

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



UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des Matériaux

OPTION : Semi-conducteurs

THEME

*Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de
titane(TiO_2) et du couple d'oxydes (TiO_2/SnO_2)*

Par :

M^{lle} MEDJALDI Farida

SOUTENU LE : 24 / 06 / 2012

Devant le jury :

Président :	M.S. AIDA	Prof Université Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof Université Mentouri Constantine
Examineur :	S. ACHOUR	Prof Université Mentouri Constantine

Dédicace

Je dédie ce travail à :

❖ *A mon père et à ma très chère mère pour leurs affections et leur amour*

Que dieu les garde et les protège

❖ *A Mes sœurs : Sabah et Safia et à leurs petites filles Kawthar, Ritaj et Fareh.*

❖ *A Mes frères : Hamza, Fateh, Khaled.*

❖ *A La mémoire : de mon frère « Mohamed »*

❖ *A Mes amis et collègues et à tous ceux qui sont dans mon cœur...*

Farida.

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université Mentouri de Constantine.

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **A. BOUABELLOU**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'a accueillie au sein du Laboratoire, proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à sa disponibilité et ses conseils très utiles.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **M.S.AIDA**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur **S.ACHOUR**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement le Professeur **K.BOUKHEDDADEN** de l'Université de Versailles (France) pour les mesures de l'ellipsométrie spectroscopique.*

*J'adresse mes remerciements sincères à mes collègues du Laboratoire, et plus particulièrement Mr **Y.BOUACHIBA**, pour leur aide précieuse et leurs encouragements.*



Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Le dioxyde de titane TiO_2 3

1.1. Généralité 3

1.2. Les structures cristallographiques de TiO_2 4

1.2.1. La structure rutile..... 5

1.2.2. La structure anatase 6

1.2.3. La structure brookite 7

1.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines..... 7

a. Influence de la nature du substrat et de la température de dépôt.....8

b. Influence de la taille des cristallites.....9

c. Le rôle du brookite..... 10

1.4. Les propriétés de dioxyde de titane..... 11

1.5. Caractéristiques de TiO_2 13

1.5.1. Caractéristiques atomiques..... 13

1.5.2. Caractéristiques physiques..... 14

1.5.4. Caractéristiques optiques 15

1.6. Les applications du dioxyde de titane 15

1.6.1. Applications en photovoltaïque 16

1.6.2. Application photo-catalytique du TiO_2 17

1.6.3. Application dans les systèmes électro-chromes 21

1.6.4. Application dans l'optique 22

1.6.4.1. Guide d'onde planaire.....22

1.6.4.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde.....	22
1.7. Dopage de TiO ₂	23
1.7.1. Dopage cationique avec métaux de transition	24
1.7.2. Dopage anionique avec les non métaux	24
I.2. L'oxyde d'étain SnO ₂	25
2.1. Structure cristalline.....	25
2.2. Le gap de SnO ₂	25
2.3. Propriétés optiques.....	26
2.4. Les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	26
2.4. Le couple d'oxydes TiO ₂ /SnO ₂	27
I.3. Elaboration des couches minces	28
3.1. Les méthodes de dépôts par voie chimique	28
3.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur	28
3.1.2. La pyrolyse.....	30
3.2. Les méthodes de dépôts par voie physique.....	30
3.2.1. L'ablation laser pulsé (PLD).....	30
3.2.2. La pulvérisation	32

Chapitre II: Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation

II.1. Élaboration de couches minces par voie Sol-Gel	33
1.1. Principes physico-chimiques.....	33
1.1. Les précurseurs.....	35
- Les précurseurs inorganiques.....	35
- Les précurseurs métaux-organiques.....	35
1.2. Mécanismes réactionnels.....	35
1.2.1. Hydrolyse.....	35
1.2.2. La polymérisation inorganique.....	36
- La polycondensation	36

- La polymérisation par coordination	37
1.3. La transition Sol-Gel.....	38
1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	39
- La température	40
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration	40
- Le solvant	40
- Le pH du sol (choix du catalyseur)	40
1.5. Préparation des solutions	41
1.6. Elaboration des films minces de TiO ₂	43
1.6.1. Choix du substrat	43
1.6.2. Nettoyage du substrat	43
1.6.3. Le dépôt des films par dip-coating	44
1.7. Densification des couches minces	46
1.7.1. Influence de séchage sur la structure obtenue	47
1.7.2. Le recuit des couches minces	48
II.2. Technique de caractérisation	51
2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	51
2.2. La spectroscopie UV-Visible	52
2.3. La microscopie à force atomique (AFM)	54
2.4. Ellipsométrie	56
2.5. Spectroscopie du couplage par prisme.....	57

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Propriétés structurales.....	61
III.1.1. Couches d'oxyde de titane non dopé.....	61
III.1.2. Couches d'oxyde de titane dopé au fer	65
III.1.3. Système TiO ₂ /SnO ₂ /verre.....	67
III.2. Analyse par AFM.....	70
III.2.1. Couches minces d'oxyde de titane non dopé.....	70

III.2.2. Couches minces d'oxyde de titane dopé au fer.....	73
III.2.3. Système TiO ₂ /SnO ₂ /verre.....	75
III.3. Propriétés optiques.....	76
III.3.1. Ellipsométrie spectroscopique-UVISEL.....	76
III.3.1.1. Couches TiO ₂ non dopé.....	76
1- Détermination des indices optiques n et k.....	79
2- Détermination de la porosité.....	80
3- Gap optique des couches minces.....	81
III.3.1.2. Couches minces TiO ₂ dopé Fe.....	83
III.3.2. Spectroscopie de transmittance UV-Visible.....	86
III.3.2.1. Couches TiO ₂ non dopé.....	86
III.3.2.2.. Couches d'oxyde de titane dopé Fe.....	90
III.3.2.3. Système TiO ₂ /SnO ₂ /verre.....	91
III. 4. Couplage optique par prisme.....	93
Conclusion générale	98
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>100</i>

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, un des oxydes qui est très étudié en couches minces est l'oxyde de titane à cause de ses propriétés physiques très intéressantes.

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et a une grande stabilité chimique et mécanique. 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 photo-catalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques.

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO_2 obtenues par le procédé sol-gel. Elles montrent que le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant [1.2] et ceci même pour des dopages élevés. La présence des impuretés dans une matrice peut stabiliser, améliorer ou modifier les différentes propriétés d'un matériau. Généralement, les couches minces de TiO_2 dopé laissent espérer d'importants gains de performances, ainsi que de nouvelles applications, car l'effet de taille des dopants (nanocristaux, nanoparticules) modifient fortement les différentes propriétés physico-chimiques du TiO_2 [3].

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces TiO_2 notre choix s'est porté sur le procédé sol-gel qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Le Laboratoire LCMI de l'Université Mentouri de Constantine est équipé d'un dispositif sol-gel qui a permis d'élaborer les films minces TiO_2 objet de cette étude.

L'étude a porté aussi sur les effets du dopage des films d'oxyde de titane par le fer sur les différentes caractéristiques de TiO_2 . Le couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ a été élaboré et analysé dans le cadre de ce mémoire.

Les caractérisations morphologique, structurale et optique de ces couches élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique, les spectroscopies UV-visible et couplage par prisme.

En plus de cette introduction et d'une conclusion générale, le présent manuscrit est constitué de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative aux différentes propriétés de l'oxyde de titane, et aux domaines d'application. Le procédé chimique de dépôt sol-gel et les techniques expérimentales de caractérisation sont présentés dans le second chapitre. Les résultats expérimentaux obtenus sur les différents échantillons préparés sur des substrats en verre et en silicium sont regroupés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Le dioxyde de titane TiO₂

I.1.1. Généralités :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane, indépendamment de Gregor a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth.

Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane.

L'exploitation commerciale du TiO₂ débuta en 1919 et à la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde.

Actuellement, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane TiO₂ en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques. TiO₂ doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on rencontre TiO₂ essentiellement sous forme de minerai de rutile. Or comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie ainsi que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de TiO₂ ne peut provenir que des matériaux de synthèse. En fait, 95% de la production mondiale de TiO₂ est de synthèse.

Ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence basse à celui de valence plus élevée donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur et ce comportement est de plus en plus utilisé dans l'industrie photographique.

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression: la brookite, l'anatase et le rutile [4]. En outre, il possède quelques phases, encore mal connues, à haute pression. Pour ajouter à cette complexité, TiO_2 peut encore se présenter sous des formes non stœchiométriques de type $TiO_{2\pm x}$.

I.1.2. Les structures cristallographiques de TiO_2

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques [5, 6]. L'oxyde le plus faible est TiO ; il appartient à la grande famille des oxydes T_nO_{2n-1} qui sont caractérisés par une structure cristalline déformée de type CS [7]. Le plus grand oxyde est TiO_2 et il existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. TiO_2 peut se présenter sous les formes non stœchiométriques TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} dont les plus importantes sont les phases de MAGNELI Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 9$), les oxydes Ti_3O_5 et Ti_2O_3 et les phases non stœchiométriques TiO_x ($0.70 \leq x \leq 1.30$). La couleur de ses phases évolue vers le bleu et prend la couleur bronze dans TiO .

Pour les structures rutile d'une part, anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} ; les octaèdres TiO_6 forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets.

I.1.2.1. La structure rutile

Le rutile trouve son nom du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur rouge.

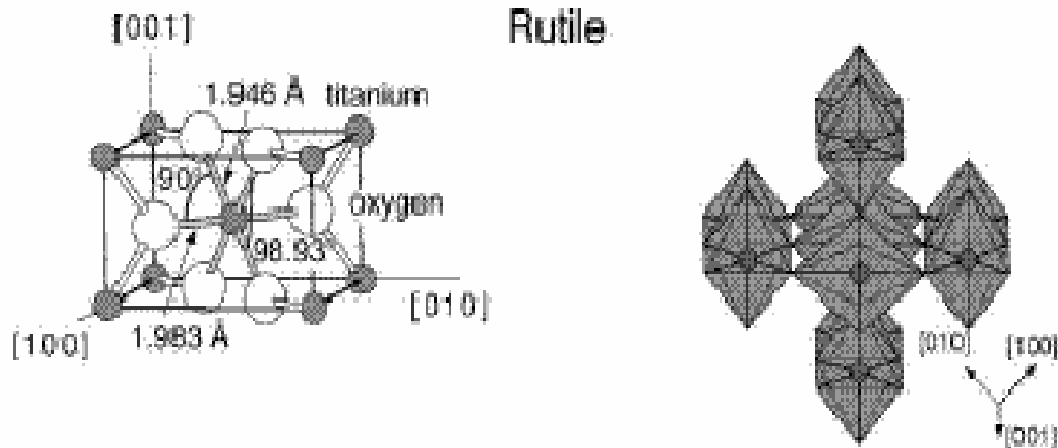


Figure I.1. Dioxyde de titane de forme rutile [11].

La figure I.1 montre la structure cristallographique du rutile. 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. Autrement dit, chaque atome de titane est coordonné à six atomes d'oxygène et est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral, avec un arrangement de contact cation-anion-cation [8]. Bien que le rutile soit un isolant, sa conductivité électrique peut être induite par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} -anion- Ti^{4+} [9]. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.959 \AA pour les liaisons Ti-O et 2.960 \AA pour les liaisons Ti-Ti [10].

Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable [12] du dioxyde de titane et est produit à haute température [13],

I.1.2.2. La structure anatase

L'anatase a une structure tétraédrique allongée [14] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1.917 \AA de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile.

L'anatase est un autre polymorphe de l'oxyde de titane. A $915 \text{ }^\circ\text{C}$, cette forme subit une transformation automatique vers à la forme rutile [15-17].

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité.

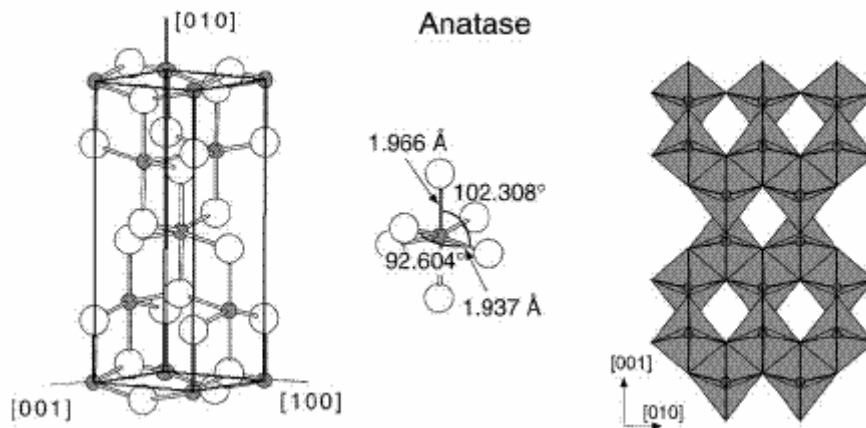


Figure I.2. Dioxyde de titane de forme anatase [11].

La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700C suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO₂.

Selon le diagramme d'équilibre titane-oxygène, les phases Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti_nO_{2n-1} et TiO₂ peuvent se former (figure I.3).

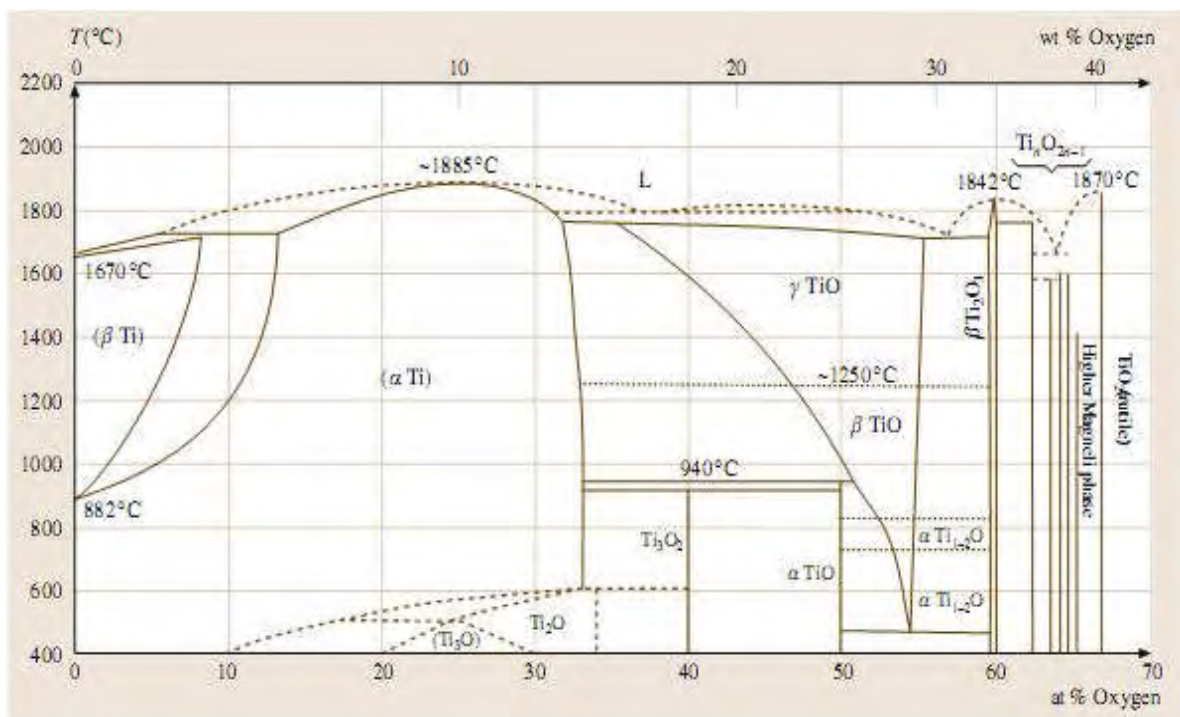


Figure. I.3. Diagramme d'équilibre titane –oxygène.

I.1.2.3. La structure brookite

La troisième forme cristalline du TiO_2 est la brookite qui est métastable et est de structure orthorhombique (figure I.4). Ses paramètres de maille sont : $a = 0,546 \text{ nm}$; $b = 0,918 \text{ nm}$; $c = 0,514 \text{ nm}$.

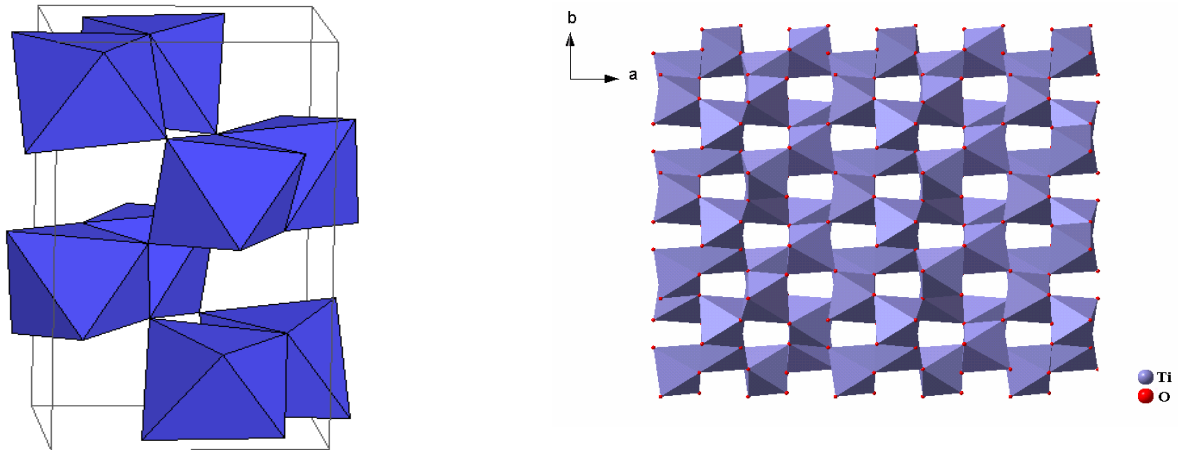


Figure I.4. Dioxyde de titane de forme brookite [18].

Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température elle se transforme en rutile. Bien qu'elle partage avec le rutile certaines propriétés (entre autres couleur, dureté, densité, distance de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$), cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase ne suscite pas d'intérêt au sein de la communauté scientifique.

I.1.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. En effet, Zhang *et al.* ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Des analyses expérimentales et des calculs thermodynamiques et de structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase [19].

Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques.

D'après Cribb *et al.* [20] l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO_2 (figure I.5). Lorsque les cristaux sont de taille nanométrique une inversion du même type a été observée entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21].

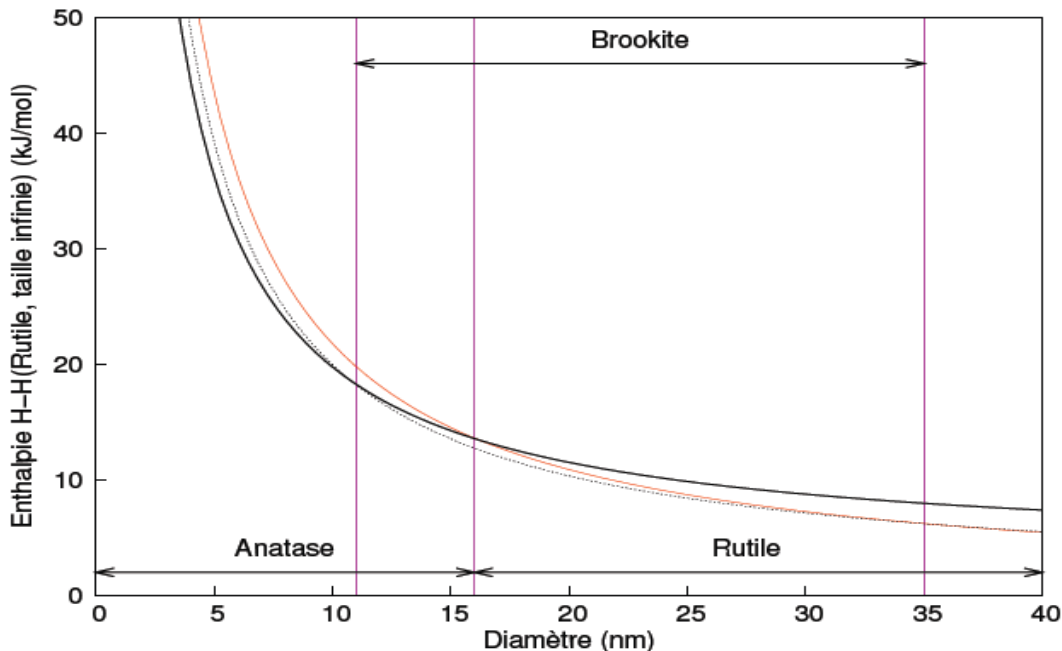


Figure. I.5. Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [24].

a. Influence de la nature du substrat et de la température de dépôt

Différentes phases allotropiques de TiO_2 (anatase, rutile, brookite) peuvent être obtenues en fonction des conditions de dépôt et de la nature du substrat.

La figure I.6 montre l'influence de la nature du substrat sur la température de début de formation de la structure rutile en fonction de la fraction molaire du précurseur (TTIP) [29]. Les courbes mettent en évidence les domaines de stabilité des phases anatase et rutile et des mélanges anatase – rutile, indiqués respectivement par les lettres *A*, *R*, et *A + r* ou *A + R* suivant que les teneurs relatives sont fortes ou faibles. La fraction molaire du précurseur (TTIP) et la

température de dépôt ont un effet significatif sur la composition allotropique des couches minces.

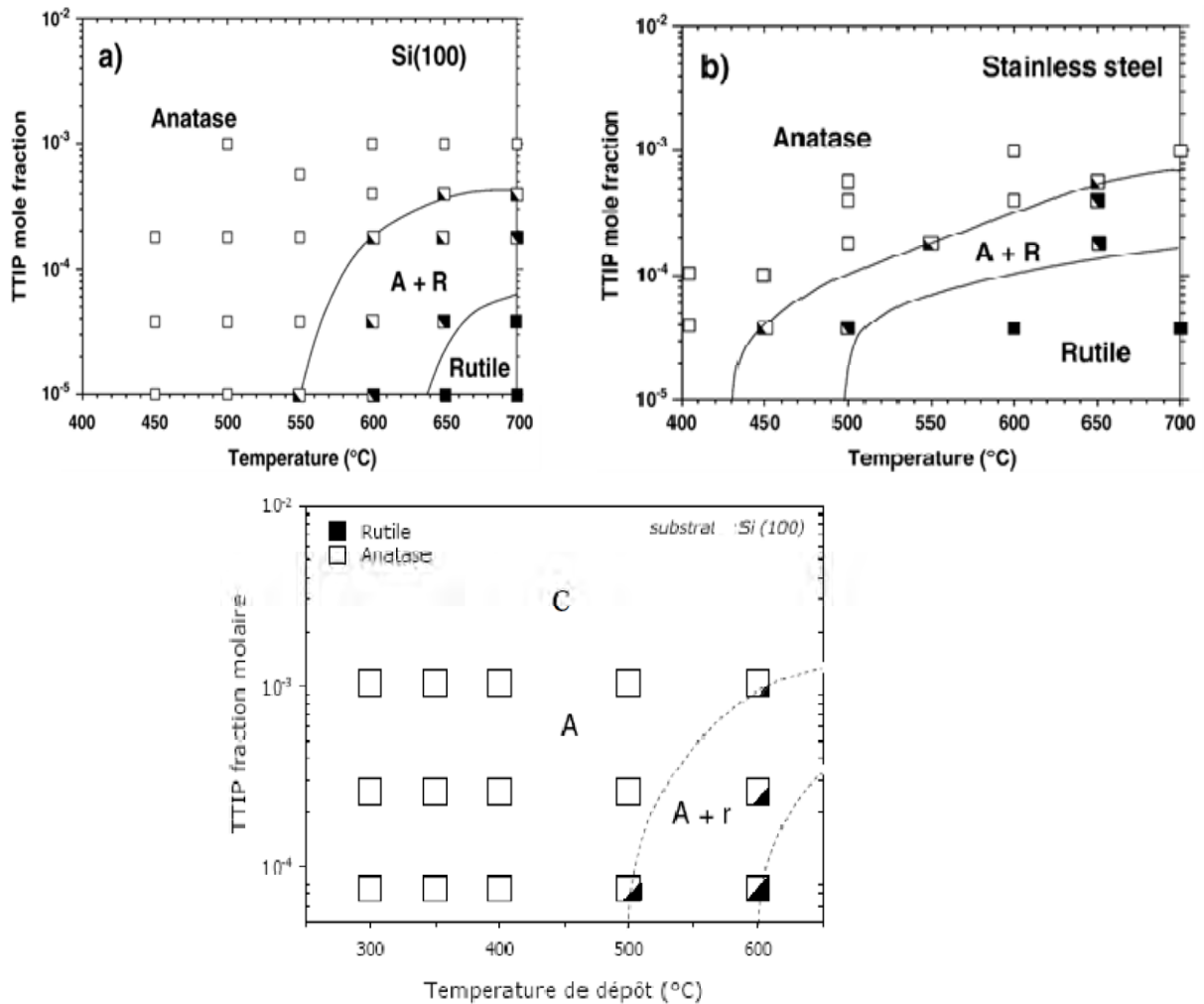


Figure. I.6. Domaines de stabilité des phases allotropiques de TiO₂ en fonction de la température et de la fraction molaire : déposées sur (a) p-Si (100), (b) acier inoxydable par AP MOCVD, (c) p-Si (100) par MOCVD sous 20 Torr [27].

b. Influence de la taille des cristallites

La transition de phases peut être affectée par plusieurs facteurs comme :

- la présence d'impuretés ;
- la taille des grains ;
- la présence de gaz réactifs ;
- la méthode de synthèse.

Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques reste encore un sujet d'actualité. Il est établi que la transition de phases commence aux joints de grains [26]. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important. Kim *et al.* [25] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase – rutile. Ils ont établi que plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gibb *et al* [26] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille des grains favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise. Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour former des films constitués entièrement de rutile (TiO₂ élaboré par un précurseur organométallique).

c. Le rôle du brookite

Les travaux effectués par Saranto Polos [25] sur du TiO₂ obtenue par LP MOCVD ont montré que :

- lors des dépôts d'anatase, des germes de brookite peuvent se former aux joints des grains orientés.

- la brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase [23]. La phase rutile apparaît aux environs de 550°C et croît de plus en plus quand la température augmente.

Dès la formation du rutile la taille de ses grains est de l'ordre de 30 nm, et est supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformés en rutile.

La formation de la brookite et la taille de ses grains jouent un rôle essentiel dans la transition anatase-rutile.

Pour la brookite, l'étude a mis en évidence une taille des grains critique D_c déterminée par analyse thermodynamique en supposant que l'énergie libre de l'anatase est égale à celle de la brookite. Cette taille critique est donnée par l'équation [22]

$$D_c = \frac{192.55 D}{5.67 D - 165.01} \quad (I.1)$$

D_a désigne la taille des grains d'anatase.

1. Quand la taille des grains de la brookite est égale à D_c , l'anatase et la brookite se transforment directement en rutile.
2. Si la taille des grains de la brookite est supérieure à D_c , l'anatase se transforme en brookite qui, en suite, se transforme en rutile, ou bien l'anatase se transforme directement en rutile.
3. Si la taille des grains de la brookite est inférieure à D_c , la brookite se transforme en anatase qui, à son tour, se transforme en rutile, ou bien la brookite se transforme directement en rutile.

I.1.4. Les propriétés du dioxyde de titane

TiO₂ comme pigment est extrêmement stable chimiquement et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [28]. Il possède aussi un indice de réfraction relativement élevé ($n=2.61$ à 2.90 pour la variété rutile) [31]. Il reflète 96 % de la lumière incidente

Les principales propriétés du TiO₂ utilisé dans les polymères (par exemple les plastiques) sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface de TiO₂ présente des propriétés de photocatalyse quand elle est irradiée par la lumière UV [34]. TiO₂ connaît aussi un élargissement de ses applications technologiques dans les piles solaires [35], les miroirs anti-buée autonettoyants [31], la purification de l'air [38].

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photoélectrochimique des semiconducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda [39]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO₂ rutile [40].

Malgré le fort engouement pour ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pourcents. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le matériau TiO₂, car l'absorption fondamentale se situe dans la région UV. Dans le milieu des années 80, la recherche s'est orientée vers la dégradation de polluants par action photocatalytique de TiO₂ dans l'eau.

Deux formes cristallines de TiO₂ ont une activité photocatalytique : L'anatase et le rutile [42,43]. L'anatase a un gap de 3.2 eV (384 nm) et le rutile 3.0 eV (411 nm) [44]. Il a été montré

que l'anatase est la forme la plus active [45]. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après au-delà de 385 nm.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Par conséquent, la purification de l'eau par photocatalyse promet des développements industriels très soutenus [46].

Sous forme de couches minces, l'oxyde TiO_2 est, en raison de son indice optique, et de sa transparence dans le visible et le proche IR [31], appliqué dans les verres ophtalmiques (anti-reflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication) [31,33].

Le dioxyde de titane (TiO_2) représente le semiconducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui-même insensible à la lumière visible en raison de la largeur de sa bande interdite, et ne commence à absorber que dans le proche ultraviolet. Il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon-électron approchant l'unité.

TiO_2 est largement utilisé. Il est ininflammable, chimiquement inerte et non toxique. Il est stable dans les milieux acides et basiques, non volatile, insoluble dans l'eau et est amphotère, bien qu'il soit plus acide que basique.

Il est facile de fabrication à la taille voulue (environ $0.2\mu\text{m}$) [47]. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

La transparence de TiO_2 dans le visible, associée à un bord d'absorption vers $0.42\mu\text{m}$ conduit à une forte absorption dans l'ultraviolet, ce qui lui confère d'excellentes propriétés, telle que la protection contre le rayonnement UV, le principal composant actif des cellules solaires.

Actuellement, le matériau est utilisé avec succès comme catalyseur pour l'élimination des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques. Ses propriétés photo électrochimiques trouvent des applications comme:

- Photoélectrolyse de l'eau.
- « Gas sensors » [48, 49],
- Systèmes électrochromes [50, 52] et photochromes (affichage d'information, vitrages et filtres à teinte modifiable ou auto-adaptatifs, stockage d'information),

- Anode photovoltaïque [52, 53] dans le craquage de l'eau.
- Photobatterie.

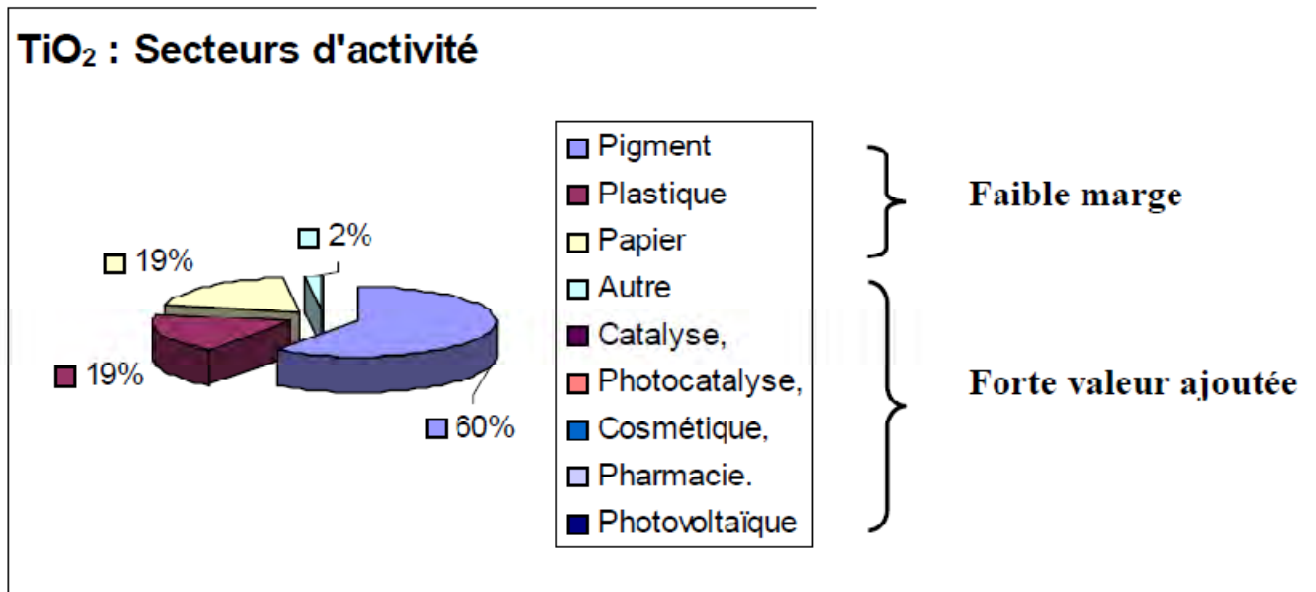


Figure I.7. Marché mondial de TiO₂: 4,5 millions de tonnes / an [18].

I.1.5. Caractéristiques de TiO₂

I.1.5.1. Caractéristiques atomiques

➤ Rayon atomique (nm) [11]

O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

➤ Rayon ionique (nm) [11]

O ⁻²	0.14
Ti ⁺⁴	0.064

Tableau I.1: Paramètres cristallins des différentes structures de TiO₂ [21].

	Anatase	Rutile
Ti-O (en Å°)	1.917	1.959
Ti-Ti (en Å°)		2.960

- Structure cristalline

Tableau I .2: Dimensions de mailles [11].

	Rutile	Anatase	Brookite
Système	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
a (nm)	0.4584	0.3733	0.5436
b (nm)	0.4584	0.3733	0.9166
c (nm)	0.2953	0.9370	0.5135
c/a	0.644	2.510	0.944
V (Å³)	62.40	136.30	257.40

Tableau I.3. Coordinence.

	Rutile	Anatase	Brookite
Z	2	4	8

I.1.5.2. Caractéristiques physiques (tableau I.4)

	<i>Densité (Kg/m³)</i>	<i>Masse moléculaire</i>	<i>Le système en cristal</i>
Rutile	4240	79.9	tétragonal 4/m 2/m 2/m
Anatase	3830	79.9	tétragonal 4/m 2/m 2/m
Brookite	4170	79.9	Orthorhm-bique 2/m 2/m 2/m

I.1.5.4. Caractéristiques optiques

Tableau I.5. *Indice de réfraction [11].*

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction $\lambda = 600 \text{ nm.}$	\perp axe C : 2.60 // axe C : 2.89	\perp axe C : 2.55 // axe C : 2.48	// axes a ou b : 2.57 // axe C : 2.69

I.1.6. Les applications du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un bon semi-conducteur. Ses applications en couches minces sont assez variées et elles vont de la micro détection à la protection de l'environnement. De plus, son indice de réfraction particulièrement élevé lui confère des applications optiques assez particulières. Dans le tableau (I.6) on montre l'importance de la réfringence de TiO_2 par rapport à d'autres matériaux réputés réfringents.

Tableau I.6. *Indice de réfraction de quelques matériaux réputés réfringents.*

Matériau	Indice de réfraction
TiO_2 rutile	2,75
TiO_2 anatase	2,57
diamant	2,45
ZrO , Zircon	2,40
ZnO	2,02
Carbonate de calcium	1,57

Parmi les utilisations technologiques nouvelles de TiO_2 sous forme de couches minces, on peut citer les:

- Systèmes photovoltaïques

- Systèmes photocatalytiques
- Systèmes électrochromes
- Guides d'ondes

I.1.6.1. Applications photovoltaïques

Dans le contexte mondial de développement des énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme une alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, par conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, par l'exploitation de l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction d'un semi conducteur. Ce dernier remplit deux fonctions: l'absorption de l'énergie solaire et la séparation des charges électriques par la création d'une paire électron-trou. Pour cela, le semi conducteur doit être de grande pureté et exempt de défaut de réseau, faute de quoi la recombinaison de la paire est immédiate avant même la séparation de l'électron du trou. Le coût de la synthèse de ce type de matériau est donc assez élevé.

La découverte importante de Michael Grätzel [55], concerne l'utilisation de TiO_2 en photovoltaïque. L'absorption de la lumière ne se fait que par la monocouche de molécules de colorant en contact avec TiO_2 . Dans le cas d'une surface plane, à peine 1 % de la lumière incidente est absorbé. Pour augmenter l'absorption, on utilise une couche de TiO_2 composée de nanoparticules de TiO_2 (figure I.8). La rugosité de la surface est beaucoup plus importante. Un nombre plus grand de molécules peuvent ainsi être adsorbées sur la surface TiO_2 tout en étant en contact avec l'électrolyte. Le rendement de conversion η dépasse 7 % sous une énergie d'irradiation de 75 mW. La stabilité a été testée sur deux mois : la variation du courant délivré est inférieure à 10 % sur cette période. L'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie.

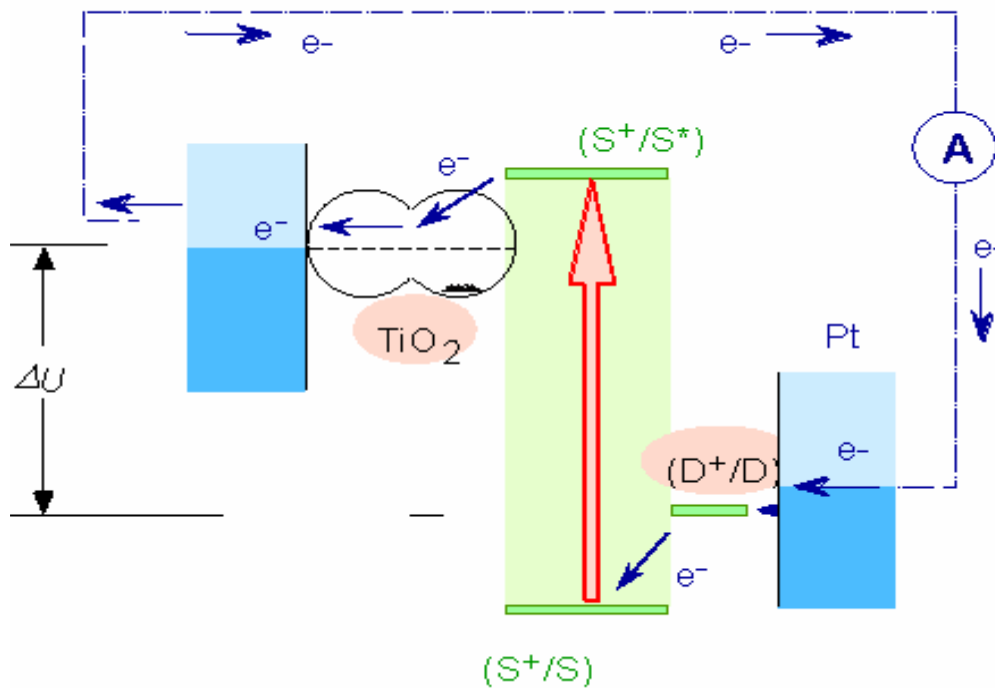


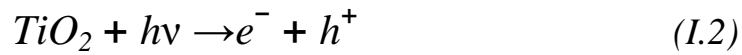
Figure I.8. Cellule photovoltaïque nanocristalline de Grätzel [55].

I.1.6.2. Application photocatalytique du TiO_2

L'activité photocatalytique du TiO_2 est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides. Pour obtenir une liste plus détaillée on pourra se référer à [56,57]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semiconducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un fluide, i.e. une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le

photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semiconducteur, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. La photogénération des porteurs de charge (e^-/h^+) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinaisonnés. Dans des semiconducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou accepteuses (A) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (équation I.3), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (équation I.4) [57].



Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la figure I.9, sur laquelle les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par O_2 et H_2O qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.

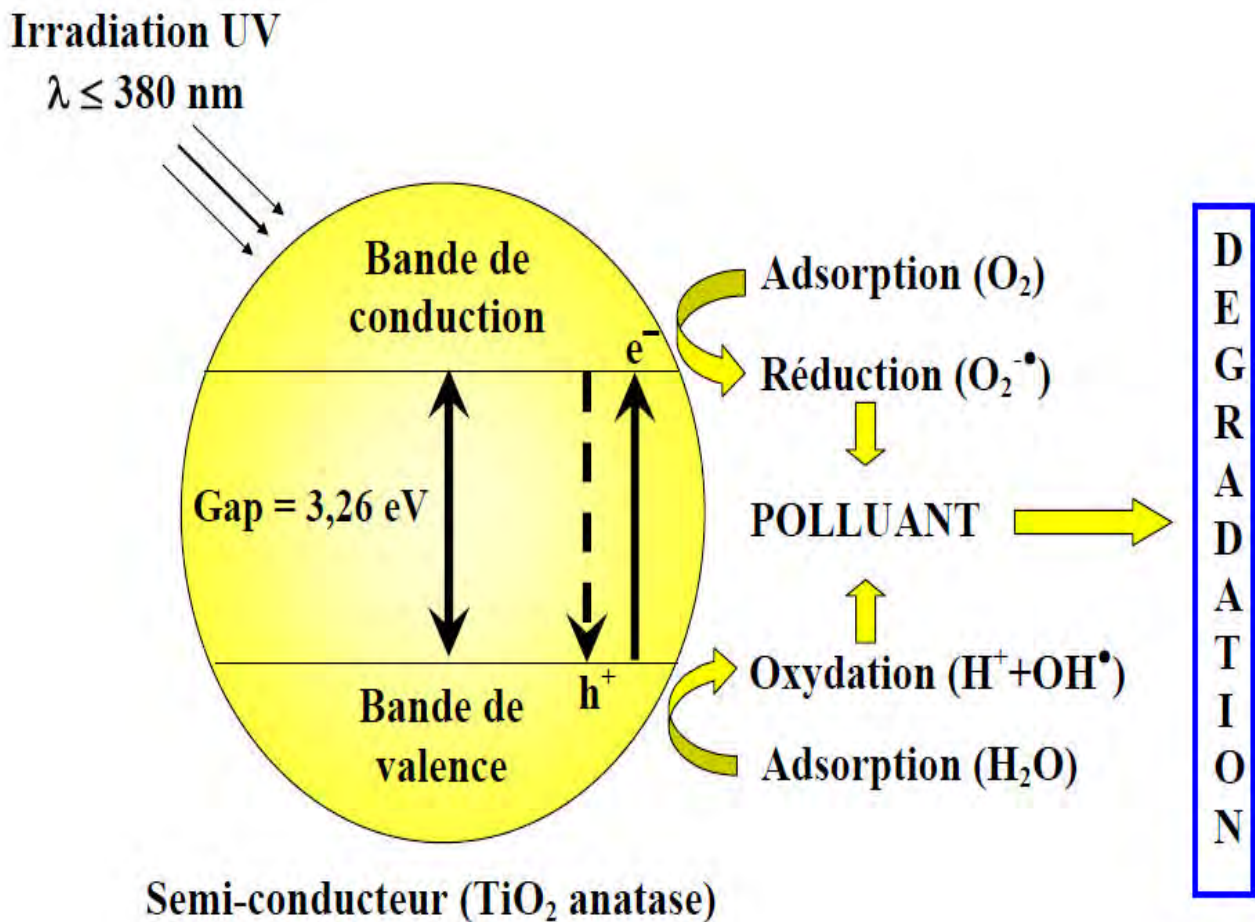


Figure I.9. Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 anatase.

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semiconducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^{\bullet}) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (figure I.9 et équations I.5 et I.6) [56,57]. Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($O_2^{\bullet-}$) (figure I.9 et équation I.7) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs. Les trous, ainsi que les radicaux OH^{\bullet} et $O_2^{\bullet-}$, sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO_2 ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants, comme par exemple ceux découlant des réactions décrites par les équations I.8 à I.12 [59].



Le principal facteur limitant l'activité photocatalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur (recombinaisons radiatives). En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de TiO_2 , comme l'illustre la figure I.10.

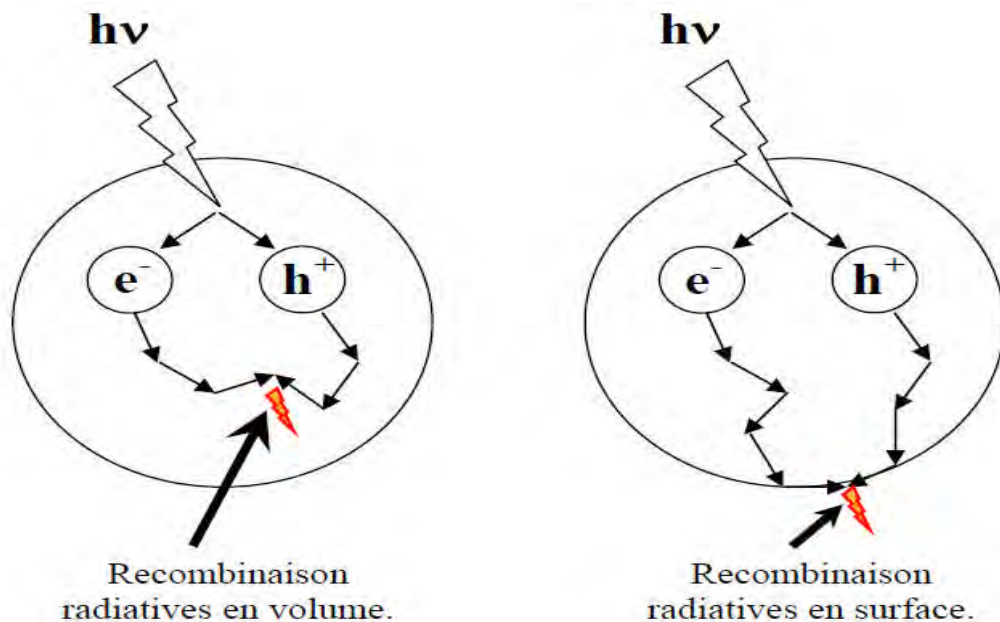


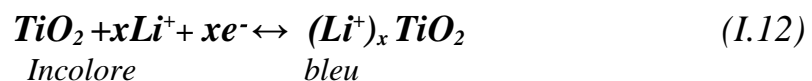
Figure I.10. Voies de recombinaisons des paires électron-trou.

Cependant, la recherche en termes d'amélioration de l'activité photocatalytique, semble prendre deux grandes orientations :

- Elargissement de la partie du spectre solaire utilisable, par le dopage du semi conducteur par d'autres métaux [60]. Ceci permettrait de réduire le gap d'énergie et par conséquent un élargissement de la partie active du spectre solaire
- Augmentation de la durée de vie de la paire active (h^+ / e^-), par l'addition en milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels : Ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ... [61].

I.1.6.3. Application dans les systèmes électrochromes

Soumis à un champ électrique, les matériaux électrochromes ont la propriété de changer de couleur, et ce de manière réversible. Ces systèmes permettent donc de moduler la transmission du flux lumineux [62]. Cette propriété résulte du changement d'état d'oxydation des cations métalliques qui composent l'oxyde. Selon que la structure de la couche mince de TiO_2 est amorphe ou cristalline, la transmission lumineuse sera modulée soit par absorption soit par réflexion. En fait, la structure des dispositifs électrochromes est complexe. Ils sont formés par la superposition de trois revêtements pris en sandwich entre deux plaques de verre conductrices. La variation de la transmission optique est généralement due à la coloration de la couche électrochrome lors de l'insertion de cations H^+ ou Li^+ [63], ce qui correspond à un oxyde de valence mixte selon la réaction :



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

I.1.6.4. Application dans l'optique

I.1.6.4.1. Guide d'onde planaire

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

L'étude théorique de la propagation d'une onde dans un guide plan à saut d'indice est présentée brièvement ci dessous. Seul le cas idéal où les trois milieux constituant le guide sont considérés diélectriques, isotropes, sans perte et d'épaisseur constante sera traité [64].

I.1.6.4.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde

La lumière se propage dans la direction de l'axe y par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante (la couche) d'épaisseur e . Cette propagation est représentée sur la figure (I.11).

Le principe de la propagation de la lumière dans des guides peut être traité dans une première approche par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique, et par l'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

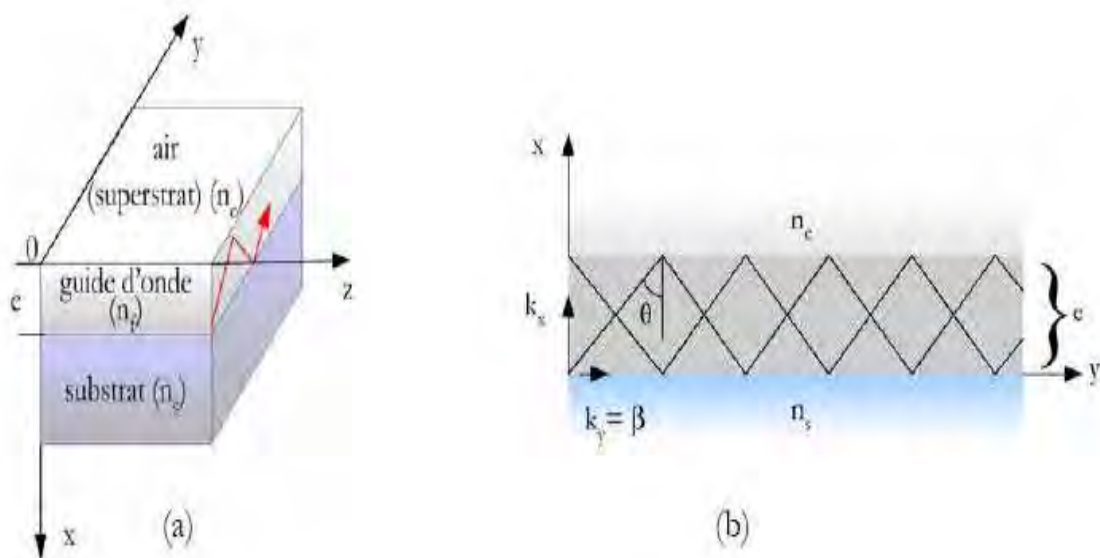


Figure I.11. Représentation d'un mode guidé suivant la direction y d'un guide d'onde plan à saut d'indice a) et le schéma de propagation dans un guide à deux dimensions b) [64].

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

$$\theta_c = \text{Sin}^{-1} n_c/n_f \quad (I.13)$$

et $\theta_s = \text{Sin}^{-1} n_s/n_c \quad (I.14)$

Dans notre cas $n_s > n_c$, d'où $\theta_s > \theta_c$. La lumière est alors confinée dans la couche guidante par des réflexions internes aux interfaces supérieures et inférieures, et se propage suivant des trajectoires en zigzag périodiques le long du guide (figure I.11).

Le vecteur d'onde k , caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :

$$k = 2 \pi / \lambda = 2 \pi / \lambda_0 = k_0 n_f = \omega / v_f \quad (I.15)$$

Où k et k_0 : vecteurs d'onde dans le vide et dans le guide.

λ et λ_0 : longueurs d'onde dans le vide et dans le guide.

v_f : vitesse de propagation dans le guide.

ω : fréquence de propagation du signal.

Les modes guidés sont généralement caractérisés par leur constante de propagation β :

$$\beta = \omega / v_f = k_0 n_f \text{Sin}\theta \quad (I.16)$$

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

$$N_m = \beta / k_0 = n_f \text{Sin}\theta \quad (I.17)$$

La constante de propagation et l'indice effectif doivent satisfaire les conditions suivantes pour avoir des modes guidés à l'intérieur de la couche: $K_0 n_s < \beta < K_0 n_f$, $n_s < N_m < n_f$.

I.1.7. Le dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa

concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 , de la technique et des conditions de préparation.

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

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

I.1.7.1. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde de TiO_2 avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches [65] et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent [66-71]. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite [72] Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [73].

I.1.7.2. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [74] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [75], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage.

Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO_2 par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [76-80].

I.2. L'oxyde d'étain SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [81]. SnO₂ est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement. Il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [82].

I.2.1. Structure cristalline

La cassitérite SnO₂ possède la même structure cristallographique que TiO₂ rutile, c'est à dire la structure tétragonale ($a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.186 \text{ \AA}$) (figure I.12).

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène.

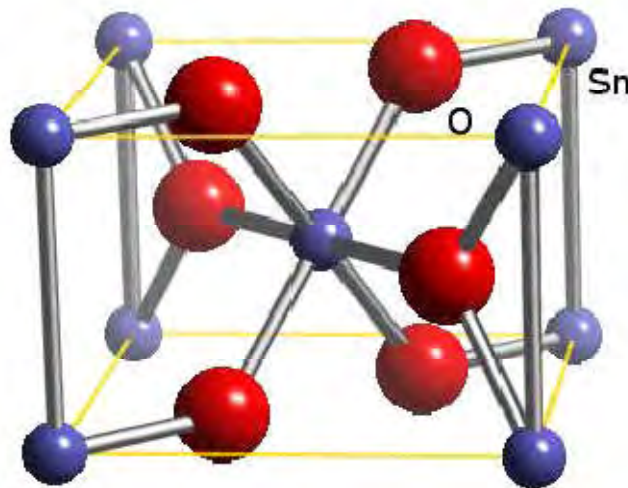


Figure. I.12. Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile).

I.2.2. Le gap du SnO₂

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV. Ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.13) (\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

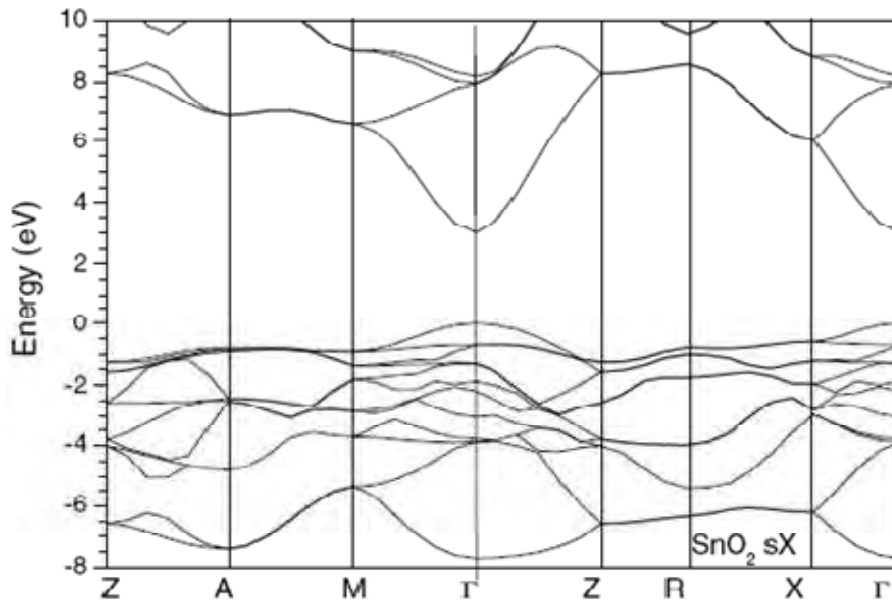


Figure I.13: Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.

I.2.3. Propriétés optiques

SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres.

I.2.4. Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stoechiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO₂ et Sn à une température de recuit de 450°C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stoechiométrie SnO₂.

- **Le couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$**

Les couples d'oxydes à base de TiO_2 ont trouvé un large éventail d'applications dans les domaines de la photo-catalyse, des cellules solaires, et de la purification de l'air.

Durant ces dernières années il y a eu beaucoup de la publication d'études liées à des bicouches de TiO_2 avec SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO [83-91] destinées à l'amélioration de l'activité photo-catalytique de TiO_2 .

Les couples d'oxyde $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ attirent beaucoup d'attention. Une approche efficace pour réaliser la séparation (électron-trou) photo-générées est l'accouplement de deux oxydes avec des bandes de conduction et de valence appropriée. Un tel couple d'oxydes peut augmenter l'efficacité photo-catalytique en réduisant sensiblement la vitesse de recombinaison des paires électron-trou. Il est utile de noter que les gaps optiques de TiO_2 et de SnO_2 sont respectivement 3.2 eV et 3.6 eV. Beaucoup d'études ont étudié le transfert d'électrons à partir de TiO_2 vers SnO_2 qui est provoqué par la différence dans les lacunes de bande des deux oxydes formant la bicouche [92] (figure I.14).

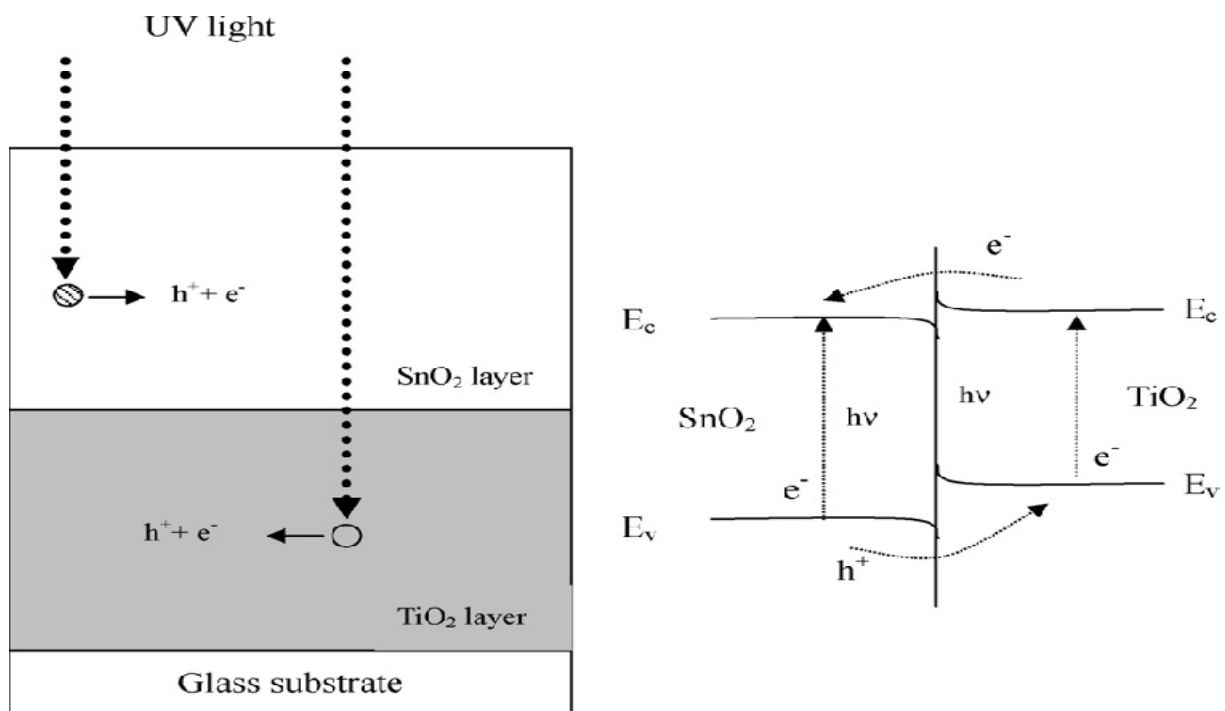


Figure. I. 13. Schéma de principe de transfert de charges dans le couple d'oxydes $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$.

(○) : Excitation formée dans la couche TiO_2 ; (⊗) : excitation formée dans la couche SnO_2 [92].

I.3. Méthodes de dépôt de couches minces de TiO₂

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces d'oxyde de titane. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles: les méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes chimiques, on citera: le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD »), la méthode Sol-Gel et la technique d'atomisation ultrasonique (pyrolyse). Les méthodes physiques de dépôt de films TiO₂ les plus utilisées sont l'ablation laser pulsé (PLD) et la pulvérisation cathodique.

I.3.1. Les méthodes de dépôts par voie chimique:

I.3.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur :

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

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

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

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure 1.15 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat ;
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat ;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat ;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;

6. désorption des espèces produites ;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

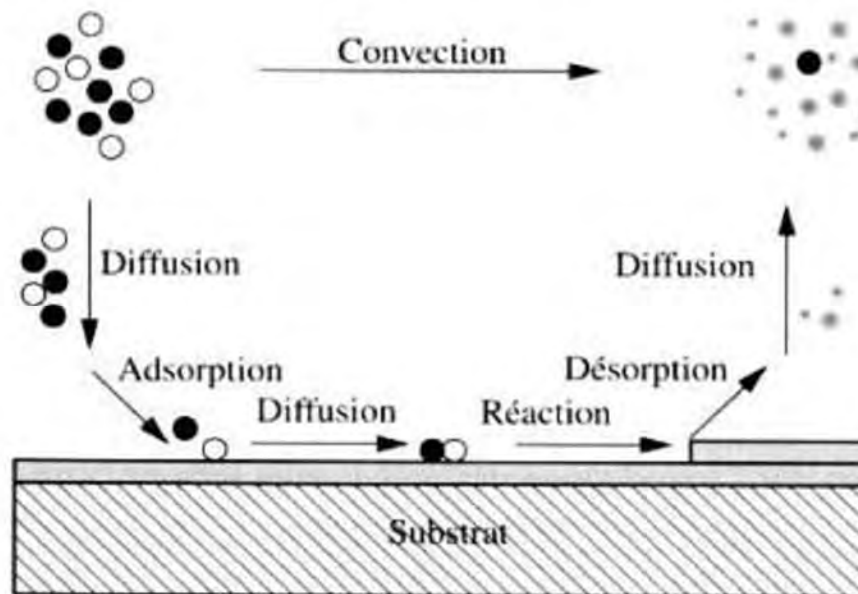


Figure 1.15. Illustration des diverses étapes du procédé CVD

Sous l'impulsion des nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées :

- Low-pressure CVD (LPCVD) - entre 1 atm. et 10^{-8} Torr - la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.
- Atomic layer CVD (ALCVD) - dépôts successifs de couches de différents matériaux qui doivent réagir pour former une monocouche avant de débiter une autre.
- Metalorganic CVD (MOCVD) – un procédé CVD basé sur le dépôt et la réaction (décomposition) en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques (MOCVD) réagissant à basses températures (300-800 °C).

I.3.1.2. La pyrolyse :

On peut également obtenir des couches d'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD (Spray Pyrolyse Deposition). La technique SPD est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé (figure I.16). La température du substrat permet l'activation de la réaction

chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air à l'inverse du procédé CVD qui nécessite un vide.

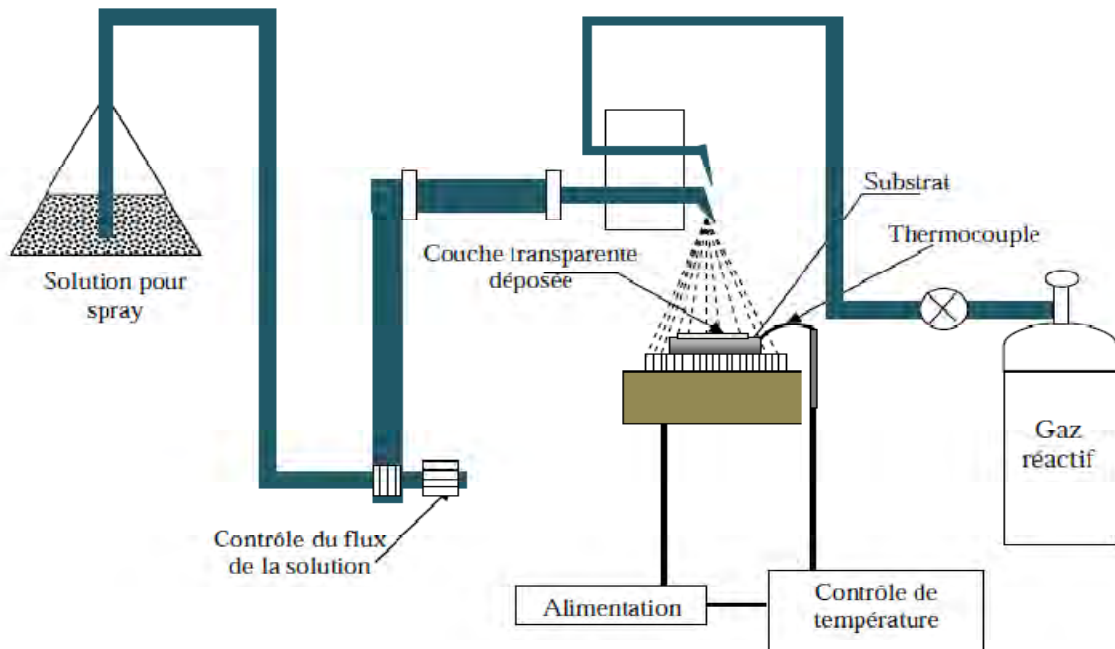


Figure. I.16. Schéma du dispositif spray.

I.3.2. Les méthodes de dépôts par voie physique:

I.3.2.1. L'ablation laser pulsé (PLD)

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non) (figure I.17). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($H=193\text{ nm}$) à l'infrarouge ($H=10.6\text{ }\mu\text{m}$).

On peut résumer les principaux avantages de cette technique, utilisé dans le présent travail, comme suit:

- ❖ simplicité de la technique,
- ❖ transfert stoechiométrique de la cible au substrat,
- ❖ possibilité de déposer des hétérostructures,

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent diverger d'une publication à l'autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, il est rapporté que lors de l'utilisation d'un même type de laser les conditions de dépôt sont assez proches.

Les atmosphères les plus utilisées sont de trois types :

- ❖ O_2 (100%),
- ❖ O_2+Ar (pourcentage variables),
- ❖ $O_2 + O_3$ (pourcentage variables).

Les lasers utilisés sont de préférence de longueur d'onde nanométrique (ArF, KrF, XeCl, Nd-YAG...) avec de plus en plus l'apparition de lasers pico voire femtosecondes qui présentent l'avantage d'abaisser le seuil d'ablation. Leur coût reste cependant encore très élevé.

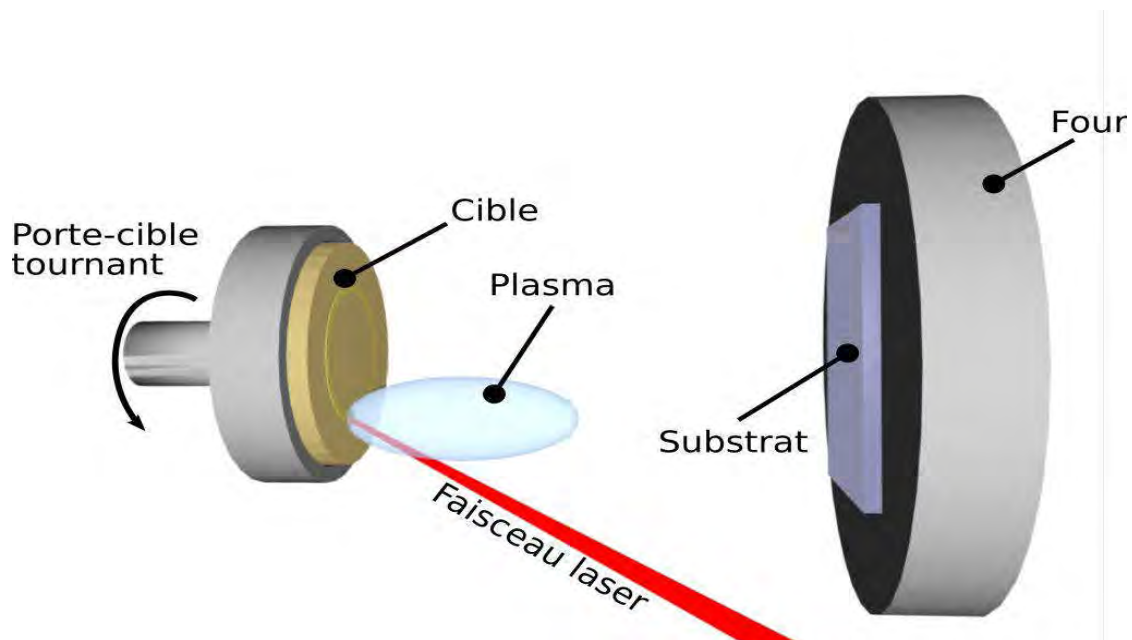


Figure I.17. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

I.3.2.2. La pulvérisation:

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma lumineux permettant de déposer tout type de matériau : simple ou composé, réfractaire ou non, conducteurs ou diélectriques.

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'une cible solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon.

En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du matériau bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

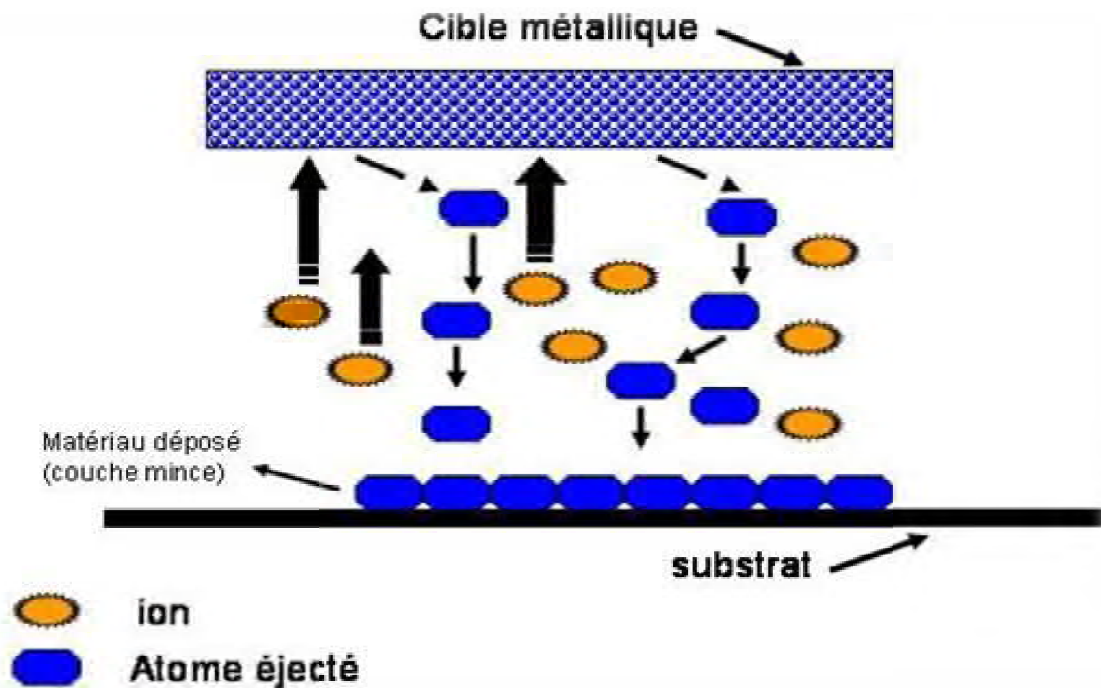


Figure I.17: Schéma du processus de pulvérisation

L'énergie des atomes éjectés par pulvérisation est considérablement élevée. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat. Les ions utilisés pour l'arrachage des atomes de la cible du matériau à déposer peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES :
ÉLABORATION ET
CARACTÉRISATION

Chapitre II

Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation

II.1. Le procédé 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 mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. 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 (figure II.1).

II.1.1. 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 constitue le composé central de la solution.

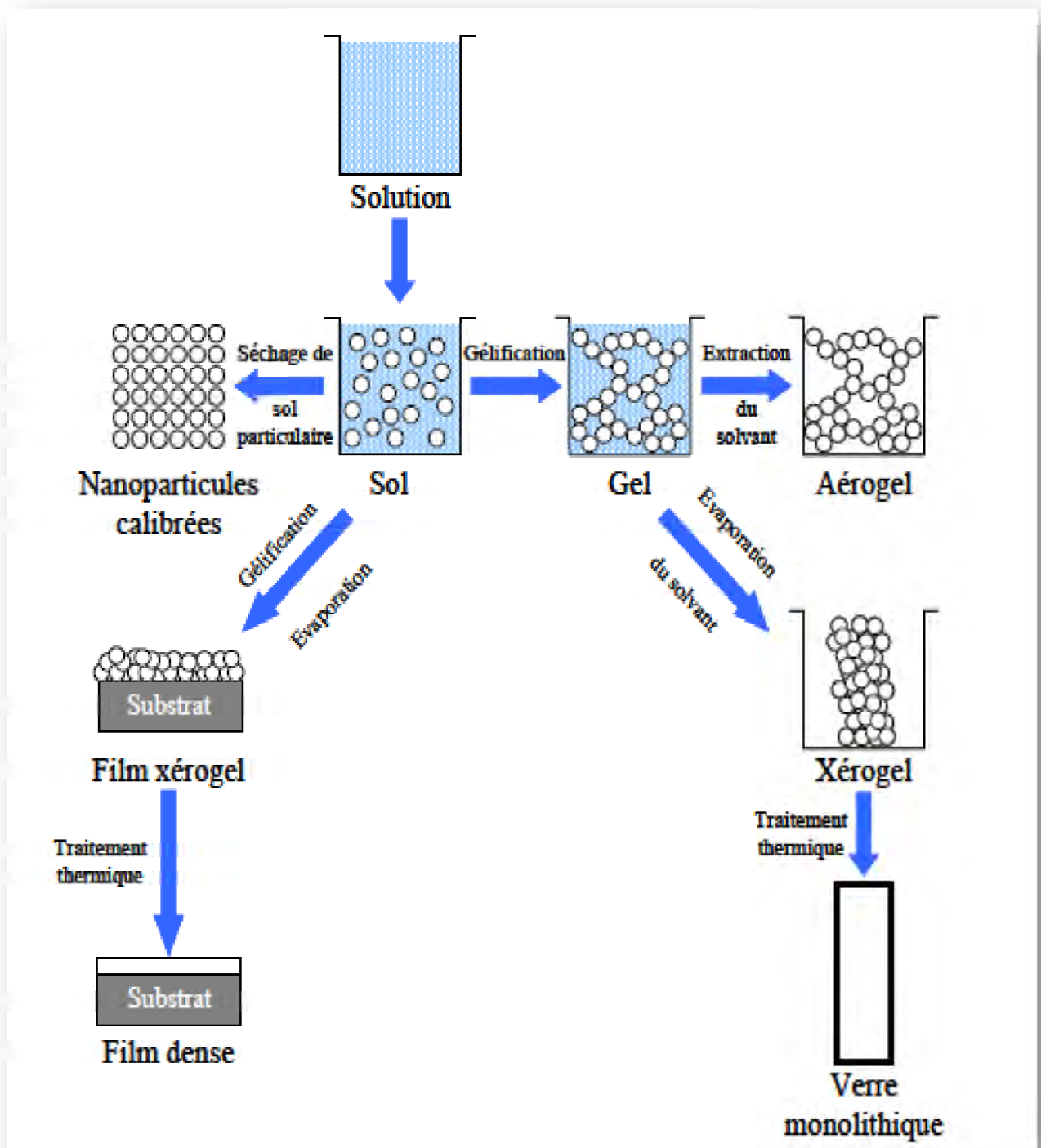


Figure II.1. Etapes et potentiel de la chimie sol-gel.

II.1.1.1. les précurseurs

Les précurseurs constituant « le sol » peuvent être de deux natures. Ce sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. Le système est alors dans l'état gel [93].

- Les précurseurs inorganiques : Ce sont des sels de type cation métallique. Dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.

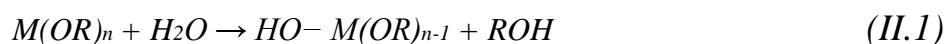
- Les précurseurs métal-organiques: les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) , dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de type M-O-M (figure II.2).

II.1.2. Mécanismes réactionnels

Le détail 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.

II.1.2.1. L'hydrolyse :

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



La figure (II.2) montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

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 ce que l'on appelle la polycondensation.

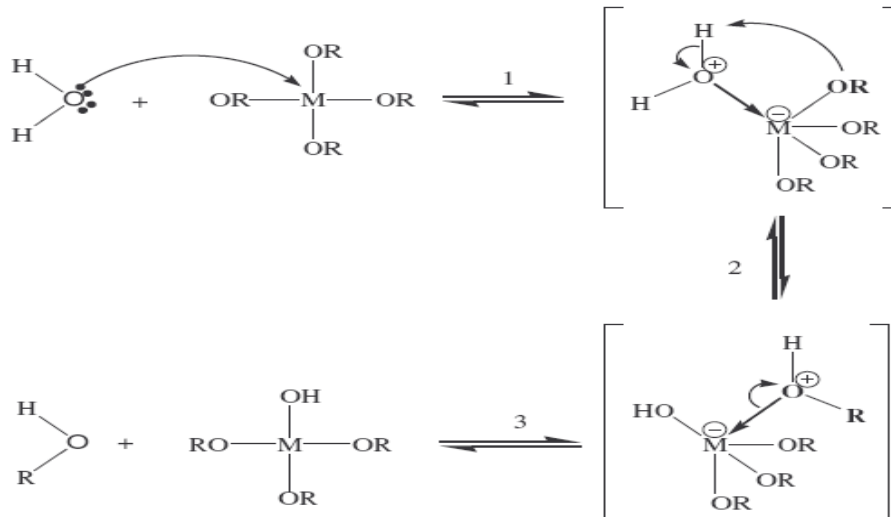


Figure. II.2. Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques.

II.1.2.2. La polymérisation inorganique

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence [94].

a) La polycondensation

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont $M-O-M$ avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [95].

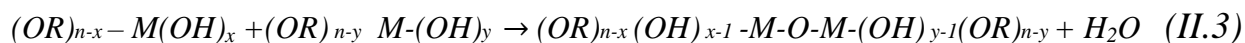
i) Alcoxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont l'un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse



ii) Oxolation

La réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés :



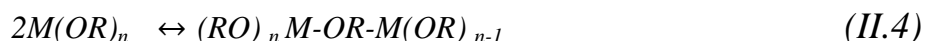
Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

b) La polymérisation par coordination

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alkoxyde ($N-z$ différent de 0), où N est le nombre de coordination maximum du cation métallique et Z le degré d'oxydation du métal dans l'alkoxyde. Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont $M-OX-M$ peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

i) L'alcoolation

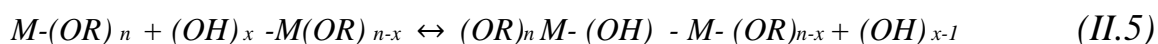
Cette réaction ne dépend pas de l'hydrolyse. Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métallique comme le montre la réaction suivante



C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

ii) L'olation

Contrairement à l'alcoolation, l'olation nécessite une hydrolyse préalable d'un alkoxyde métallique. Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle comme le montre la réaction suivante :



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant de ces réactions dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alkoxydes) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alkoxyde métallique, solvant, température).

II.1.3. la transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir 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) [96]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.3 en fonction du temps. A la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [97]. Leur élimination se fait par chauffage thermique.

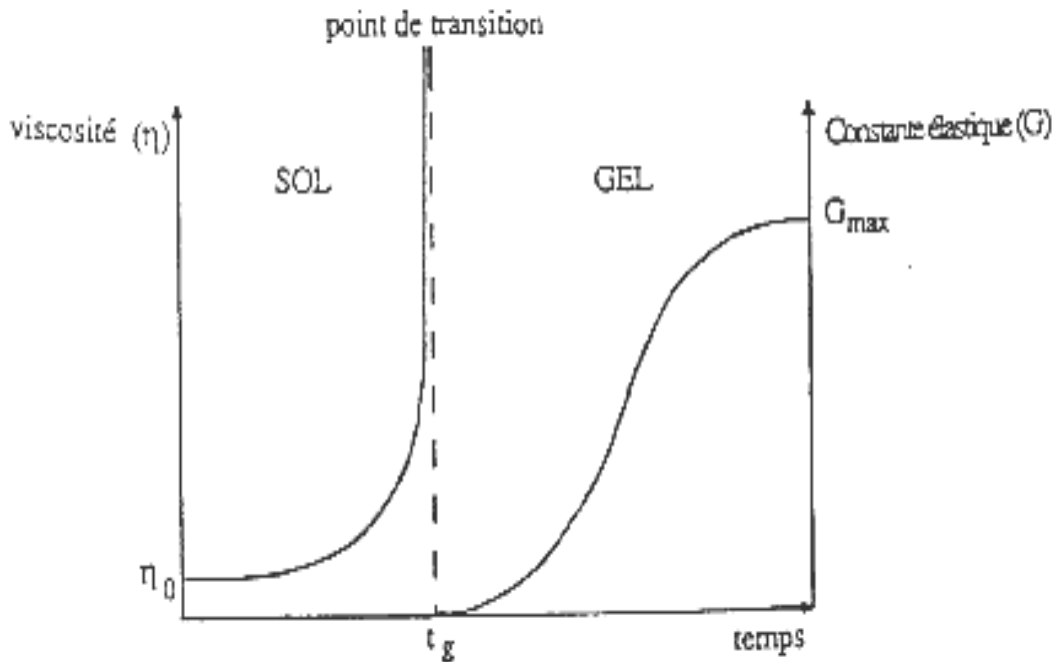


Figure. II.3. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

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

II.1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et, par conséquent, elle 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, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol.
- ❖ **Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration** : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- ❖ **Le solvant** : Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent il est 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'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.
- ❖ **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation. Un exemple d'assemblages d'amas polymérique est donné par la figure II.4.

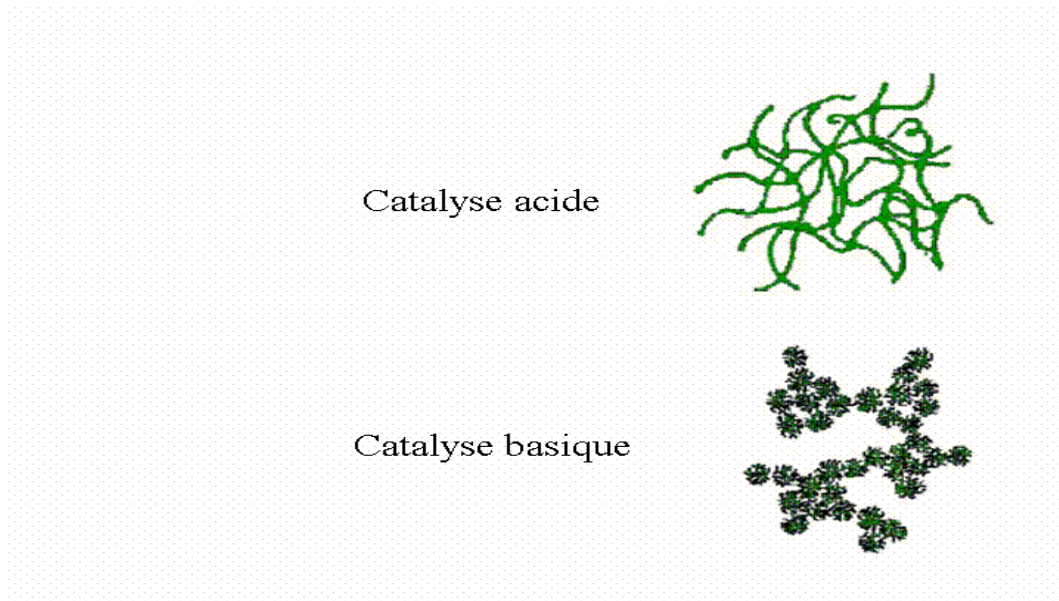


Figure. II.4. Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

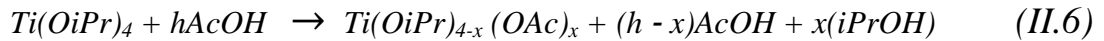
La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur intervient également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionne partiellement les propriétés physiques.

Nous présentons maintenant les différentes étapes suivies lors de la réalisation des films de TiO_2 et nous soulignerons les différentes démarches pour réaliser des films de bonne qualité

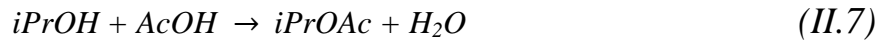
II.1.5. Préparation de la solution de dépôt

Le sol de l'oxyde de titane TiO_2 est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 97% (ALDRICH). Pour l'élaboration du sol de TiO_2 sept étapes sont nécessaires :

1. On verse dans un bêcher, sous agitation, de l'isopropoxyde de titane.
2. On ajoute goutte à goutte l'isopropanol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ afin de diluer le composé précédent.
3. On mélange pendant dix minutes.
4. On ajoute goutte à goutte l'acide acétique CH_3COOH , selon le rapport molaire h pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. L'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiP } r)_4$) est alors hydrolysé par l'acide acétique (AcOH) de la façon suivante : rapport molaire h :



L'acide acétique permet la libération de molécules d'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol (*iPrOH*) de manière progressive et homogène :



Les molécules d'eau jouent un rôle essentiel dans la formation du film sol-gel.

Elles conduisent à l'hydrolyse et à la condensation des molécules d'isopropoxyde de titane.

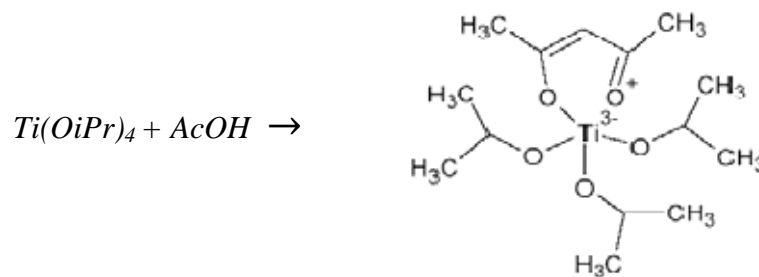


Figure II.5. Structure du complexe $Ti(OiPr)_4(AcOH)$ d'après Sanchez et al. (SAN, 1988)

5. On mélange durant dix minutes.

6. On verse du méthanol CH_3OH dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Le méthanol a l'avantage d'offrir une bonne mouillabilité des substrats et il s'élimine rapidement par évaporation.

7. On mélange durant une heure.

La stabilité du sol dépend de la quantité d'acide acétique. Selon la valeur du rapport molaire h , on constate un changement de la durée de conservation. Il est difficile de déterminer le rapport optimum qui doit donner lieu au compromis entre un sol stable et la formation rapide d'une couche homogène lors du tirage. Ajouté en faible quantité, il permet d'obtenir un sol se conservant pendant plusieurs mois. En excès, il entraîne l'effet inverse par synthèse d'une trop grande quantité d'eau.

Cette solution de couleur jaunâtre est transparente et est légèrement visqueuse.

Le dopage de TiO_2 en phase liquide dans le procédé sol-gel favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant. Nous avons utilisé le

précurseur chlorure de fer. $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour doper la solution de TiO_2 au fer à différentes concentrations atomiques (0-7%)

II.1.6. Elaboration des films minces de TiO_2

Il est bien connu que la nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Cependant, le substrat ne doit pas contaminer le film, assurer une bonne adhérence des dépôts et supporter le traitement thermique nécessaire à la cristallisation du film.

II.1.6.1. Choix du substrat

Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de 520 °C. D'autres dépôts ont été obtenus sur des substrats de silicium monocristallin Si(100). Ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches. Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées. Si est complètement opaque dans le domaine visible, ce qui complique parfois la caractérisation optique des films dans certaines gammes de longueur d'onde.

Le couple d'oxyde $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ a été préparé en déposant TiO_2 sur SnO_2 préalablement synthétisé sur du verre par voie sol-gel.

II.1.6.2 Nettoyage des substrats :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface du substrat. Pour cela, les substrats avant leur trempage dans la solution, ont été nettoyés selon le protocole standard suivant :

- Nettoyage dans un bain d'acétone sous ultra-son pendant 5 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec le méthanol sous ultra-son pendant 5 min.
- Séchage.

II.1.6.3. Le dépôt du film par dip-coating

Avant de réaliser le dépôt la solution est filtrée afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. La technique que nous avons utilisée pour l'élaboration de films minces TiO_2 est la méthode de trempage-retrait plus connue sous le nom de « dip-coating ».

Le principe de base de cette technique est relativement simple. Le substrat est trempé dans le sol, puis retiré à vitesse constante (U). Ce mouvement entraîne une couche de liquide sur le substrat (figure II.6).

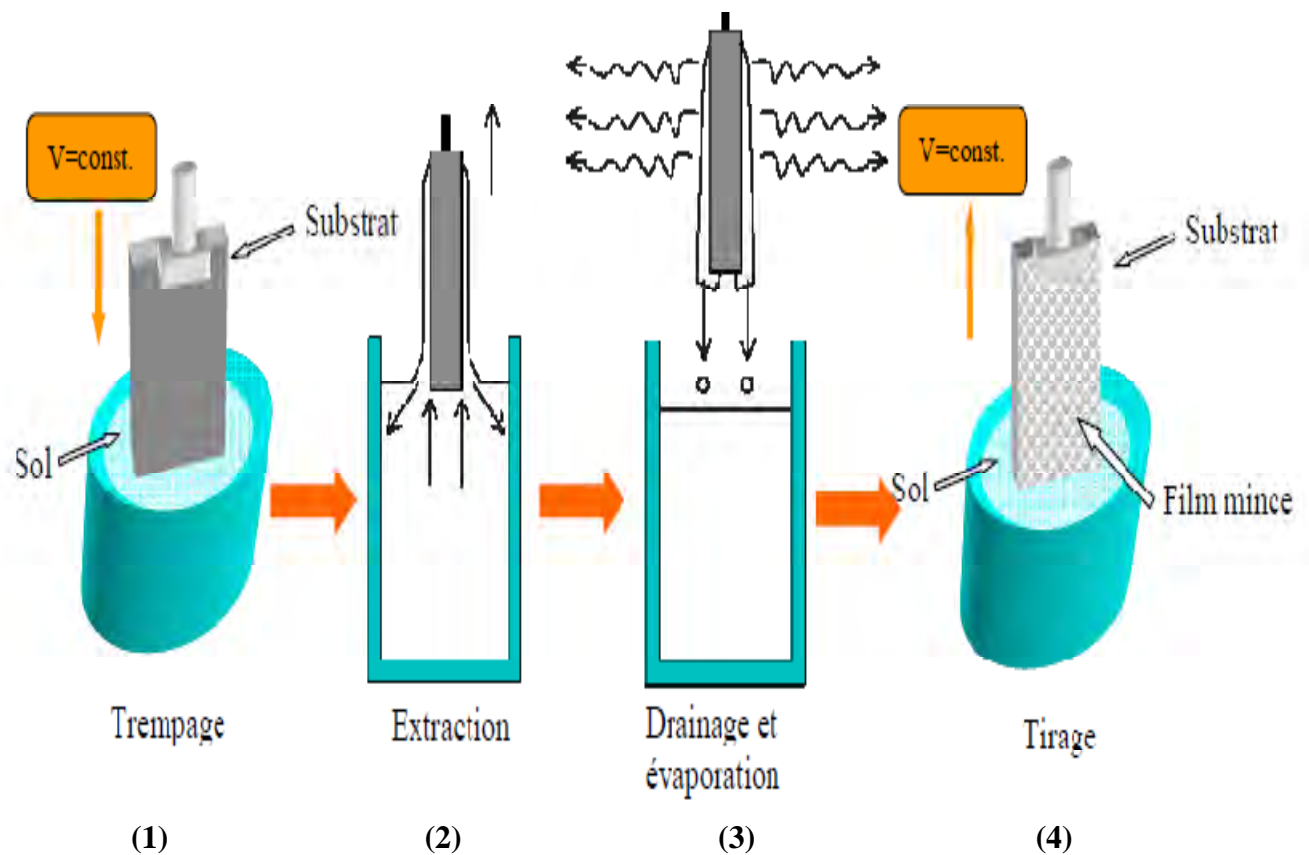


Figure. II.6. Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating).

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide représentée sur la figure II.6. 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 du réseau tridimensionnel de chaînes polymériques remplis de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt.

La physique du procédé de dépôt a été largement étudiée par Brinker et Scherer [95] Il faut noter que plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour contrôler l'épaisseur des dépôts comme la vitesse de tirage, la densité de la solution et la viscosité, comme en atteste la relation [95] :

$$\text{épaisseur} \propto \left[\frac{\text{viscosité} \cdot \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right]^{1/2}$$

L'élaboration des films optiques comprend trois étapes : la préparation du sol, le tirage des films et le traitement thermique. Il est possible de faire varier le taux de porosité et l'épaisseur du film en jouant sur plusieurs paramètres, répartis sur ces trois étapes :

Tableau. II.1 : Paramètres influençant l'épaisseur de dépôt d'un film sol-gel.

Paramètres	Augmentation de l'épaisseur de la couche si :
Concentration de la solution %	↗
Viscosité de la solution	↗
Vitesse de dépôt	↗
Température et temps de recuit	↘

Le dépôt des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 par voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage (figure II.7) monté au laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri Constantine.

Le substrat, fixé à une pince, est soigneusement disposé au-dessus du récipient qui contient la solution (adhésion minimale de la solution au récipient). On descend alors le substrat à une vitesse constante. Une fois le substrat immergé, on laisse pendant 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. Les stries 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.

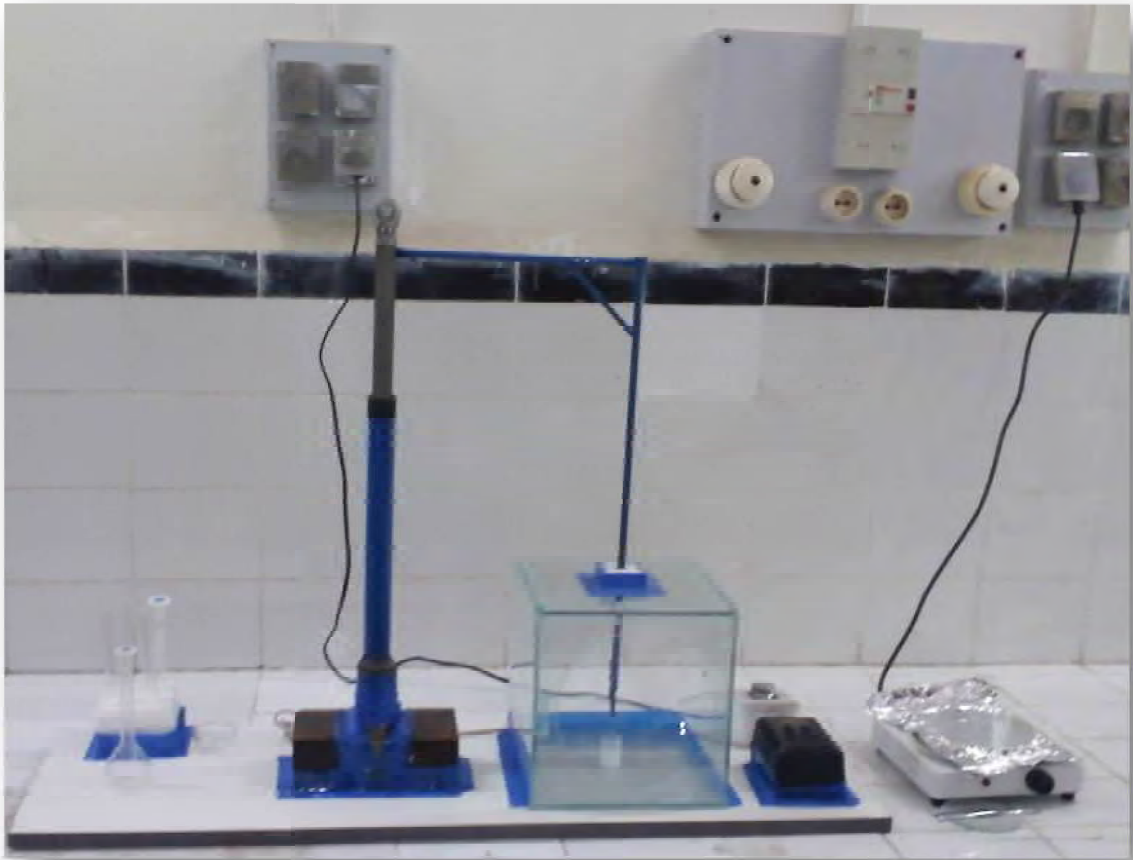


Figure. II.7. Dispositif expérimental de trempage-tirage pour l'élaboration des films TiO_2 .

L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en plexiglas, ce qui permet d'éviter la contamination des couches formées par les poussières extérieures.

II.1.7. Densification des couches minces

L'étape de la formation des gels et du dépôt est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C , et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique destiné à le transformer en un film dense.

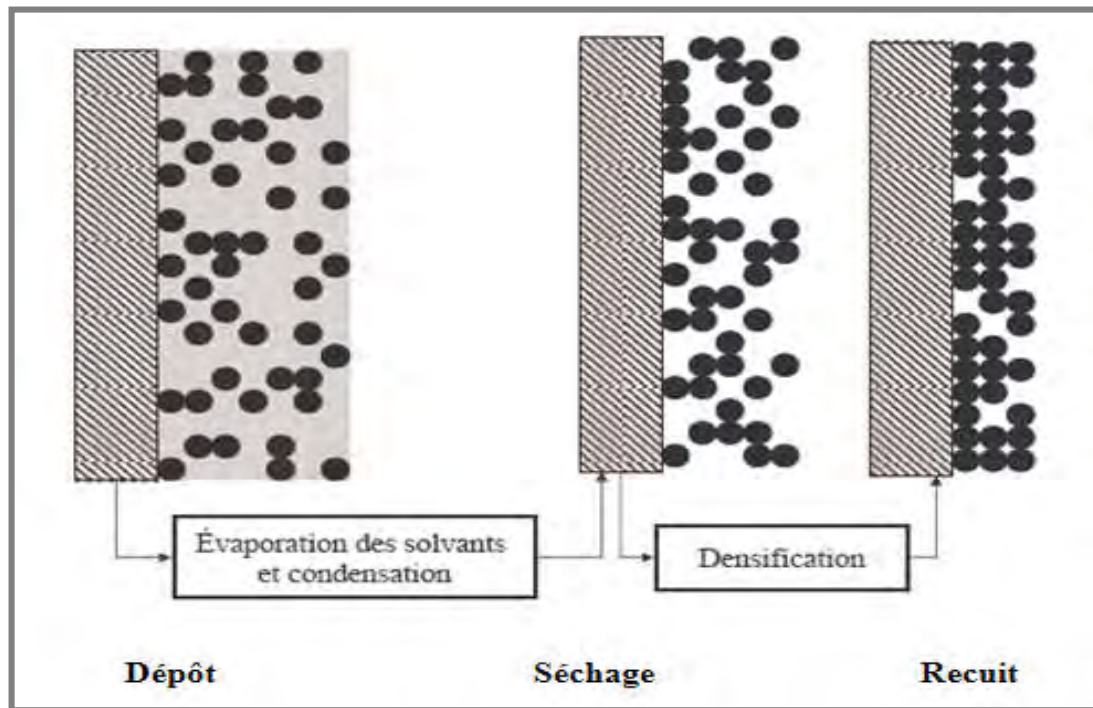


Figure. II.8. Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces.

Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité structurales (figure II.8). Si le séchage est réalisé à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être effectués dans une gamme de température et à différents temps de maintien.

II.1.7.1. Influence de séchage sur la structure obtenue

Le séchage est un traitement thermique à basse température (100°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Ti-OH présents dans le gel. Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures.

Deux mécanismes sont à l'origine de ces fissures :

- **Contraintes mécaniques** : la vitesse d'évaporation peut amener des contraintes mécaniques importantes. En effet, pour maintenir le ménisque liquide-vapeur à la surface du gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse. A cause de la très faible perméabilité des gels, la diffusion du solvant est retardée entre le cœur et la surface du

matériau. Un gradient de pression s'y développe (selon la loi de Darcy [98]) et la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique qui augmente si la perméabilité du milieu diminue [99].

En séchant, les gels risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes. Ces risques augmentent avec la perte de porosité qui défavorise la perméabilité.

• **Relaxation** : Au cours de l'évaporation du solvant à la surface du gel, le réseau solide se densifie. La rigidité et donc la résistance à la compression de cette « croûte » augmentent jusqu'à la compensation des tensions capillaires. A ce moment, il existe des pores vides qui ne se sont pas effondrés et qui peuvent servir de goulot d'évacuation (rapide) pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [100].

Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résistera pas aux contraintes exercées par les forces capillaires, ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Pour conserver le gel sous forme d'aérogels monolithiques la technique la plus employée est celle du séchage supercritique [101-102]. Cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre, il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur, on parle alors de conditions supercritiques.

Cependant, il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels monolithiques. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel avec en particulier un séchage très lent, ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon. D'autre part le traitement thermique doit être adapté afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

II.1.7.2. le recuit des couches minces

Le recuit thermique a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Rappelons que les groupements alkoxydes jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation du réseau oxyde, et que leur élimination totale est donc un préalable à la cristallisation. D'un point de vue thermodynamique, un xérogel possède une énergie libre

d'interface très inférieure à celle d'une structure polycristalline [103,104]. Cependant, son énergie libre volumique est très importante et le xérogel est dans un état métastable par rapport à la structure cristalline correspondante. C'est donc la minimisation de l'énergie interne du réseau amorphe qui va entraîner la cristallisation. Lors du changement de phase, il existe une barrière énergétique à franchir pour la création de noyaux de cristallisation (nucléi). De plus, les nucléi ainsi créés étant de dimensions très réduites, l'effet de l'énergie libre de surface sera accentué et les nucléi seront donc en équilibre instable. Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle les nucléi formés seront dissous. Lorsque la température augmente, la barrière de nucléation et la taille critique des nucléi diminuent, ce qui augmente leur probabilité d'apparition [105,106]. Par ailleurs, les cristallites découlant de ces nucléi vont avoir tendance à croître en taille sous l'effet du traitement thermique. La croissance cristalline est un processus thermoactivé généralement décrit par un mécanisme de migration atomique aux joints de grains [107].

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, les recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons élaborés inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

L'organigramme ci-dessous schématise les différentes étapes de fabrication des couches minces d'oxyde de titane non dopées et dopées.

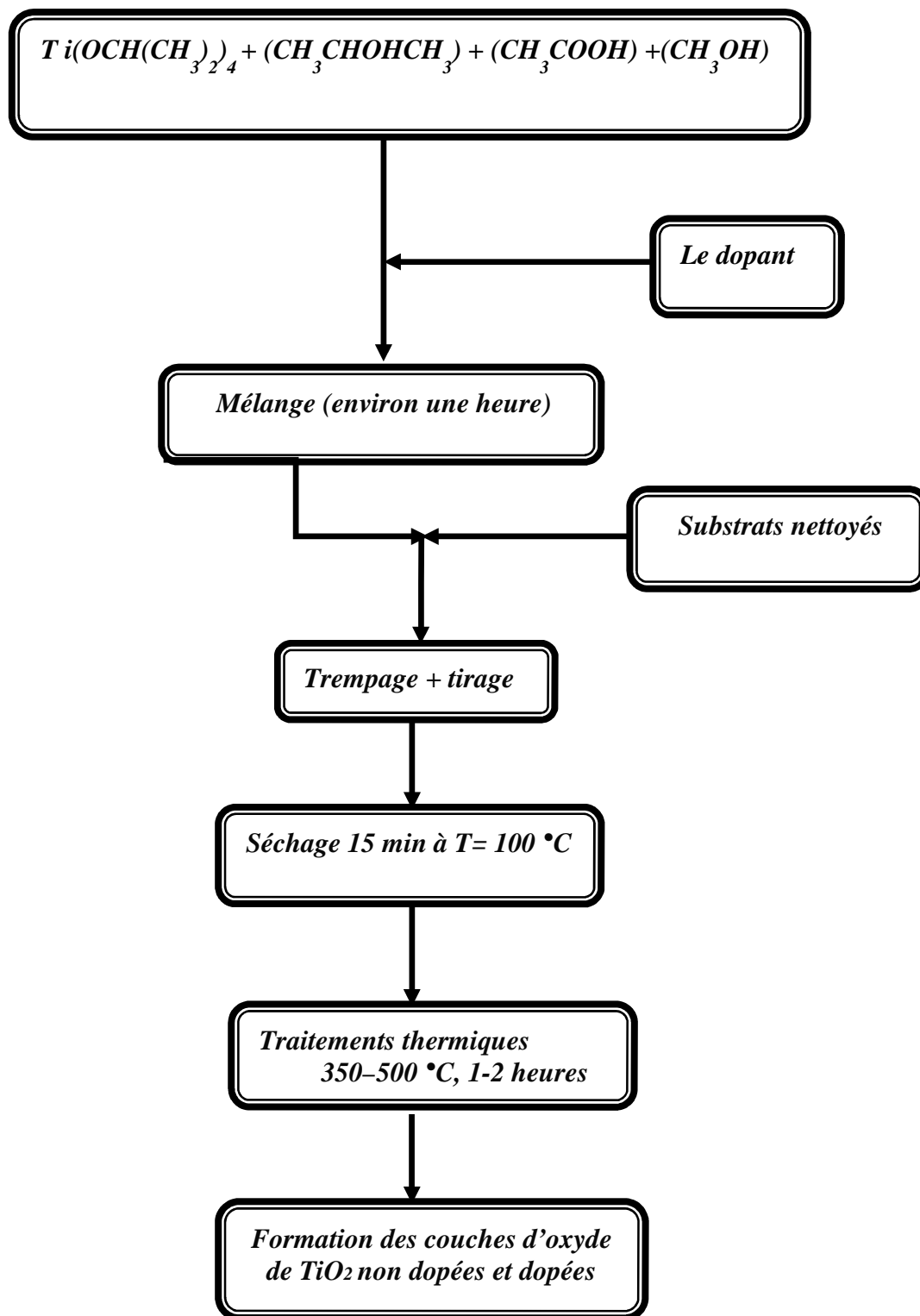


Figure II.9. Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane.

II.2. Techniques de caractérisation.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est mise en œuvre pour la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches TiO₂ déposées.

Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure (II.10).

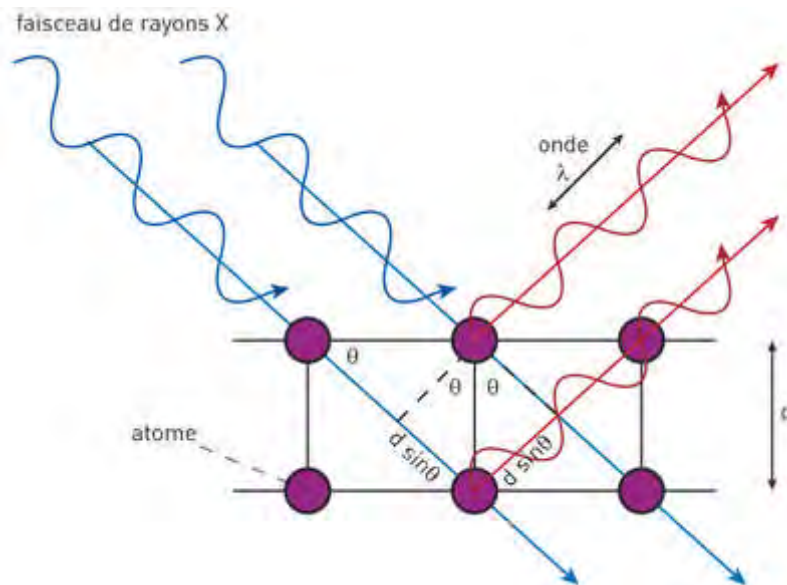


Figure. II.10. Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

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

$$2 d_{hkl} \cdot \sin (\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (II.8)$$

avec :

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

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

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type **Panalytical X'PERT** avec un détecteur **XCELERTOR** du Département de Génie des Procédés de l'Université Abderrahmane Mira (Béjaia)

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

Dans le cadre de notre travail la source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV – 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque de 0.54° , un pas angulaire de 0.017° avec un temps d'acquisition $0.05s$. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ$ et 80° .

La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM).

II.2.2. La spectroscopie UV-Visible

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

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (*le gap*) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *SHUMAZU (UV 310IPC)* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC.

Détermination du gap et de l'indice de réfraction:

Lorsque le spectre de transmission enregistré présente des ondulations dans le domaine de la lumière visible (figure II.11) qui sont en réalité des franges d'interférence dues aux réflexions multiples à l'intérieur des films transparents analysés. La détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction est rendue possible grâce à la méthode de Swanpoel [104].

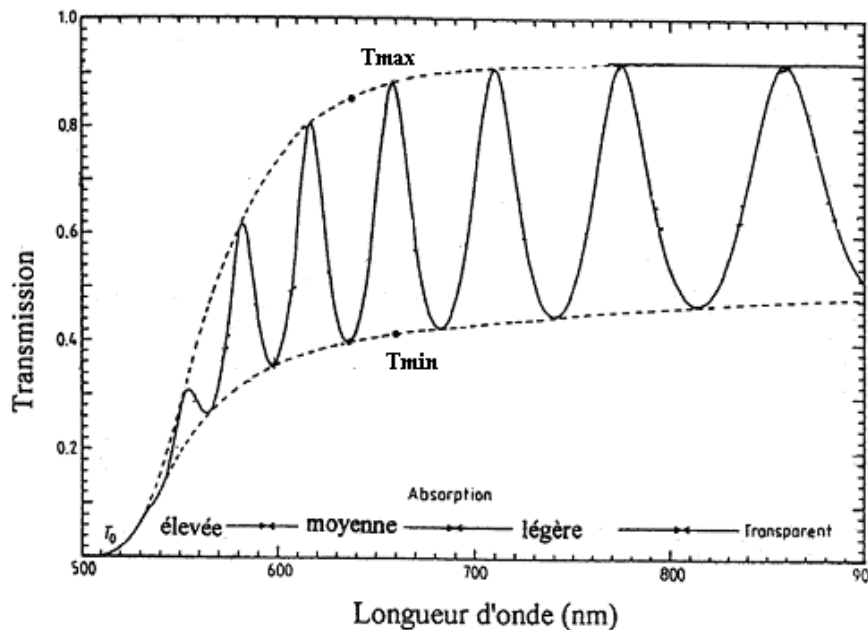


Figure. II.11: spectre de transmission présentant des ondulations dans le visible

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

$$n_{12} = \left[N_{12} + (N_{12}^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (II.9)$$

$$N_{12} = 2ns \cdot \left[\frac{(T_{Max} - T_{min\ 12})}{T_{Max} \cdot T_{min\ 12}} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right) \quad (II.10)$$

avec:

T_{\min} et T_{\max} : la transmission minimale et maximale pour la même longueur d'onde (figure II.11).

S: désigne l'indice de réfraction du substrat.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [108], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad (II.11)$$

α est le coefficient d'absorption.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (II.12)$$

où T est la transmission

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

E_g est le gap optique exprimé en eV,

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

$m = 2$, pour un gap indirect.

La valeur du gap est déterminée en traçant $(h\nu \alpha)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ et en extrapolant la courbe jusqu'à $(h\nu \alpha)^{1/2} = 0$ (figure II.12).

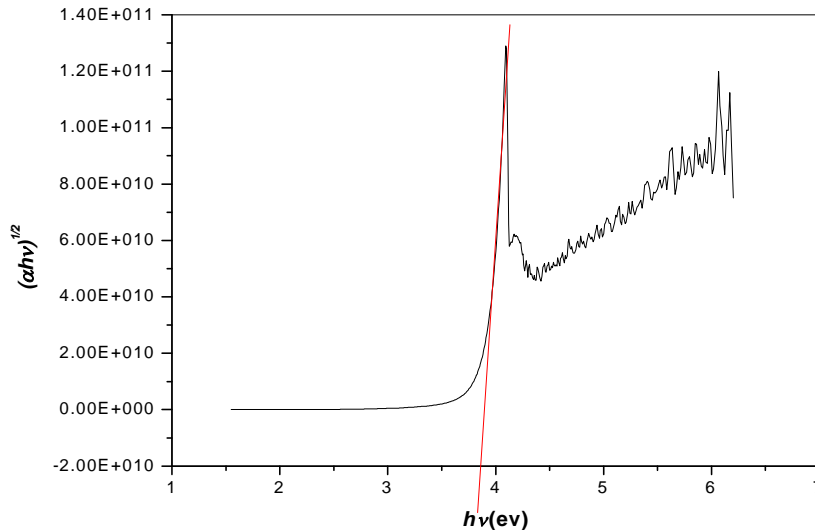


Figure II.12. Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de TiO_2 .

II.2.3. La microscopie à force atomique (AFM)

II.2.3.1. Généralités

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 de la topographie de surface comme elle permet d'étudier aussi 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.

II.2.3.2. Principe

La figure (II.13) montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction si on connaît la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

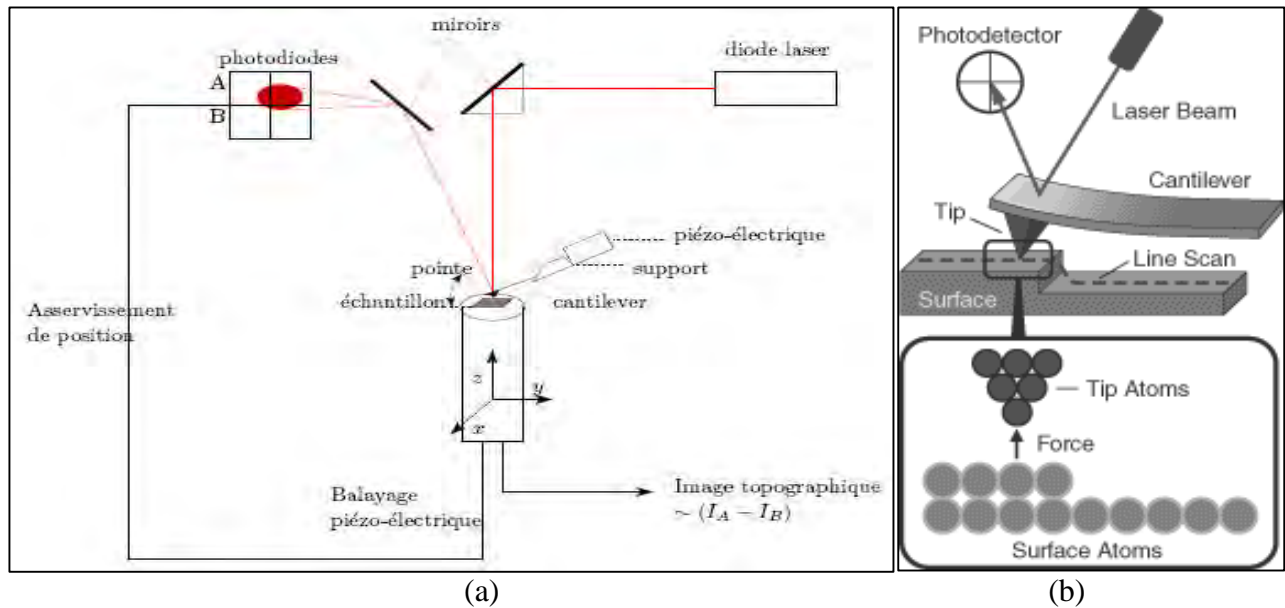


Figure. II.13. (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM). (b) Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.

La morphologie de surface des couches élaborées est analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (**PACIFIC NANOTECHNOLOGY**) du laboratoire d'Optique Appliquée-Université de Sétif. Le microscope AFM en mode contact «**tapping**» opérant est équipé de pointes en silicium dont le rayon de courbure est environ 20 nm. Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité Rms (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n-1}} \quad (II.13)$$

Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

II.2.4. Ellipsométrie spectroscopique (S.E.)

L'ellipsométrie spectroscopique est un outil de caractérisation optique qui permet l'évaluation des propriétés optiques des couches minces. L'ellipsométrie utilise la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. On désigne respectivement par "p" et "s", les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (voir figure. II. 14). La mesure donne le rapport complexe suivant:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \cdot e^{j\Delta} \quad (II.14)$$

ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques où $\tan(\psi)$ et Δ sont respectivement le module et la phase du rapport ρ . Ces deux grandeurs sont obtenues lors de la mesure ellipsométrique. Les coefficients r_p et r_s et sont appelés les coefficients de Fresnel. La détermination du rapport ρ permet, avec un modèle approprié, de remonter aux constantes optiques du matériau. D'une façon générale, une couche mince est considérée comme semi-infinie lorsque la profondeur d'analyse est inférieure à l'épaisseur du film. Lorsque cette condition est satisfaite pour un matériau, les couches inférieures et le substrat n'interviennent pas dans l'analyse. Dans le cas des matériaux semi-infinis, on utilise la formule suivante qui donne l'expression de la fonction diélectrique [109]:

$$\varepsilon = (n + ik)^2 = \sin^2(\Phi) \cdot \left(1 + \tan^2(\Phi) \cdot \frac{(1 - \rho)^2}{(1 + \rho)^2} \right) \quad (II.15)$$

Les mesures de l'ellipsométrie sont effectuées sur un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UV-visible (1.5 à 5 eV) (UVISEL Jobin-Yvon) du laboratoire GEMAC de l'Université de Versailles (France). La source de lumière qui est polarisée dans le plan parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'échantillon analysé est une lampe de Xénon de 75W qui génère un faisceau de diamètre compris entre 100 μm et 2,5 mm. Les mesures sont réalisées dans l'intervalle 250 – 800 nm avec un angle de réflexion de 45° à température ambiante.

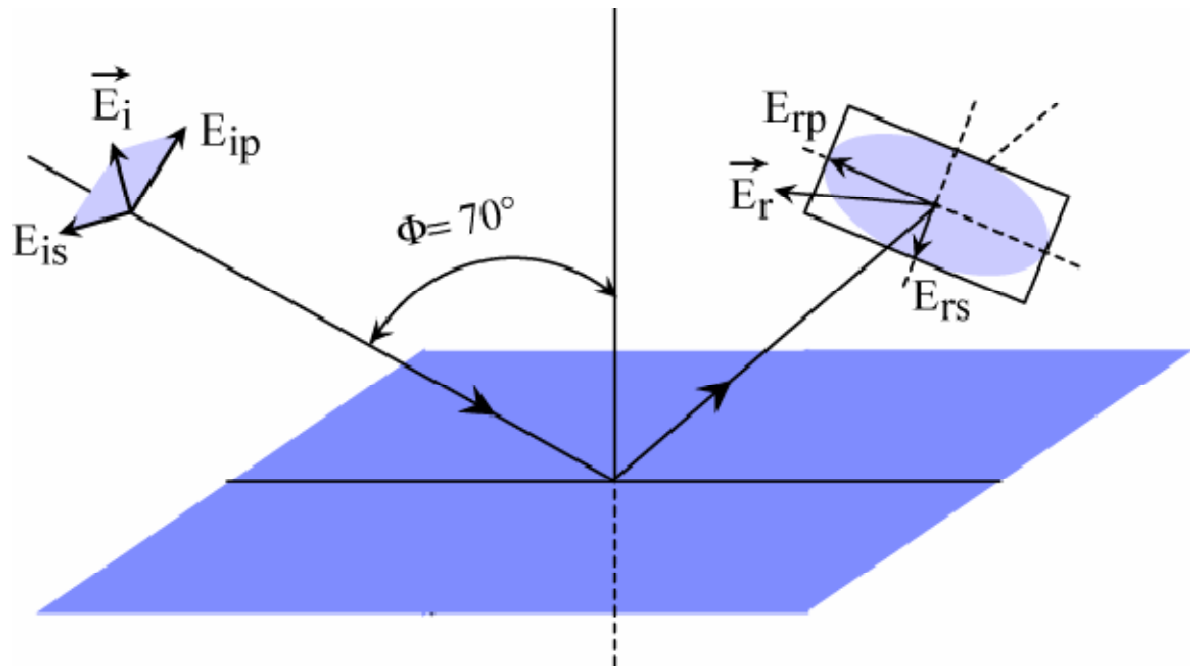


Figure. II. 14. Schéma montrant la variation de l'état de polarisation de la lumière avant et après réflexion.

II. 2.5. Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film et son indice de réfraction. Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide n . Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'un piston pneumatique vise micrométrique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle θ_m (directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence externe i_m). Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (figure II.15).

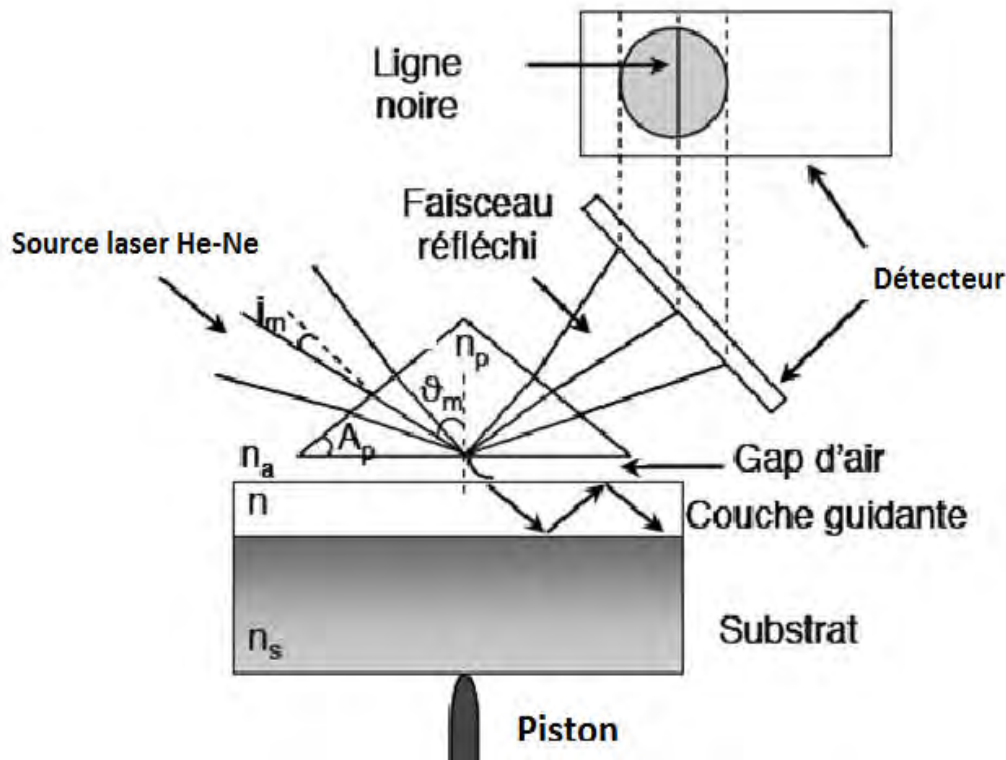


Figure II.15. Couplage optique par prisme.

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

$$N_m = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (II.17)$$

avec :

n_p : indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

θ_m : angle synchrone du mode d'ordre m

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

Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations. II.18 et II.19) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2 \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad (II.18)$$

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_a^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2 \arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_s^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad (II.19)$$

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide

n_s : indice du substrat

n_a : indice d'air

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

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET

DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire.

Nous essayons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de TiO_2 élaborées par le procédé dip-coating.

III.1. Propriétés structurales

Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres résultants devront nous renseigner sur la phase cristallographique de l'oxyde de titane obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains.

III.1.1. Couches d'oxyde de titane non dopés

La figure III.1 montre la superposition des spectres DRX des échantillons monocouche et bicouche déposées sur une lame de verre et recuits à 500°C pendant deux heures sous air.

L'analyse de ces spectres montre l'absence de la phase cristalline de l'oxyde de titane pour l'échantillon monocouche. L'aspect amorphe de la phase TiO_2 peut être dû à la faible épaisseur de la couche mince et à l'insuffisance du temps de cristallisation.

Pour l'échantillon bicouche nous observons l'apparition d'une raie caractéristique du dioxyde de titane à $2\theta = 25,27^\circ$. Ce pic correspond au plan (101) de la phase polycristalline anatase de l'oxyde de titane. La structure cristalline de cette phase est tétragonale de paramètres de maille : $a = 3.7852 \text{ \AA}$ et $c = 9.5139 \text{ \AA}$. Nous avons remarqué que les échantillons de cette série (bicouches) restent amorphes pour des températures de recuit inférieures à 500°C .

Pour analyser l'influence de l'atmosphère du recuit sur les propriétés structurales des couches TiO_2 élaborées, nous avons effectués des analyses DRX sur des échantillons traités sous oxygène pendant 2 heures. Les spectres expérimentaux obtenus sont donnés sur la figure III.2. On note l'apparition du pic (101) correspondant à la phase anatase polycristalline, avec une légère diminution de l'intensité par rapport à celle relative à l'échantillon recuit sous air. Ainsi, le pic (200) est plus net dans ce cas.

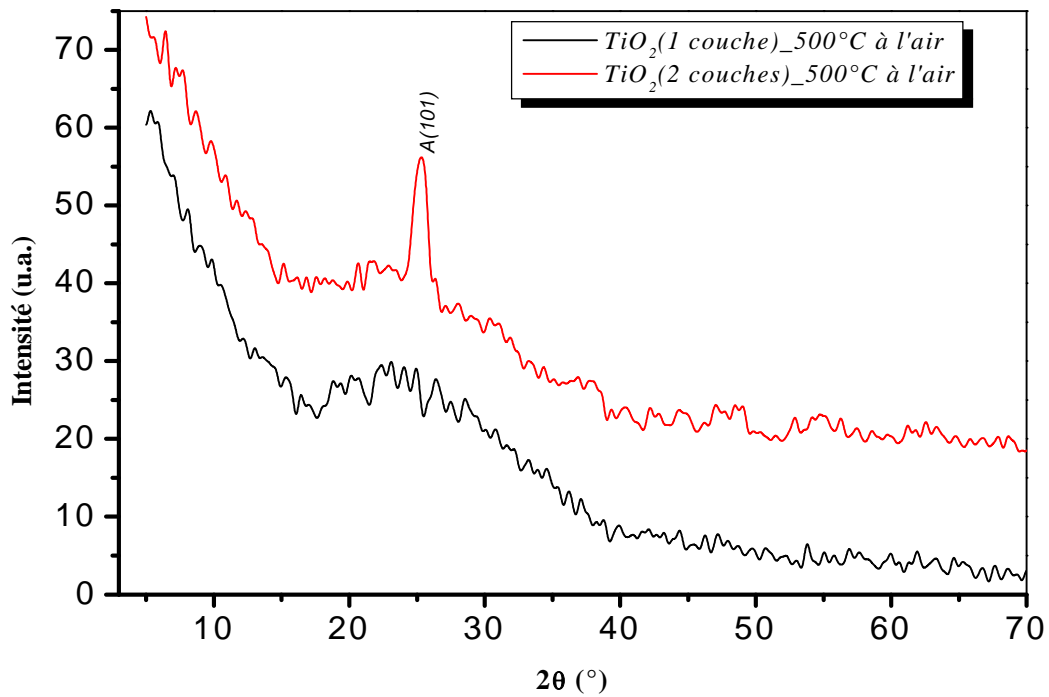


Figure III.1. Diffraction des rayons X de TiO_2 monocouches, bicouches déposées sur du verre recuites à $500^\circ C$ sous air pendant 2 heures.

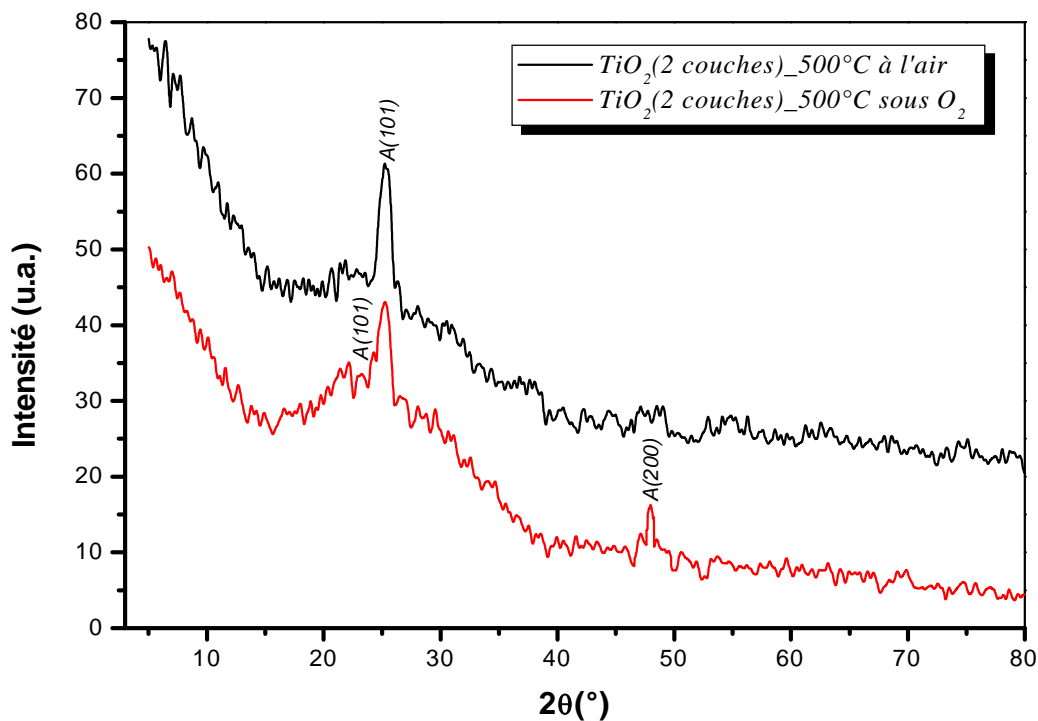


Figure III.2. Diffraction des rayons X de TiO_2 bicouches déposé sur du verre et recuites à $500^\circ C$ sous air et sous O_2 .

D'une manière générale, les contraintes dans une couche mince peuvent être décomposées en 3 termes [110] :

- une origine intrinsèque qui correspond à la contrainte apparaissant lors de la formation de la couche sur le substrat. Elle dépend de la vitesse de dépôt, car elle est due au réarrangement des atomes sur le substrat qui ont tendance à se trouver dans un état stable, et qui n'est pas forcément celui dans lequel ils se trouvent lorsqu'ils sont déposés.
- une origine extrinsèque correspondant à l'adsorption d'impuretés à la surface de la couche (eau, oxygène). Cette contrainte apparaît souvent lors de la mise à l'air libre de la couche.
- une origine thermique qui correspond aux contraintes apparaissant lorsque la couche se trouve à une température différente (ambiante par exemple) de celle à laquelle elle a été réalisée. Elle apparaît lorsque les couches déposées et le substrat ne possèdent pas le même coefficient de dilatation thermique α .

La taille moyenne D des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [111-112] :

$$D(nm) = \frac{0,94.\lambda.180}{\cos\theta.LMH\pi} \quad (III.1)$$

Où λ est la longueur d'onde d'excitation (0,154056 nm dans notre cas), θ et LMH sont l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur (en degré) du pic de diffraction. Les déformations " ε " ont été calculées à l'aide de la formule suivante [113] :

$$\varepsilon = \frac{\beta.\cos\theta}{4} \quad (III.2)$$

Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage (Δd) de la distance interréticulaire par rapport à sa valeur (d_0) de la maille cristalline. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité C_{ij} de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature on a recours, pour l'estimation de la contrainte du film, au rapport $\varepsilon = \Delta d / d_0$ qui représente la déformation du réseau.

Le tableau (III.1) regroupe les valeurs de la taille des grains et de la déformation déduites des spectres DRX pour les échantillons TiO₂ (bicouches)/verre recuit à 500°C pendant 2 heures sous

différentes atmosphères de recuit. La taille des grains calculée à partir du pic de diffraction (101) de la phase anatase est d'environ 7 nm et est indépendante de la nature de l'atmosphère du recuit thermique. La taille des grains de nos films TiO₂ est légèrement faible par rapport à celles rapportées dans la littérature [114-115], cela est dû en partie aux faibles épaisseurs.

Du fait du non évolution de la cristallinité et de la taille des grains des couches minces TiO₂ avec l'atmosphère de recuit, les déformations du réseau restent les même et elles sont de l'ordre de 5.10^{-3} .

Tableau. III.1. Données expérimentales de l'analyse DRX des couches minces TiO₂ non dopé.

<i>Echantillons</i>	<i>L'atmosphère de recuit</i>	<i>phase</i>	<i>plan</i>	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>$\varepsilon (10^{-3})$</i>
<i>TiO₂ (bicouches)/verre</i>	<i>sous air</i>	<i>Anatase</i>	<i>(101)</i>	<i>7.2</i>	<i>5</i>
	<i>sous O₂</i>	<i>Anatase</i>	<i>(101)</i>	<i>7.1</i>	<i>5</i>

III.1.2. Couches d'oxyde de titane dopé au fer

La figure (III.3) : montre les spectres des rayons X des couches minces de TiO₂ non dopé et dopé au Fe (3%,7%). D'après les spectres de la figure III.3, nous constatons clairement que l'incorporation du fer comme dopant dans le film TiO₂ induit des modifications structurales. En effet, l'intensité du pic le plus intense (101) de l'anatase diminue au fur et à mesure que la teneur Fe augmente. Pour la concentration du fer la plus élevée (7% at.), nous remarquons l'apparition d'une raie de diffraction supplémentaire aux alentours de $2\theta=27.5^\circ$. Cette raie est associée au plan (110) de la phase rutile. Nous pensons que la transformation partielle de la phase cristalline TiO₂ anatase en phase rutile sous effet de dopage élevé peut être attribuée à un réarrangement interne de la cristallinité de l'anatase et au grossissement de la taille des grains. Le tableau III.2 ci-dessous regroupe les valeurs de la taille des grains et de la déformation déduites des spectres DRX expérimentaux enregistrés dans des couches minces TiO₂ en fonction de la teneur du dopant Fe. Nous remarquons un décalage angulaire de la raie principale (101) de la phase anatase après l'incorporation de Fe dans TiO₂. L'accroissement de la teneur favorise le

grossissement des grains de l'anatase dont la taille passe de 7 nm pour l'échantillon non dopé à environ 26 nm pour l'échantillon dopé 7% atomique Fe.

D'après ce tableau, nous pouvons noter la diminution de l'intensité des déformations quand la teneur Fe croît. Cela veut dire que la relaxation du réseau TiO_2 a lieu pour les fortes teneurs de fer, et c'est probablement ce qui favorise la formation à 500°C de la phase rutile la plus stable thermodynamiquement.

Il convient de noter que la transformation de l'anatase en rutile a lieu généralement à des températures plus élevées ($\sim 800^\circ\text{C}$) [114,115]. Ces résultats mettent donc en évidence l'effet du dopage (le fer dans notre cas) sur les propriétés structurales des couches de l'oxyde de titane préparées par le procédé chimique sol-gel.

Par ailleurs, l'analyse DRX ne révèle la présence d'aucun pic caractéristique de l'oxyde de fer Fe_2O_3 utilisé comme source Fe de dopage. Comme rapporté dans la littérature [116], les ions Fe sont dispersés uniformément dans la matrice TiO_2 pour former une solution solide $\text{TiO}_2\text{-Fe}$. Les rayons ioniques de Fe^{3+} sont légèrement inférieurs à ceux de Ti^{4+} et, par conséquent, les atomes de fer vont occuper des sites substitutionnels dans le réseau TiO_2 .

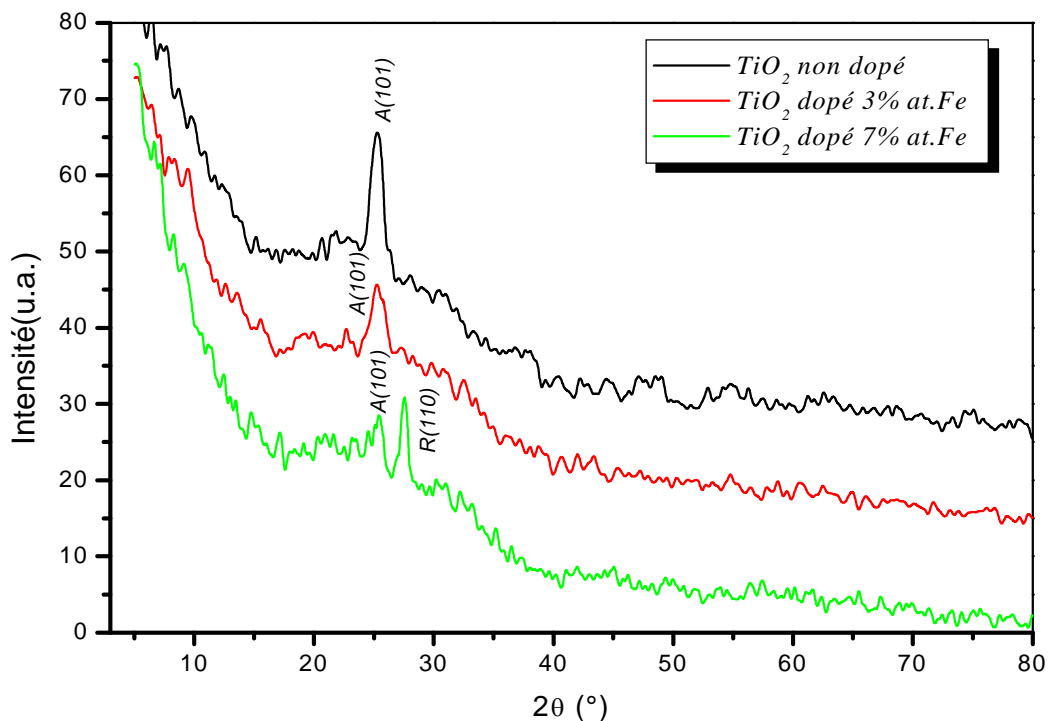


Figure III.3. Diffraction des rayons X de couches TiO_2 non dopé, dopé Fe (3%, 7%) déposées sur du verre et recuit à 500°C sous air.

Tableau. III.2. Données expérimentales de l'analyse DRX des couches minces TiO_2 non dopé et dopé Fe.

<i>Echantillon</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>Plan</i>	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>$\varepsilon (10^{-3})$</i>
<i>TiO₂</i>	<i>25.185</i>	<i>Anatase(101)</i>	<i>7.2</i>	<i>5</i>
<i>TiO₂-3%at. Fe</i>	<i>25.260</i>	<i>Anatase(101)</i>	<i>7.2</i>	<i>5</i>
<i>TiO₂-7 %at. Fe</i>	<i>25.431</i>	<i>Anatase(101)</i>	<i>26.4</i>	<i>1</i>
	<i>27.560</i>	<i>Rutile(110)</i>	<i>13</i>	<i>2</i>

III.1.3. Système TiO_2/SnO_2 /verre

La figure III.4 illustre un diagramme de diffraction X obtenu pour des échantillons constitués de deux couches TiO_2/SnO_2 et recuits à 500°C sous air. Le dépouillement du spectre montre que ces pics correspondent aux plans (101) et (105) de la phase anatase et au plan (110) de la phase rutile. Cette analyse permet alors de conclure que la couche mince SnO_2 , préalablement déposée sur le substrat, a un effet promoteur de la transformation de la phase anatase en phase rutile en raison du fait que le rutile a une structure identique à celle de la phase cassitérite SnO_2 .

Aussi nous avons essayé d'étudier l'influence du recuit thermique en utilisant une atmosphère de gaz oxygène. Les spectres DRX relatifs au système de couches TiO_2/SnO_2 déposées sur du verre et traité thermiquement à 500°C à l'air et sous oxygène sont représentés sur la figure III.5.

Le diffractogramme laisse apparaître clairement la présence des deux phases cristallines de l'oxyde titane : les raies (101), (112), (200) et (105) de l'anatase et les raies (110), (101) du rutile. Nous notons que les pics caractéristiques de la phase rutile des échantillons TiO_2/SnO_2 recuit sous oxygène admettent une intensité plus faible que celle obtenue dans le cas du recuit sous air. En se basant sur ce résultat, nous nous permettons de suggérer que la calcination sous O_2 retarde probablement la transformation de la phase anatase en rutile dans ce système TiO_2/SnO_2 .

Au vu des spectres de rayons X enregistrés, nous remarquons d'une façon générale la faiblesse de l'intensité des raies de TiO_2 et SnO_2 , ce qui prouve que les couches déposées sont très minces.

Les contraintes dans le système $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ sont probablement causées à la fois par :

- ❖ le désaccord paramétrique des mailles TiO_2 et SnO_2 .
- ❖ la différence entre les coefficients de dilatation thermique : le coefficient de dilatation thermique de TiO_2 est $0.32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et celui de SnO_2 est d'environ $-45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la taille des grains et de la déformation relative au système $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ en fonction de l'atmosphère de recuit. D'après ces résultats, on constate que la taille des grains de la phase rutile de l'échantillon traité sous atmosphère d'oxygène (21 nm) est deux fois supérieure à celle associée au recuit effectué à l'air (10 nm). Par contre, la taille des grains de la phase anatase semble être pratiquement la même pour les couches TiO_2 déposées aussi bien sur du verre que sur des films d'oxyde d'étain SnO_2

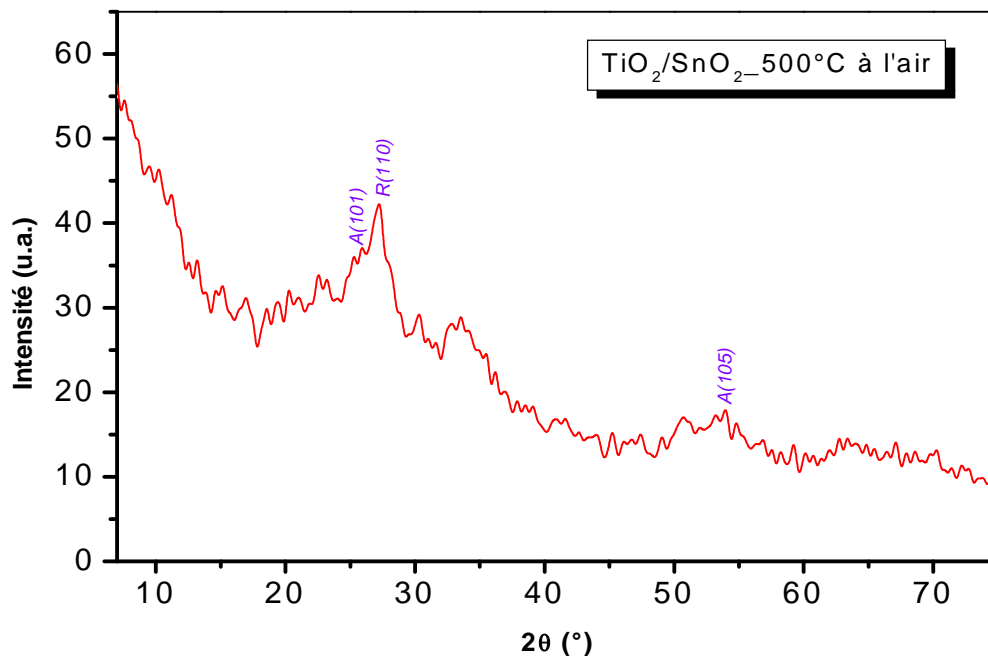


Figure III.4. Diffraction des rayons X de multicouches $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ déposées sur verre traitées thermiquement à 500°C sous air.

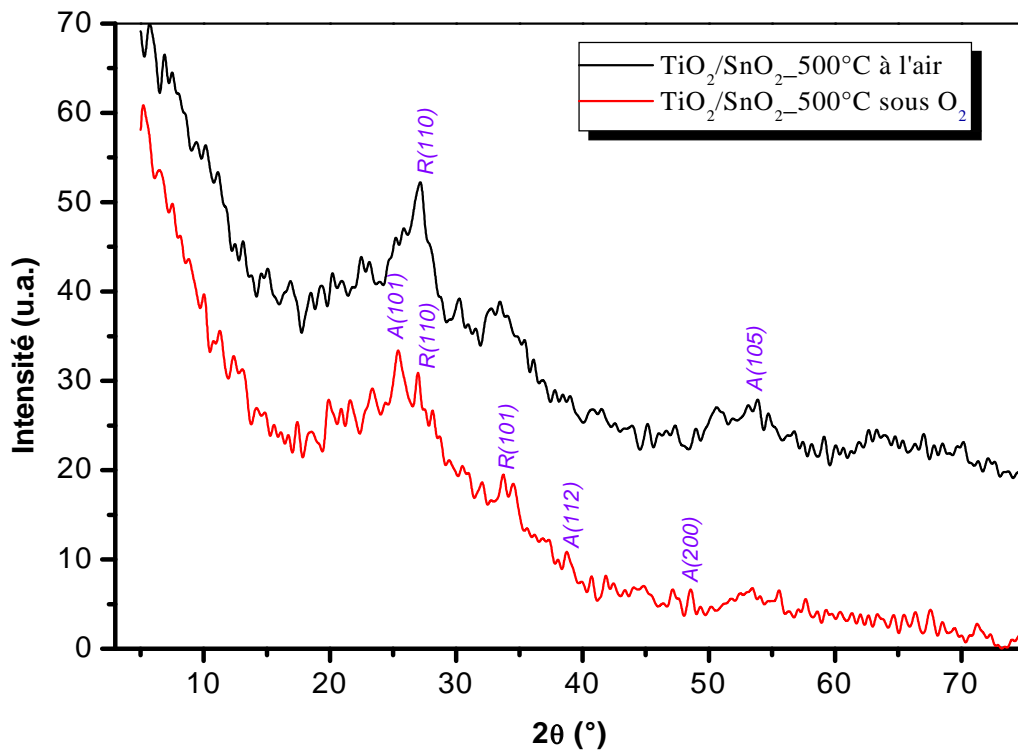


Figure III.5. Diffraction des rayons X de multicouches $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ déposées sur du verre et traitées thermiquement à 500°C pendant 2 heures sous air et sous oxygène.

Tableau III.3. Taille des grains et déformation d'échantillons $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ /verre en fonction de l'atmosphère de recuit.

<i>Echantillon</i>	<i>Recuit à</i> <i>500°C</i>	<i>phase</i>	<i>plan</i>	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>$\varepsilon (10^{-3})$</i>
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{verre}$	sous air	rutile	(110)	10.0	4
	sous oxygène	anatase	(101)	8.9	4
		rutile	(110)	21.0	2

III.2. Analyse par AFM

Nous avons utilisé la microscopie à force atomique AFM dans le but principal d'observer et d'analyser la morphologie et la rugosité de la surface des échantillons soumis à l'étude.

III.2.1. Couches minces d'oxyde de titane non dopé

Les figures III.6 et III.7 regroupent des images AFM en trois dimensions des couches d'oxyde de titane TiO_2 déposées sur des substrats de silicium $\text{Si}(100)$ et en verre, avant recuit et après recuit à l'air ou sous atmosphère d'oxygène.

On peut observer une similitude entre les morphologies des surfaces des couches TiO_2 (avant recuit et après recuit) avec des petites nuances telle que l'augmentation de la valeur de la rugosité moyenne de 4.2 nm à 5.5 nm pour les films subissant le traitement thermique par rapport à celle du film non traité. Cette augmentation peut s'expliquer par la tendance des grains à s'agglomérer par suite d'évaporation des molécules d'eau avec l'augmentation de la température.

Les images AFM (figure III.7a et b) représentent la morphologie de surface des films TiO_2 (monocouche) déposés sur différents types de substrats. Ces couches sont caractérisées par une bonne homogénéité des particules TiO_2 sur la surface. La rugosité R_a de surface des différents échantillons a été calculée à partir des images AFM et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.4, Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le substrat a un effet très important sur la morphologie des couches. La rugosité la plus faible est égale à ~ 1.96 nm, et elle correspondant au dépôt d'une monocouche sur un substrat en silicium. La rugosité prend ensuite une valeur égale à 5.5 nm pour la monocouche déposée sur du verre.

D'après les valeurs obtenues de la rugosité, les couches TiO_2 déposées sur un substrat de verre et recuites sous atmosphère d'oxygène ont une rugosité légèrement plus élevée par rapport à celle des couches traitées à l'air. Par contre, la rugosité est nettement réduite dans le cas du substrat monocristallin $\text{Si}(100)$.

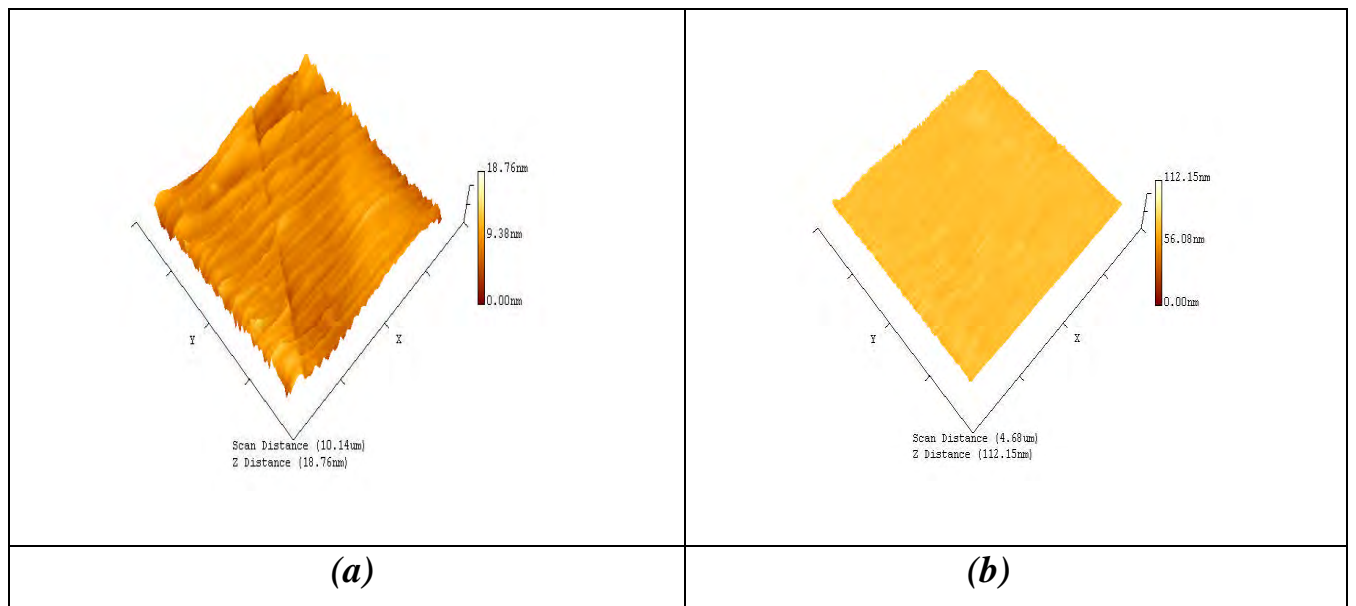


Figure III.6. Images 3D AFM de la surface d'une monocouche de TiO_2 avant recuit, déposée sur : du verre (a), Si(100) (b).

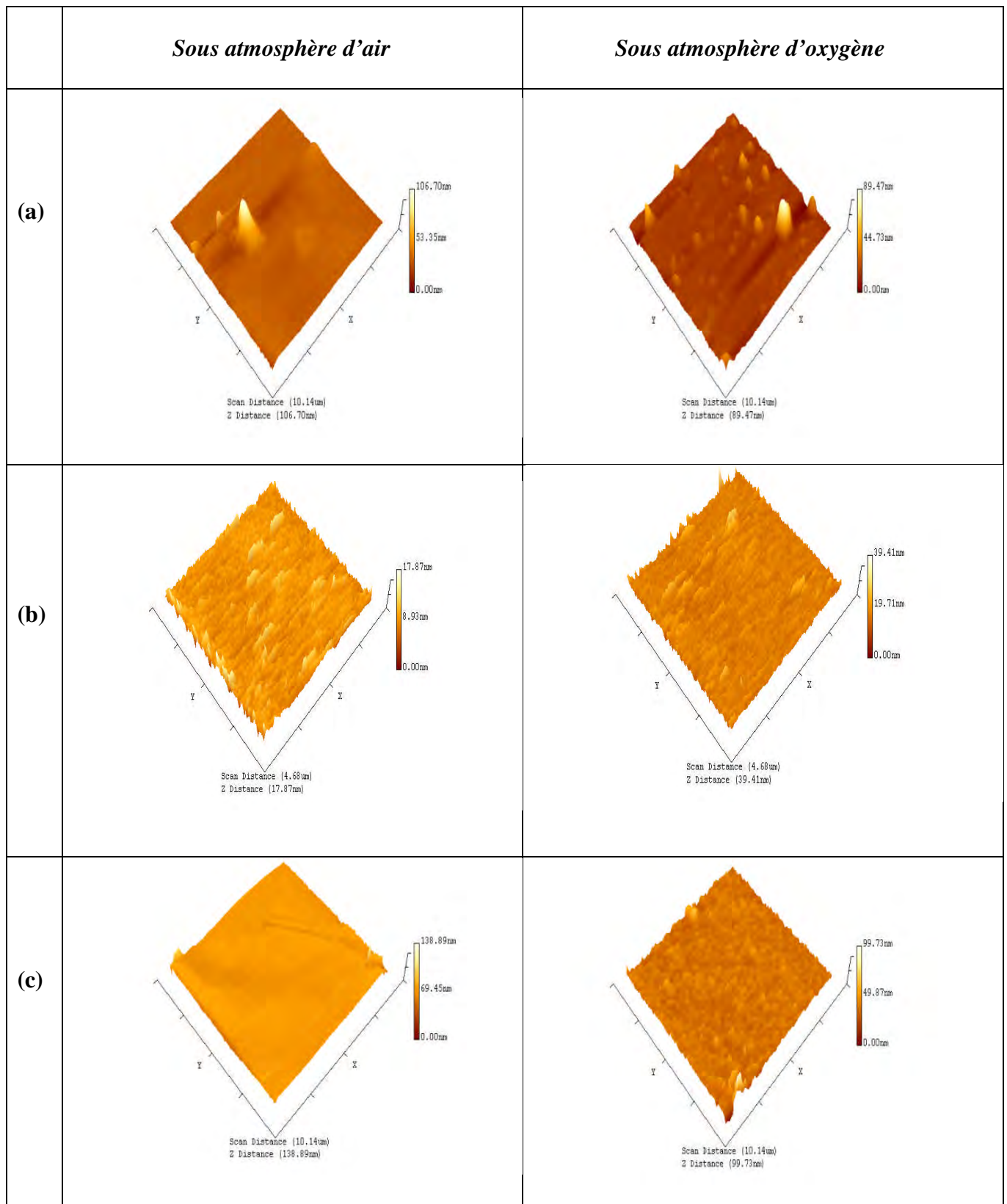


Figure III.7. Images 3D AFM de la surface d'une monocouche de TiO_2 déposée sur du verre (a), et sur $\text{Si}(100)$ (b), d'une bicouche TiO_2 sur $\text{Si}(100)$ (c), après recuit thermique à 500°C pendant 2 heures sous l'air et sous atmosphère d'oxygène.

La taille des cristallites TiO_2 ne peut pas être directement estimée à partir des images AFM puisque dans le cas des particules de très faible taille apparente découle l'effet de convolution entre la taille réelle et la taille de la pointe AFM utilisée.

Tableau III.4. Valeurs de la rugosité de surface des couches TiO_2 déposées sur $\text{Si}(100)$ et du verre, traitées à 500°C à l'air et sous atmosphère d'oxygène.

	TiO_2 (monocouche)/ $\text{Si}(100)$		TiO_2 (monocouche)/ verre		TiO_2 (bicouche)/verre	
	sous air	sous O_2	sous air	sous O_2	sous air	sous O_2
Rms	1.9	1.2	5.5	5.6	3.9	4.4

III.2.2. Couches minces d'oxyde de titane dopées au fer

La figure (III.8) illustre la morphologie de surface des films TiO_2 non dopés et dopés Fe, déposés sur un substrat en verre, recuits à 500°C à l'air pendant un temps de maintien de deux heures.

Les images AFM révèlent une surface est très homogène et permettent d'observer une micrographie est presque identique indépendamment du dopage. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par le dopage ne sont pas importantes au point de détériorer la continuité de surface des couches minces. On constate aussi que les couches minces TiO_2 non dopé admettent des valeurs de la rugosité moyenne de surface (Rms) environ 4,5 nm, légèrement supérieures à celle relatives aux couches minces TiO_2 dopé. Les valeurs de la rugosité de surface sont regroupées dans le tableau III.5.

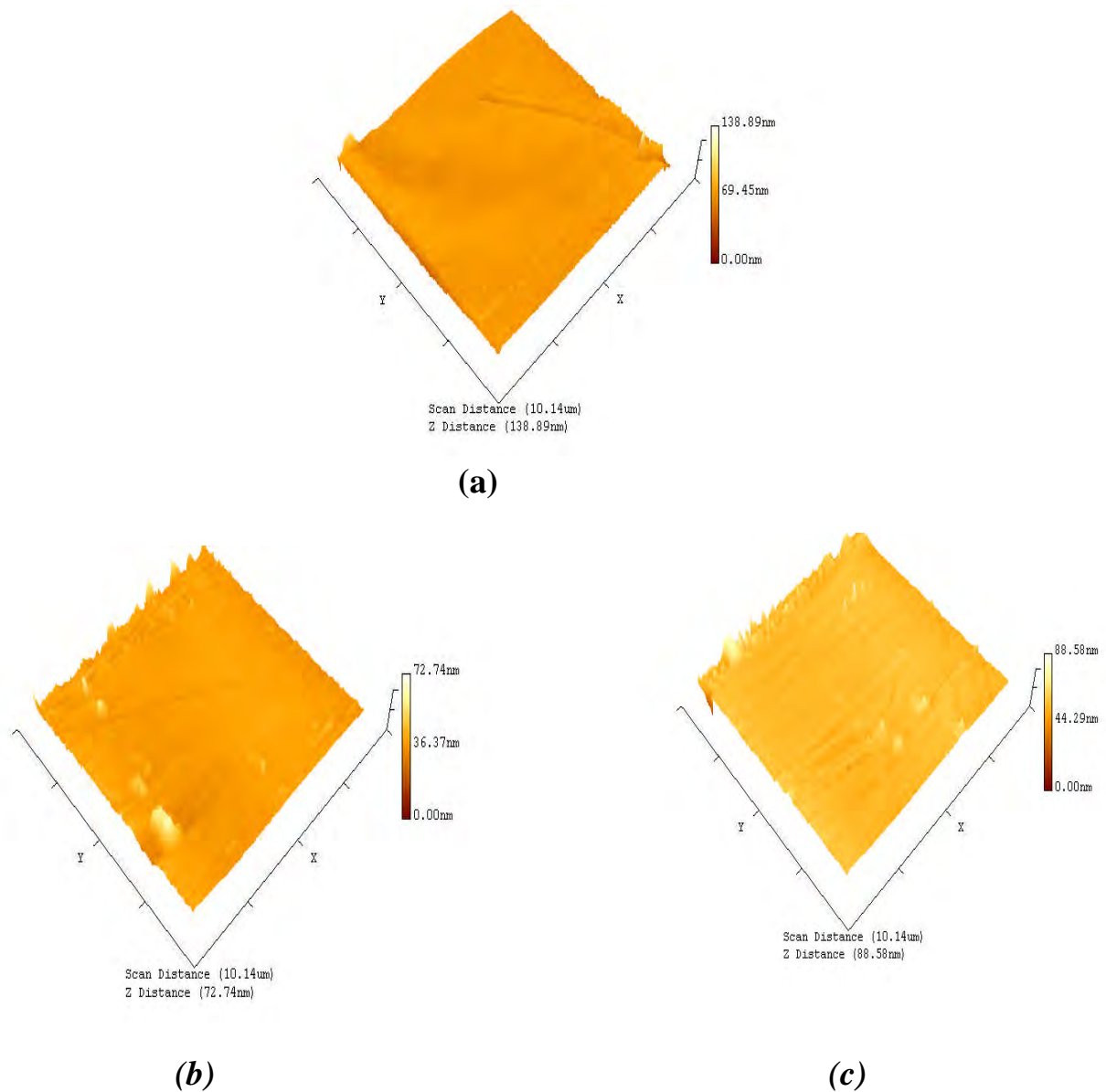


Figure III.8. Images 3D AFM de la surface d'une couche de TiO_2 déposée sur du verre, non dopé (a) et dopé Fe 3% at. (b) et dopé 7% at. (c), et traitée à 500°C pendant deux heures à l'air.

Tableau III. 5. Rugosité moyenne en fonction de la teneur en fer.

<i>Echantillon</i>	<i>Rugosité de surface Rms (nm)</i>
<i>TiO₂</i>	<i>5</i>
<i>TiO₂ dopé 3%at.Fe</i>	<i>2</i>
<i>TiO₂ dopé 7%at.Fe</i>	<i>3</i>

III.2.3. Système TiO₂/SnO₂/verre

Des images AFM réalisés sur des échantillons TiO₂/SnO₂/verre traités thermiquement à 500°C sont présentées sur la figure III.9. La valeur de la rugosité des multicouches TiO₂/SnO₂ traitées à 500°C sous air (figure III.9.a) atteint une valeur très élevée égale 32 nm. Cette valeur est six fois plus importante que celle correspondant aux couches TiO₂ (~ 5 nm) déposés directement sur du verre.

Dans le cas du recuit des mêmes échantillons effectué sous atmosphère d'oxygène (figure III.9.b), nous observons une diminution notable de la rugosité qui est estimée égale à 20 nm dans ce cas. Un tel résultat permet d'affirmer que l'influence de la nature de l'atmosphère du recuit sur la morphologie de la surface du système de couches TiO₂/SnO₂ est considérable. L'apport d'oxygène améliore l'état de la surface de TiO₂/SnO₂ qui reste tout de même plus rugueuse que celle de films TiO₂ déposés sur verre.

Les observations AFM permettent aussi de visualiser la présence de craquelures évidentes à la surface des échantillons traités à l'air surtout. Cependant, il est difficile et hasardeux d'avancer des hypothèses sur l'origine de leur formation en l'absence de données plus crédibles.

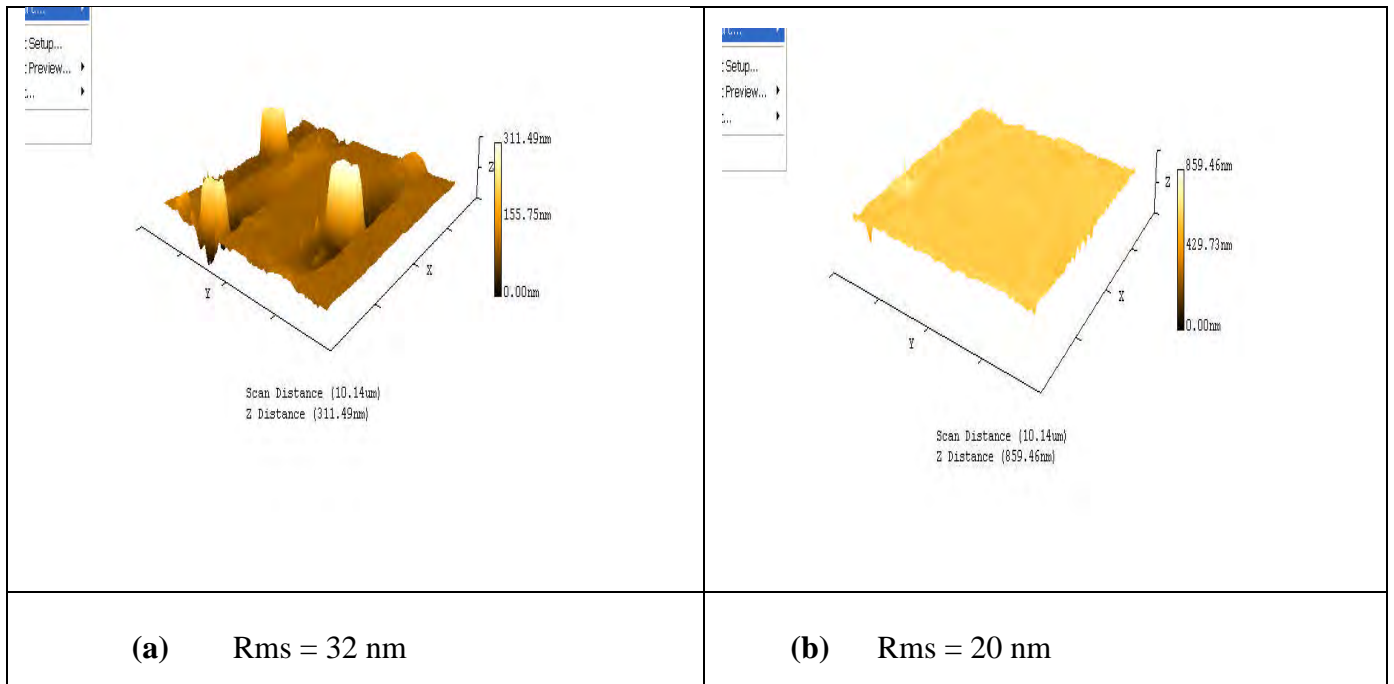


Figure III.9. Images 3D AFM de la surface d'échantillons TiO_2/SnO_2 recuits à $500^\circ C$ pendant 2 heures à l'air (a) et sous atmosphère O_2 (b).

III.3. Propriétés optiques

L'ellipsométrie spectroscopique et la spectrométrie UV-Visible et sont des méthodes de caractérisation optique particulièrement bien adaptées à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser ces deux méthodes pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts TiO_2 en plus de la méthode du couplage optique par prisme.

III.3.1. Ellipsomètre spectroscopique-UVISEL

III.3.1.1. Couche TiO_2 non dopé

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase rutile) [117]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration.

1- Détermination des indices optiques n et k

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe N :

$$N = n + ik \quad (III.3)$$

La partie réelle n est l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse c de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse v dans le milieu étudié ($n=c/v$). La partie imaginaire k est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le matériau. Il est lié au coefficient d'absorption α , pour une longueur d'onde λ donnée, par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (III.4)$$

Les indices de réfraction n et le coefficient d'extinction k pour nos échantillons ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique sur des films TiO₂ monocouches et bicouches déposés sur des substrats de silicium et de verre et recuits à 500°C pendant deux heures.

L'indice de réfraction n d'un film varie fortement avec ses caractéristique microstructurales. Les courbes de dispersion n et k sont caractérisées par une forte variation dans la gamme des longueurs d'onde les plus courte où l'absorption fondamentale domine. Les courbes de dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ de films TiO₂ sur du verre recuits à 500°C à l'air et sous atmosphère d'oxygène sont reportées dans la figure III.10. Les courbes n présentent un minimum à 315 nm. Avec l'augmentation du nombre de couches c'est-à-dire l'épaisseur, les valeurs de n croissent dans le visible et le minimum observé à 315 nm est décalé vers les faibles longueurs d'onde, plus particulièrement dans le cas du recuit à l'air.

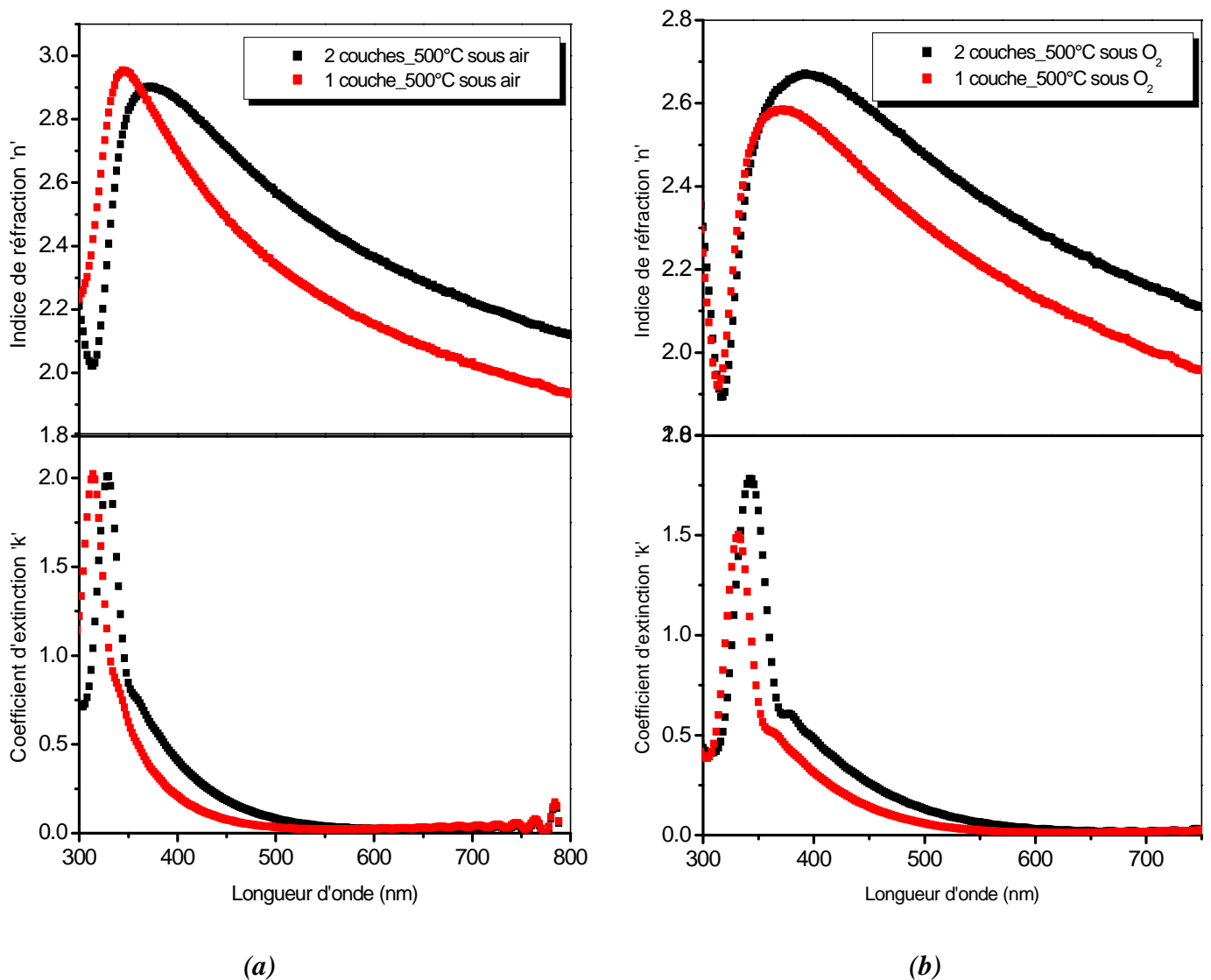
Les figures III.10.a et III.10.b montrent également que l'évolution de n avec la longueur d'onde pour les échantillons formés de films TiO₂ d'épaisseurs différentes (55nm : monocouche et 116nm : bicouche) est identique et est indépendante de l'atmosphère de recuit. Par exemple, l'indice du film d'épaisseur 55nm croît presque linéairement de 1.93 à 2.34 quand la longueur d'onde diminue de 800 à 500 nm. Les valeurs expérimentales obtenues pour n à 500 nm sont en bon accord avec des données bibliographiques [117]. Au delà de la limite UV, n subit une chute abrupte. Pour la longueur d'onde 400 nm, n prend les valeurs 2.69 et 2.56 correspondant aux recuits à l'air et sous oxygène respectivement. A 670 nm, l'indice de réfraction n est égal à 2.06 pour les deux recuits. Dans une étude récente publiée par Hou et al. [118], dans laquelle le dépôt de TiO₂ présente des caractéristiques physico-chimiques similaires à nos couches, un indice de réfraction de 2,10 a été déterminé à 670 nm, et il a été évalué à 2,35 à 400 nm, $n=2.10$ à 670 nm est en bon accord avec nos résultats (2.06). Cependant, la valeur $n=2.69$ à 400 nm dans notre étude est plus proche de celle rapportée par d'autres auteurs [119].

Pour mieux illustrer l'effet de l'atmosphère du recuit sur les caractéristiques optiques des films TiO₂, nous avons tracé les variations n et k sur le même figure III.10.c. On voit clairement que le

comportement de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ne change pas avec la nature du recuit, même si en absolu, nous remarquons un certain décalage pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm.

La figure III.10.d montre les courbes de dispersion n et k de l'échantillon TiO_2 déposé sur un substrat de silicium $\text{Si}(100)$. Nous constatons que, comme dans le cas du substrat en verre, la variation de n avec λ suit le même comportement sur toute la gamme des longueurs d'onde avec toutefois une légère augmentation ($n=2.31$ pour $\lambda=635$ nm). La courbe $k(\lambda)$ reflète parfaitement la forte absorption de Si dans le visible (figure III.10.d).

Il est probable que la réduction de l'indice de réfraction peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les films.



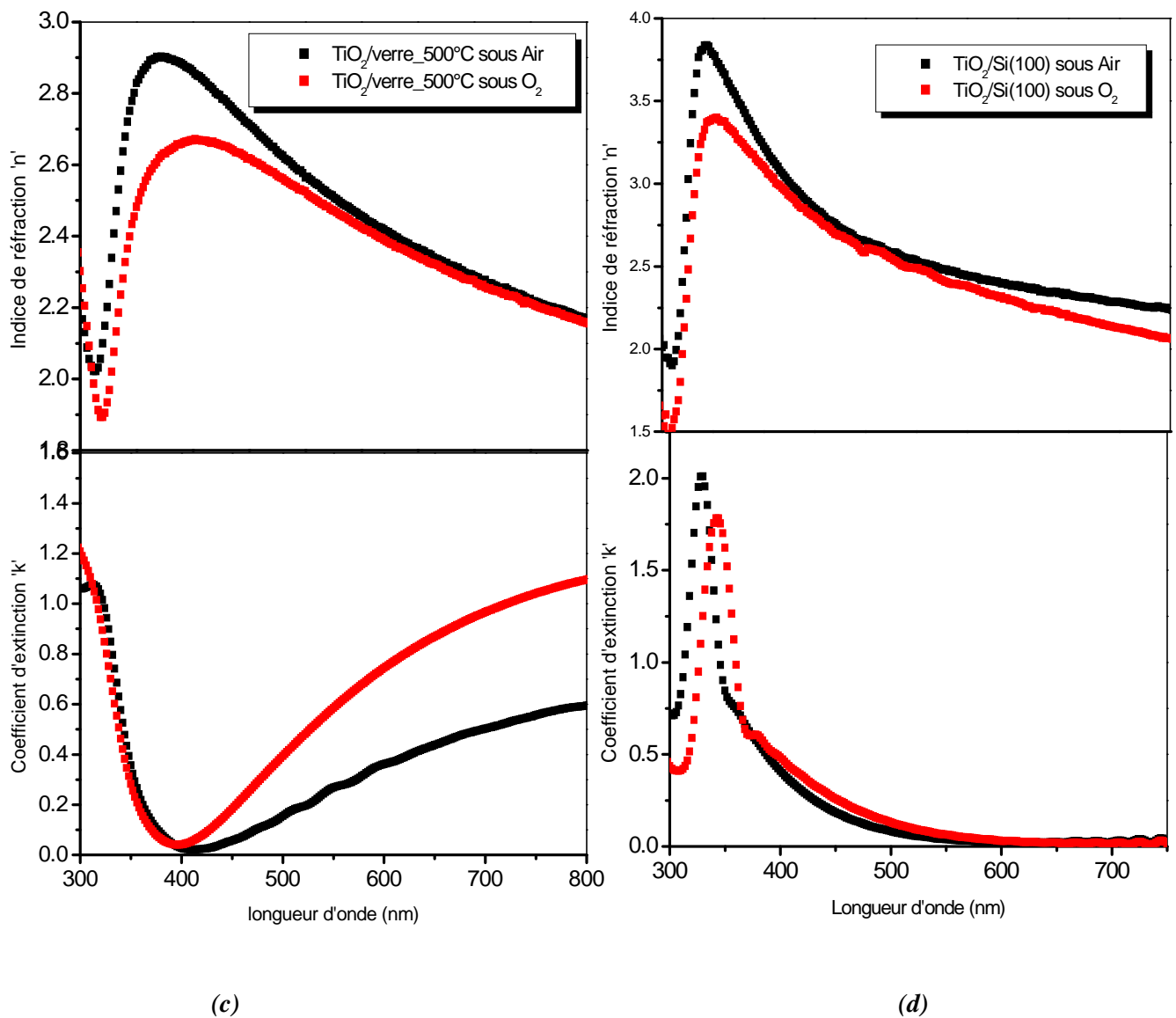


Figure III.10. Indice de réfraction et coefficient d'extinction de monocouches et bicouches TiO₂ déposé sur du verre ou sur Si(100), après recuit à 500°C à l'air et sous atmosphère O₂.

2- Détermination de la porosité

La porosité (P) des films est déterminée à partir de la valeur de l'indice de réfraction calculé à l'aide de l'expression suivante [120] :

$$P = \left(1 - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 d - 1} \right) \right) * 100 \% \quad (III.5)$$

n_d est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$) [121], et n représente l'indice de réfraction des couches minces réelles.

Le calcul de la porosité des couches minces de TiO₂ montre que cette dernière diminue lorsque l'indice de réfraction augmente.

Il est à noter que la relation entre l'indice de réfraction et la densité (ou porosité) du matériau est linéaire quelle que soit la technique d'élaboration utilisée [122].

3- Gap optique des couches minces

Le dioxyde de titane TiO₂ est un semi conducteur à gap indirect et par conséquent, le tracé de la courbe $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'excitation hv permet par extrapolation d'obtenir la valeur du gap optique E_g de TiO₂.

Le tracé des couches $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de hv pour des films TiO₂ monocouche et bicouche traités à 500°C à l'air est donné sur la figure III.11.a. Après calcul, les valeurs de gap ont été estimées égales à 3.42 et 3.30 eV pour les films TiO₂ d'épaisseur 55 et 118 nm respectivement. La différence dans les valeurs E_g peut être considérée relativement faible et elle peut découler de la différence de structures liées aux épaisseurs.

Ces résultats indiquent également que la valeur du gap de nos échantillons TiO₂ est nettement supérieure à la valeur théorique de l'anatase (3.26 eV). Plusieurs auteurs mentionnent que, dans le cas de matériaux de taille nanométrique, des effets quantiques conduisent à une augmentation du gap énergétique [123,124]. D'après la formule théorique développée par Brus [125], cette augmentation du gap (ΔE_g) est liée à la taille des particules par la formule :

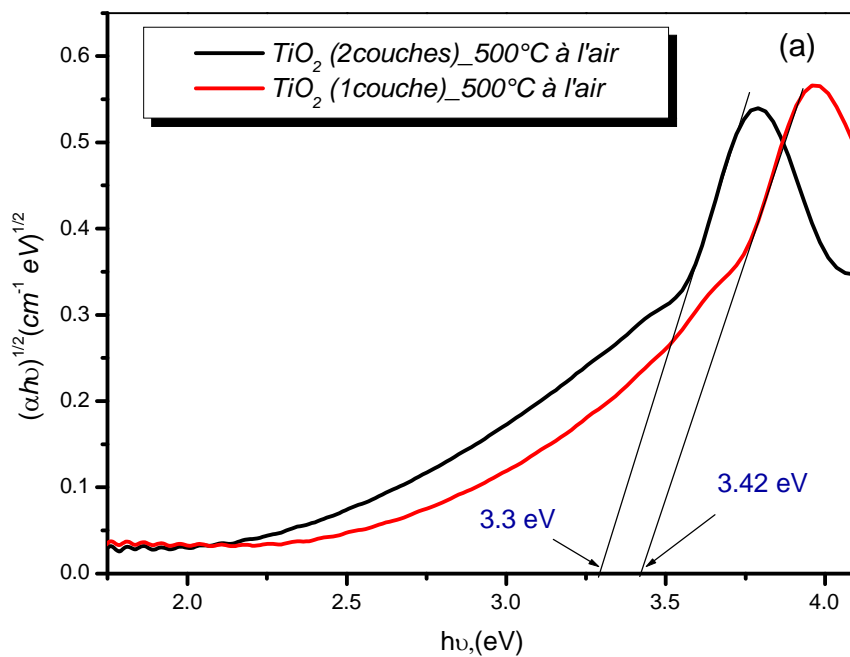
$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8R^2} \cdot \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (III.6)$$

avec, h la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), R le rayon des particules (en m), e la charge de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ la constante diélectrique (environ 40 pour l'anatase), et m_e^* et m_h^*

respectivement les masses effectives des électrons et des trous ($m_{e^*} = 9.m_e$, et $m_{h^*} = 2.m_e$ où m_e est la masse de l'électron au repos (en kg) [126]).

Pour les couches TiO_2 (bicouches) recuit sous atmosphère d'oxygène (figure III.11.b), nous observons une diminution de gap optique de 3.42 à 3.28 eV. Cette valeur est très proche de celle donnée pour la phase anatase et par conséquent, elle laisse penser à l'amélioration de la qualité optique de nos échantillons traités sous atmosphère d'oxygène. Pour le film TiO_2 le plus mince, E_g est encore plus faible (3.17 eV).

Les valeurs du gap des échantillons TiO_2 épais déposés sur le substrat Si(100) (figure III.11.c) sont plus proches de celles des couches TiO_2 déposé sur du verre et traité sous oxygène. Ceci suggère que l'atmosphère d'oxygène pourra agir sur la stœchiométrie en oxygène de la surface TiO_2 et, donc, améliorer la densité (tableau III.6).



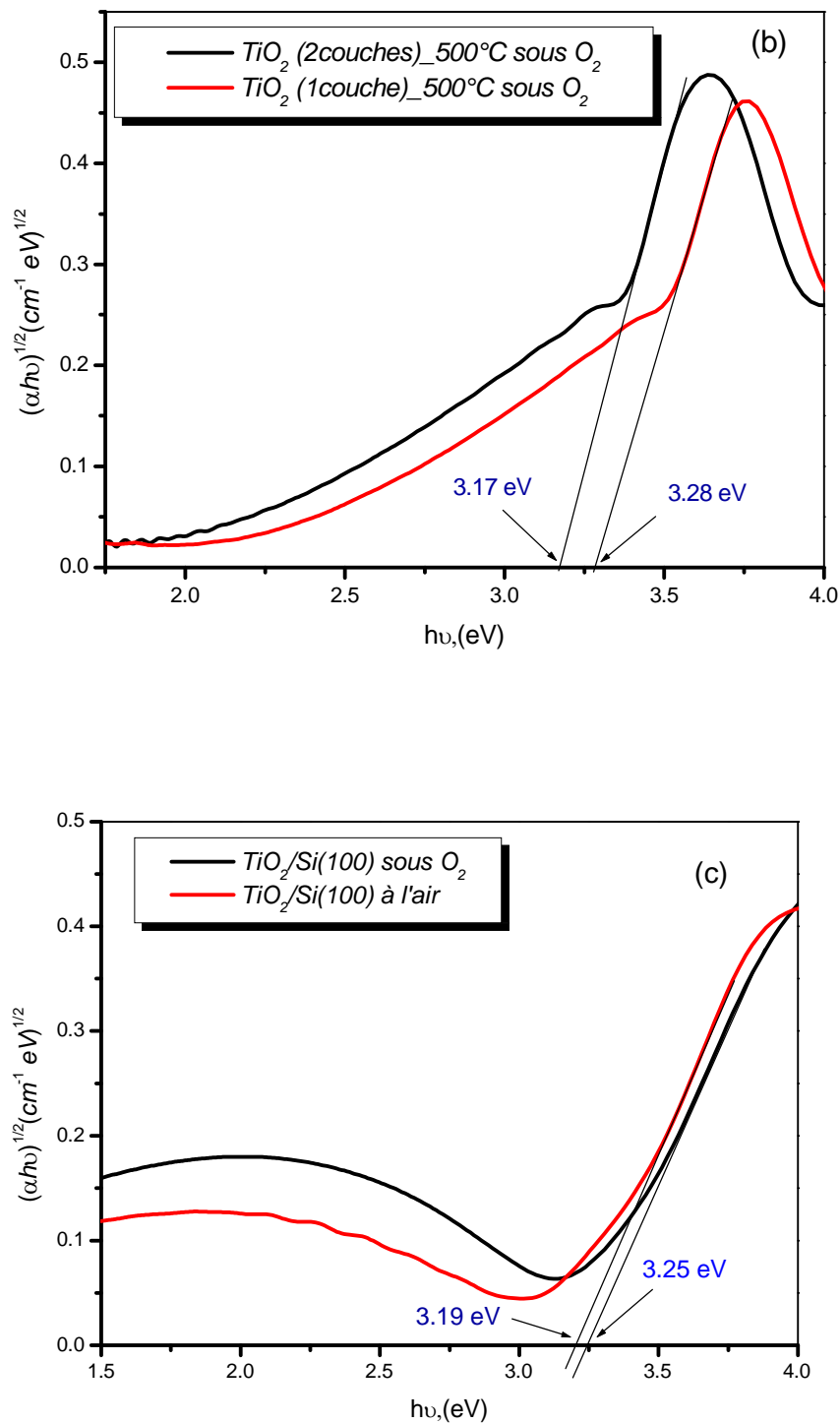


Figure III.11. Gap optique des couches minces TiO₂ : déposé sur du verre après recuit sous air (a), et sous atmosphère O₂ (b), déposé sur Si(100) (c).

Les valeurs de n_f , k , P et le gap optique E_g déterminées par ellipsométrie spectroscopique sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Valeurs de n_f , k , P et E_g des échantillons TiO_2 /verre et TiO_2 /Si(100) recuits à l'air et sous l'atmosphère d'oxygène.

Nombre de trempage de TiO_2	Recuit (500°C- 2 heures)	$\lambda = 635 \text{ nm}$			
		Indice de réfraction n_f	Coefficient d'extinction k	Porosité P (%)	Gap optique E_g (eV)
Monocouche sur verre	sous air	2.10	0.027	36.26	3.42
Bicouche sur verre		2.31	0.021	18.96	3.3
Bicouche sur Si(100)		2.40	0.415	11.03	3.19
Monocouche sur verre	sous O_2	2.13	0.012	33.89	3.28
Bicouche sur verre		2.29	0.021	20.68	3.17
Bicouche sur Si(100)		2.31	0.835	18.96	3.25

III.3.1.2. Couches minces TiO_2 dopé Fe

Les courbes n et k en fonction de λ sont tracées dans la figure III.12 pour deux dopages Fe. Nous observons une augmentation de l'indice de réfraction dans décalage vers le bas pour le dopage 3% at. Pour la longueur d'onde 500 nm l'indice de réfraction est égale 2.49 pour TiO_2 (3% at. Fe) et 2.70 pour TiO_2 (7% at.Fe). L'augmentation de l'indice de réfraction lié à l'introduction des atomes de fer dans le réseau de TiO_2 peut s'expliquer en partie par la

diminution de la porosité c'est à dire l'augmentation de la densité. Le tableau III.7 regroupe les valeurs de l'indice (n , k), de la densité et de la porosité des films correspondant à $\lambda = 635$ nm.

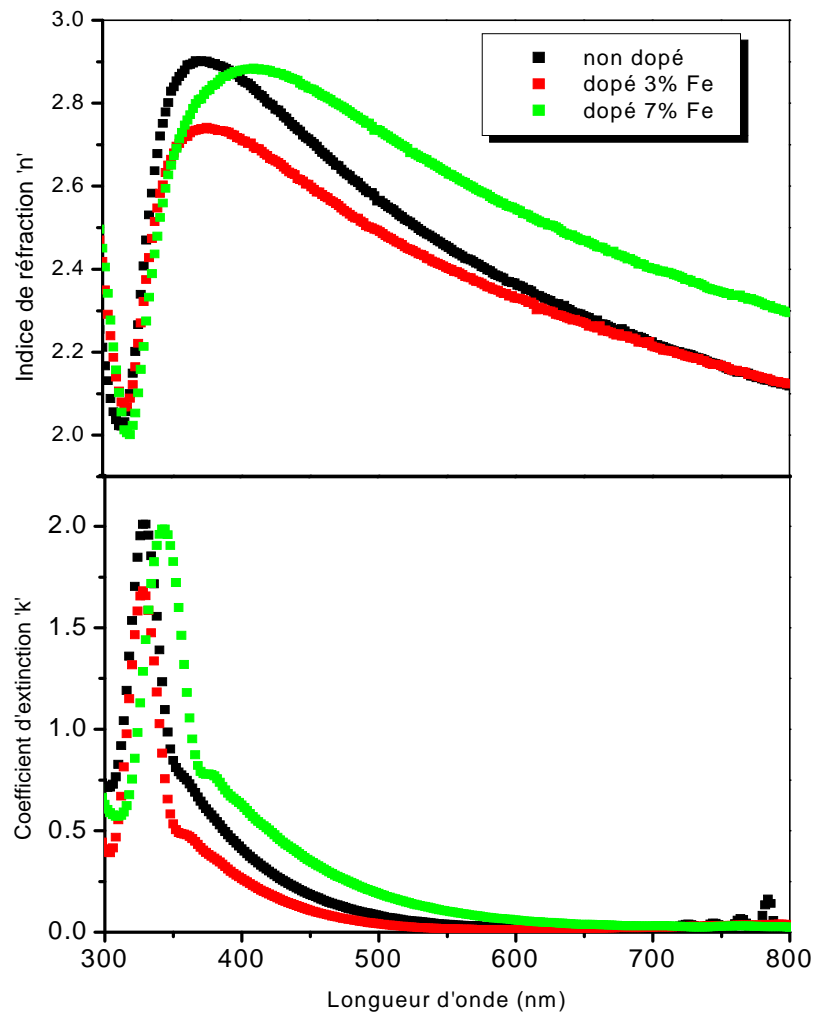


Figure III.12. Indice de réfraction et coefficient d'extinction des couches de TiO_2 dopé 3% et 7% at.Fe, déposé sur du verre et après recuit à 500°C sous air.

- Détermination du gap des couches TiO_2 dopé Fe

Le gap optique E_g des films TiO_2 (Fe), déduit des courbes $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ de la figure III.13, varie avec le dopage. En effet, E_g diminue de 3.39 pour TiO_2 non dopé à 3.29 et 3.10 eV pour les dopages 3 et 7% at.Fe respectivement. Cette diminution du gap est peut être attribuée aux distorsions provoquées dans le réseau cristallin suite à l'introduction d'impureté (dopage). Lorsque la concentration du dopant augmente, le gap optique diminue de plus en plus. Cette

diminution du gap avec le dopage peut s'expliquer par la création de niveaux profonds dans le gap, ce qui modifier le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de bande interdite, suite à l'augmentation du nombre d'électrons libres.

La variation de n et k en fonction de la teneur Fe est tracé sur la figure III.

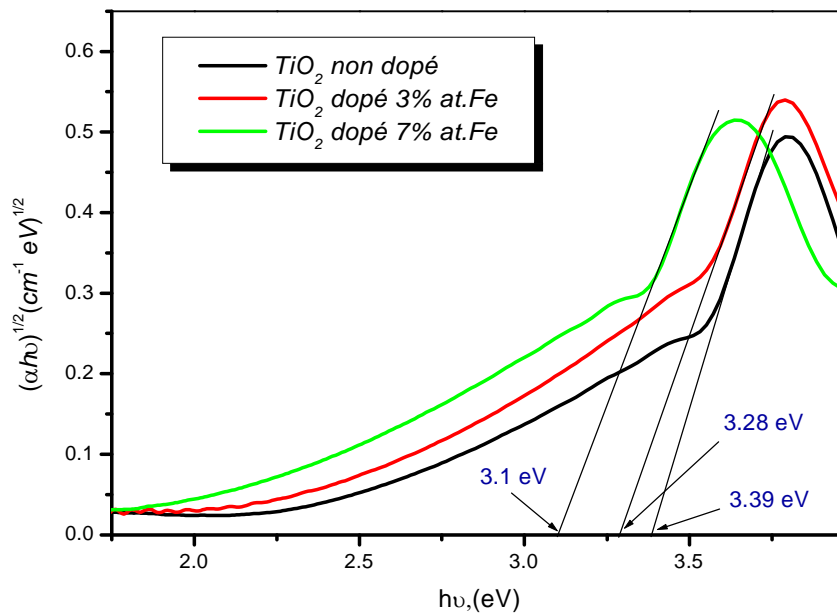


Figure III.13. Gap optique de couches minces TiO_2 dopé Fe après recuit à 500°C sous air.

Tableau III.7. Valeurs de n_f , k , P et E_g des échantillons $\text{TiO}_2(\text{Fe})/\text{verre}$ recuit sous air à 500°C .

TiO₂ film	$\lambda = 635 \text{ nm}$			
	n_f	k	$P\%$	$E_g(\text{eV})$
<i>TiO₂.0%Fe</i>	2.31	0.021	18.96	3.39
<i>TiO₂.3%Fe</i>	2.29	0.016	20.68	3.28
<i>TiO₂.7%Fe</i>	2.49	0.043	2.80	3.10

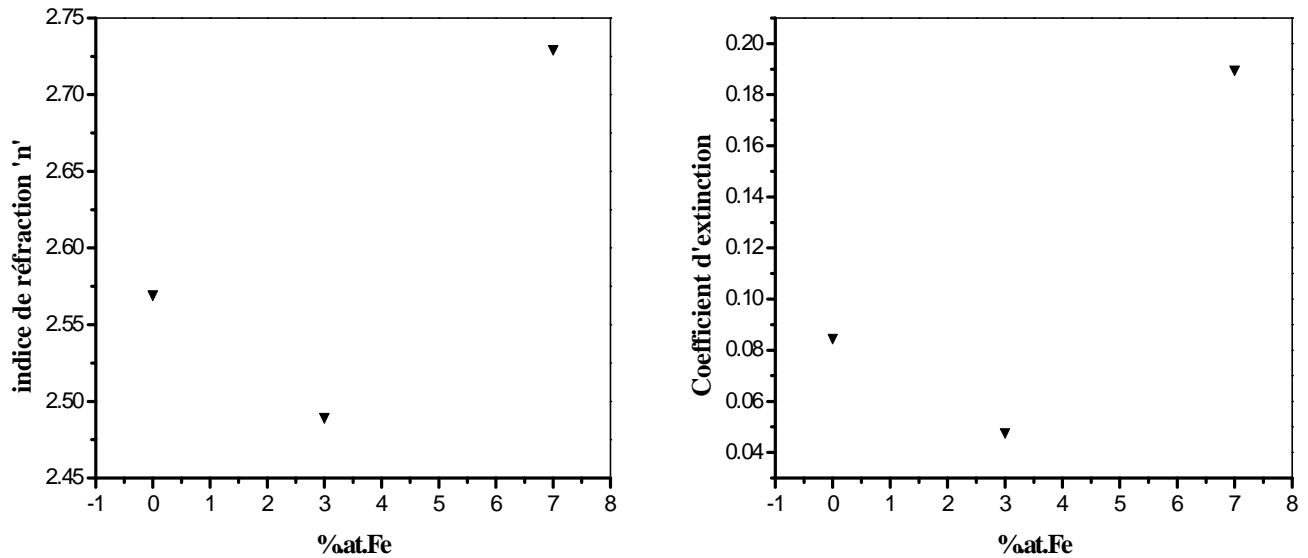


Figure III.14. Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de la teneur en fer.

III.1.3.2. Spectroscopie de transmittance UV-Visible

III.1.3.2.1. Couches TiO₂ non dopé

Nous savons que l'oxyde de titane TiO₂ 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 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.

Nous avons enregistré l'évolution de la transmittance T , des couches minces, en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T est définie comme le rapport de l'intensité transmise I à l'intensité incidente I_0 .

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha \cdot d} \quad (III.7)$$

d représente l'épaisseur du film.

Les courbes $T(\lambda)$ obtenues sont appelées spectres de transmission qui sont composés de deux régions.

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 350$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance qui est de l'ordre de 50 à 90 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueurs d'onde de 350 à 800 nm. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces TiO₂.

De plus, l'exploitation de ce type de spectres permet de déterminer certaines caractéristiques optiques tels que : le seuil d'absorption optique, le gap d'énergie, l'indice de réfraction.

Les figures III.15.a et III.15.b montrent les spectres de transmission des couches minces TiO_2 en fonction de la longueur d'onde (290 - 800 nm). Les spectres de transmission sont obtenus en fonction de l'épaisseur des films (1 couche, 2 couches) et de la température de recuit (350- 500°C). Il est facile de constater que ces couches sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Les courbes montrent que les films minces d'oxyde de titane sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultra violet. Tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 60 à 85% dans la région visible du spectre. La transmittance des couches minces d'oxyde de titane diminue avec la température de recuit pour les faibles épaisseurs. Ceci peut être lié à l'étape de formation de l'anatase et à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à l'homogénéité de la structure [127].

La figure (III.16) montre une comparaison des spectres de transmission des couches TiO_2 de différentes épaisseurs (1-3 trempages) et ayant subi le même recuit à 500°C à l'air. Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur (le nombre de trempage) conduit à l'apparition d'ondulations. Ces dernières sont dues à l'interférence de couleurs [128], qui a lieu dans l'intervalle des longueurs d'onde 350-800 nm. Nous constatons que l'amplitude des oscillations d'interférence augmente avec la température de recuit et le nombre des couches déposées.

Dans la gamme des faibles longueurs d'onde, on constate un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes (énergies plus faibles) quand le nombre de couches augmente

Nous avons établi que la variation de l'épaisseur et de la température de recuit des couches minces TiO_2 influent sur la structure et la porosité de ces couches, ce qui justifie donc les changements dans les caractéristiques optiques (indice de réfraction, absorption, transmission).

Des mesures de spectres de transmittance optiques ont été réalisées sur les mêmes échantillons mais recuits sous atmosphère d'oxygène (figures III.17). Les spectres montrent que, par rapport à l'air, l'atmosphère d'oxygène a effet une légère réduction de la transmittance dans le cas des couches épaisses (2 trempages). L'excès d'oxygène entraîne la formation de défauts dans la couche qui détériorent la qualité de la transparence. Par contre, le seuil d'absorption dans ce cas reste inchangé.

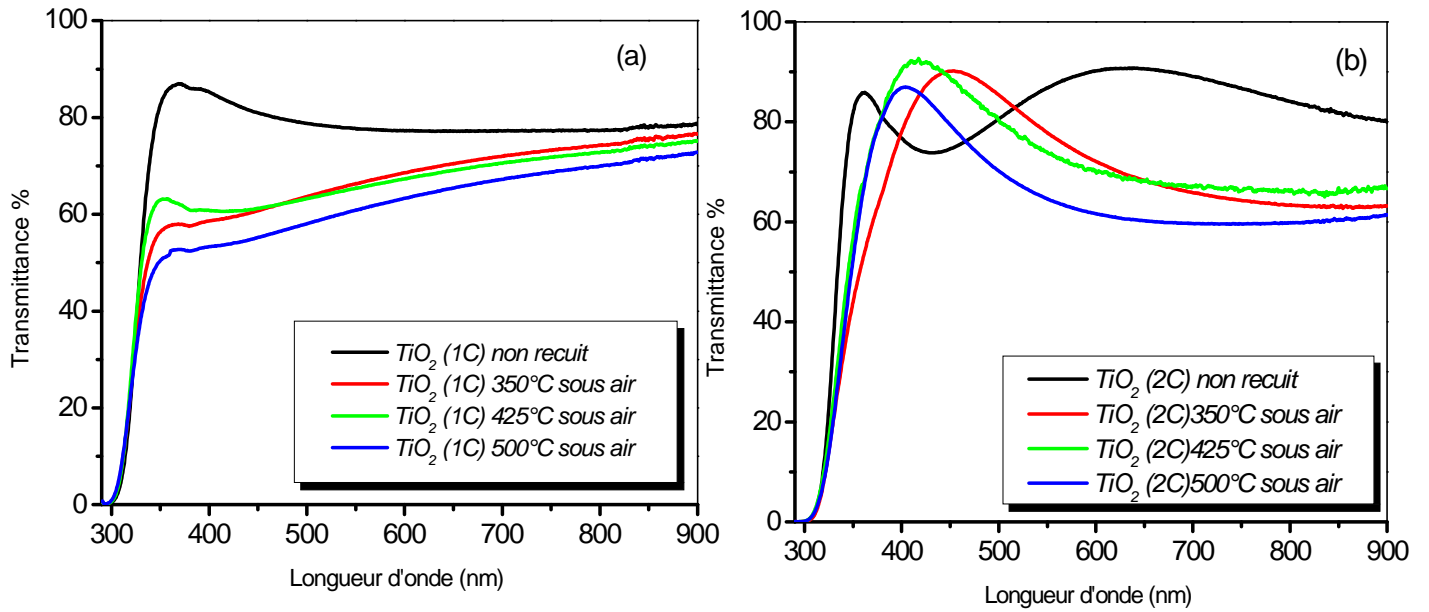


Figure III.15. Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde de titane en fonction de la température de recuit pour deux épaisseurs.

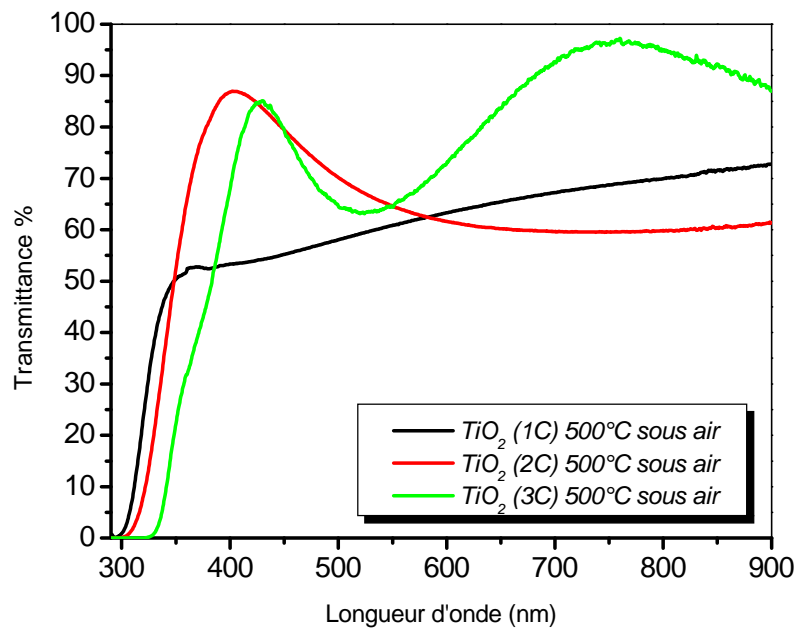


Figure III.16. Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde de titane de différentes épaisseurs après recuit à 500°C à l'air.

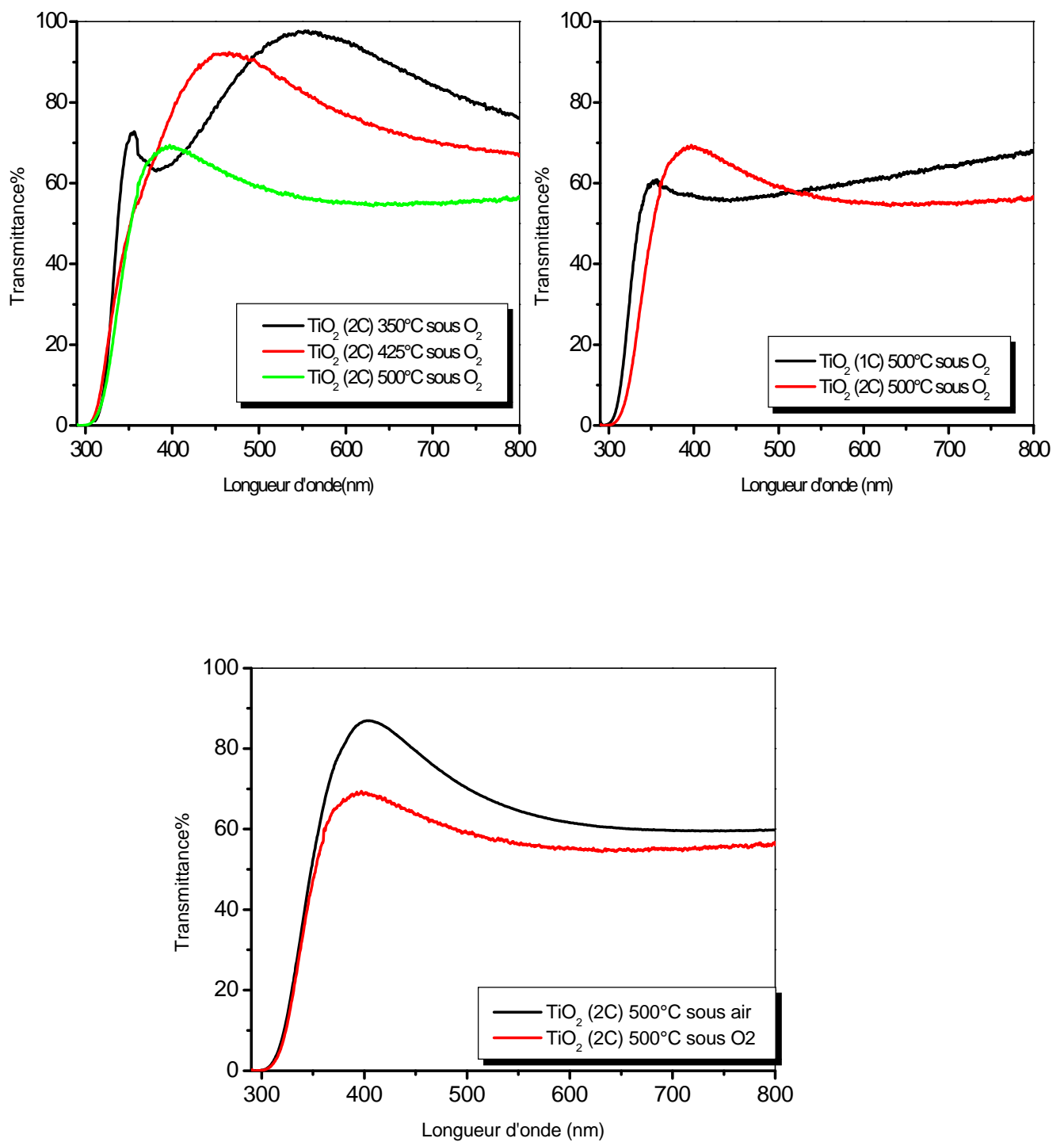


Figure III.17. Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane après différents recuit sous atmosphère d'oxygène.

III.1.3.2.2. Couches d'oxyde de titane dopé Fe

D'une façon analogue, nous avons étudié la transmittance optique des films minces TiO_2 dopé au fer. Les spectres de transmission obtenus pour des dépôts TiO_2 dopés avec différentes concentrations de fer sont illustrés dans la figure (III.18). A partir de cette figure, nous pouvons remarquer un déplacement important du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et ce au fur et à mesure que la teneur du dopant Fe croît. Ce shift optique est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans les couches $\text{TiO}_2(\text{Fe})$ et est en parfait accord avec l'évaluation des valeurs du gap optique déterminées pour les mêmes échantillons à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique et de la spectroscopie UV-Visible en transmittance (Tableau III.8).

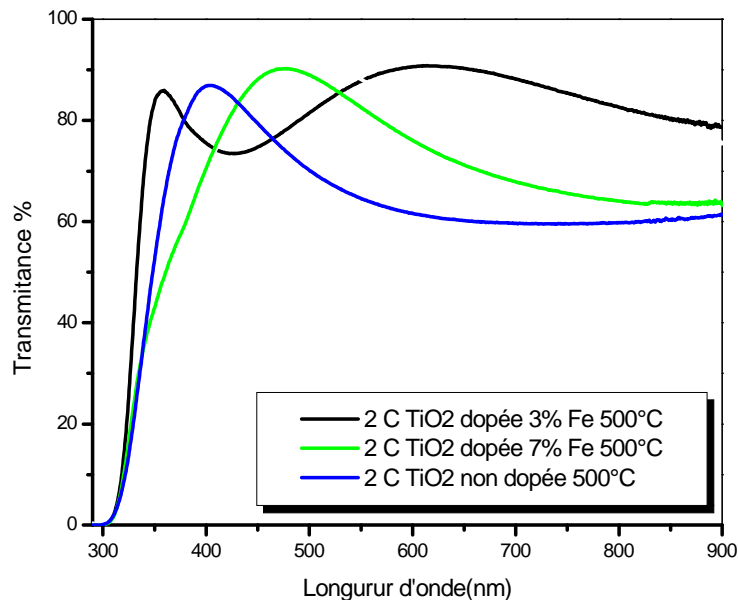


Figure III.18. Spectres de transmission des couches minces d'oxyde de titane dopé au Fe, après recuit à 500°C sous air.

Il est aussi intéressant de noter que les valeurs de la bande optique obtenues à l'aide des deux techniques sont comparables même s'il existe une certaine différence entre elles. Les valeurs mesurées par la transmittance UV-Visible confirment toutefois un gap nettement supérieur à la valeur théorique, Nous avons déjà mentionné que des effets quantiques dus à la taille ne peuvent pas expliquer l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques. D'après la littérature, les contraintes intrinsèques ou extrinsèques peuvent conduire à une

augmentation du gap [129,130]. Toutefois d'après nos études, l'état de contrainte de nos couches TiO₂ est relativement faible et il semble donc peu probable qu'il soit la cause des différences observées entre les valeurs de gap mesurées expérimentalement et les valeurs théoriques.

Tableau.III.8. Gap optique calculé de films (TiO₂-Fe) par UV-Visible.

Nombre de couches	Atmosphère de recuit	Le gap optique		
		Non dopé	dopé3%	dopé 7%
1C	air	3.60	3.54	3.58
2C		3.50	3.33	3.46

III.3.2.3. Système TiO₂/SnO₂/verre

La figure III.19 montre les spectres de transmission d'échantillons du système TiO₂/SnO₂ sur du verre. Il est facile de constater une augmentation de la transmission optique dans la bicouche TiO₂/SnO₂ par rapport à celle de la couche TiO₂. Cependant, le profil de transmission est globalement identique sur toute la gamme énergétique. Les échantillons traités à 500°C laissent apparaître un shift du seuil d'absorption vers le bleu avec réduction de la transmittance. La densification et la cristallisation des échantillons TiO₂/SnO₂ peut expliquer en partie l'augmentation de l'absorption avec la température du recuit.

Les spectres de transmittance tracés sur la figure III.20 sont relatifs à des films TiO₂ et du système de films TiO₂/SnO₂ traités à 500°C. La comparaison des deux courbes montre que la présence de SnO₂ conduit à un shift du seuil d'absorption vers le bleu et à une absorption supplémentaire (quelques pourcents) dans le domaine du visible. Ce shift est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le système TiO₂/SnO₂ à cause de l'augmentation des réactions de transfert d'électrons à partir de TiO₂ vers SnO₂. Ce dernier augmente la séparation des porteurs de charges, ce qui revient à diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter le nombre de porteurs libres [89].

Il convient de rappeler que la bande interdite du dioxyde d'étain SnO₂ (~ 3.6 eV) est plus large que celle du dioxyde de titane (~ 3.2 eV)

La transmittance des bicouches $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ après recuit sous oxygène (figure III.21.b) est plus faible que celle des mêmes échantillons traités à l'air. De plus, nous voyons que la transmittance diminue avec l'augmentation de la température de recuit, comme d'ailleurs le cas du recuit à l'air. Sur la base des résultats de l'étude structurale, nous pensons que la densification des films et l'amélioration de leur cristallinité (température et atmosphère de recuit) sont à l'origine de ces comportements optiques.

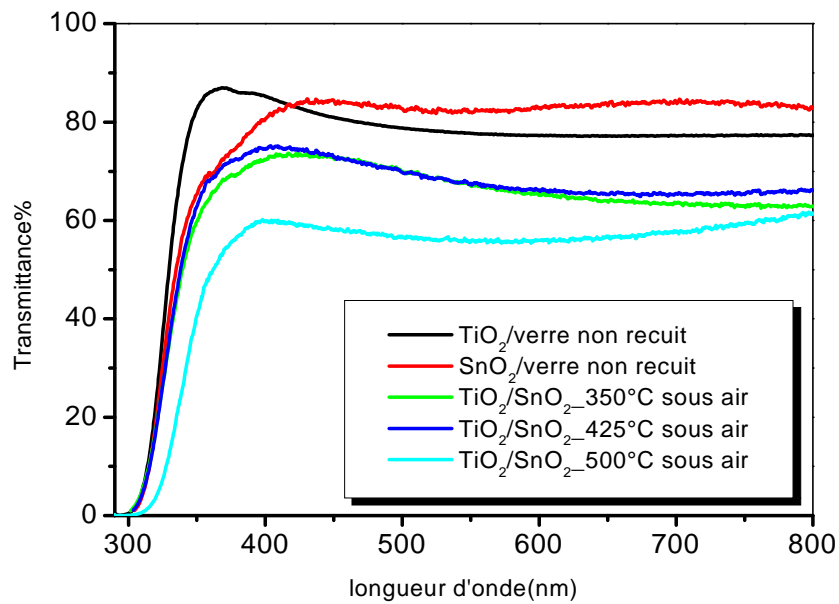


Figure III. 19. Spectre de transmission des échantillons du système $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ non recuit et recuit à l'air à différentes températures.

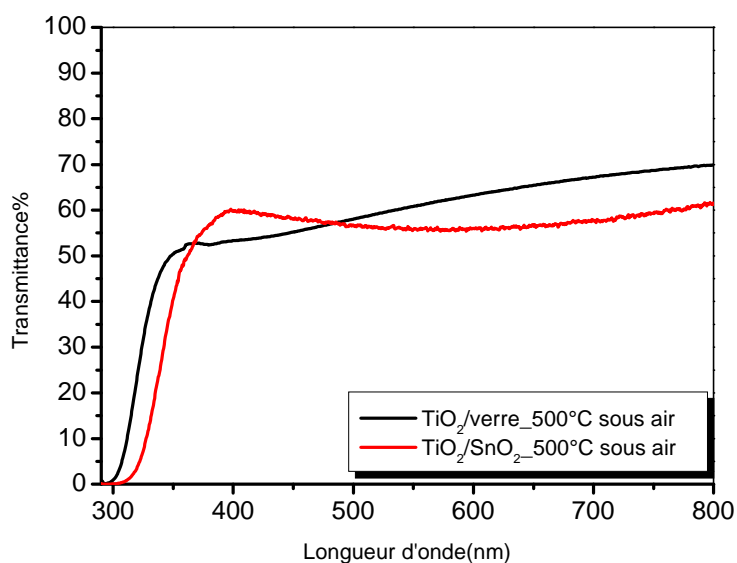


Figure III. 20. Comparaison des spectres de transmission des deux échantillons $TiO_2/verre$ et TiO_2/SnO_2 recuits à $500^\circ C$ sous air.

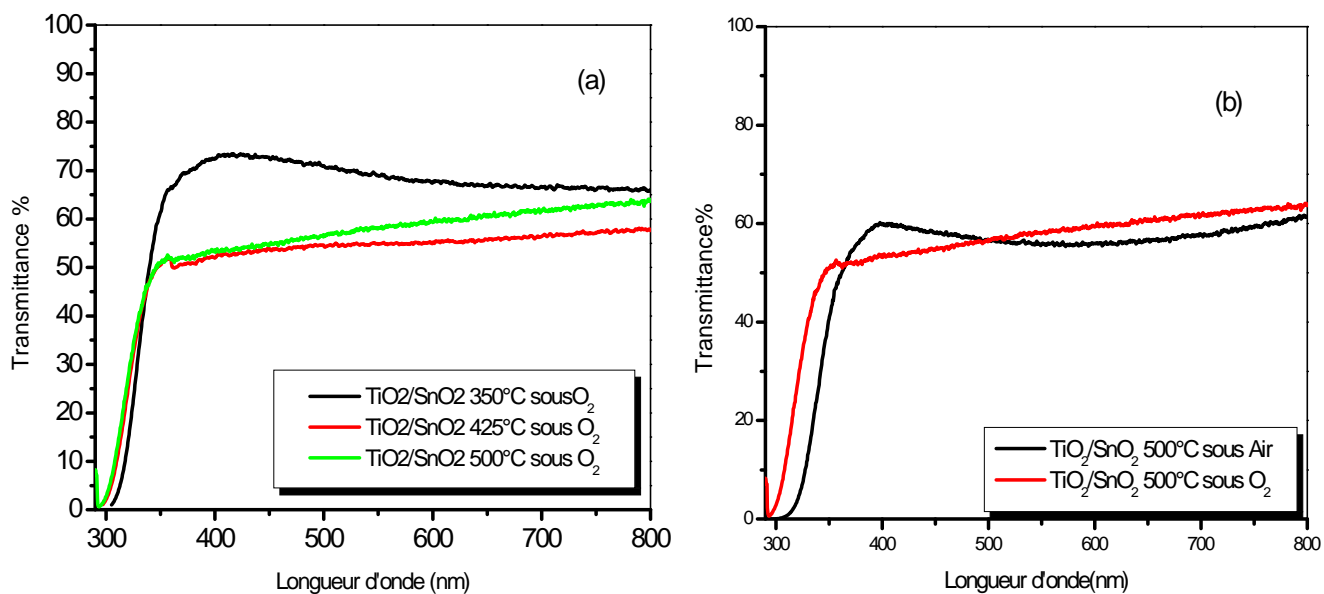


Figure III.21. Spectres de transmission des échantillons du système TiO_2/SnO_2 recuits : à différentes températures sous atmosphère O_2 (a), à $500^\circ C$ sous différentes atmosphères (b).

III. 4. Couplage optique par prisme

Comme présenté dans le chapitre précédent, la spectroscopie des lignes noires permet de mesurer l'indice de réfraction et l'épaisseur de couches minces.

Les figures III.22 et III.23 représentent les spectres des modes guidés pour les deux polarisations électrique (TE) et magnétique (TM) des échantillons TiO_2 (monocouche, bicouche).

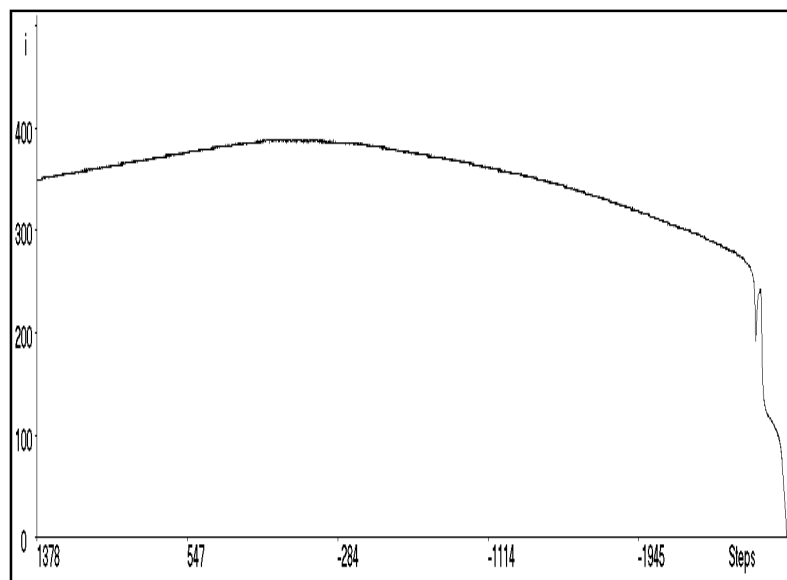
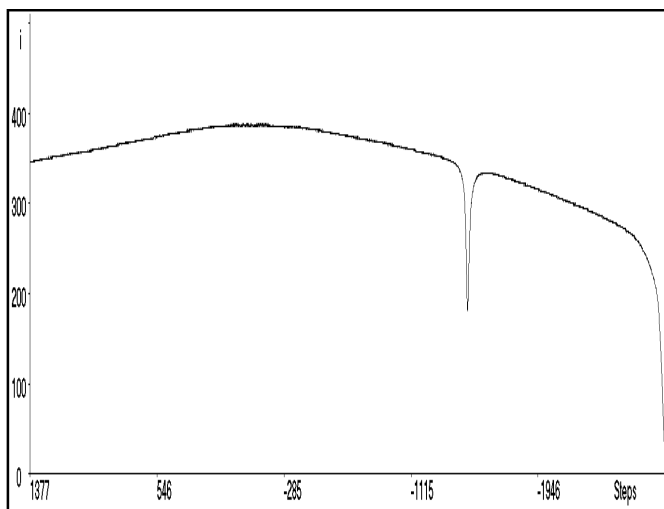
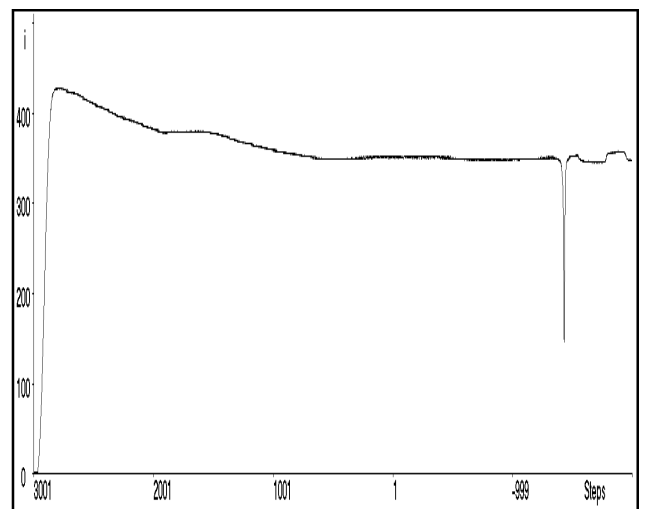


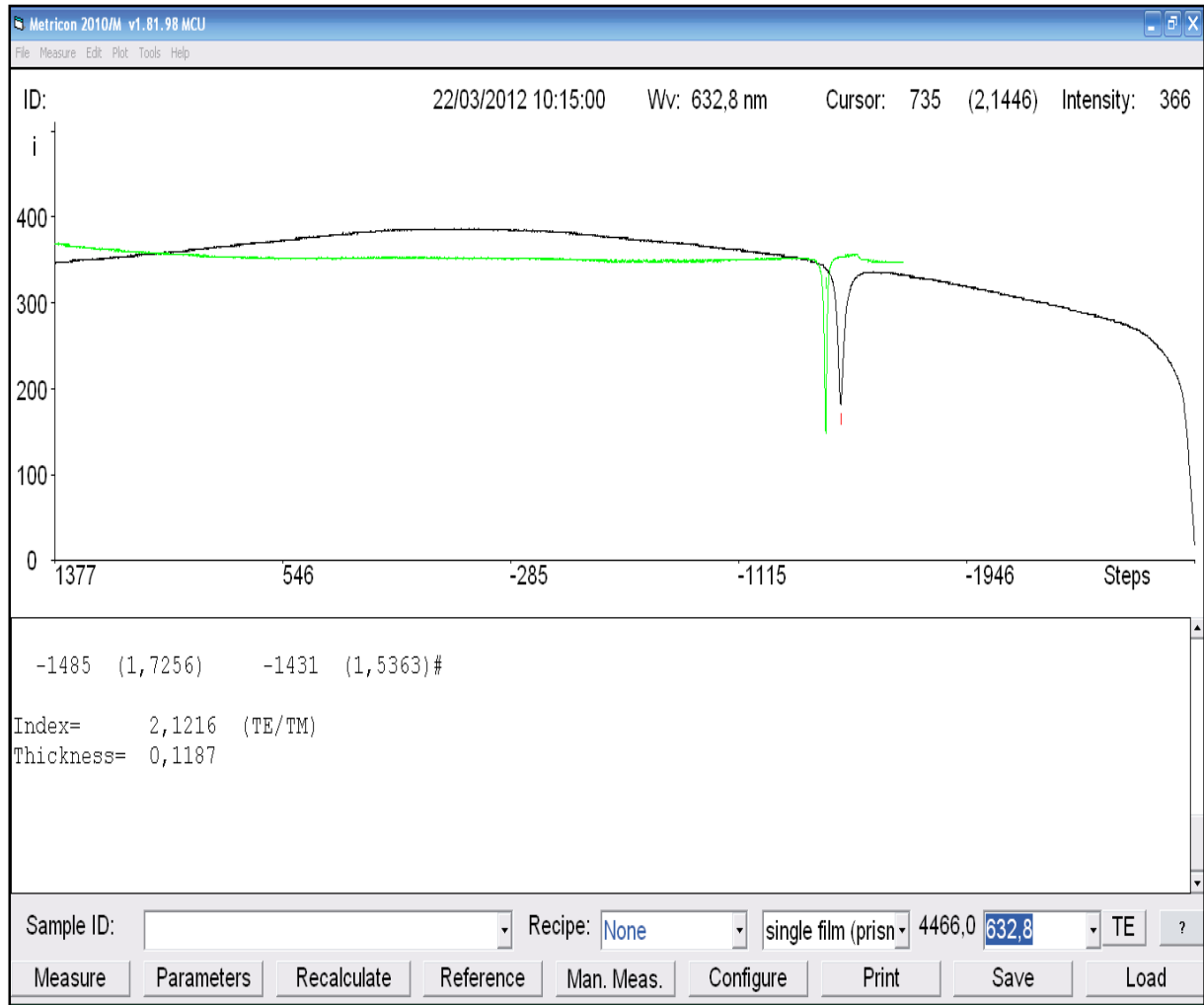
Figure III.22 : Spectre de mode guidé en polarisation TE d'une couche TiO_2 (monocouche).



(a)



(b)



(c)

Figure III.23. Spectres des modes guidés d'une couche TiO_2 (bicouches): (a) en polarisation TE, (b) en polarisation TM, (c) superposition de TE et TM.

A partir de figures III.23 on remarque qu'il ya un seul mode guidé en TE et TM avec un creux de réflectivité bien fin, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et, par conséquent, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles.

A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs N_m de la structure guidante en utilisant l'équation II.17 donnée dans le second chapitre. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations. II.18 et II.19) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

La figure III.22 montre l'excitation d'un seul mode guidé (TE) pour l'échantillon le plus mince (monocouche) recuit à 500°C . Dans ce cas l'épaisseur de la couche est trop faible pour avoir un

mode TM. La détermination des deux paramètres opto-géométriques, en l'occurrence l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche, nécessite en principe l'excitation d'au moins deux modes guidés.

Plusieurs auteurs ont rapporté des résultats controversés concernant les propriétés guidantes des couches minces TiO₂ élaborées par le procédé sol-gel. Par exemple, Mugnier et al. [131] ont obtenu des guides d'onde monomodes (d'épaisseur ~80 nm) à partir d'une seule couche TiO₂ et multimodes TE et TM à partir des multicouches (4 couches) de TiO₂.

Dans notre cas, nous utilisons le mode TE₀ et le mode TM₀ enregistrés pour la couche épaisse TiO₂ pour déterminer les deux paramètres opto-géométriques en admettant que les valeurs des indices correspondant aux deux polarisations sont identiques. Ceci permet de déterminer une valeur moyenne de l'indice (à 632.8 nm) et de l'épaisseur du film. En utilisant de cette valeur de l'indice, supposé le même, et du spectre monomode TE₀ du film moins épais (monocouche), on arrive à obtenir l'épaisseur dans ce cas. Toutes les valeurs déduites de la spectroscopie du couplage optique par prisme sont regroupées dans le tableau III.9.

Nous jugeons que l'approximation faite dans l'exploitation des modes guidés paraît admissible dans la mesure où d'une part les valeurs des l'indice déduites des mesures d'ellipsométrie et du couplage optique sont très proches (~2.1). D'autre part, les valeurs des épaisseurs obtenues par couplage optique qui sont introduites dans le calcul du gap optique à partir de la transmittance aboutissent à des résultats comparables à celle obtenues par ellipsométrie (~3.3 eV).

Les premiers essais de mesure du couplage optique ouvrent de larges perspectives quant à l'investigation du comportement des films TiO₂ dans le guidage de la lumière en fonction des paramètres expérimentaux.

Tableau III.9. Valeurs des épaisseurs, indices de réfraction, angles d'incidence et indices effectifs des couches TiO_2 (monocouche, bicouche) après recuit à 500°C .

Échantillon TiO_2	Épaisseur (nm)	n	$\theta_{\text{TE}} (^\circ)$	$\theta_{\text{TM}} (^\circ)$	N_{TE}	N_{TM}
1 couche	55	2.1216	$\theta_{\text{ext}} -38.88$ $\theta_{\text{int}} 31.99$	-	1.517	-
2 couches	118	2.1216	$\theta_{\text{ext}} 22.27$ $\theta_{\text{int}} 37.05$	$\theta_{\text{ext}} -21.46$ $\theta_{\text{int}} 36.51$	1.725	1.536

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Des couches minces TiO_2 non dopé et dopé fer (0 – 7%at.) ont été fabriquées par la méthode sol-gel. Les couches ont été déposées sur des substrats en verre, Si monocristallin et sur des couches minces SnO_2 (couple $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$). Les échantillons soumis à l'étude ont été recuits thermiquement à l'air et sous atmosphère d'oxygène dans la gamme des températures 350 – 500°C. Les caractérisations structurale, morphologique et optique des couches ainsi élaborées ont été réalisées à l'aide des techniques expérimentales suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique, les spectroscopies UV-visible et du couplage par prisme.

Les résultats des analyses structurales ont permis de conclure que :

- Les couches minces TiO_2 obtenues sur du verre sont polycristallines et cristallisent dans le système quadratique (phase anatase) à partir de 500°C indépendamment de l'atmosphère de recuit.
- La taille des grains est estimée égale à environ 7 nm.
- Pour les fortes concentrations de dopage Fe (7%), la phase anatase se transforme en phase rutile et les grains de l'anatase deviennent plus gros environ 26 nm. L'apparition de la phase rutile à 500°C est supposée être attribuée à la relaxation du réseau cristallin constaté pour les dopages élevés en fer.
- Dans le système de deux couches $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, on note aussi la formation des deux phases avec un accroissement de la taille des grains du rutile pour les échantillons traités sous oxygène (20 nm) par rapport à l'air (10 nm).
- La taille des cristallites augmente dans TiO_2 dopé par rapport à la taille des cristallites de TiO_2 pur.
- Les observations de la morphologie de surface des différents échantillons montrent des rugosités (Rms) homogènes. La morphologie de surface dépend surtout de la nature du substrat. La rugosité moyenne est égale à 2 nm pour des substrats Si et 6 nm dans le cas du verre. Le recuit sous oxygène induit un léger changement de la rugosité en relation avec le type du substrat utilisé. Le dopage Fe semble faire diminuer Rms.

- Les valeurs de la rugosité de la surface de TiO₂ déposé sur SnO₂ (échantillon TiO₂/SnO₂/verre) sont relativement grandes (30-20 nm) comparées à celle correspondant aux couches TiO₂ déposées directement sur du verre (5 nm).

Les résultats des analyses optiques montrent que

- Les valeurs de l'indice de réfraction n (2.3 à 635 nm) des films (116 nm) sont bon en accord avec celle de la littérature.
- Les couches TiO₂ des différents échantillons sont transparentes (85-70%) dans le visible et opaques dans l'UV.
- Le gap optique est estimé égal à environ 3.30 eV pour les films TiO₂ d'épaisseur 116 nm non dopés et 3.10 eV dans le cas du dopage 7%.Fe.
- Les films TiO₂ se comportent comme des guides d'ondes monomodes pour le rayonnement $\lambda = 632.8$ nm dans les deux polarisations électrique (TE) et magnétique (TM).

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1]. L.Hu, T.Yoko, H Kozuka, S. Sakka, Thin Solid films ; 219,18(1992).
- [2]. L. C. Klein, "Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988).
- [3].K.K. Saini, Sunil Dutta Sharma, Chanderkant, Meenakshi Kar, Davinder Singh, C.P. Sharma, journal of Non-Crystalline Solids ; 353, 2469-2473(2007).
- [4]. H. LEROUX, L. GLASSER, Journal of Materials Chemistry ; 7, 5, 843-851 (1997)
- [5]. H. Le Roux, L. Glasser., Journal of Materials Chemistry ; 7(5), 843-851(1997).
- [6]. A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts"., Betterworth Publishers,USA, (1987).
- [7]. A. L. Bersill, G. B. Hyde., Prad. Solid Chem ; 7, 177 (1972).
- [8]. L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Parie, (1997).
- [9]. J. B. Goodenough., Physical Review ; 117, 1442 (1960).
- [10]. S. Anderson, D. A. Wadsley., Nature, London ; 211,581(1966).
- [11]. U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide". Surface science reports ; 48, 53-229 (2003).
- [12]. L. Börnstein, "Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III"., New Series, Springer-Verlag, Berlin ;179,133-150 (1984).
- [13]. L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos., Materials Chemistry and Physics ; 77, 938-944(2002).
- [14]. T. D. Corner, K. Heerington., Journal of American Chemical Society ; 77 (1995) 4708.
- [15]. K. N. P. Kumar., SCr. Metall. Mater ; 32, 873(1995).
- [16]. X. Z. Ding, X. H. Lur., J. Alloys Compd ; 248, 143(1997).
- [17]. H. Zhamg, J. F. Ban field., J. Mater. Chem ; 8, 2073(1998).
- [18]. Luc Brohan, "Cours", Journée Scientifique de Jijel, (Décembre 2004).
- [19]. H. Zhang, J. F. Banfield, J. Mat. Chem ; 8, 2073(1998).
- [20]. J. F. B. Amy A. Gribb, Am. Mineral ; 82, 717(1997).
- [21]. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Science ; 277, 788(1997). Ahuja, B. Holm, B. Johansson., Nature ; 410, 653(2001).
- [22]. B.S. Jeong et al, «Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition», Solid-State Electronics 47, 2275–2278, (2003).
- [23]. G. Zhao et al, « Photoelectrochemical properties of sol–gel-derived anatase and rutile TiO₂ films», Journal of Materials Science ; 33, 3655- 3659, (1998).
- [24]. C. Pighini, Thèse de Doctorat, « Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface». Université de Bourgogne, (2006).
- [25]. C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (cvi) sur supports microfibreux », Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [26]. R. Azouani, Thèse de Doctorat, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris 13, (2009).

- [27]. F. Duminica et al, «Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications», *Surface and Coatings Technology* ; 201, 9304-9308. (2007).
- [28]. K. N. P. Kumar., *Scr . Metall. Mater* ; 32, 873(1995).
- [29]. F. A. Grant., *Rev. Mod. Phys* ; 31, 646 (1959).
- [30]. K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky., *Phys. Rev* ; 1346,1284(1992).
- [31]. H. Selhofer., *Vacuum Thin Film* 15 (August 1999).
- [32]. N. S. P. Bhuvanesh., J. Gopalakrishman., *J. Mater. Chem* ; 7, 2297(1997).
- [33]. H. J. Hovel., *J. Electrochem. Soc* ; 125, 983(1978).
- [34]. M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann., *Chem. Rev* ; 95, 69 (1995).
- [35]. B. O'Regan, M. Grätzel., *Nature* ; 353, 737(1991).
- [36]. Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller., *J. Mater. Res* ; 10, 2842 (1995).
- [37]. I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima., *Chem. Lett* ; 8, 723(1994).
- [38]. M. A. Fox, M. T. Dulay., *Chem. Rev* ; 93, 341(1993).
- [39]. A. Fujishima, K. Honda., *Nature*. 238 ; 37(1972).
- [40]. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger., *Phys. Rev. Lett* ; 36,1335(1979).
- [41]. H. O. Finklea, *Semiconductor Electrodes.*, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [42]. R. Kajihara, T. Yao., *J.Sol-Gel. Sci, Technol* ;17, 173(2000).
- [43]. Y. M. Meytal, M. Sheintuch., *Ind. Eng. Chem. Res* ; 37, 309-326 (1998).
- [44]. P. Suppan, "Chemistry and light, Royal Society of Chemistry" ., Cambridge, 5,(1994).
- [45]. K.Okamoto, A.Yamamoto, H. Tanaka, A. Itoya., *Bull. Chem. Soc. Jpn* ; 58, 2015(1985).
- [46]. M. D. Blacke, C. P. Maness., Huang Z., A.W. Jacoby., *Separation and Purification Methods* ; 28 (1), 1-50(1999).
- [47]. L. Kavan, M. Gratzel, *Electrochimica Acta* ; 40 (5), 643-652(1995).
- [48]. R. M. Walton, D. J. Dwyer, J. W. Schwanh, J. L. Gland., *App. Surf. Sci*;125, 199(1998).
- [49]. G. Sheveglieri (Ed), "Gas Sensors" ., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [50]. M. P. Cantão, J. I. Cisneros, R. M. Torrese., *J. Phys. Chem* ; 98, 4865(1994).
- [51]. P. Bonhote, E. Gogniat, M.Grätzel, P. V. Ashrit., *Thin Solid Films* ; 350, 269(1999).
- [52]. R. Berrello, C. Mindero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, N. Serpone, H. Hidaka., *Photocatalytic Degradation of DDT Mediated in Aqueous Semiconductor Slurries by Simulated Sun Light, Environ, Toxicol. Chem* ; 8, 997(1998).
- [53]. A. L. Bard., *Design of Semiconductor Photoelectrical Systems for Solar Energy Conversion, J. Phys. Chem* ; 86, 172(1982).
- [54]. N. Hadj Salah, Thèse de Magister., Université de Constantine (2003).
- [55]. O'.Regan, B. Gratzel, M. Nature ; 353, 737(1991).
- [56]. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; 32,33-177 (2004).
- [57]. J. M. Herrmann; *Catal. Tod.*; 53, 115-129 (1999).
- [58]. S.-J. Tsai and S. Cheng; *Catal. Tod.*; 33, 227-237 (1997).
- [59]. K.-i. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya; *Bull. Chem. Soc. Jap*; 58, 2015-2022 (1985).
- [60]. V. BRESOVA and A. BLASKOVA, Phenol decomposition using Mn^{+n}/TiO_2 photocatalyst supported by the Sol-Gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry* ; 109, 177-183 (1997)
- [61]. M.A. AEGELTER, Sol-Gel chromogenic materials and devices in structure and

Bonding ; 85, 149-194, (1966).

[62]. M.A. Aegelter, M. Menning, P. Muller, H. Schmid, Revêtements fonctionnels déposés sur les verres par des techniques Sol-Gel, functional coating obtained on glass by Sol-Gel process, *Revue du Verre*, 6, (2000).

[63]. J. LIVAGE, *L'actualité chimique*; 10, 4 (1997).

[64]. R. Mechiakh, F. Mèriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material* ; 30. 654-651(2007).

[65]. X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., *J.Phys.Chem. B* ; 110, 6804 (2006)

[66]. Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittman, N., et al., *Applied Catalysis B: Environmental* ; 81(1-2), 27-37 (2008)

[67]. Lukác, J., Klementová, M., Bezďicka, P., Bakardjieva, S., et al., *Applied Catalysis B: Environmental* ; 74(1-2), 83-91(2007).

[68]. Fan, C., Xue, P. and Sun, Y., *Journal of Rare Earths* ; 24(3), 309-313(2006).

[69]. Gracien, E. B. Shen, J. , Sun, X.R. , Liu, D. , et al., *Thin Solid Films* ;515(13), 5287-5297 (2007).

[70]. Garzella, C. , Bontempi, E. , Depero, L.E. , Vomiero, A., et al., *Sensors Actuators B* ; 93, 495-502 (2003).

[71]. Chao, H.E., Yun, Y.U., Xingfang, H.U., and Larbot, A., *Journal of the European Ceramic Society* ; 23, 1457-1464 (2003).

[72]. Yamashita, H. , Harada, M. , Misaka, J. , Takeuchi, M. , et al., *J. Synchrotron Radiat* ; 8, 569(2001).

[73]. Di Paola, A., Marci, G. , Palmisano, L. , Schiavello, M., et al., *J. Phys. Chem. B* ; 106, 637(2002).

[74]. Sato, S., *Chemical Physics Letters* ; 123(1-2), 126-128 (1986).

[75] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al ; *Science* 293(5528), 269 – 271(2001).

[76]. Morikawa, T. Asahi, R. , Ohwaki, T. , Aoki, K. , et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters* ; 40 (6 A), 561-563(2001).

[77]. Sakthivel, S. and Kisch, H., *Angew. Chem* ; 115, 5057(2003).

[78]. Umebayashi T., Yamaki T., Tanaka S., Asai K. , *Chem. Lett* ; 32, 330 (2003).

[79]. Dong-Gen Huang, S.J. L.Jun Min, L.Zhi, D., and Leslie, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology* ; A(Chemistry 184), 282-288(2006).

[80]. Yun, H., Li, J., Chen, H.B., and Lin, C.J., *Electrochimica Acta* ; 52(24), 6679-6685(2007).

[81]. B. Thangarajou, *Thin solid films* ; 402, 71-78(2002).

[82]. E. Elongovan et al/ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* ; 5, 45-54(2003)

[83]. K. Tennakone, J. Bandara, *Appl. Catal. A Gen* ; 208, 335(2001).

[84]. I. Bedja, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem* ; 99, 9182(1995).

[85]. K. Vinodgopal, I. Bedja, P.V. Kamat, *Chem. Mater* ; 8, 2180 (1996).

[86]. K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Kwon, H.W. Lee, W.J. Chung, W.I. Lee, *Chem. Mater* ; 13, 2349(2001).

[87]. T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, M. Matsumura, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* ; 118, 41 (1998).

[88]. Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem* ; 108, 198(1994).

- [89]. B. Pal, M. Sharon, G. Nogami, *Mater. Chem. Phys* ; 59, 254(1999).
- [90]. B. Pal, T. Hata, K. Goto, G. Nogami, *J. Mol. Catal. A Chem* ; 169, 147(2001).
- [91]. C. Wang, J.C. Zhao, X.M. Wang, B.X. Mai, G.Y. Sheng, P.J. Peng, J.M. Fu, *Appl. Catal. B Environ* ; 39, 269(2002).
- [92]. Jing Shang , Wenqing Yao et al, *Journal of Applied Catalysis A ; General* 257, 25–32 (2004).
- [93]. Livage J., *Journal of Solid State Chemistry* ; 64, 322(1986).
- [94]. Sallard, S., *Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels.*, in *Laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires*, Ecole Normale Supérieure de Cachan ; ENS-Cachan/CNRS/UMR 8531. (2004).
- [95]. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing.*, Academic Press. (1990).
- [96]. M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (1992).
- [97]. T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem* ; 7, 859 (1997).
- [98]. A.Certch. « Cahier technologique Sol-Gel ». Centre de ressources Technologiques en Chimie ; B-7180, 32.
- [99]. J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers (2001).
- [100]. J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers (2001).
- [101]. Hurd, A.J., Frye G.C. and Ashley C.S., *Journal of Non-Crystalline Solids* ; 424, 147-148.45(1992).
- [102]. H.Floch, P. Belleville, “procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques”, Brevet français, déposé par CEA ; 92, 524 (2008).
- [103]. S. A. Furman and A. V. Tikhonravov, *Basics of optics of multilayer systems* (Edition frontières) (1992).
- [104]. R. Swanepoel; *J. Phys. E.16*, 1214-1222 (1983).
- [105]. O. S. Heavens, *Thin film physics* (Methuen, 1970).
- [106]. S. Dogan, S. Tuzemen, B. Gurbulak, A. Ates and M. Yildirim; *J. Appl. Phys* ;85, 6777-6781 (1999).
- [107]. O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films* (Butterworths Scientific Publications, 1955).
- [108]. J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol* ; 569, 8-10(1972).
- [109]. R. M. A. Azzam, N.-M. Bashara, *Ellipsometry and polarized ligh*. 1st ed, North-Holland publishing company, Amsterdam, New York, Oxford (1977).
- [110]. Gallais, L, *Influence de la temperature sur les contraintes dans les matériaux diélectriques en couches minces*: Marseille (1999).
- [111]. L. A. Goodman, *RCA Rev*; 35, 613 (1974).
- [112]. C. M. Lampert *Sol. Energy Mater*, 6-11 (1981).
- [113]. S. Prabahar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth*; 285, 41-48 (2005).
- [114]. R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material* ; 30. 654-651(2007).

- [115]. H.-q. Jiag, Q. Wei, Q.-x. Cao, X. Yao, Spectroscopic ellipsometry characterization of TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method, *Ceramics International* (2007)
- [116]. S.I. Shah, W. Li, C.P. Huang, O. Jung, C. Ni, Proc. Natl. Acad. Sci; 99, 6482(2002).
- [117]. J. D'Ans, P. Ten Bruggengate, A. Eucken, G. Joos, W.A. Roth, Landolt-Börnstein, Springer Verlag, Berlin 145(1965).
- [118]. A. Alvarez-Herrero, A.J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu, *Thin Solid Films* ; 349, 212(1999).
- [119]. Y.-Q. Hou, D.-M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M.-S. Wu, *Appl. Surf. Science* ; 218, 97 (2003).
- [120]. Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surfing. Coat. Technol; 140, 155 (2001).
- [121]. Boudiombou, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thevenin, J.C. Loulergue, A. Bath, Mater. Sci. Eng ; B46, 96(1997).
- [122]. B. S Richards, N. T. P. Huong, A. Crosky, *J. Electrochem. Soc* ; 152, 71(2005).
- [123]. W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.*; 98, 13669-13679 (1994).
- [124]. L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover; *J. Phys. Chem*;97, 9493-9498 (1993).
- [125]. T. L. Barr; *J. Phys. Chem.*; n°82, 1801-1810 (1978).
- [126]. A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin and S. A. O'Neill; *J. Photochem. Photobiol., A*; n°160, 213-224 (2003).
- [127]. R.C. Weast, Handbook of chemistry and Physics, CRC Press, 63 (1982).
- [128]. D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *J. Mater. Lett*; 57, 355 (2002).
- [129]. T. Sekiya, S. Ohta and S. Kurita; *Int. J. Mod. Phys. B*; 15,3952-3955 (2001).
- [130]. J. R. Simpson, H. D. Drew, S. R. Shinde, R. J. Choudhary, S. B. Ogale and T. Venkatesan; *Phys. Rev. B*; 69, 193-205 (2004).
- [131]. Mugnier J., Bahtat M., Lou L., Sommer F., Bovier C., Perrin R., JNOG 92.

(TiO₂/SnO₂)

(TiO₂)

TiO₂/SnO₂

Fe

TiO₂

(DRX)

DRX

(7% at)

500°C

SnO₂

TiO₂/SnO₂

AFM

.TiO₂/SnO₂

(85-70%)

()

.632.8 nm

SnO_2 / TiO_2 - :

.

Preparation and characterization of thin films of titanium oxide (TiO₂) and bilayer (TiO₂/SnO₂)

Summary:

This work consists to the development and the characterization of thin films of TiO₂ non-doped, Fe doped and of the bilayer TiO₂/SnO₂. The films are deposited by the sol-gel dip-coating method, onto glass and monocrystalline silicon substrates. The heat treatment is carried in air and under oxygen atmosphere.

The obtained samples are analysed by means of the x-rays diffraction (DRX), atomic force microscopy (AFM), spectroscopic ellipsometry (SE), UV-Visible and of the optical prism coupler spectroscopies.

The XRD results show that the of the TiO₂ films are polycrystalline and crystallize in the anatase phase (quadratic) after annealing at 500°C. In the case of TiO₂ doped 7% at Fe and bilayer TiO₂/SnO₂ there a partial transformation the anatase phase to the rutile phase. The AFM surface observation indicate that the nature of the annealing atmosphere affect considerably the roughness of the TiO₂/SnO₂ system only. The optical analysis show that the TiO₂ films are transparent (85-70%) in the visible and opaque in UV region. The refractive index, porosity and optical gap depend on vary the thickness of films, the nature of substrate, annealing, and the content of iron doping.

The obtained TiO₂ films consist of monomode wave guide at 632.8 nm.

Keywords: *Thin film, sol-gel, TiO₂, SnO₂, refractive index, anatase, rutile, wave guide, optical absorption.*

Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂)

Résumé :

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde TiO₂ non dopé, dopé fer et du couple TiO₂/SnO₂ par la méthode chimique sol-gel. Les couches sont déposées sur des substrats de verre et de silicium. Les recuits thermiques sont effectués à l'air et sous atmosphère d'oxygène.

Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie spectroscopique, les spectroscopies UV-Visible et du couplage optique par prisme.

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que les couches minces TiO₂ cristallisent dans le système quadratique (phase anatase) après recuit à 500°C. Pour la concentration du fer la plus élevée (7% at.), on constate l'apparition d'un mélange anatase-rutile. La DRX montre aussi que la couche mince SnO₂ préalablement déposée sur le substrat, a un effet promoteur sur la transformation de la phase anatase à la phase rutile, et la calcination sous O₂ retarde la transformation de la phase anatase en rutile dans le système TiO₂/SnO₂. Les observations AFM de la surface montrent que la nature de l'atmosphère du recuit affecte d'une façon notable uniquement la rugosité du couple TiO₂/SnO₂.

Les résultats de la caractérisation optique montrent que les couches TiO₂ sont transparentes (85-70%) dans le visible et opaques dans l'UV. L'indice de réfraction, la porosité et le gap optique varient en fonction de l'épaisseur (nombre de trempages), la nature du substrat, l'atmosphère de recuit et la teneur du fer.

Les couches TiO₂ obtenues se comportent comme des guides d'ondes monomodes à 632 nm.

Mots clés : *Couche mince, sol-gel, TiO₂, SnO₂, indice de réfraction, anatase, rutile, guide d'onde, absorption optique.*