 : Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite de TiO_2 dopé In : a) 0% at. In, b) 3% at. In et c) 10% at. In. recuits à 500°C

Ce dernier a également un impact évident sur l'état de surface des échantillons. En effet, la rugosité (Rms) augmente avec la température de recuit (**Fig. 31**), passant d'abord de 4.2 nm pour l'échantillon non recuit, à plus de 5 nm pour un échantillon traité à 100°C. La rugosité prend ensuite une valeur égale à 7 nm pour 300°C, et puis la valeur 9 nm pour T=400°C. Enfin, et comme le montre les observations AFM, la rugosité va varier légèrement suite au recuit effectué à 500°C et prend la valeur de 10 nm. Cependant, et ce qui est paradoxale, c'est qu'avec l'augmentation de la température de recuit, nous nous attendions à une meilleure recristallisation, c'est-à-dire une meilleure densification, d'où une surface plus lisse or il s'avère le contraire.

Quoiqu'il en soit, 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 aussi peu élevées a conduit à une augmentation de la rugosité, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature [79-81]. Cela peut être dû également aux contraintes qui peuvent apparaître à la suite de l'élévation de température au niveau de la surface de séparation entre la couche mince et le substrat lors du recuit et qui imposent un mode de croissance tout à fait désordonné donnant lieu à ce type de morphologie.

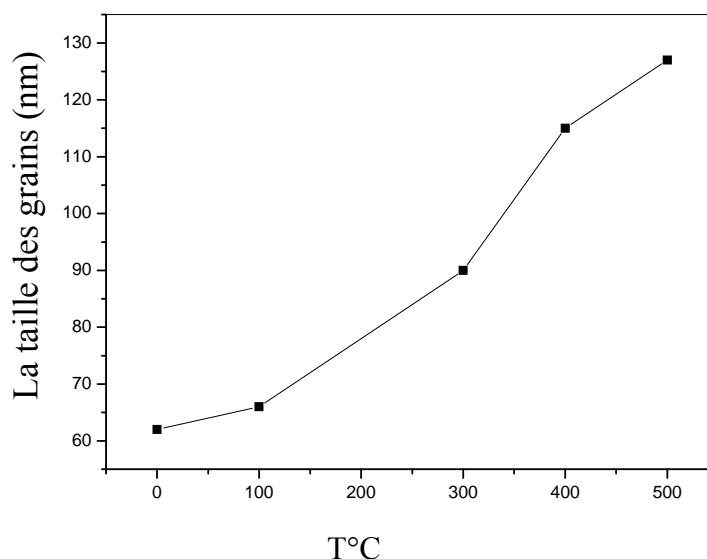


Fig. 30: Evolution de la taille des grains en fonction de la température du traitement thermique [91].

Néanmoins, cette différence constatée dans l'état de surface des couches TiO_2 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.

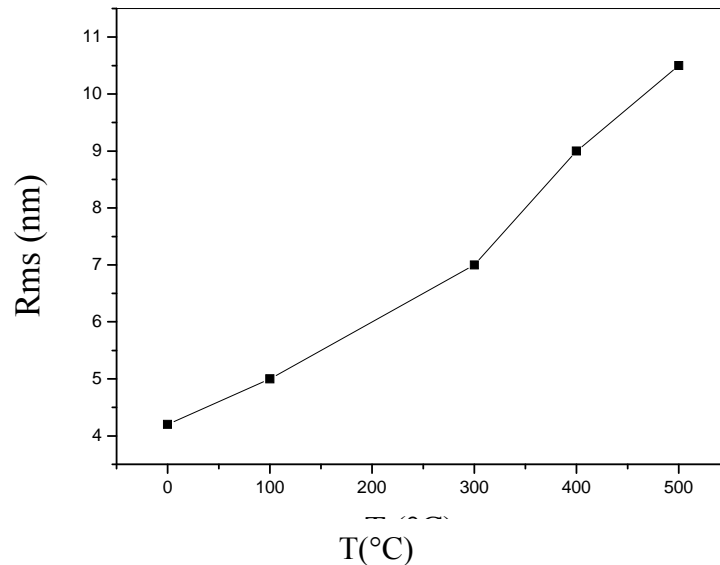


Fig. 31 : Evolution de la rugosité moyenne en fonction de la température du traitement thermique [91].

Les **Fig. 29.b** et **c**, ci-dessus reportées, représente les images AFM, topographiques à gauche et en 3D à droite de TiO_2 dopé In 3% et 10% at. In. recuits à 500°C pendant 2 heures. La préparation des films a été effectuée sur des substrats de verres. Les images planes illustrent la rugosité de la surface du film grâce à l'échelle de correspondance entre la couleur et la hauteur située à droite tandis que les images en perspective mettent en évidence le processus de mise en relief de la structure granulaire. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces de l'ordre $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$. La **Fig. 29.a** nous met en présence d'une structure fortement poreuse à laquelle est associée une surface rugueuse constituée de gros grains avec l'aspect d'une forme plus ou moins régulière et dont la taille ne doit pas dépasser les $0.23 \mu\text{m}$.

La rugosité arithmétique moyenne (Rms) de la surface de TiO_2 dopé In a été calculée pour une zone de numérisation de l'ordre de $5,47 \mu\text{m}^2$. Il ressort ainsi que les films minces

TiO₂ non-dopés montrent d'importantes valeurs de la rugosité moyenne de surface (Rms) et qui a été évalué d'environ 6,23 nm en comparaison avec celles des couches minces de TiO₂ dopé. En effet, la rugosité arithmétique moyenne passe de 6,23 nm pour un échantillon non-dopé à 3.89 nm pour un échantillon dopé 3 % at.In, ensuite à 1.88 nm pour un échantillon fortement, 10% at.In. La **Fig. 32**, qui représente l'évolution du profil de la rugosité moyenne en fonction de la teneur en In, affiche une courbe particulièrement rectiligne, où la rugosité arithmétique moyenne semble diminuer d'une manière proportionnelle au taux de dopage en indium, ce qui confirme bien l'observation AFM pour les images Fig. 29.b et c. En effet, le début de cristallisation observé pour l'échantillon non-dopé, traité à 500°C, semble bien se confirmer pour l'échantillon à 3%, où le contour des grains est plus marqué, donnant lieu à une surface plus lisse pour l'échantillon à 10%. Ceci, traduit le fait que le processus de cristallisation a atteint ses limites avec une résorption importante des pores et une diminution conséquente de l'épaisseur de la couche TiO₂ dopée.

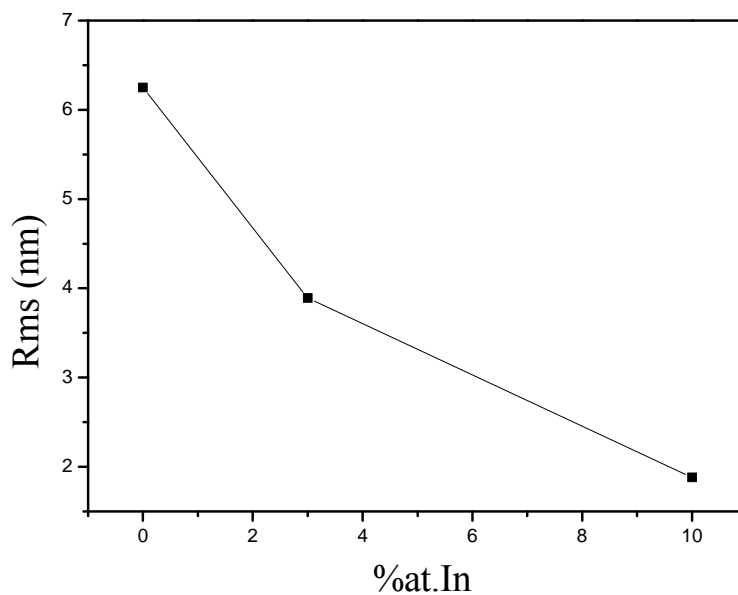


Fig. 32 Evolution de la rugosité moyenne (Rms) en fonction de la teneur en indium.

En résumé, l'addition de l'indium jusqu'à 10% peut avoir un effet bénéfique sur l'état de surface des couches minces de TiO₂. Elle permet, entre autres, d'éliminer la porosité résultant du procédé même d'élaboration des couches minces en favorisant l'effet de la cristallisation par une meilleure densification de la structure, d'où la diminution de l'épaisseur de la couche.

III.2. Propriétés optiques :

Nous savons que l'oxyde de titane présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption, et que 96% de l'énergie lumineuse incidente sera réfléchi. De même, il est bien établi que le TiO₂ est insensible à la lumière visible, à cause de sa large bande interdite, qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

Pour notre part, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission.

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

III.2.1. Analyse des spectres UV des films non-dopés.

III.2.1.1. Effet de la température de recuit et la multiplicité des couches.

Sur la **Fig. 33** ont été regroupés les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 1000 nm obtenus pour des films élaborés pour différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) et pour différentes températures de recuits (300, 400 et 500°C). Ces courbes montrent l'influence de l'épaisseur de la couche et la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces du dioxyde de titane. D'une manière générale, l'allure des spectres est presque identique et ces spectres se composent essentiellement de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm. Donc, cette dernière se situe pratiquement dans le domaine Ultra Violet. Elle est due

essentiellement à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie largement son utilisation dans la détermination du gap optique des films de type.

- Une région d'une grande transmittance. Elle englobe le domaine du Visible et le proche Ultra Violet, donc sur une large gamme de longueur d'onde allant de 380 à 1000 nm et serait de l'ordre de 75 à 95 % pour l'ensemble des films. Cette transparence élevée est l'une des caractéristiques essentielle qui justifie pleinement l'intérêt porté aux couches minces de TiO₂.

En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont certainement dues aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont, d'une part suffisamment épais, et d'autre part présentent un aspect plus lisse à la surface libre. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Oh et al. [92] et Kim et al. [93] ont montré que les franges de fluctuation sont dues à l'interférence de couleur et à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de TiO₂.

Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ils montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. Nous remarquons aussi que l'augmentation du nombre de couche conduit à un décalage des bandes de fluctuation vers les basses longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nano-particules en nombres et en tailles. Ces bandes de fluctuations sont attribuées au phénomène d'interférence qui apparaît dans l'intervalle allant de 350 à 800 nm [94]. De même, l'étalement des franges d'interférences croît avec l'augmentation du nombre de couches. Ceci est attribué par certains auteurs à la densification du matériau, qui se traduit par une augmentation de son indice de réfraction et la diminution de son épaisseur [93,95]. Lorsque les épaisseurs sont conséquentes, nous observons que l'amplitude des spectres d'interférence et le nombre de franges de fluctuation augmentent avec le nombre de couches déposées, qui apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde 350–800 nm. Ce résultat a déjà été signalé pour le même composé à une température légèrement inférieure (450°C), élaboré à peu près dans les mêmes conditions [96]. Ces bandes de fluctuations sont dues à l'augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces de TiO₂.

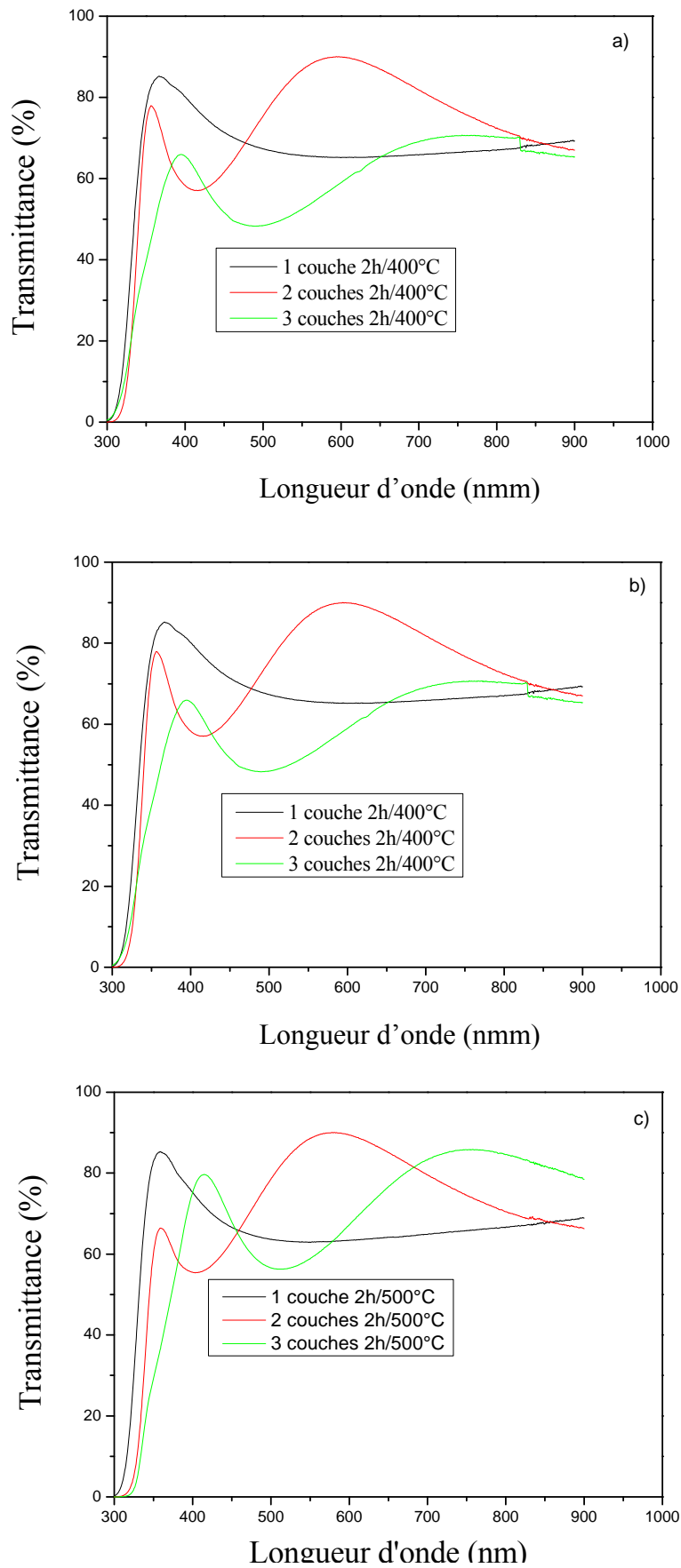


Fig. 33 : Spectres de transmissions des couches minces TiO₂ recuits : a) T=300°C, b) T=400°C et c) T=500°C pendant 2 heures pour 1, 2 et 3 couches.

III.2.1.2. Absorption et détermination du gap optique des films non-dopés

L'énergie de gap des films minces de TiO_2 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 :

$$\alpha = (4\pi k / \lambda) \quad (\text{III-1})$$

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

- 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 $\lambda=350 \text{ nm}$.
- 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 [97] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III-2})$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de la 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, le composé TiO_2 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 du gap optique du matériau.

La **Fig. 34** représente la variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces TiO_2 : a) traitées à 300, 400 et 500°C pour une couche; b) 1, 2 et 3 couches traitées à 500°C. Ainsi, il apparaît clairement que le domaine d'absorption des

échantillons se déplace vers les grandes longueurs d'onde au fur et mesure que la température de recuit augmente.

De même, le **Tab. III.2** relatif à la variation de la valeur de la bande interdite en fonction du nombre de couche indique un shift vers la gauche de l'axe traduisant ainsi une diminution de la valeur du gap lorsque le nombre de couche passe de une à trois couches. Donc, la bande interdite diminue avec l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages comme on peut le remarquer aisément sur les **Tab. III.2** et **3**.

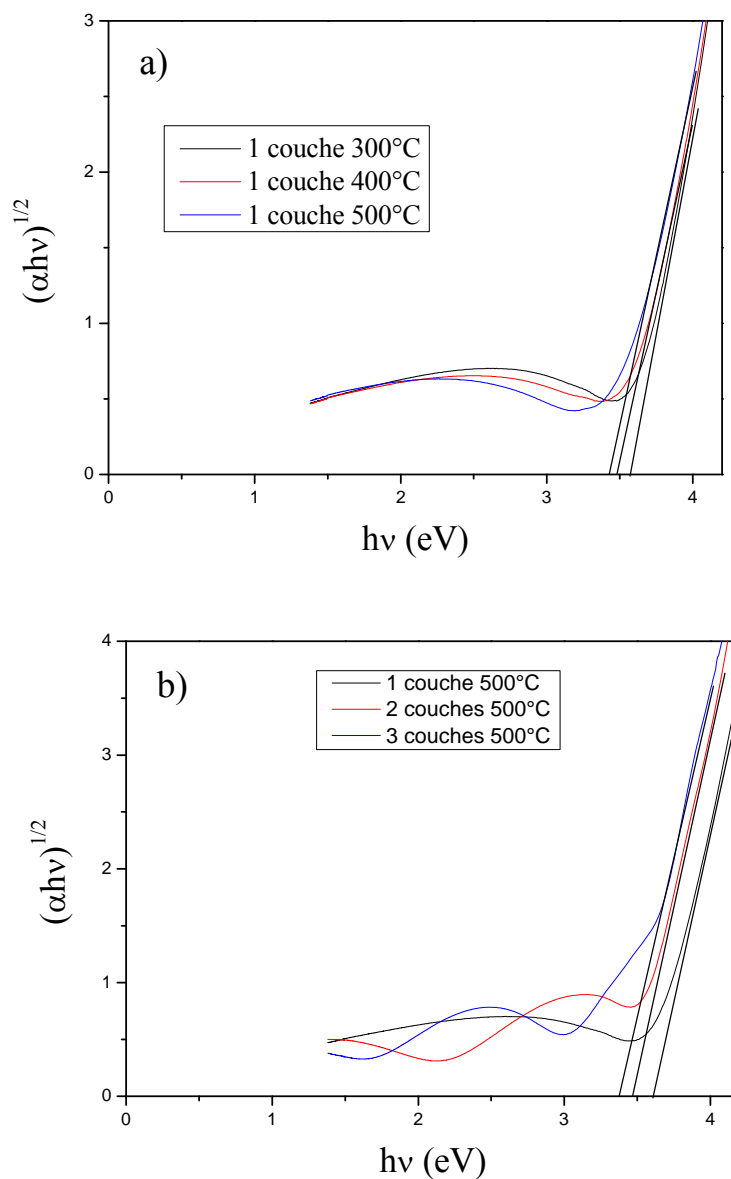


Fig. 34 Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces TiO₂: a) pour une couche à T=300, 400 et 500°C, b) 1, 2 et 3 couches pour T=500°C

Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atomes interstitiels de TiO_2 disparaissent lorsque les températures s'élèvent. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. La diminution de E_g peut aussi être corrélée avec la taille de grains qui augmente avec la température.

| Température (°C) | 500 | 500 | 500 |
|-------------------|------|------|------|
| Nombre de couches | 1 | 2 | 3 |
| E_g (eV) | 3.21 | 3.07 | 2.99 |

Tab. III.2 Variation de la bande interdite en fonction du nombre de couche

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches mince de TiO_2 se situent entre 3.21 et 2.99 eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs [98,99] et restent très proches de celles de la phase anatase : 3.2 eV.

| Nombre de couches | 3 | 3 | 3 |
|-------------------|------|------|------|
| Température (°C) | 300 | 400 | 500 |
| E_g (eV) | 3.18 | 3.08 | 3.03 |

Tab. III.3 Variation de la bande interdite en fonction de la température de recuit

III.2.2. Analyse des spectres UV des films dopés.

III.2.2.1. Effet de la variation de la teneur en indium

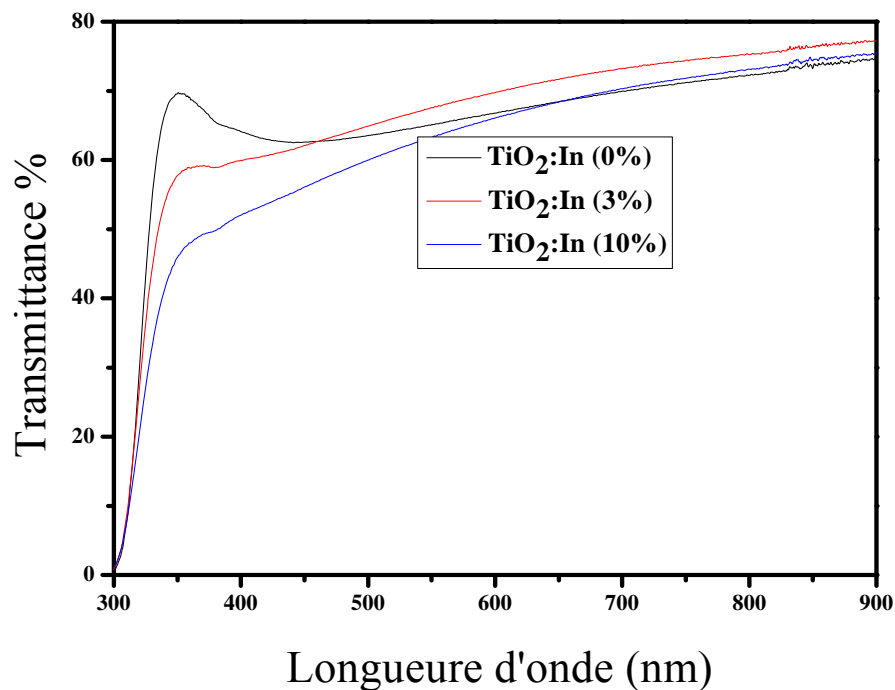


Fig. 35 : Spectres de transmissions des couches minces TiO₂ pour des concentrations de 0, 3 et 10% at.In

La Fig. 35 ci-dessus indiquée, montre les spectres de transmission typiques enregistrés pour des films minces de TiO₂ à différentes concentrations d'indium. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les films minces déposés sont totalement transparents dans le visible et commencent à absorber dans la gamme située entre 300 et 350 nm, c'est-à-dire dans le proche ultraviolet. Avec l'augmentation de la concentration d'indium, il y a un déplacement du

seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs indiquant la diminution du gap des films TiO₂ comme on peut le constater sur la Fig. 36.

III.2.2.2. Absorption et détermination du gap optique des films dopés

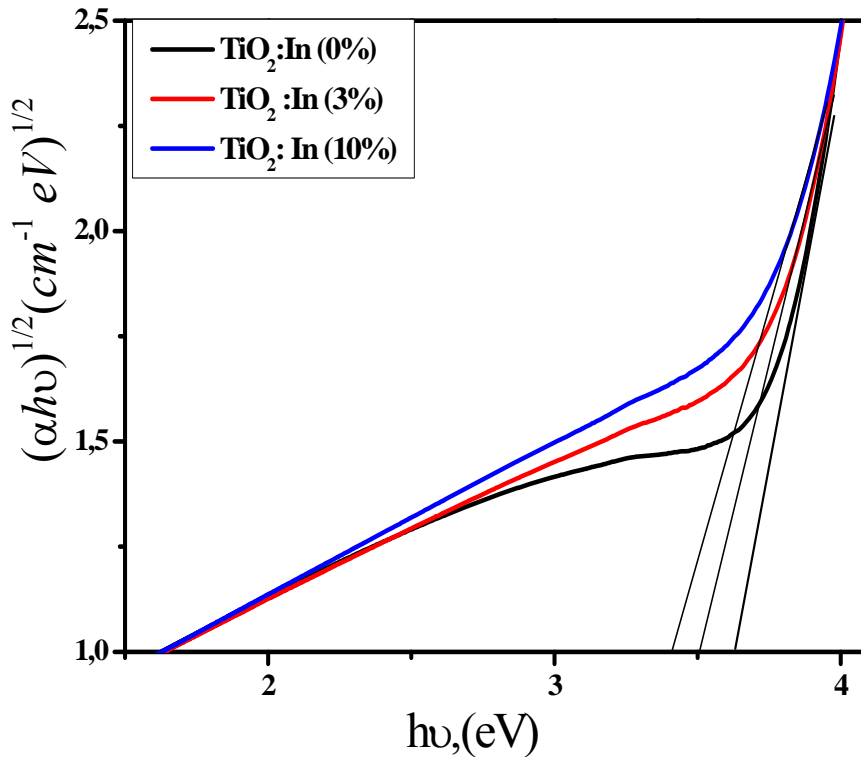


Fig. 36 Variation de la grandeur $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les couches minces TiO₂ : dopés 0, 3 et 10% indium

| Concentration %at. | 0 | 3 | 10 |
|--------------------|------|------|------|
| Eg (eV) | 3.39 | 3.27 | 3.19 |

Tab. III. 4 Variation de la bande interdite en fonction de la teneur en indium pour les échantillons dopés 0, 3 et 10 % In

III.2.3. Exploitation des spectres UV pour la détermination de l'indice de réfraction et la porosité

a) Calcul de l'indice de réfraction (n) et la porosité (P) :

Les indices de réfraction de nos couches minces de TiO₂ non-dopés ont été calculés à partir du spectre de transmittance mesuré correspondant à la **Fig. 33**. La méthode d'évaluation utilisée est basée sur l'analyse du spectre de la transmittance d'une couche mince faiblement absorbante déposée sur un substrat non-absorbant [100]. L'indice de réfraction $n(\lambda)$ sur l'intervalle spectral est calculé en utilisant les extrémités,

$$n(\lambda) = \sqrt{s + \sqrt{s^2 - n_0^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}} \quad (\text{III-3})$$

$$s = \frac{1}{2}(n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)) + 2n_0n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) + T_{\min}(\lambda)} \quad (\text{III-4})$$

Où n_0 est l'indice de réfraction de l'air, n_s est l'indice de réfraction du substrat, T_{\max} est la transmission maximale, T_{\min} est le minimum adjacent. L'épaisseur des couches minces a été ajustée de façon à donner la meilleure correspondance avec les spectres mesurés.

Nous supposons que les couches minces déposées sont homogènes. La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante [101].

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100\% \quad (\text{III-5})$$

Où n_d est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$) [102], et n l'indice de réfraction des couches minces poreuses. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) et de la porosité (P) des couches minces obtenues à différents nombres de couches et différentes températures de recuit, sont illustrées sur les **Fig. 37** et **38**.

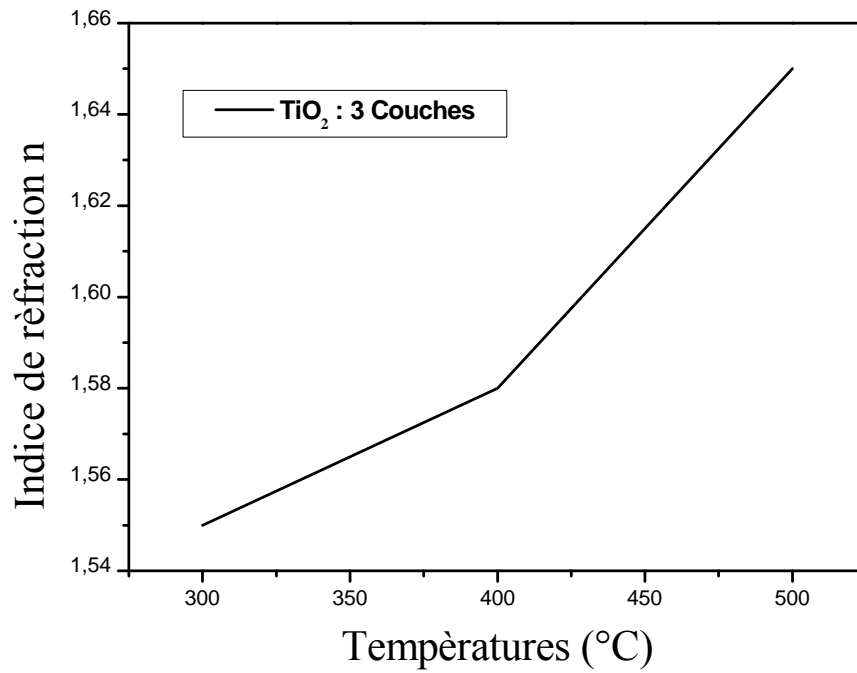


Fig. 37 Variation de l'indice de réfraction (n) calculé en fonction de la température de recuit.

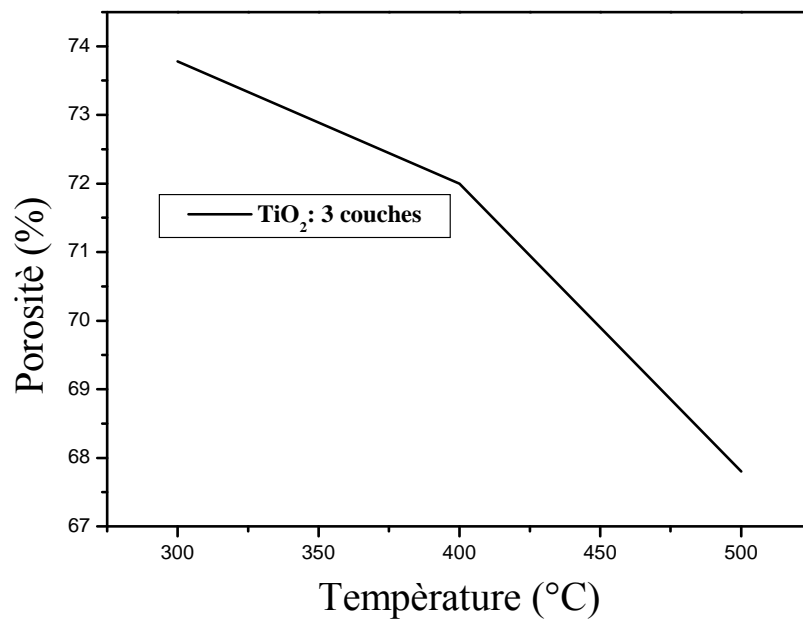


Fig. 38 : Variation de la porosité (P) calculée en fonction de la température de recuit

Ces figures montrent les résultats obtenus pour l'indice de réfraction (n) et la porosité (p). On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane augmente en fonction de l'augmentation de la température de recuit et du nombre de trempages d'une part, et que d'autre part la porosité diminue avec la température et le nombre de trempages, ceci est probablement lié à la cristallisation du matériau, l'élimination des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

III.3. Propriétés électriques

Dans le cas des matériaux à grande constante diélectrique, toute mesure électrique pose le problème du contact Ohmique. Pour résoudre ce problème, nous avons déposé, deux électrodes en or sur les couches minces à caractériser. Cette technique, courante pour la caractérisation des couches minces de semi conducteurs, est qualifiée de technique des deux pointes (**Fig. 39**).

Si nous créons un potentiel V entre ces deux électrodes, alors le champ électrique induit oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Il en résulte un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. On mesure alors l'intensité du courant de conduction en fonction du potentiel d'excitation.

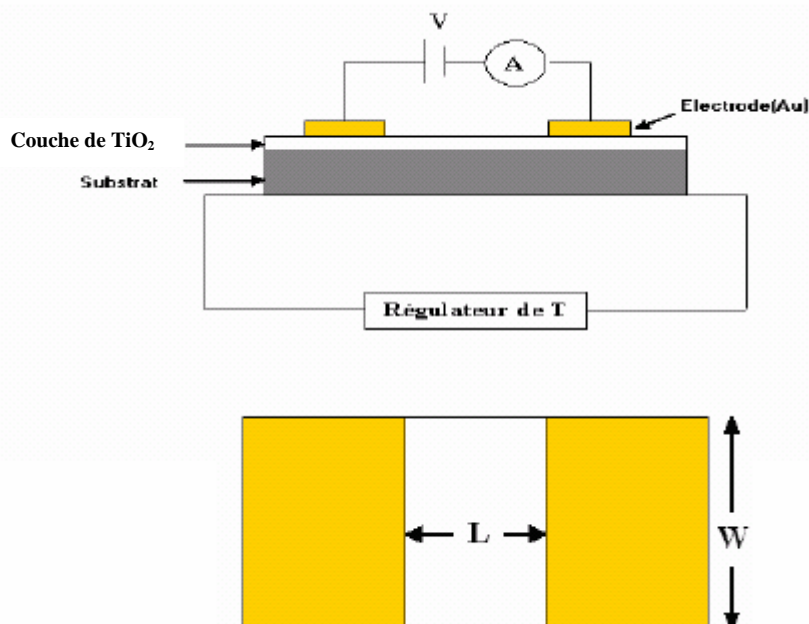


Fig. 39 : schéma électrique du système à deux pointes

III.3.1. Mesure de la conductivité

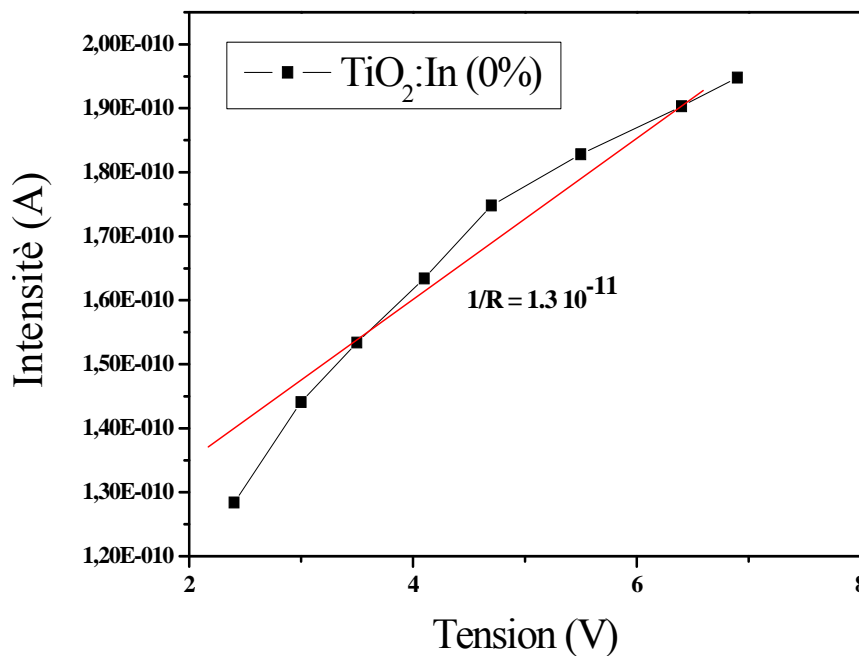
Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{III-6})$$

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

Sur la **Fig. 40** nous avons reportés les courbes I (V) pour les couches minces obtenues par trempages dans la solution de concentration 0% , 3%et 10%In et recuites pendant 2 heures aux températures de 500°C .



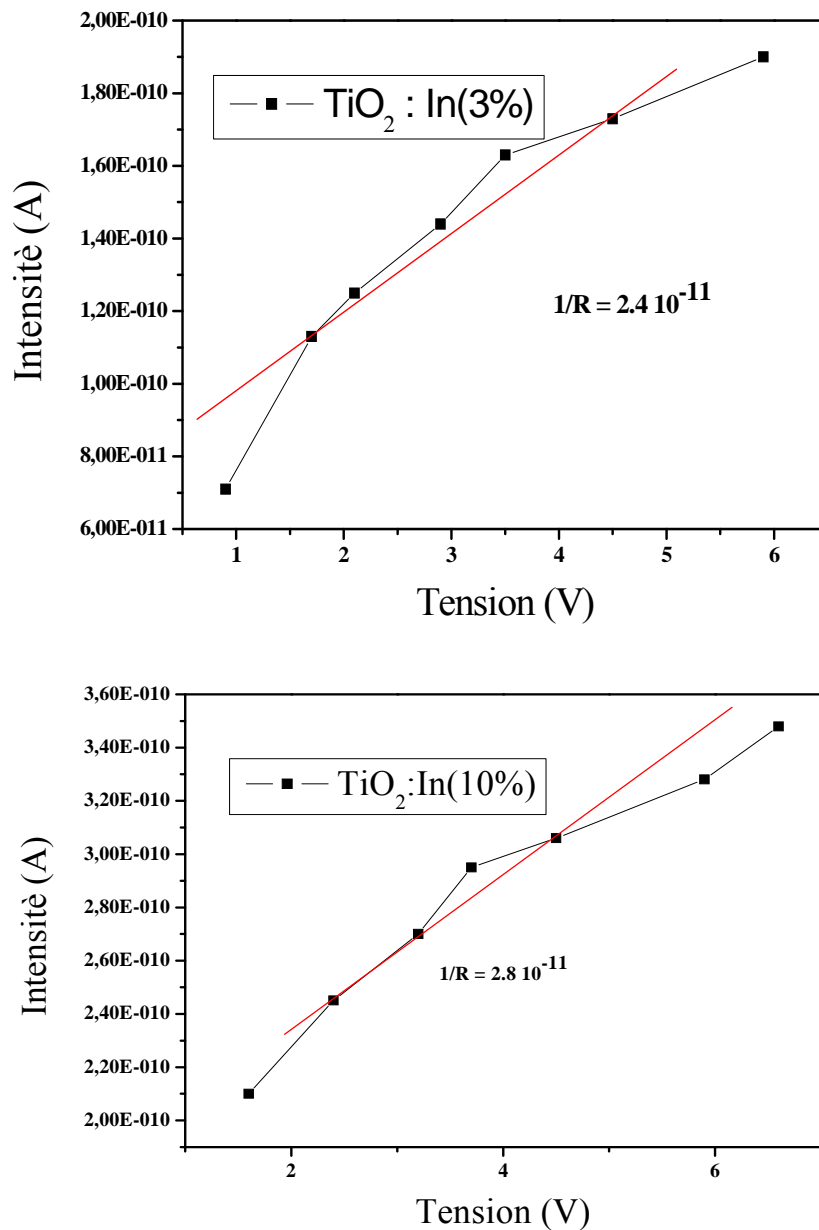


Fig. 40 : Courbes I(V) des couches minces en fonction de la tension pour 0%, 3% ,10%In

La mesure de la pente de la caractéristique courant-tension conduit à la valeur de la résistance à partir de la loi d'ohm [103] :

$$U=RI \quad (III-7)$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique) où I est le courant qui passe entre les deux points et R la résistance de la couche.

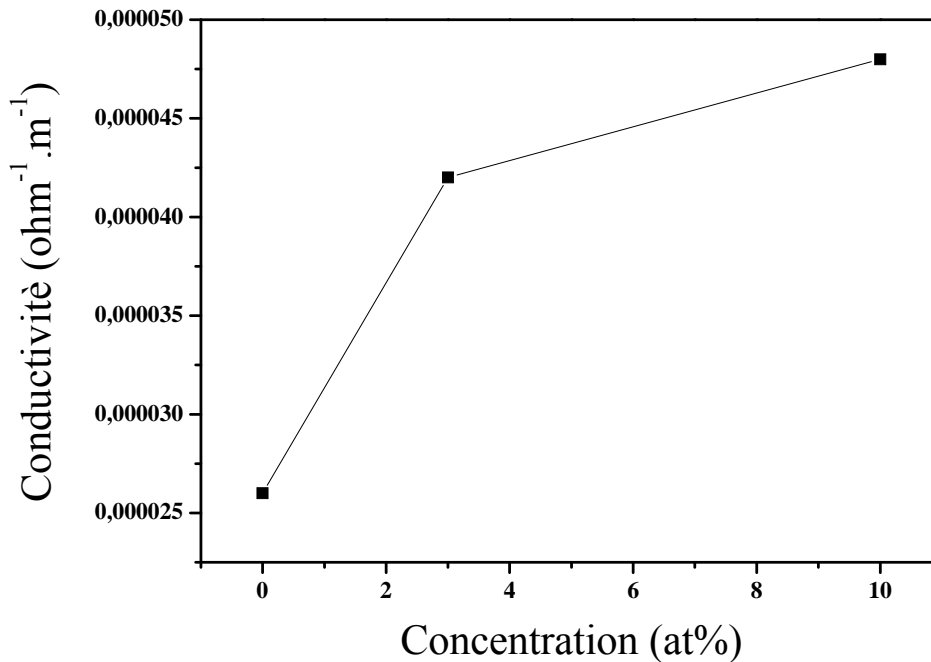


Fig. 41 : Courbe de variation de la conductivité en fonction du dopage en indium.

Au vue des valeurs obtenues (**Fig. 40 et 41**), il est permis de constater une diminution de la résistivité (le rapport $1/R$ passe de $1.3 \cdot 10^{-11}$ pour 0% In à $2.4 \cdot 10^{-11}$ pour 3% pour se terminer à $2.8 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1}$ pour 10% In), ce qui correspond à une augmentation de la conductivité. Ceci est probablement directement lié à l'apparition de la phase rutile dont la quantité augmente avec la teneur en indium comme on a pu le voir sur les spectres de diffraction X. Cette baisse de résistivité est également en étroite relation avec la cristallisation du matériau favorisée par l'addition progressive d'In où peut être à la substitution d'un cation Ti^{4+} par un cation In^{3+} (ou In^{2+}) qui libère un électron ou plus. De plus, dans l'intervalle de température utilisé favorisant le grossissement du grain, pour certains auteurs [104] la mobilité électronique est tributaire de la taille des grains. L'augmentation de la conductivité permet ainsi de corréler entre les résultats obtenus par diffraction X et les propriétés optiques des couches minces TiO_2 dopées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des échantillons sous forme de couches minces de TiO_2 dopés à l'indium et déposés sur des substrats en verre et en silicium.

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

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

Au terme de cette étude relative à l'influence de la température de recuit, du nombre de trempage-tirage et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales, optiques et électriques de films minces de TiO_2 , il ressort en premier lieu que ces derniers sont amorphes pour des températures inférieures à $300\text{ }^\circ\text{C}$. Mais, à partir de cette température, le matériau se cristallise par l'apparition de la phase anatase d'abord, ensuite la phase brookite à une température de l'ordre de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Cette dernière disparaît sitôt et complètement pour laisser place à l'apparition de la phase rutile pour une teneur en indium de 3%. Dans le même temps, nous enregistrons une diminution de l'intensité de la phase analysée, ce qui signifie probablement une diminution de la quantité de cette dernière au profit de la phase brookite lors de la transformation anatase-brookite. Pour 10% d'indium la quantité d'anatase diminue encore, alors que celle de la phase rutile augmente pour devenir majoritaire.

Cette remarquable évolution dans la transformation des structures en présence, notamment sous l'effet de l'addition du dopant indium, traduit en fait, une bien meilleure cristallisation du matériau, donc une meilleure densification de ce dernier. Ce résultat est confirmé à la fois par l'observation des images AFM relative à la nette diminution de la rugosité surtout pour les grandes teneurs en indium donnant lieu à des surfaces très lisses, et par une augmentation de l'indice de réfraction, ainsi que par une diminution de la porosité.

La caractérisation optique des films minces TiO_2 dopés indium montre que le matériau synthétisé est transparent dans la fenêtre visible, avec une transmittance variant de 50 à 90%, et opaque dans l'Ultra Violet. Dans la région de forte transparence, nous avons observé la présence de franges d'interférences indiquant que les films TiO_2 ont des surfaces lisses et homogènes. L'indice de réfraction de la phase anatase de 1.55 à 1.65 pour des échantillons dont la température de recuit passe de 300 à 500 °C.

Par ailleurs, il a été noté, qu'avec l'augmentation de la concentration d'indium, il y a un déplacement du seuil d'absorption vers le côté des grandes longueurs avec en prime une diminution du gap des films étudiés, indiquant ainsi, la possibilité d'opérer pratiquement dans le domaine visible.

Enfin, les mesures de conductivité électrique montrent que le dopage du matériau par l'indium favorise l'accroissement de la conductivité et que les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles obtenues pour d'autres semi-conducteurs.

Références

Références:

- [1] S.H.J. cong, J.K.Kim, S.H.Shim.B.T.Lee, Vacuum 76 (2004) 507.
- [2] Z.Jiwei,Y.Tao,Z.Liangying,Y.Xi, ceram.Int.25 (1999) 667.
- [3] K.M.Chen, A.W.Sparks, H.C.Luan, D.R.Lim ,K.Wada ,L.C.Kimerling,Appl.Phys.Lett.75 (1999) 3805.
- [4] C.Byun, Y.Kim, W.j.Lee, B.W.Lee, Jpn.J.Appl.Phys.36 (1997) 5588.
- [5] S. Sato, Chemical Physics Letters, 1986. 123(1-2): p. 126-128.
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., Science 2001. 293(5528) 269 – 271
- [7] N. Serpone, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 24287
- [8] D.Mardare, P.Hones, Mater.Sci.Eng.B 68 (1999) 42.
- [9] T.Modes, B.Scheffel, C.Metzner, O.Zywitzki, E.Reinhold, Surf.Coat., 200 (2005) 306
- [10] M. Zhang, G.Lin, C.Dong, L. Wen, surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7252.
- [11] Z.Zhao,B.K. Tay, G. Yu, Appl. Opt. 43 (2004) 1281.
- [12] Y.U. Ahn and al., Mater. Lett., 4578 (2003) 143.
- [13] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37.
- [14] H. Berger, H. Tang, F. Levy. J. Crystal. Growth. 103 (1993) 108.
- [15] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. A ndrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, Mater. Chem. Physics. 77 (2002) 938.
- [16] A. Fujishima, K. Honda, Nature. 238 (1972) 37
- [17] R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press 63 (1982).
- [18] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53.
- [19] P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov, Vacuum. 47 (1996) 1333.
- [20] N.I. Al-Salim , S.A. Bagsha w, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan. A.M. Mills, M. J. Ryan, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2358.
- [21] S. Vargas, R. Arrouo, E. Haro, R. Rodriguez. J. Mater. Res. 14 (1999) 3932.
- [22] R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel, E. Haro. J. Mater. Res. 12 (1997) 439.
- [23] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 155.
- [24] R. Arroyo, G. Cordoba, V.H. Lara. J. Mater. Lett. 54 (2002) 397.
- [25] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, Mater. Lett. 57 (2003) 4115.
- [26] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, J. Mater. Sci. 35 (2000) 465.
- [27] T. Nishide, F. Mizukam. J. Ceram. Soc. 100 (1992) 1122.
- [28] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, J. Mater. Lett. 57 (2002) 355.
- [29] N. Negishi, K. Takeuchi, Mater. Lett. 38 (1999) 150.

- [30] L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* 173 (2000) 263.
- [31] K.P. Kumar, V.T. Zaspalis, *J. Non-Cryst. Solids.* (1992) 147.
- [32] H. Lin, H. Kozua, T. Yoko, *Thin Solid Films* 315 (1998) 111.
- [33] H. Reiche, W.W. Dunn, and A.A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2248.
- [34] J. M. Hermann, *Entropie* 36, 228 (2000) 12.
- [35] J. F. Lepage, *Catalyse de contact*, Ed. Technip., Paris, (1978).
- [36] D. Diakité, *Thèse de Doctorat*, Dijon, (1985).
- [37] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [38] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1997) 7189.
- [39] L. Amalric, C. Guillard and E. Blanc-Brude, *Wat. Res*, 30 (1996) 1137.
- [40] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, *Mater. Chem. Phys.*, 32 (1992) 20
- [41] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zm elty, *New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers*, *Thin solid films*, 351 (1999) 254-259.
- [42] P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, *Vacuum*, 47 (1996) 1333.
- [43] T. Maruyama and T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1634.
- [44] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, *American ceramic society bulletin*, 54 (1975) 280.
- [45] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998)
- [46] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, *Appl. Phys. Let.* 80, 12, 2222 (2002)
- [47] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Analytica Chimica Acta* 388, 71 (1999)
- [48] «Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing» C.J. Brinker and G.W. Scherer, Academic press, San Diego (1990)
- [49] «Metal alkoxides» D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Academic press, London (1978)
- [50] D.C. Bradley : *Nature* 182, 1211 (1958)
- [51] M. Bathat, *thèse de doctorat*, Lyon (1992)
- [52] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997)
- [53] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. of Non-Crystalline Solids*, 65 (1988) 100
- [54] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-gel processing of ceramic films*, *Chimia* 43, 298 (1989)

- [55] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : *J. of Non-Cristalline Solids* 87, 185 (1986)
- [56] L.C. Klein, *Sol-g el Optics: Pro cessing and application s*, Kluwer academ ic publishers, London (1994).
- [57] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [58] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [59] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* 121 (1990) 338.
- [60] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* 70 (2001) 151.
- [61] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25.
- [62] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [63] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [64] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* 65 (1992) 251.
- [65] F. Lequèvre, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [66] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991) 1173.
- [67] D. Adnane, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2005).
- [68] M. Bahtat, J. Mugnier, L. Lou, C. Bovier, J. Serughetti, M. Genet, *J. Optics.* 23 (1992) 215.
- [69] C.J. Br inker, G.W . Scherer, *T he Phys ics and Che mistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press 1990.
- [70] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Ch. Eng. Sciences.* 29 (1974) 389.
- [71] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [72] H. Kom inami, S.Y. Murakam i, J.I. Kato and B.J. Ohtani, *Phys.Che m. B*, 106 (2002) 10501
- [73] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [74] X.H. Wang, J.G. Li, H. Ka miyama, Y. Moriyoshi et al., *J.Phys.Che m. B*, 110 (2006) 6804
- [75] J.F. Zhu, Z.G. Deng, F. Chen, J.L. Zhang et al., *A ppl. Catal. B: Environ.*, 62 (2006) 329-335.
- [76] J. Lukác, M. Klem entová, P. Bezdicka, S. Bakardjieva et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 83-91.
- [77] C. Fan, P. Xue, and Y. Sun, *Journal of Rare Earths*, 24 (2006) 309-313.
- [78] E. B. Gracien, J. Shen, X.R. Sun, D. Liu et al., *Thin Solid Film s*, 515 (2007) 5287-5297.

- [79] C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero et al., *Sensors Actuators B*, 93 (2003) 495-502.
- [80] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xin gfang and A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. 23: p. 1457-1464.
- [81] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi et al., *J. Synchrotron Radiat.*, 8 (2001) 569.
- [82] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello et al., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637.
- [83] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters*, 40 (2001). (6 A) 561-563.
- [84] S. Sakthivel, and H. Kisch, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 5057
- [85] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 330.
- [86] S.J. L. Dong-Gen Huang, L. Jun Min, D. Zhi, and P. Leslie, *Journal of Photochemistry and Photobiology : A*, 184 (2006) 282-288.
- [87] H. Yun, J. Li, H.B. Chen and C.J. Lin, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6679-6685.
- [88] Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu, Ruey-Long Lee, Yi-Shiang Lee. *Applied Surface Science* 229 (2004) p.140.
- [89] 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.
- [90] N.R. Mathews, Erik R. Morales, M. A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, *Solar Energy* 83, 1499–1508 (2009).
- [91] Y. Bouachiba, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine (2010)
- [92] S.h. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4115.
- [93] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [94] Y.U. Ahn et al., *Mater. Lett.*, 143 (2003) 4578.
- [95] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4491.
- [96] Mechiakh, D. Adnane, R. Bensaha, Septième séminaire international sur la physique énergétique, Béchar, Octobre (2004).
- [97] L. R. Paez, J. Matousek, *Ceramics-Silikaty* 47 (1) 28-31 (2003)
- [98] S.H. Elder, F.M. Cot, Y. Su, S.M. Heald, A.M. Tyryshkin, M.K. Bowman, Y. Gao, A.G. Joly, M.L. Balmer, A.C. Kolwaite, K.A. Magrini, D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 5138.
- [99] H. Tang, Thèse Doctorat, Département de physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, Lausanne (1994).

- [100] J.C. Manificier, J. Gasiot, J.P. Fillard, J. Phys. E 9 (1976) 1002.
- [101] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, Thin Solid Films, 129 (1985) 1.
- [102] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Wiley, NY, (1976).
- [103] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (1999).
- [104] Hadj Salah Nadjet, mémoire de Magister, Université Mentouri, (2003).

مساهمة في دراسة خصائص الشرائح الرقيقة TiO_2 المطعمة

ملخص

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان TiO_2 فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-جامد. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية من خلال التغيير في عامل الحرارة، وذلك باستعمال محرف الأشعة السينية، مطياف الارتداد لريدار فورد، مجهر القوى الدرية، المطياف الاهليجي، و أخيرا مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

بينت أطياف الأشعة السينية أن العينة الغير معالجة حراريا ذات بنية عشوائية أما بعد المعالجة الحرارية وابتداء من درجة الحرارة $300^{\circ}C$ فالبنية تتحول إلى بلورية من نوع اناطاس. حجم الحبيبات والخشونة المتوسطة يتزايدان مع الرفع في درجة الحرارة. الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتان تكون شفافة في المجال المرئي ومعتمة في المجال فوق 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، قرينة الانكسار، طاقة النطاق الممنوع.

Contribution to study of doped TiO₂ thin films properties.

Abstract:

TiO₂ thin films were prepared by Sol-Gel method and deposited by dip-coating process on glass substrates and silicon. Structural, optical and electrical properties of samples consisting of 3 layers of non-doped and TiO₂ monolayers doped 0, 3 and 7% at. indium have been analyzed according to the annealing temperature in the temperature range 100-500 °C. The samples were characterized by means of: x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and UV-Visible spectroscopy. 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. TiO₂ 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.

Keys words: Anatase, Annealing temperature, Refractive index, Optical band gap,

Résumé :

Des couches minces de TiO_2 ont été préparées par la méthode Sol-Gel et déposés selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre et en silicium. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons formés de 3 couches de TiO_2 non-dopés et des monocouches dopés 0, 3 et 7%at. indium ont été analysées en fonction de la température de recuit dans l'intervalle de température 100-500°C. Ces échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie UV-Visible. 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 les échantillons non-recuits alors que la rugosité diminue pour les échantillons dopés. Les films minces de TiO_2 dopés ou non dopés sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La transmittance 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..

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